

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Дніпропетровський національний університет
імені Олеся Гончара
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний
університет»

Л.П. Циганок, Т.О. Бубель, А.Б. Вишнікін, О.Ю. Вашкевич

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Навчальний посібник

За редакцією проф. Л.П. Циганок

Дніпропетровськ
ДНУ імені О.Гончара

2014

УДК 543.55 (075.8)

ББК Г4я 73-1

Ц 94

*Рекомендовано Вченою радою Дніпропетровського національного університета
ім. О.Гончара (протокол № 3 від 31.10.2013)*

Рецензенти:

А.С.Алемасова – д.х.н., проф., завідувач кафедри аналітичної хімії
(Донецький національний університет)

Я.М.Каличак - д.х.н., проф., завідувач кафедри аналітичної хімії,

Т.Я.Врублевська - к.х.н., доцент кафедри аналітичної хімії
(Львівський національний університет)

В.П.Антонович – д.х.н., проф., завідувач відділу аналітичної хімії та фізико-хімії
кординаційних сполук (Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН
України)

Циганок Л.П.

Ц 94 Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник
/ Л.П.Циганок, Т.О.Бубель, А.Б.Вишнікін, О.Ю.Вашкевич; За ред. проф.
Л.П.Циганок - Дніпропетровськ: ДНУ ім. О.Гончара, 2014.- 252 с.

У навчальному посібнику висвітлено сучасні уявлення про хімічні рівноваги, приділена значна увага можливості керування цими рівновагами в необхідному для аналізу напрямку. Відповідно до навчальних програм підготовки хіміків-технологів викладено основні теми хімічних методів аналізу, методів розділення, наведені лабораторні роботи, приклади розв'язання задач та запитання і завдання для самостійної роботи. Студенти ознайомляться з основами протолітичної теорії Бренстеда і Лоурі, яка дозволяє значно спростити розрахунки рН різних протолітів.

УДК 543 (075.8)

ББК Гя 73-1

© Л.П.Циганок, Т.О.Бубель,
А.Б.Вишнікін, О.Ю.Вашкевич,
2014

© ДНУ ім. О.Гончара, 2014

ЗМІСТ

ВСТУП	8
1 Особливості, предмет та завдання сучасної аналітичної хімії. Методи аналізу	9
1.1. Методи аналітичної хімії	10
1.2. Аналітичний сигнал, аналітичний процес.....	12
1.3. Інфраструктура аналітичної хімії.....	13
1.4. Якісний аналіз. Загальні положення.	15
1.4.1. Способи проведення аналітичних реакцій	16
1.4.2. Умови виконання аналітичних реакцій.	18
1.5. Дробний та систематичний методи аналізу.	19
1.6. Класифікації катіонів.....	20
1.7. Запитання та завдання	21
2 Хімічні тест-методи аналізу	22
2.1. Тест-реагенти та способи вимірювання аналітичного сигналу	23
2.2. Лабораторні роботи	25
2.2.1. Тест-визначення нітрит-іонів у овочах.	25
2.3. Запитання та завдання	27
3 Вимоги до методів аналізу	29
Пробовідбір та пробопідготовка	29
3.1. Метрологічні характеристики методів аналізу та вимоги до них	29
3.2. Пробовідбір	30
3.2.1. Відбір проб речовин в газоподібному стані	31
3.2.2. Відбір проб рідких речовин	31
3.2.3. Відбір проб твердих речовин.....	32
3.2.4. Способи усереднення проб	32
3.3. Підготовка проби до аналізу.....	33
3.4. Запитання та завдання	35
4 Методи маскуваня, розділення та концентрування	37
4.1. Методи маскуваня	37
4.2. Розділення і концентрування.....	37
4.2.1. Класифікація і кількісні характеристики розділення	38
4.3. Осадження і співосадження	39
4.4. Сорбція.....	41
4.5. Екстракція.....	42
4.5.1. Способи проведення екстракції.....	44
4.6. Хроматографічні методи розділення та аналізу	46
4.6.1. Класифікація хроматографічних методів.	47

4.6.2. Загальні теоретичні положення.....	48
4.6.3. Основні принципи хроматографічного розділення.....	50
4.6.4. Сорбенти та нерухомі фази у хроматографії.....	52
4.6.5. Різновиди хроматографії.....	53
4.7. Лабораторні роботи.....	59
4.7.1. Розділення і виявлення іонів Hg_2^{2+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} методом осадової хроматографії на папері.....	59
4.7.2. Ідентифікація амінокислот методом тонкошарової хроматографії.....	60
4.7.3. Виділення хлорофілу з зеленого листа.....	61
4.8. Запитання та завдання.....	62
5 Похибки результатів аналізу, їх класифікація.....	65
Статистична обробка результатів аналізу.....	65
5.1. Джерела похибок, їх класифікації.....	65
5.2. Систематичні похибки.....	67
5.3. Випадкові похибки, їх оцінка.....	68
5.4. Промахи, їх виявлення.....	74
5.4.1. Метод "трьох сигм".....	74
5.4.2. Використання t-розподілу для перевірки промахів.....	75
5.5. Межа визначення. Діапазон визначуваних концентрацій.....	75
5.6. Приклади вирішення задач.....	76
5.7. Запитання та завдання.....	77
6 Хімічна рівновага в гомогенних системах.....	80
6.1. Швидкість хімічних реакцій. Закон діючих мас.....	80
6.2. Константа рівноваги хімічної реакції.....	80
6.3. Теорія електролітичної дисоціації. Ступінь дисоціації. Сильні та слабкі електроліти. Ступінь та константа дисоціації слабких електролітів.....	81
6.4. Стан сильних електролітів у розчинах. Активність, коефіцієнт активності, іонна сила розчину.....	82
6.5. Дисоціація слабких електролітів. Константа дисоціації.....	84
6.6. Дисоціація води. Іонний добуток води. Водневий показник.....	84
6.7. Приклади вирішення задач.....	85
6.8. Запитання і завдання.....	91
7 Хімічні рівноваги в гетерогенних системах.....	93
7.1. Фактори, які впливають на розчинність речовин.....	94
7.1.1. Вплив іонної сили на розчинність сполук.....	94
7.1.2. Вплив однойменних іонів на розчинність.....	95
7.1.3. Вплив конкуруючих рівноваг на розчинність.....	96

7.2. Приклади вирішення задач	98
7.3. Запитання та завдання	103
8 Гравіметричний аналіз.....	107
8.1. Розрахунки в гравіметричному аналізі.....	108
8.2. Вимоги до осаджувачів, осаджуваної та гравіметричної форм.	110
8.3. Чутливість та точність гравіметричного методу аналізу.....	110
8.4. Процес осадження та його роль в гравіметричному аналізі.....	111
8.4.1. Правила одержання кристалічних та аморфних осадів	112
8.5. Забруднення осадів	113
8.6. Способи очищення осадів у гравіметрії	115
8.7. Лабораторні роботи	116
8.7.1. Гравіметричне визначення сульфатів	116
8.7.2. Гравіметричне визначення заліза	118
8.8. Приклади вирішення задач	120
8.9. Завдання та запитання	124
9 Титриметричний аналіз	127
9.1. Вимоги до реакцій в титриметричному аналізі.	128
9.2. Класифікація методів титриметричного аналізу.	128
9.3. Способи титрування	129
9.4. Об'ємно-аналітичні розрахунки.....	130
9.5. Способи стандартизації робочих розчинів в титриметрії.....	134
9.6. Приклади вирішення задач	136
9.7 Завдання та запитання	139
10 Метод протолітичного (кислотно-основного) титрування	144
10.1. Константи кислотності та основності.....	145
10.1.1. Характеристика розчинників	146
10.1.2. Напрямок перебігу протолітичних реакцій	146
10.2. Розрахунки рН розчинів протолітів	147
10.2.1. Розрахунки рН розчинів сильних протолітів	147
10.2.2. Розрахунки рН розчинів слабких протолітів.....	148
10.2.3. Розрахунки рН розчинів протолітів–амфолітів	149
10.2.4. Розрахунки розчинів багатопротонних кислот	150
10.3. Буферні розчини	150
10.4. Криві титрування.	152
10.4.1. Титрування сильних протолітів.....	152
10.4.2. Титрування слабких протолітів	154
10.4.3. Титрування багатьох основних кислот	156

10.5. Кислотно–основні індикатори. Загальна характеристика	157
Вимоги до індикаторів	157
10.5.1. Інтервал переходу забарвлення індикаторів	159
10.5.2. Показник титрування. Вибір індикатора	160
10.6. Помилки титрування	162
10.7. Неводне титрування	164
10.7.1. Властивості неводних розчинників	164
10.7.2. Застосування неводних розчинників у титриметрії	167
10.8. Лабораторні роботи	168
10.8.1. Приготування розчину хлоридної кислоти та визначення її концентрації за натрій тетраборатом.....	168
10.8.2. Приготування розчину натрій гідроксиду з наважки та визначення його концентрації за оксалатною кислотою	170
10.8.3. Визначення NaOH і Na ₂ CO ₃ у суміші	172
10.8.4. Визначення вмісту кальцій карбонату методом кислотно-основного титрування	174
10.8.5. Визначення вмісту ацетатної кислоти	175
10.8.6. Визначення вмісту бензойної кислоти та її солей	176
10.9. Приклади вирішення задач	177
10.10. Запитання та завдання	181
11 Окисно-відновні реакції в титриметрії	185
11.1. Особливості перебігу red–ox реакцій	187
11.2. Чинники, які впливають на величину потенціалу	188
11.3. Застосування реакцій окиснення-відновлення	189
11.4. Криві окисно-відновного титрування.....	189
11.5. Індикатори в red-ox методах титрування	190
11.6. Способи титрування	192
11.7. Методи окисно-відновної титриметрії	192
11.7.1. Перманганатометрія.	192
11.7.2. Хроматометрія.....	193
11.7.3. Іодометрія.	194
11.7.4. Броматометрія	194
11.7.5. Нітритометрія.....	195
11.8. Індикаторна помилка окисно-відновного титрування	197
11.9. Лабораторні роботи	197
11.9.1. Приготування та стандартизація робочого розчину KMnO ₄	197
11.9.2. Перманганатометричне визначення гідроген пероксиду.....	199

11.9.3. Приготування титрованого розчину йоду за точною наважкою хімічно чистого препарату	200
11.9.4. Приготування титрованого розчину натрій тіосульфату	202
11.9.5. Йодометричне визначення міді	203
11.9.6. Йодометричне визначення аскорбінової кислоти в фармацевтичному препараті	204
11.10. Приклади вирішення задач	205
11.11. Запитання та завдання	208
12 Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії	212
12.1. Конкуруючі рівноваги	216
12.2. Органічні ліганди	217
12.3. Комплексонометрія	219
12.3.1. Класифікація комплексонів.	220
12.3.2. Взаємодія комплексону III (трилону Б) з іонами металів.	221
12.3.3. Умови комплексонометричних визначень.	222
12.3.4. Криві титрування.	223
12.3.5. Індикатори в комплексонометрії	224
12.3.6. Способи титрування в комплексонометрії	225
12.4. Лабораторні роботи	226
12.4.1. Приготування титрованого розчину комплексону III	226
12.4.2. Комплексонометричне визначення кальцій карбонату	227
12.4.3. Комплексонометричне визначення цинку	229
12.4.4. Комплексонометричне визначення загальної твердості води	229
12.5. Приклади вирішення задач	231
12.6. Запитання та завдання	232
13 Методи осадження	234
13.1. Аргентометрія.	234
13.1.1. Криві титрування	234
13.1.2. Методи аргентометрії.	235
13.2. Меркурометрія.	237
13.3. Інші методи	237
13.4. Лабораторні роботи	237
13.4.1. Визначення хлорид- іонів за методом Мора.	237
13.5. Приклади вирішення задач	238
13.6. Запитання та завдання	240
ДОДАТКИ	242
Рекомендована література	251

ВСТУП

Мета загального курсу кількісного аналізу — ознайомити студентів з теорією найбільш важливих сучасних методів аналізу, навчити їх практично виконувати типові аналізи різноманітних зразків. В аналізі складних зразків велике значення мають методи попереднього розділення. Тому в посібнику наведено характеристику хроматографічних і екстракційних методів розділення елементів.

Важливою проблемою модернізації курсу кількісного аналізу є поєднання старих класичних і нових сучасних методів аналізу на спільній теоретичній основі. Цьому, на думку авторів, сприятиме запропонована в книзі класифікація, яка встановлює тісні зв'язки між теоретичними основами і практичним застосуванням хімічних методів аналізу. У посібнику наведені приклади методик аналізу реальних об'єктів. Такий виклад сприятиме більш ефективному засвоєнню курсу кількісного аналізу як комплексу методів, що ґрунтуються на загальних теоретичних положеннях.

У книзі багато уваги приділено дії та практичному застосуванню органічних реагентів у кількісному аналізі. Це відповідає загальному напрямку розвитку сучасних методів аналізу, в яких органічні реагенти набувають дедалі більшого значення для вирішення проблеми визначення мікрокількостей елементів.

Кожний розділ книги супроводжується контрольними питаннями, які мають допомогти студентам глибше продумати хімічні основи методу і перевірити ступінь своєї підготовленості.

Автори намагалися встановити зв'язок навчального матеріалу з новітніми теоретичними і експериментальними дослідженнями в галузі аналітичної хімії. Для цього в книзі вміщено посилання на оригінальні праці, опубліковані в спеціальних наукових журналах, де студенти можуть знайти більш глибокий і докладний виклад окремих питань аналізу. Це допоможе ввести студентів в курс сучасних проблем кількісного аналізу і стимулювати участь їх у наукових дослідженнях.

1 Особливості, предмет та завдання сучасної аналітичної хімії.

Методи аналізу

Серед хімічних дисциплін у вищих навчальних закладах України важливе місце в підготовці спеціалістів-хіміків, хіміків технологів посідає аналітична хімія.

Аналітична хімія – це наука про методи розділення, ідентифікації та визначення хімічного складу речовин. Під хімічним складом розуміємо склад елементний, молекулярний, фазовий, ізотопний.

Предметом аналітичної хімії як науки є теорія і практика хімічного аналізу.

Таким чином, аналітична хімія як фундаментальна наука розробляє та теоретично обґрунтовує методи хімічного аналізу речовин або їх сумішей. Практичною задачею аналітичної хімії є встановлення хімічного складу (якісного та кількісного) речовин або їх сумішей.

Зміст аналітичної хімії мінявся за ходом її розвитку, що, в першу чергу, залежало від потреб виробництва та розвитку хімічної науки в цілому.

Українська аналітична хімія може пишатися своїми аналітиками: академіки А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, професор І. В. П'ятницький – київська школа, академіки М. С. Полуєтков, В. А. Назаренко – одеська, професор Н. П. Комарь – харківська, професори Ю.І.Усатенко, В. Т. Чуйко – дніпропетровська, професор М. П. Кіш – ужгородська, професор І.О. Шевчук - донецька. Достойне місце займають їх учні.

У теперішній час спостерігається новий виток розвитку аналітичної хімії, її межі розповсюдились та поєднались з усіма природознавчими науками та виробництвом.

Аналітична хімія відіграє велику та важливу роль в соціальному, науковому та технічному прогресі людства і сприяє розвитку таких наук як біологія, геологія, агрохімія, матеріалознавство, фармація і медицина. Її завданнями є розробка нових та вдосконалення існуючих методик ідентифікації (якісний аналіз) та визначення (кількісний аналіз) відносних вмістів одного або декількох компонентів у речовині, яку аналізують.

Велике значення аналітична хімія має в промисловому виробництві, де є необхідним постійний аналітичний контроль продукції. За даними хімічного аналізу ґрунтів геологи проводять пошук корисних копалин. За даними аналізу крові лікарі роблять висновок про стан здоров'я людини. Без сучасних методів

аналізу не можливий синтез нових хімічних сполук. Аналіз лікарських речовин і відповідних лікарських форм дозволяє зробити висновок про якість ліків.

Без аналітичної хімії не може існувати ні одне виробництво, ні одна із сфер життя, побуту, сільського господарства. Не занурилися б в такі глибини геологи, у живу клітину – біологи, у давнину – археологи, якби не розвивалися методи аналітичної хімії. Без аналітиків не можуть працювати виробники сучасних електронних матеріалів, бо концентрації домішок 10^{-7} % та менше змінюють властивості напівпровідників, особливо чистих речовин.

Все це свідчить про те, що сучасна аналітична хімія стала універсальною за розповсюдженням та зв'язками з другими науками. Це і є першою особливістю сучасної аналітичної хімії.

Повернемося ще раз до змісту аналітичної хімії. Із наведеного визначення видно, що вона займається одержанням інформації про речовинні системи: про природу та кількість складових часток, про їх просторове розташування та локальне розподілення, зміну вмісту компонента за часом.

1.1. Методи аналітичної хімії

Аналітична інформація існує в самому аналізованому об'єкті, але вона закодована. Задача аналітиків вилучити цю інформацію і розшифрувати її. Щоб вилучити її, необхідно подіяти якимось полем (фізичним, хімічним тощо), тобто прикласти енергію до аналізованої речовини. Для розв'язання цього завдання аналітична хімія розробляє і використовує різноманітні принципи і методи.

Принцип аналізу – це явище, на якому ґрунтуються методи аналізу. Наприклад, хімічна взаємодія – це і є принцип аналізу.

Методи аналізу – це стратегія одержання аналітичної інформації безвідносно об'єкта аналізу, наприклад, ваговий аналіз, титриметрія.

Більш вузьким поняттям є методика аналізу.

Методика аналізу – це тактика одержання конкретної інформації про вміст якогось компонента в речовині (гравіметричне визначення барію у розчині; титриметричне визначення кальцію у крейді, вапняку).

Методи аналітичної хімії можуть бути класифіковані на основі різних принципів або підходів.

Їх можна класифікувати за тим явищем, яке застосовується для одержання аналітичної інформації про склад речовин. За цією класифікацією методи поділяють на чотири групи:

1. Хімічні методи, в яких використовують хімічні реакції.
2. Фізико-хімічні методи ґрунтуються на використанні взаємодії речовини з фізичними полями (електромагнітним, електричним, тощо), цій дії передують хімічні реакції.
3. Фізичні методи аналізу використовують ці ж взаємодії без хімічної реакції.
4. Біологічні методи засновані на біохімічних процесах та взаємодії речовини з мікроорганізмами.

Таким чином, аналітична хімія застосовує для вирішення своїх завдань великий арсенал методів, пов'язаних з іншими науками. Це і є другою особливістю сучасної аналітичної хімії – універсальність методів для вирішення її завдань.

Як уже згадувалось вище, хімічні методи ґрунтуються на хімічних реакціях. Реакції, які застосовують в аналітичній хімії, називають **аналітичними**. Вимоги до цих реакцій: вони повинні мати велику швидкість, тобто бути практично незворотними, надавати аналітичний сигнал про визначуваний елемент. Наприклад, осад AgCl , забарвлення розчинів $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, тощо, свідчать про присутність іонів Ag^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} .

Реагент, за допомогою якого розпізнають присутність компонентів, називають **аналітичним реагентом (АР)**, а сполуку, в яку переводять визначуваний компонент - **аналітичною формою** визначення компонента:

Аналітична реакція: $\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, де

SCN^- – аналітичний реагент; $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ – аналітична форма.

Методи аналізу класифікують також за тими завданнями, які вони вирішують:

1. Методи ідентифікації (виявлення) – це якісний аналіз, який вирішує, які компоненти містить аналізований об'єкт.
2. Методи визначення – це кількісний аналіз, який дозволяє знайти кількісний вміст компонентів в аналізованому об'єкті.
3. Методи розділення використовують у якісному і кількісному аналізі. Ці методи необхідні для розділення визначуваних та заважаючих елементів.

У кожній з цих груп методів застосовують і хімічні реакції, і фізичні явища.

Таким чином, метод аналізу – це процес переробки аналітичної інформації, яка існує в аналітичному об'єкті і обов'язково пов'язана з аналітичним сигналом.

1.2. Аналітичний сигнал, аналітичний процес

Сигналом аналітичної реакції є ефект, який візуально спостерігають (якісний аналіз) або вимірюють (кількісний аналіз) – це поява осаду (BaSO_4) при визначенні барію, забарвлення розчину $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ при визначенні кобальту, $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ при визначенні заліза, утворення газоподібної речовини (CO_2 , SO_2). У фізико-хімічних методах аналізу – це поглинання або емісія електромагнітного випромінювання, інтенсивність забарвлення, потенціал системи окисник – відновник, сила струму та інше. Такий сигнал називають аналітичним, він є носієм інформації про склад речовини, яку аналізують. Аналітичний сигнал має якісну і кількісну характеристики. Поява осаду AgCl – це аналітичний сигнал наявності Cl^- у розчині, забарвлення розчину $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ у яскраво синій колір свідчить про присутність Cu^{2+} . Якісні характеристики аналітичного сигналу використовуються для ідентифікації. Кількісні параметри аналітичного сигналу пов'язані з концентрацією чи кількістю компонента і використовуються в кількісному аналізі.

Аналітичні сигнали можуть бути специфічними та неспецифічними. Специфічним можна назвати такий сигнал, появи та ідентифікації якого не заважають присутні в аналізованому зразку інші компоненти. В інших випадках сигнал є неспецифічним, тому необхідне маскування чи розділення компонентів суміші.

Об'єкт, який аналізують, є носієм статичних аналітичних сигналів, які ми не можемо спостерігати. Їх необхідно перевести в динамічні сигнали, які можна вимірювати. Для цього необхідно провести аналітичний процес, який складається з багатьох стадій (табл. 1.1)

Таблиця 1.1 Схеми стадій аналітичного процесу

Етапи отримання аналітичної інформації	Етапи аналітичного процесу
	1. Вибір методики аналізу.
	2. Пробовідбір.
Кодування аналітичного сигналу (АС)	3. Пробопідготовка (розчинення зразка, одержання аналітичної форми, маскування заважаючих компонентів або розділення, концентрування).
Вимірювання закодованого АС	4. Вимірювання аналітичного сигналу.
Декодування АС	5. Розрахунки і оцінка одержаних результатів

Хімічна реакція, взаємодія речовин з енергетичним полем і є процесом одержання динамічних сигналів, – тобто кодування аналітичних сигналів. Декодування – це одержання інформації у вигляді рівняння $y = f(C)$, де y – це кількісна характеристика аналітичного сигналу, C – концентрація компонента, який визначають. Далі будують графік (рис.1.1) або складають градуовальну таблицю (табл.1.2), за якими в подальшому проводять визначення вмісту аналізованого компонента.

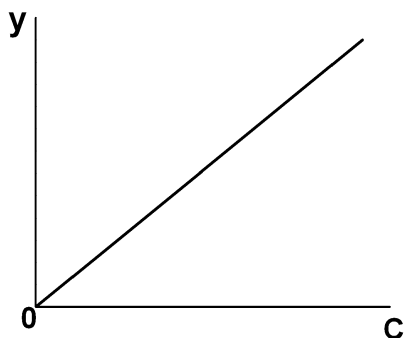


Рис 1.1 Градуовальний графік

Таблиця 1.2 Градуовальна таблиця

Вміст компонента, C	C_1	C_2	C_3
Аналітичний сигнал, y	y_1	y_2	y_3

Концентрацію C можна виразити в:

- а) моль, ммоль, мкмоль;
- б) г, мг, мкг, нг;
- в) г/л, мг/мл, мкг/мл, нг/мл;

де м – мілі, мк – мікро, н – нано.

Якщо результати подаються в масових одиницях, обов'язково необхідно вказувати об'єм аналізованої проби.

1.3. Інфраструктура аналітичної хімії

Перед аналітичною хімією стоять як наукові, так і практичні завдання, тобто вона складається з теоретичної аналітичної хімії та аналітичної служби, але інколи аналітичну хімію як науку ототожнюють з аналітичною службою.

Теоретична аналітична хімія вирішує такі завдання, як пошук нових та удосконалення існуючих методів аналізу, удосконалення пробопідготовки, винаходи нових аналітичних приладів, синтез нових аналітичних реагентів.

Винахід нового методу аналізу – це велике досягнення, у ряді випадків - це наукове відкриття, за ряд методів аналітичної хімії вчені-хіміки одержали Нобелівські премії.

Практична аналітична хімія – це і є аналіз, вона застосовує розроблені наукові досягнення для вирішення конкретних завдань аналізу численних об'єктів: промислових, навколишнього середовища, різних типів вод, продуктів харчової промисловості, фармпрепаратів тощо.

Аналіз – складне поняття, яке включає:

- 1) якісний та кількісний аналіз;
- 2) валовий (загальний) та локальний аналіз;
- 3) деструктивний та недеструктивний аналіз;
- 4) контактний та дистанційний аналіз;
- 5) дискретний та безперервний аналіз.

Для проведення аналізу відбирають невелику кількість речовини, величина якої залежить перш за все від обраної методики. Проба для аналізу – це частка речовини, яка аналізується. Вона повинна бути **представницькою**, тобто її склад повинен максимально відповідати складу всієї речовини.

За розміром аналітичної проби аналіз поділяють на декілька груп.

Назва методу традиційна і рекомендована IUPAC	Маса, г, (об'єм, см³) речовини, яку аналізують
Макро - Грам – метод	1-10 (10-100)
Напівмікро - Сантиграм – метод	0,05-0,50 (1-10)
Мікро - Міліграм – метод	10^{-6} - 10^{-3} (10^{-4} - 10^{-1})
Ультрамикро - Мікрограм- метод	10^{-9} - 10^{-6} (10^{-6} - 10^{-4})
Субмікро - Нанограм – метод	10^{-12} - 10^{-9} (10^{-10} - 10^{-6})
Субультрамикро - Пікограм – метод	$<10^{-12}$

За проблемами, які вирішуються, аналіз поділяють на:

1) ізотопний аналіз, який застосовується найчастіше в археології, геології, радіо-хімії;

2) елементний – один з найбільш поширених методів аналізу, який використовується у різних галузях;

3) функціональний – визначення функціональних груп сполуки або конкретної молекулярної форми речовини: при аналізі, наприклад, токсичних речовин, необхідно не тільки визначити вміст Hg^{2+} , але й сполуку, у вигляді якої вона існує в аналізованій речовині тому, що $Hg(CH_3)_2$, $Hg(C_2H_5)_2$ більш токсичні, ніж Hg^{2+} ;

4) молекулярний аналіз – аналіз повітря, газів (SO_2 , CO_2 та інші);

5) фазовий аналіз – визначення окремих фаз сплавів, цей аналіз необхідний перш за все металургам.

Якісний аналіз є систематичним – повний аналіз з розділенням катіонів та аніонів на невеликі групи, та дробним – визначення кожного елемента у присутності інших.

1.4. Якісний аналіз. Загальні положення.

Метою якісного аналізу є виявлення в пробі окремих іонів, функціональних груп або елементів, що входять до її складу за допомогою хімічних або фізико-хімічних методів аналізу.

В хімічних методах якісного аналізу визначуваний елемент чи іон переводять в будь-яку сполуку, яка має характерні властивості, за якими можна встановити, що утворилась саме ця сполука. У якісному аналізі використовують характерні аналітичні реакції, що супроводжуються певним зовнішнім ефектом - появою або зникненням забарвлення, характерного запаху, зміною агрегатного стану речовини.

Для проведення якісного аналізу обирають реагенти, які:

- а) утворюють малорозчинні продукти реакції з визначуваним компонентом, так SO_4^{2-} утворює з іонами Ba^{2+} осад BaSO_4 ;
- б) утворюють з досліджуваним компонентом забарвлену сполуку: роданід-іони є реагентом, який утворює з іонами Co^{2+} комплексну сполуку $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ блакитного кольору;
- в) реагують з речовиною, яку аналізують, з виділенням газів (CO_2 , NH_3).

Не кожна реакція може бути використана як якісна аналітична. Реакція, яка використовується в якісному аналізі, повинна задовольняти наступним вимогам:

- 1) перебігати швидко, практично миттєво;
- 2) супроводжуватись зовнішнім ефектом: утворення характерного осаду, газу або появою забарвлення;
- 3) бути практично необоротною, тобто перебігати переважно в одному напрямку;
- 4) бути якомога більш специфічною і відрізнятись високою чутливістю.

Слід зазначити, що при визначенні якісного складу речовини в багатьох випадках немає потреби брати велику кількість цієї речовини. Робота з великими кількостями або великими об'ємами розчину дуже уповільнює аналіз особливо в тих випадках, коли необхідно розділити іони або компоненти за допомогою

осадження, екстракції, перегонки або за допомогою інших методів. При фільтруванні великих об'ємів розчинів необхідно витратити більше часу, ніж при фільтруванні малих об'ємів. Тому у більшості випадків при визначенні якісного складу речовини використовують напівмікрометод.

1.4.1. Способи проведення аналітичних реакцій

Аналітичні реакції можуть бути виконані “сухим” або ”мокрим” способом.

В першому випадку речовину і відповідні реагенти беруть в твердому стані і проводять реакцію, розтираючи суміш або при нагріванні до високої температури. У другому випадку реакцію між речовиною, що досліджують, і реагентами проводять у розчині і спостерігають за появою зовнішнього ефекту.

«Сухі» способи:

А) забарвлення полум'я

Для цього платинову або ніхромову дротинку нагрівають у полум'ї пальника, швидко вносять її в суху речовину, яку аналізують, або в її розчин і знову вносять в безбарвну частину полум'я пальника. При цьому безбарвне полум'я забарвлюється в характерний для досліджуваного елемента колір:

Na - яскраво жовтий колір,

K – фіолетовий,

Sr – карміново-червоний,

Ba – зелений тощо.

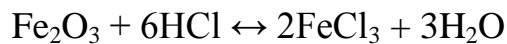
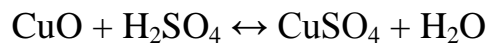
Б) утворення *забарвлених перлів*, скловидних кульок натрію тетраборату $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ або натрію амонію гідрофосфату $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ при сплавленні їх з солями деяких металів, а також сплавленні твердої речовини з такими “плавнями”, як суміш твердих Na_2CO_3 і K_2CO_3 або Na_2CO_3 і KNO_3 .

В) *спосіб розтирання* твердої речовини, що досліджується, з твердим реагентом. Як приклад можна навести реакцію між твердим кобальту сульфатом CoSO_4 і амонію роданідом (тіоціанатом) NH_4CNS . Для цього беруть декілька кристаликів CoSO_4 і розтирають на фарфоровій платівці з приблизно такою ж кількістю твердого NH_4CNS . Внаслідок утворення комплексної солі $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{CNS})_4$ суміш забарвлюється в синій колір:



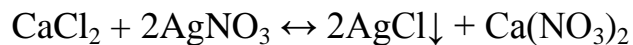
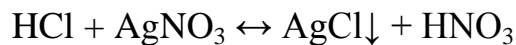
Не дивлячись на простоту виконання реакцій, сухий спосіб, внаслідок взаємного впливу солей металів, що знаходяться в суміші, носить проміжний характер і використовується в попередніх випробуваннях.

В основному ж в якісному аналізі проводять реакції *мокрим* способом, тобто реакції, що перебігають у розчинах. Для їх проведення речовина, що досліджується, повинна бути переведена спочатку в розчин. Розчинником, як правило, є вода. Якщо речовина у воді не розчиняється, то її розчиняють у кислотах, лугах, органічних розчинниках (етиловий спирт та інші) або їх сумішах з водою. При розчиненні у кислотах при цьому преребігає хімічне перетворення речовини з утворенням розчинної у воді солі:

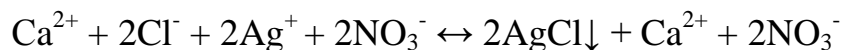


При аналізі неорганічних речовин у більшості випадків мають справу з водними розчинами солей, кислот або основ. Відомо, що ці сполуки у водних розчинах дисоціюють на іони, і реакції, що виконуються мокрим способом, протікають між простими або складними іонами. Тому, застосовуючи ці реакції, виявляють не елементи, а іони.

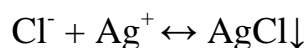
Так при виявленні Хлору в HCl або в розчинах хлоридів металів на них діють розчином нітрату срібла AgNO₃. При цьому утворюється білий сирнистий осад AgCl, за появою якого і судять про присутність хлорид-іонів :



Останню реакцію проводять у кислому середовищі (розведена HNO₃). Наведені в рівняннях сполуки, крім AgCl, знаходяться в розчині у вигляді іонів. Тому, наприклад, останню реакцію можна записати наступним чином:



З іонами Ca²⁺ і NO₃⁻ ніяких перетворень не відбувається, їх присутність в розчині несуттєва і їх можна в рівнянні реакції не писати. Зробивши це, одержимо:



Це рівняння носить назву скороченого іонного рівняння реакції. Іонне рівняння показує, що сутність наведеної реакції полягає у взаємодії іонів Ag⁺ і Cl⁻ і утворенні осаду AgCl. Якби хлор знаходився не у вигляді Cl⁻ іонів, а у вигляді яких-небудь інших іонів, наприклад, гіпохлорит – ClO⁻, хлорат – ClO₃⁻ чи перхлорат-іонів – ClO₄⁻ або у вигляді недисоційованих молекул - CHCl₃, то ця реакція не мала б місця. Необхідно зазначити, що, використовуючи цю реакцію, ми виявляємо не елемент Хлор, а іон Cl⁻ і реагентом на іон Cl⁻, суворо кажучи, є не

AgNO_3 , а іон Ag^+ . Тому нітрат срібла при виявленні іону Cl^- можна з успіхом замінити розчинами інших солей срібла: Ag_2SO_4 , CH_3COOAg тощо.

Якщо елемент утворює іони різного ступеня окиснення (різної валентності), то для кожного іона характерні свої власні реакції. Так, іони Fe^{3+} при дії лугів утворюють осад гідроксиду заліза (III) коричневого кольору, тоді як іони Fe^{2+} - гідроксид заліза (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – брудно-зеленого кольору.

1.4.2. Умови виконання аналітичних реакцій

а) Реакційне середовище

При виконанні будь-якої аналітичної реакції необхідно створювати певні умови. Так, осади, що розчиняються в кислотах, в кислому середовищі утворюватися не будуть, а осади, які розчинні в лугах, не можуть бути одержані в лужному середовищі. Якщо ж осад розчиняється в кислотах і в лугах, то його можна одержати тільки в нейтральному середовищі.

Тому однією з найважливіших умов виконання реакцій є створення необхідного середовища шляхом додавання до розчину кислоти або лугу.

б) Температура розчину

Осади, розчинність яких дуже збільшується при підвищенні температури, не слід одержувати з нагрітого розчину, а необхідно одержувати при кімнатній температурі, а іноді навіть і при охолодженні розчину.

в) Концентрація речовини, що визначається

При дуже малій концентрації іона, що визначається, реакція може просто не відбуватись. Реакції, що використовуються в якісному аналізі, характеризуються своєю **чутливістю**. Реакція тим чутливіша, чим меншу кількість речовини можна виявити за допомогою цієї реакції.

Кількісно чутливість реакції визначається відкритим мінімумом, мінімальною (граничною) концентрацією ($C_{\text{мін}}$) і граничним розведенням. Ці показники взаємно пов'язані між собою.

Найменша маса речовини (m), яка може бути визначена за допомогою тієї або іншої реакції в мінімальному об'ємі розчину, називається **відкритим мінімумом або межею визначення**. Ця величина дуже мала, її виражають у мікрограмах ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$) і часто позначають грецькою буквою $\gamma=1 \text{ мкг}$.

Найменша концентрація іонів або речовини, при якій дана реакція ще дозволяє виявляти їх у малому об'ємі розчину ($0,01-0,03 \text{ см}^3$), називається **мінімальною (граничною) концентрацією $C_{\text{мін}}$** :

$$C_{\text{мін}} = \frac{1}{V},$$

де V – об'єм розчинника, см^3 , який приходить на 1 г речовини або іонів, що визначаються.

Показник, що є зворотним до мінімальної концентрації, носить назву граничного розведення – W . Аналітична реакція тим чутливіша, чим менші відкриваний мінімум і гранична концентрація розчину, та чим більше граничне розведення. Взаємозв'язок між цими показниками визначається наступним чином:

$$W = \frac{1}{C_{\text{мін}}}$$

$$C_{\text{мін}} = \frac{1}{W} = \frac{m}{V_{\text{мін}} \cdot 10^6}$$

$$m = \frac{V_{\text{мін}} \cdot 10^6}{W} = C_{\text{мін}} \cdot V_{\text{мін}} \cdot 10^6,$$

де m – відкриваний мінімум, мкг; $C_{\text{мін}}$ – гранична концентрація, $\text{г}/\text{см}^3$; W – граничне розведення, $\text{см}^3/\text{г}$; $V_{\text{мін}}$ – мінімальний об'єм розчину, необхідний для визначення, см^3 .

На чутливість реакцій впливають сторонні іони. Розрізняють специфічні та вибіркові (селективні). **Специфічні** - це реакції, на перебіг яких сторонні іони не впливають. Прикладом специфічної реакції може служити взаємодія іонів амонію з лугом. Цій реакції не заважають ніякі інші іони. Але таких високо специфічних реакцій дуже мало і виявленню багатьох іонів заважають присутні в розчині сторонні речовини. Тому при розробці методів виявлення певних іонів необхідно попередньо відокремити або зв'язати сторонні іони (замаскувати).

Вибірковими або селективними називають реакції, що дають подібний аналітичний ефект з обмеженою кількістю іонів. Ступінь селективності тим більший, чим менша кількість іонів дає з реактивом аналітичний ефект.

1.5. Дробний та систематичний методи аналізу

У якісному аналізі специфічних реакцій небагато, тому для виявлення іонів застосовують вибіркові, або селективні, реакції, які вимагають усунення заважаючого впливу інших речовин, присутніх у пробі. Цього досягають розділенням суміші іонів на певні групи, і це розділення проводять таким чином, щоб заважаючі виявленню іони попали у різні групи. В залежності від способу виконання реакцій виявлення іонів розрізняють **дробний** та **систематичний** методи аналізу.

Дробний аналіз дозволяє за допомогою специфічних реакцій виявляти певний іон в окремій порції розчину в присутності інших іонів. При використанні селективних реакцій заважаючий вплив сторонніх іонів усувається їх переведенням в осад або стійку комплексну сполуку.

Якщо надійні специфічні реакції на певні іони відсутні, то тоді користуються **систематичним методом** аналізу. У цьому випадку складну аналізовану суміш іонів розділяють на окремі групи за допомогою групових реагентів. Далі проводять послідовне виявлення іонів в межах окремих груп.

1.6. Класифікації катіонів

В основі існуючих класифікацій іонів в аналітичній хімії покладена неоднакова розчинність тих або інших солей і гідроксидів металів у воді, лугах, слабких та сильних кислотах.

Найбільш поширеними класифікаціями є:

- 1) **сірководнева**, яка базується на різній розчинності сульфідів, хлоридів і карбонатів металів у воді та кислотах. Всі катіони розділені на 5 аналітичних груп.

Переваги: – цей класичний метод використовується понад 100 років;

– теоретичні основи добре розроблені;

Недоліки: - токсичність реагентів, перш за все H_2S ;

- складність систематичного аналізу;
- дуже низька розчинність сульфідів, іноді утворення колоїдних розчинів (сульфіди Co^{2+} , Ni^{2+});
- важко розділити Cd^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} .

- 2) **за кислотно-основною** класифікацією катіони металів розділені на 6 аналітичних груп в залежності від їх відношення до хлоридної і сульфатної кислот, розчинів лугів і аміаку (різна розчинність гідроксидів металів у лугах та кислотах).

Переваги: - не використовується токсичний сірководень;

- знайомство з різноманітними властивостями сполук, які утворюють визначувані йони;

Недоліки: - необхідність проведення попередніх дослідів на присутність NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

3) **аміачно-фосфатна** базується на різній розчинності фосфатів металів у воді, розчині амоніаку, слабких та сильних кислотах. Всі катіони поділяють на 5 аналітичних груп.

Таблиця 1.3 Аміачно-фосфатна класифікація катіонів

Аналітична група				
I	II	III	IV	V
Na ⁺	1)Ba ²⁺ ; Ca ²⁺ ; Mg ²⁺ ;	Cu ²⁺ ; Cd ²⁺ ;	Sn ²⁺ ; Sn ^{IV} ; Sb ^{III} ;	Ag ⁺
K ⁺	Sr ²⁺ ; Mn ²⁺ ; Fe ²⁺ ;	Hg ²⁺ ; Co ²⁺ ;	Sb ^V ; As ^{III} ; As ^V	Pb ²⁺
NH ₄ ⁺	2) Fe ³⁺ ; Al ³⁺ ; Cr ³⁺ ; Bi ³⁺	Zn ²⁺ ; Ni ²⁺		Hg ₂ ²⁺
Груповий реактив				
немає	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ OH	HNO ₃ конц.	HCl

Переваги: - не потрібно використовувати токсичний сірководень;

- висока точність і ефективність методу;
- присутність PO₄³⁻ іонів в вихідній суміші зазвичай ускладнює систематичний хід аналізу катіонів іншими методами, внаслідок утворення в нейтральному або слабо лужному середовищі малорозчинних фосфатів, що не заважає ходу аналізу аміачно-фосфатним методом;
- дозволяє на практиці ознайомитись з великою різноманітністю властивостей сполук, які зустрічаються.

1.7. Запитання та завдання

1. Сформулюйте особливості сучасної аналітичної хімії.
2. Предмет аналітичної хімії.
3. Наведіть основні класифікації методів аналітичної хімії.
4. Вимоги до аналітичних реакцій.
5. Сформулюйте, що таке аналітична інформація та аналітичний сигнал.
Наведіть приклади.
6. Який зв'язок між поняттями метод аналізу – методика аналізу?
7. Аналітичний процес, його стадії.
8. На чому ґрунтуються хімічні методи аналізу?
9. Основи фізико-хімічних та фізичних методів аналізу
10. Інфраструктура аналітичної хімії.
11. Розшифруйте поняття „хімічний аналіз”.

2 Хімічні тест-методи аналізу

Сучасний розвиток новітніх технологій, синтез нових матеріалів, необхідність аналізу об'єктів навколишнього середовища, забруднення якого підвищується, потребує розвитку і розробки експресних методик попереднього напівкількісного оцінювання вмісту компонентів, які необхідно визначати. Часто виникає необхідність такий аналіз проводити на місці відбору зразків, при цьому усувається необхідність їх консервування. Необхідність проведення таких вимірювань привела до розвитку такого розділу аналітичної хімії, як «польова» аналітика. З кінця двадцятого сторіччя почав видаватися міжнародний журнал “Field Analytical Chemistry”, у якому друкуються статті з названої проблеми, проводяться міжнародні конференції “On-site Analysis”. Статті в цих журналах і присвячені визначенню речовин за допомогою тест-методик.

Тестування (тест) у хімічному аналізі – це швидка та проста оцінка наявності та орієнтовного вмісту хімічних компонентів у зразку.

До тест-методів можна віднести багато якісних визначень хімічного аналізу. Деякі з них відносяться до стародавніх часів. Це використання екстракту дубильних горішків для відкриття іонів заліза, для характеристики кислотності середовища - екстракту фіалки. У середині 18 сторіччя Льюїс одержав лакмусові паперові смужки, якими і до цих пір користуються для визначення кислотності чи лужності середовища. Крапельний аналіз Файгля та Тананаєва – це також класичні тест-методики. З розвитком аналітичного обладнання аналіз опанував хімічні лабораторії. Але сучасні вимоги до експресного аналізу багатьох об'єктів стали поштовхом до розвитку тест-методик, які дозволяють провести первинну оцінку вмісту визначуваних компонентів. Тест – це швидкий і простий спосіб виявлення присутності чи відсутності компонента у зразку та напівкількісна оцінка його вмісту.

Потреби в позалабораторному аналізі великі: експрес-контроль технологічних процесів, контроль харчових продуктів на ринках, ідентифікація метану в шахтах, визначення глюкози в крові та сечі хворих на діабет людей, швидкий аналіз вод, перш за все, питних тощо. Перевагами використання тест-методик є економія часу, а також коштів на доставку зразків до лабораторії та їх консервування. Крім цього розвиток позалабораторних аналізів провокує виробництво міні-апаратури та багатofункціональних сенсорів.

Тест-методики ґрунтуються на використанні різних типів реакцій (окисно-відновних, осадження, комплексоутворення), які супроводжуються утворенням забарвлених сполук або тих, які люмінесціюють, як у невеликих об'ємах розчинів, так і на різних носіях: на папері, твердих сорбентах (силікагелях, пінополіуретані тощо), на плівках та інших носіях. Для вимірювання вмісту компонента будують так звані калібрувальні тест-шкали, з якими порівнюють одержаний забарвлений зразок (рис. 2.1).



Рис. 2.1 Тест-шкала для визначення фосфат-іонів у вигляді іонного асоціату барвника малахітового зеленого з $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

Основні вимоги до кольорових шкал – інтенсивність забарвлення або відтінки повинні бути контрастними, шкала порівняння має довгий час зберігати робочий стан.

Класифікують тест-методики за різними ознаками: за природою процесів, які використовуються - фізичні, хімічні, біохімічні та біологічні. Можна провести класифікацію за формами тест-реагентів: готові розчини, сухі реагенти, реагенти, іммобілізовані на твердих носіях.

Вимоги до тест-методик: стійкість забарвлення, достатня різниця кольору близьких за вмістом зразків, можливість використання на місці відбору проби, невелика кількість операцій, експресність, висока чутливість. При аналізі об'єктів довкілля - природних та стічних вод, ґрунтів, харчових добавок - чутливість повинна відповідати рівню гранично допустимої концентрації (ГДК). При тест-визначеннях допустима відносна помилка у межах 10-30 %.

2.1. Тест-реагенти та способи вимірювання аналітичного сигналу

Існує декілька варіантів одержання тестів-зразків з використанням носіїв. Перший варіант – забарвлена сполука утворюється у розчині, а потім сорбується носієм. Другий – утворення забарвленої сполуки у фазі сорбенту в результаті взаємодії компонента, який визначають, з іммобілізованим гідрофобним реагентом. Третій – кінцеві групи певних сорбентів (наприклад, пінополіуретану) використовують як функціональні, які приймають участь у реакції комплексоутворення з іонами металів, які визначають. У сорбційних варіантах

підвищується селективність та чутливість визначення завдяки концентруванню компоненту, який визначають. Велику роль відіграє ємність сорбенту, вибір оптимальних умов сорбції.

Головна вимога до реагентів, які іммобілізуються,- вони не повинні вимиватися з матриці при зануренні у розчин та його перемішуванні впродовж 2-5 хвилин.

Тест-реагенти для візуально-тестового визначення виготовляють у різних варіантах.

1. Найбільш простим варіантом є *індикаторні смужки*, які обробляють реагентами та наклеюють на смужки-утримувачі. Інколи використовують багаторазові індикаторні смужки, на які іммобілізують декілька реагентів, між якими повинна відбутися реакція при зануренні в аналізований розчин. Активна частина смужки закривається поліетиленом. Для різних концентрацій компонента, для визначення якого призначені смужки, одержують градуювальну тест-шкалу (рис. 2.2).



Рис.2.2 Приклад виконання тест-аналізу.

2. Другий варіант - *індикаторні порошки*. Це суміші сипучих речовин, на які іммобілізовані тест-реагенти. Часто такі порошки готують із модифікованих ксерогелів. При використанні їх занурюють у розчин з аналізованим компонентом, який сорбується порошком, забарвлюючи його.

3. *Індикаторні трубки*. Скляні трубки заповнюють носієм із закріпленим на ньому реагентом. Через трубку пропускають аналізовану рідину або газ і фіксують довжину забарвленої зони, яка залежить від концентрації визначуваної речовини.

4. *Суміші реагентів у вигляді пігулок або горошин.* Можна застосовувати пігулки із пінополіуретану з сорбованим реагентом.

5. *Запаяні ампули з реагентом.* При виконанні аналізу ампули розкривають і повністю використовують реагент на взаємодію з досліджуваним об'єктом. Забарвлення, що при цьому виникає, порівнюють з кольоровою шкалою.

Розпізнавати та вимірювати аналітичний сигнал при проведенні тест-визначення можна декількома способами. Перш за все, слід назвати візуальні тест-методи, при використанні яких забарвлення одержаних зразків порівнюють з тест-шкалами. Найбільш важливими аналітичними параметрами, які експоненціально залежать від концентрації забарвленої сполуки, є L – різниця забарвлення за світлотою, S – різниця за кольоровою насиченістю та E – різниця за відтінками. L не є селективною величиною. За зміну кольору відповідає параметр S . Шкалу будують на основі залежності загальної різниці S (або різновідтіночності E) від вмісту компонента, який визначають. Ця залежність справедлива як для візуального спостереження, так і інструментальних способів вимірювання аналітичного сигналу, метод одержав назву кольориметрія, а обладнання, за допомогою якого вимірюють величину аналітичного сигналу, називають кольориметрами.

При побудові тест-шкали важливим є вибір концентраційного кроку. Найчастіше це такий крок, при якому параметр $E=10$ умовних одиниць, при цьому людське око добре відрізняє забарвлення сусідніх зразків на шкалі. Насиченість кольору теж не повинна бути високою (S біля 60 %, нижня межа – 20%). При виході за ці межі людське око буде погано розрізняти відтінки.

Тест-методи досить широко використовують у різних галузях підприємства, але найбільш важливим їх застосуванням є визначення шкідливих речовин у водах, продуктах харчування, овочах, особливо ранніх (нітрати, нітроти, антиоксиданти) питних водах, соках тощо.

При тест-визначеннях допускається відносна похибка до $\pm 30\%$. Але більшість відомих тест-методик дають задовільні результати з похибкою, яка не перевищує 5-10%.

2.2. Лабораторні роботи

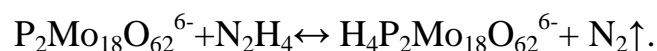
2.2.1. Тест-визначення нітрит-іонів у овочах

Нітрит-іони – це забруднювачі, гранично допустима концентрація (ГДК) яких нормується у природних, технічних водах, харчових продуктах тощо.

Застосування азотних добрив сприяє накопиченню нітритів у ґрунтах, тканинах рослин, природних водах. Нітрити використовують також у харчовій промисловості, зокрема у виробництві м'ясних виробів як консервант та компонент, який надає ковбасам рожеве забарвлення. Нітрити є доволі токсичними для людини та тварин, їх токсичність у 10 разів більша, ніж у нітратів. Вони в організмі людини сприяють перетворенню гемоглобіну на метагемоглобін та нітрозогемоглобін, які не здатні транспортувати кисень. Крім цього, нітрити у кислому середовищі реагують з вторинними амінами, утворюючи нітрузоаміни, які мають канцерогенну, мутагенну та ембріотропну дію на організм. Тому є необхідність експресно визначати NO_2^- у багатьох об'єктах за допомогою тест-методик. Тест методика для визначення нітрит-іонів ґрунтується на окисненні ними відновленої форми 18-молібдодифосфату $\text{H}_4\text{P}_2\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{62}^{6-}$, яка має яскраво синє забарвлення.

1. *Виготовлення розчину реагенту.* Зважують 0,7855г $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, розчиняють у мірній колбі на 25 мл. Одержаний $1 \cdot 10^{-2}$ М розчин має насичений жовтий колір. До 10 мл цього розчину додають 10 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М гідразинсульфату, 5 мл 5 М H_2SO_4 та доводять об'єм до 50 мл дистильованою водою, нагрівають на водяній бані 10-20 хвилин.

При взаємодії $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ з гідразином утворюється відновлений комплекс-чотирих-електронна "синь" $\text{H}_4\text{P}_2\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{62}^{6-}$ яскраво синього кольору:



2. *Імобілізація $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ на папір.* У прямокутному посуді або чашці Петрі розміщують аркуші щільного фільтрувального паперу (синя стрічка), заливають розчином реагенту і витримують 30-40 хвилин, висушують на повітрі, потім занурюють у розчин тетраетилхлориду (або броміду) на 10 хвилин, промивають дистильованою водою та сушать на повітрі протягом доби. Нарізають папір на смужки $0,5 \times 4$ см, зберігають їх у щільно закритій тарі в приміщенні, повітря якого не містить окисників.

3. *Одержання тест-шкали на NO_2^- .* У розчин з певною концентрацією NO_2^- додають 5 мл 0,5 М H_2SO_4 , занурюють на 10-15 хвилин тест-смужку. Висушують на повітрі протягом години. Одержані смужки запаковують у поліетилен. В таблиці наведена залежність забарвлення смужок від концентрації NO_2^- .

Тест-шкала для визначення нітрит-іонів у розчинах наведена на рис. 2.3.

Таблиця 2.1 Залежність зміни забарвлення тест-смужок від концентрації NO_2^- .

Концентрація NO_2^- , мг	Забарвлення тест-смужки
0	темно-синє
40	Синє
80	Блакитне
160	зеленувато-блакитне
220	Зелене
280	жовто-зелене
340	зеленувато-жовте
500	Жовте

4. Визначення NO_2^- у водній витяжці овочів (огірків, редису тощо).

Подрібнюють овочі та занурюють у дистильовану воду (один огірок у 500 мл води). Якщо необхідно, фільтрують. Відбирають близько 50 мл витяжки в стакан, додають 5 мл 0,5 М H_2SO_4 , перемішують і занурюють у розчин тест-смужку, висушують на повітрі 10-15 хвилин і порівнюють зі смужкою із шкали. Записують знайдену концентрацію і порівнюють з ГДК для овочів.

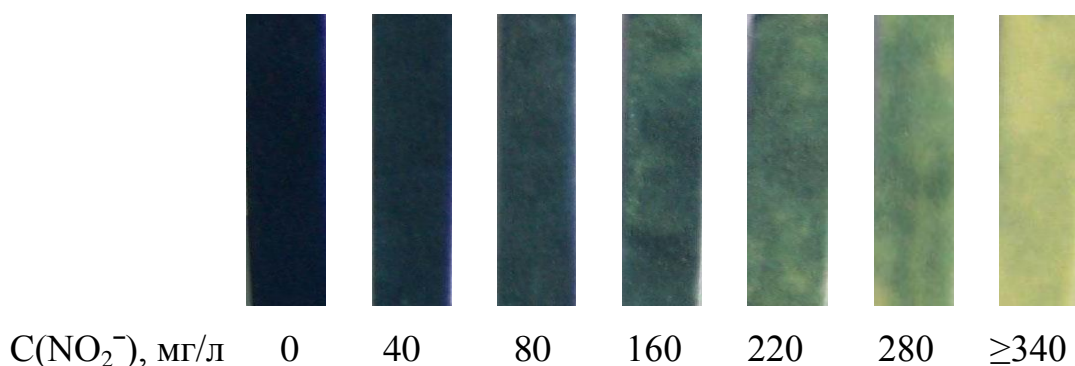


Рис. 2.3 Тест-шкала для визначення нітрит-іонів у розчинах.

2.3. Запитання та завдання

1. Для чого необхідні тест-методи аналізу?
2. Що таке тест-шкала?
3. Переваги тест-визначень перед якісним та кількісним аналізом.
4. Яка похибка допускається у тест-методах аналізу?
5. Які реакції використовують при розробці тест-методик?
6. Який аналітичний сигнал найчастіше використовують в тест-методах аналізу?

7. Способи виготовлення тест-шкал.
8. Які варіанти тест-шкал вам відомі?
9. Варіанти виготовлення реагентів для тест-визначень.

3 Вимоги до методів аналізу. Пробовідбір та пробопідготовка

3.1. Метрологічні характеристики методів аналізу та вимоги до них

Основні вимоги до методів аналізу – чутливість, правильність, точність, вибірковість, простота виконання, експресність, можливість автоматизації, економічність. Не всі вони притаманні одному методу чи методиці аналізу. Якщо метод високочутливий, він рідко буває експресним і т. д.

Чутливість, точність, вибірковість – це метрологічні характеристики методу (методики) аналізу або аналітичної реакції. При виконанні аналізів не можна одержати абсолютно точні результати, тобто допускаються похибки, які необхідно вміти оцінювати. Похибки класифікують: 1) за способом їх виразу - абсолютні та відносні; 2) за характером прояву – систематичні та випадкові; 3) промахи. При повторних вимірюваннях аналітичного сигналу систематична помилка повторюється, а випадкова – ні, промахи - це як правило помилка аналітика.

Чутливість – це та мінімальна концентрація чи кількість компонента, яку можна ідентифікувати або визначити за допомогою даного методу чи аналітичної реакції. У кількісному аналізі чутливість характеризують C_H (нижня визначувана концентрація) та границею визначення (ГВ), в якісному – межею виявлення (МВ).

Правильність результатів аналізу характеризується близькістю до нуля систематичних похибок.

Відтворюваність – це близькість результатів аналізів одержаних в різних умовах.

Збіжність – це близькість результатів аналізів одержаних в однакових умовах.

Точність – це мінімальне відхилення між одержаним результатом і вмістом компонента в аналізованому зразку.

Селективність (вибірковість) – це можливість визначення одного елемента в присутності інших.

Експресністю називають швидкість виконання аналізу. Цій вимозі більше відповідають фізико-хімічні та фізичні методи аналізу.

Застосування ЕОМ сприяє підвищенню експресності. Спектрометр „Полівак” (Італія) дозволяє визначити 25 елементів. Скорочення визначення

одного елемента на одну хвилину дає економію в 750 тисяч доларів за рік, тобто підвищується економічність аналізу.

Найбільш автоматизованим є аналіз газів (на 97%). Для цих цілей розроблені різноманітні газоаналізатори (SO_2 , CO , H_2 , O_3 , NO_x та інші). Поєднання двох методів аналізу (гібридні методи), використання обчислювальної техніки сприяють підвищенню селективності і чутливості аналізу: хроматоспектрометр + ЕОМ; екстраційно-спектрофотометричні методи дозволяють не тільки визначати, але й попередньо розділяти складні суміші аналізованих компонентів.

3.2. Пробовідбір

Для одержання правильного результату аналізу необхідно знати вагомість кожного ступеня аналітичного процесу, його внесок у помилки аналізу.

Перша стадія – це *вибір методу аналізу*, який залежить від постановки завдання, необхідної точності. При виборі методу аналізу необхідний „здоровий глузд та знання переваг та недоліків існуючих методів” (Скуг).

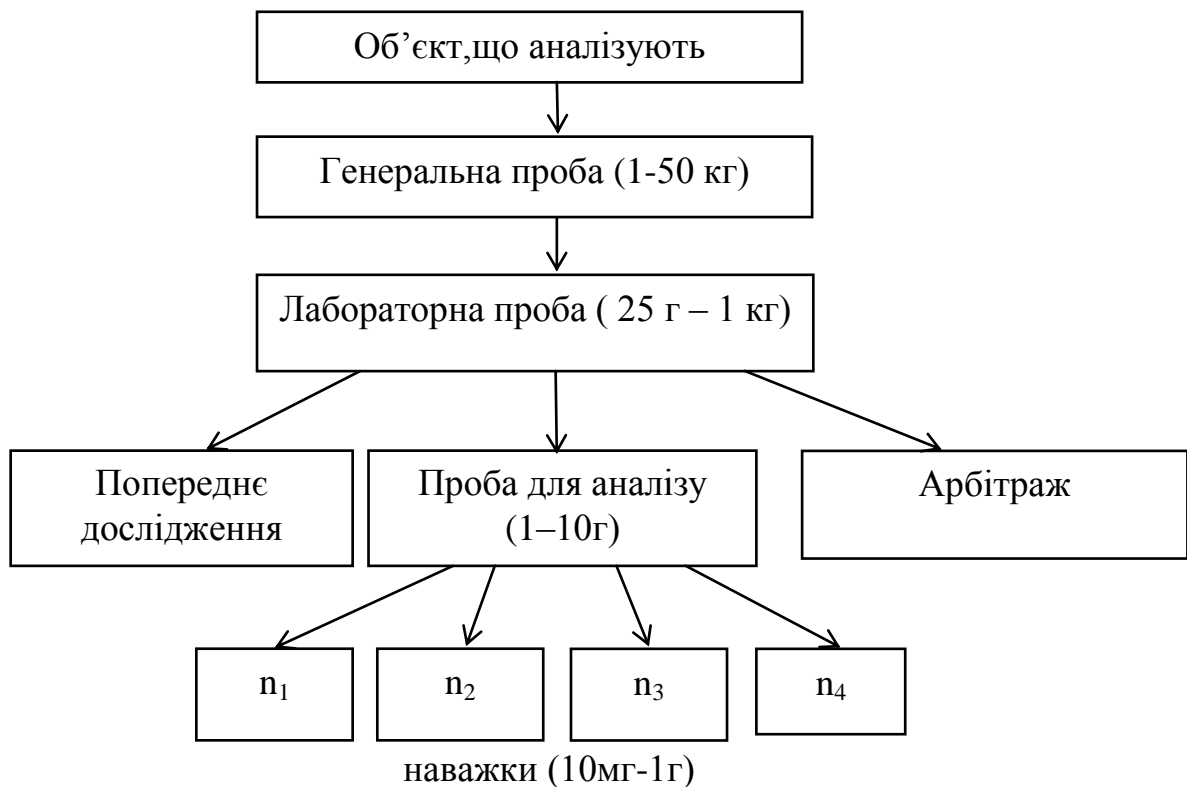
Стадії 2 – 4 (табл. 1.1) (пробовідбір, пробопідготовка, вимірювання аналітичного сигналу) є джерелом помилок в аналізі. Задача аналітика – звести ці помилки до мінімуму. Для цього необхідно знати тонкощі кожної з цих стадій.

В аналітичній лабораторії аналізують тільки частину речовини. Аналізовану речовину називають об'єктом аналізу, елемент або групу елементів, які визначають, називають часто компонентами, частку речовини, яку аналізують, називають аналітичною пробкою або зразком.

Вимоги до аналізованої пробки – вона повинна відповідати складу аналізованого об'єкту, тобто бути **представницькою** відносно об'єкта аналізу.

Відбір пробки є важливою стадією аналітичного процесу, він відповідає за ряд помилок аналізу. Для того, щоб пробка відповідала за складом і властивостями складу аналізованого об'єкта, при її відборі необхідно враховувати особливості аналізованого об'єкта. Спочатку відбирають генеральну пробку, яка може складати від 1 до 50 кг. Після усереднення відбирають лабораторну пробку (25 г – 1 кг).

Лабораторна пробка розділяється на три частини. Перша – для попередніх досліджень, друга – для проведення аналізу (аналізована пробка), третя – для арбітражу (перевірки).



Пробовідбір залежить від агрегатного стану об'єкта, однорідності та розміру частинок.

3.2.1. Відбір проб речовин в газоподібному стані

Речовини в газоподібному стані характеризуються високою однорідністю, генеральна проба може бути великого об'єму, ця величина залежить від вмісту аналізованого компонента. Невеликі за об'ємом проби можна відбирати в спеціальні ємкості-бюретки, евакуйовані колби, піпетки, газові камери. Для відбору великих об'ємів газових проб застосовують аспіраційний спосіб, тобто прокачують повітря чи газ через тверді чи рідкі поглинувачі.

Складніше відбирати проби у потоці. Існують спеціальні стандарти на відбір проб. Відбір проб проводять у різний час, на різній висоті та різній відстані від джерела викиду. Є також способи безперервного відбору проб повітря в автоматичних аналізаторах для визначення токсичних домішок SO₂, NO₂, NO та інше.

3.2.2. Відбір проб рідких речовин

Рідини можуть бути гомогенними або гетерогенними. Так як гомогенні рідини досить однорідні, їх перемішують і відбирають проби, вимірюють об'єми бюретками, піпетками, вимірювальними колбами.

Складніше відбирати проби неоднорідних рідин, вони часто розшаровуються, необхідна попередня гомогенізація. Це може бути перемішування, нагрівання, дія ультразвуку (УЗ). Якщо гомогенізація не досягнута, пробу відбирають желонкою (рис.3.1.)

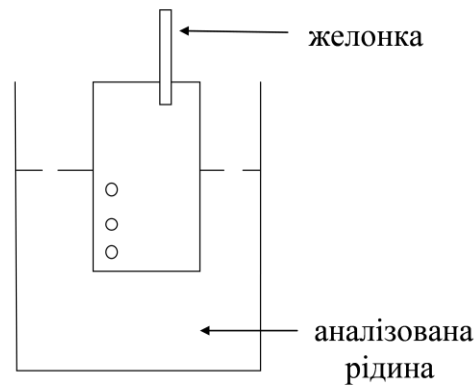


Рис. 3.1. Відбір проби неоднорідної рідини.

3.2.3. Відбір проб твердих речовин

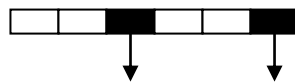
Найбільш складна проблема – це відбір проб твердих речовин, особливо при високій неоднорідності та різному розмірі частинок.

Основні етапи пробовідбору:

1. Відбір генеральної проби (іноді до 50 – 100 кг).
2. Подрібнення на спеціальних млинах.
3. Усереднення і відбір лабораторної проби.

Ці етапи відбору проби характерні для сипучих речовин.

Проби зливків металів, сплавів відбирають висвердлюванням у різних місцях та на різній глибині. Від стрижнів відпилюють декілька частин: за правилами кожен третину використовують для аналізу. Кусочки металу потім подрібнюють.



3.2.4. Способи усереднення проб

Проби твердих сипучих речовин можна усереднювати методом конверта, квартуванням.

Метод конверта: подрібнену пробу насипають у вигляді прямокутника, розділяють діагоналями, відбирають середину, з нею повторюють теж саме, з третього конверта відбирають четвертину.

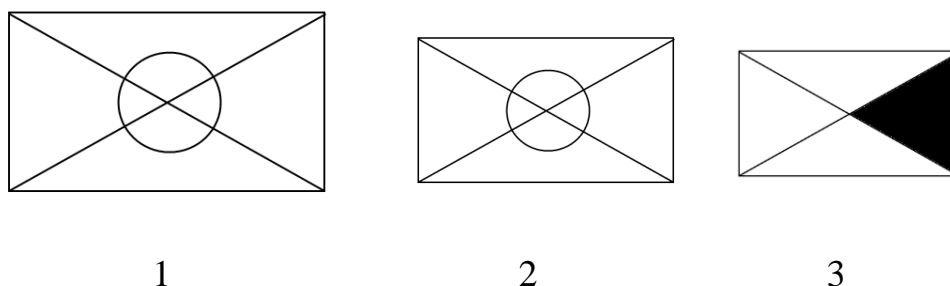


Рис. 3.2. Усереднення аналітичних проб методом конверта

При **квартуванні** насипають речовину у вигляді конуса і далі роблять наступне: відбирають та відкидають верхню частину конуса, а те, що залишилось ділять на чотири частини, відбирають дві чвертини і повторюють усі операції

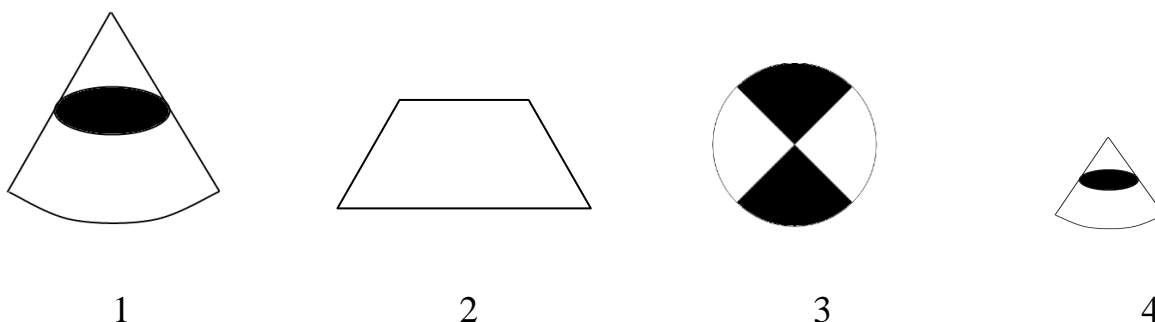


Рис. 3.3. Усереднення проб методом квартування

3.3. Підготовка проби до аналізу

Підготовка проби до аналізу включає декілька стадій:

1. Висушування проби.
2. Розкладання проби.
3. Усунення впливу заважаючих компонентів: маскування, розділення.

У пробі може бути присутня не зв'язана хімічна вода, хімічно зв'язана та конституційна вода. Не зв'язана вода – це H_2O , яка сорбована речовиною (гігроскопічна волога), хімічно зв'язана – це кристалогідратна вода – $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Конституційна вода входить до структури речовини $Ca(OH)_2$, $KHSO_4$. При висушуванні проби усувається гігроскопічна вода. Висушують або на повітрі, при цьому, одержують повітряно сухий зразок, або у сушильній шафі при $100 - 105 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для деяких фізичних методів аналізу – спектральних, рентгено-структурних, – не потрібно розкладати пробу. Але більшість методів аналізу ґрунтується на проведенні хімічної реакції в розчинах. Вибір способу розкладання проби залежить від декількох чинників: природи матриці (основи) речовини, від природи визначуваного компонента. Наприклад, для визначення лужних металів обирають один шлях, для Fe, Al, Ti – інший. Крім цього, спосіб розкладання залежить також від мети аналізу та обраного методу аналізу.

Існують мокрий та сухий способи розкладання. Мокрий – це розчинення проби у воді, кислотах та їх сумішах, лугах, органічних розчинниках, при цьому розчинення відбувається за рахунок перебігу реакцій обміну, окиснення і комплексоутворення. В таблиці 3.1. наведені деякі розчинники та їх дія.

Таблиця 3.1.

Найважливіші розчинники та їх дія

Розчинник	Об'єкт аналізу	Дія розчинника
HCl	Метали, оксиди металів	Обмін, комплексоутворення
HNO ₃	Метали, оксиди металів	Окиснення
H ₂ SO ₄	Метали, сплави, органічні сполуки	Обмін та окиснення
HClO ₄	Сплави, Fe, нержавіючі сталі	Окиснення
HF	Силікати	Розкладання з утворенням SiH ₄
HCl : HNO ₃ 3:1 (царська водка)	Сплави, благородні метали	Окиснення, комплексоутворення
H ₂ SO ₄ + HClO ₄ + H ₃ PO ₄	Феросплави	Окиснення, комплексоутворення
Луги	Al або його сплави	Обмін, комплексоутворення

При розчиненні проб у кислотах є декілька переваг: розчин не забруднюється катіонами, кислоти (HCl, HNO₃) легко усуваються із реакційного середовища, вони мають різні властивості: можуть бути розчинниками і окиснювачами.

В хімічних лабораторіях як правило є концентровані кислоти; HCl, питома вага $\rho = 1,18 - 1,19 \text{ г/см}^3$, $\omega = 36 - 38\%$ (13 M), H_2SO_4 , $\rho = 1,96 - 1,98 \text{ г/см}^3$, $\omega = 96 - 98\%$ (26 M); HClO_4 , $\omega = 60\%$, оцтова льодяна кислота ($\omega = 100\%$).

. Сухий – це сплавляння, спікання, термічна деструкція. Для сухого розкладання використовують спеціальні речовини – плавні. Це солі і пероксиди лужних металів, іноді застосовують їх суміші. Плавні є лужні – Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; кислі – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, V_2O_5 ; окиснювачі – Na_2O_2 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$, KClO_3 . В табл. 3.2. наведені основні плавні та посуд, в якому проводять плавлення.

Гарячий плав розчиняють у воді.

Крім сплавляння використовують спікання. При цьому зменшується надлишок плавню, нижче температура. Недоліками сплавлення та спікання є забруднення об'єкту іонами лужних металів.

Таблиця 3.2.

Основні плавні для розкладання проб

Плавлення	Аналізований об'єкт	Матеріал посуду
Na_2CO_3 (850 °C)	Силікати, сульфати, фосфати	Pt
NaOH (318 °C)	Силікати	Ni
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$ 3 : 2	Сульфід металів	Fe
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Оксиди	Pt, фарфор

Один із способів розкладання є термоліз. Це розкладання при високій температурі під тиском. У такий спосіб розкладають органічні речовини, каучук, деякі газоподібні речовини.

3.4. Запитання та завдання

1. Перерахуйте метрологічні характеристики результатів аналізу.
2. З якими похибками пов'язані поняття правильність та відтворюваність результатів аналізу?
3. Класифікація похибок.
4. Дайте визначення поняттям точність і збіжність.
5. Дайте визначення поняттям правильність і відтворюваність.
6. Дайте характеристику стадій аналітичного процесу.
7. Що таке представницька проба?

8. Етапи пробовідбору.
9. Роль пробовідбору в аналізі.
- 10.Способи усереднення проб для аналізу.
- 11.Способи відбору проб речовин у різному агрегатному стані.
- 12.Характеристика речовин, які використовують для розкладання (розчинення) проб.
- 13.Основні розчинники, які застосовують в аналітичній хімії.
- 14.Переваги та недоліки методів розкладання аналізованих проб сплавленням та спіканням?
- 15.Плавні, які застосовують для розкладання проб.

4 Методи маскування, розділення та концентрування

Основними хіміко-аналітичними характеристиками аналітичних реакцій, аналітичних методик є чутливість, вибірковість. Але не всі методики можна віднести до вибіркових, особливо для багатокomпонентних систем. Для усунення впливу заважаючих компонентів при визначенні одного компонента використовують маскування або розділення.

4.1. Методи маскування

Маскування- це спосіб усунення впливу заважаючих (сторонніх) компонентів без їх відокремлення.

Способи маскування:

1. Зміна ступеню окиснення визначуваного або заважаючого компонента.

Наприклад: при визначенні Ni^{2+} за реакцією з диметилглюксимом (Dm) заважають іони Fe^{2+} , які утворюють теж забарвлену сполуку. До розчину, що аналізують, необхідно додати окисник, який переведе іони Fe^{2+} у Fe^{3+} .

2. Зв'язування домішок у комплексну сполуку.

При використанні аналітичної реакції утворення комплексу $Co(SCN)_4^{2+}$ іони Fe^{3+} перешкоджають виявленню Co^{2+} через утворення забарвленої сполуки $Fe(SCN)_n^{(n-3)}$. Замаскувати Fe^{3+} можна зв'язуючи їх у більш стійку комплексну безбарвну сполуку FeF_6^{3-} , $\beta(FeF_6^{3-}) > \beta[Fe(SCN)_6^{3-}]$, де β це константа стійкості комплексної сполуки. В якості маскуючих реагентів використовують карбонові кислоти (тарtratну, цитратну, оксалатну тощо), неорганічні аніони (PO_4^{3-}, F^-), комплексопи (трилон Б).

Якщо необхідне подальше демаскування, застосовують розкладання комплексів $M_{заваж}L$, де L - ліганд (комплексант - NH_3, OH^-, CN^-, F^-), змінюючи рН розчинів.

Ступенем маскування називають величину $lg \frac{C_0(заваж)}{C_0 - C(зв'яз.)}$, де $C_{0(заваж)}$ - початкова концентрація компонента, який заважає, $C_{(зв'яз.)}$ - концентрація компонента, який заважає, у вигляді комплексу, $C_{0(заваж.)} - C_{(зв'яз.)}$ - залишкова концентрація заважаючого компонента.

4.2. Розділення і концентрування

При неможливості замаскувати заважаючий компонент необхідно використовувати розділення. При визначенні дуже малих вмістів компонента не завжди можна підібрати методику, яка характеризується високою чутливістю.

В такому випадку виникає необхідність сконцентрувати мікрокомпонент. Розділення та концентрування дуже часто пов'язані між собою, тому їх необхідно розглядати ра

Операція, яка дозволяє розділити компоненти суміші, носить назву **розділення**.

Концентрування - це операція, яка дозволяє підвищити концентрацію мікродомішок елемента, який необхідно визначати.

При розділенні концентрації компонента, який визначають, і компонента, вплив якого не бажаний, можуть бути близькими і досить різними.

Концентрування ж проводять в умовах різкої різниці концентрацій мікро- і макрокомпонентів.

При концентруванні речовину, яка має малу концентрацію, збирають у меншому об'ємі або масі - це є **абсолютне концентрування**.

Абсолютне концентрування- це операція, яка дозволяє підвищити концентрації мікродомішок і макрокомпонента. Для цього проводять часткове випаровування або виморожування матриці (розчинника).

Відносне концентрування- підвищення співвідношення концентрацій мікрокомпонента і макрокомпонента. Здійснюють шляхом переведення мікрокомпонента і частини макрокомпонента в іншу фазу - осад, органічний розчинник, тощо.

4.2.1. Класифікація і кількісні характеристики розділення

Існує декілька класифікацій методів розділення. Найчастіше їх класифікують за фазовим станом системи. Раціонально навести класифікацію методів розділення та концентрування за фазовою ознакою, яка складає чотири групи (Москвін Л.М., Царицин Л).

I – нову фазу утворює речовина, яка відокремлюється: осадження, електроосадження, відгонка, кристалізація, сублімація та виморожування;

II – використання різниці у розподілі речовин між фазами: екстракція, співосадження, хроматографічні методи (іонний обмін, сорбція тощо);

III – використання різниці у масоперенесенні, яка спостерігається при переході з однієї фази в другу через третю (мембрану): діаліз, електродіаліз, ультрацентрифугування тощо.

IV – застосування механізму внутрішньофазового розділення за рахунок різниці у властивостях іонів, молекул, атомів в межах однієї гомогенної системи.

Більшість методів розділення ґрунтується на використанні двох фаз, які не змішуються: рідина-рідина, рідина-тверда фаза, рідина-газ.

Розподіл речовини між двома фазами є рівноважним процесом:



Кількісно розподіл можна характеризувати коефіцієнтом розподілу D , який дорівнює відношенню концентрацій у двох фазах:

$$D = \frac{C(A_{II})}{C(A_I)}$$

Таким чином, абсолютно повне вилучення компонента із фази I у фазу II неможливе.

Ступінь вилучення R характеризує ефективність розділення:

$$R = \frac{Q_{II}}{Q_{II} + Q_I} \cdot 100\% ,$$

де Q_I та Q_{II} - кількості речовини в різних фазах. Бажано, щоб ця величина наближалась до 100%. Якщо ступінь вилучення $R_A=99,9\%$, це свідчить про те, що у фазі I залишилось 0,1% речовини А.

Ступінь розділення характеризують коефіцієнтом розділення α :

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} ,$$

де α - коефіцієнт розділення, D_A і D_B – коефіцієнти розподілу речовин А і В. Чим більше відрізняються D_A і D_B , тим більше α .

Для кількісної оцінки ступеня концентрування застосовують коефіцієнт концентрування S_K :

$$S_K = \frac{q/Q}{q_{\text{зразка}}/Q_{\text{зразка}}} , \text{ де}$$

$q, q_{\text{зразка}}$ - кількість мікрокомпонента у концентраті і зразку,

$Q, Q_{\text{зразка}}$ - кількість макрокомпонента у концентраті і зразку.

Для розділення і концентрування використовують процеси осадження і співосадження, екстракції, сорбції тощо.

4.3. Осадження і співосадження

Осадження використовують найчастіше для розділення неорганічних сполук (див. "Якісний аналіз"). Розділення засновано на різниці розчинності сполук. Коефіцієнт розподілу $D(Kt^+)$ дорівнює:

$$D(Kt^+) = \frac{C(Kt^+) - [Kt^+]}{[Kt^+]},$$

де $C(Kt^+) - [Kt^+]$ - кількість Kt^+ в осаді, $[Kt^+]$ - рівноважна концентрація Kt^+ , $C(Kt^+)$ - загальна концентрація Kt^+ .

$$[Kt^+] = \frac{DP_{KtAn}}{[An^-]}; \text{ де } DP - \text{ добуток розчинності.}$$

тоді

$$D = \frac{C(Kt^+)[An^-] - DP_{KtAn}}{DP_{KtAn}}$$

Якщо $C(Kt_1^+) = C(Kt_2^+) = C$, то

$$D_{Kt_1An / Kt_2An} = \frac{DP_{Kt_2An}}{DP_{Kt_1An}}.$$

Для розділення і концентрування використовують осадження у вигляді:

1. Кислот, гідратованих оксидів металів: H_2SiO_3 , H_2SnO_2 , H_2WO_4 , $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, $TiO_2 \cdot nH_2O$.
2. Малорозчинних солей - сульфатів, фосфатів, карбонатів:
 $Me^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow MeSO_4 \downarrow$ ($Me^{2+} = Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$ та інші).
3. Малорозчинних комплексних слук металів з органічними лігандами (оксихінолін та інші).
4. У вигляді металів (наприклад, Ві) із концентрованих розчинів HNO_3 .

У гравіметричному аналізі зтикаються з таким явищем, як співосадження мікрокомпонентів у процесі утворення осадів. **Співосадження** - це складний процес захвату мікрокомпонентів осадом макрокомпоненту за рахунок адсорбції, абсорбції, іонного обміну тощо. У гравіметрії це небажане явище, але його використовують для розділення і концентрування.

На процес співосадження впливає стан мікрокомпонента у розчині, властивості осаду макрокомпонента, його старіння, рН і температура середовища.

Малорозчинні неорганічні і органічні сполуки, які захвачують мікрокомпонент, називають **носіями** або **колекторами**.

Серед неорганічних сполук як носії використовують гідроксиди ($MnO(OH)_2$), сульфід, фосфати, молібдофосфати металів ($Cs_3PMo_{12}O_{40}$) або суміші ($MgCO_3 + Mg(OH)_2$). Бажано, щоб осад був аморфним з досить розвиненою поверхнею.

Способи співосадження

Існує два способи співосадження.

1. Якщо у розчині, який аналізують, присутній мікрокомпонент (наприклад, домішки солей Co^{2+}), але немає іонів макрокомпонента, в такому разі необхідне введення макрокомпонента і реагенту-осаджувача - $\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$, де Mg^{2+} - макрокомпонент, OH^- - осаджувач. Осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$, який при цьому утворюється і є колектором.

2. Якщо в розчині, який аналізують, (наприклад, річкова вода з мікрокомпонентом Cu^{2+}) є макрокомпонент (в річковій воді це Mg^{2+} і Ca^{2+}), використовують його часткове осадження додаванням реагенту-осаджувача (Na_2CO_3). При цьому утворюється осад $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$, який і є колектором.

Цей спосіб запропоновано д.х.н., проф. Чуйко В.Т. (завідувач кафедри аналітичної хімії ДНУ(1962-1978)). Ним же показано, що коефіцієнт розподілу D є окремим випадком константи розподілу, що дозволяє при розгляді співосадження застосовувати закон діючих мас.

Таблиця 4.1

Приклади використання неорганічних колекторів

M_x	Колектор	Об'єкт аналізу	Метод визначення	Межа використання
Zr(IV)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Al}(\text{OH})_3$	Силікати	Атомно-емісійний аналіз	0,3мкг/г
Рідкоземельні елементи	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Гірничі породи	Нейтронно-активаційний аналіз	10^{-7} - 10^{-5} %
As, Bi, Ga, Zn та інш.	MnO_2	Cd о.с.ч.	Атомно-емісійний аналіз	10^{-6} - 10^{-5} %

4.4. Сорбція

Сорбцією називають процес поглинання розчинених речовин, газів твердими або рідкими сорбентами (активоване вугілля, кремнезем, Al_2O_3 , синтетичні смоли (іонообмінні та хелатоутворюючі), целюлоза тощо).

За механізмом сорбцію поділяють на фізичну та хемосорбцію. Можуть спостерігатися змішані варіанти. Фізична сорбція відбувається за рахунок

дисперсійних Ван-дер-Ваальсових сил (активоване вугілля), електростатичних сил (цеоліти). Фізична сорбція процес оборотний.

При утворенні хімічного зв'язку між речовиною, яку сорбують, та сорбентом відбувається хемосорбція.

Основна кількісна характеристика сорбції – це коефіцієнт розподілу D :

$$D = \frac{C_{\text{сорб}}}{C_0}, \text{ де}$$

$C_{\text{сорб}}$ – концентрація сорбованої речовини; C_0 – її вихідна концентрація.

4.5. Екстракція

Екстракція ґрунтується на розподілі речовини між двома рідкими фазами, які не змішуються. Цей метод застосовується в аналізі для відокремлення із суміші одного чи декількох компонентів, а також для збагачення суміші цими компонентами. Тобто, **екстракція - це метод і розділення, і концентрування.**

Факторами, які обумовлюють екстракцію, є:

- 1) ван-дер-Ваальсові сили (взаємодія між незарядженими частинками);
- 2) іон-дипольна взаємодія;
- 3) сольватація молекул, які екстрагуються;
- 4) можлива хімічна взаємодія речовини, що відокремлюється, з екстрагентом;
- 5) гідрофобні взаємодії.

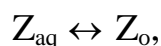
Солі і сполуки, які складаються із іонів малих розмірів екстрагуються погано через їх сильну гідратацію у водних розчинах. Добре екстрагуються сполуки, до складу яких входять крупні аніони і катіони (хелати, іонні асоціати).

Основні поняття, які застосовуються в екстракції:

1. **Екстрагент** - розчинник, який витягує речовину із водного (окремий випадок) або іншого розчину.
2. **Екстракт** - відокремлена органічна фаза.
3. **Екстракційний реагент** - це реактив, який взаємодіє з компонентом і переводить його у форму, яка екстрагується. Наприклад, іон металу - у хелат.
4. **Реекстракція** - процес зворотного вилучення речовини із екстракту у водну фазу.
5. **Екстрагент активний** - приймає участь у вилученні компонента, який екстрагується, за рахунок утворення хімічного зв'язку (наприклад, сольватів), це - спирти, етери тощо. Найчастіше - це оксигеновмісні органічні розчинники.

Інертний екстрагент не утворює сольватів або вони не стійкі (CCl_4 , C_6H_6 тощо).

Розподіл речовини між двома рідкими фазами є рівноважним процесом.



де Z - речовина, яка вилучається, aq - водний розчин, o - органічний розчинник.

Відношення активних концентрацій речовини у двох фазах є константою, яка визначається величинами енергії Гібса ΔG і температури T :

$$\frac{a(Z)_{\text{o}}}{a(Z)_{\text{aq}}} = e^{-\Delta G^0/RT} = K^a,$$

де (Z) – активна концентрація, K^a - термодинамічна константа розподілу.

Для практичних цілей використовують концентраційну константу K^c :

$$K^c = \frac{[Z]_{\text{o}}}{[Z]_{\text{aq}}}.$$

Але ще краще для практичних цілей користуватись коефіцієнтом розподілу:

$$D^c = \frac{C_{\text{o}}}{C_{\text{aq}}},$$

де C_{o} і C_{aq} – загальна концентрація всіх форм у органічній і водній фазах відповідно.

У вираз K^c входять тільки дві форми в обох рідинних фазах, а у рівняння для D^c - усі форми. Наприклад, при екстракції HgCl_2 :

$$K^c = \frac{[\text{HgCl}_2]_{\text{o}}}{[\text{HgCl}_2]_{\text{aq}}}$$

$$D^c = \frac{[\text{HgCl}_2]_{\text{o}}}{([\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}])}$$

Необхідно пам'ятати, що коефіцієнт розподілу D^c не є константою.

Екстракція – це процес масопереносу, супряжений з хімічними реакціями. Швидкість екстракції обумовлена найбільш повільною стадією, якою, звісно, може бути як перебіг реакції, так і масоперенос.

Взагалі швидкість масопереносу велика (секунди). Стадія встановлення екстракційної рівноваги, що пов'язана з хімічними реакціями утворення сполуки, яка екстрагується, може бути повільною.

Типи сполук, які екстрагуються

Класифікація сполук, які екстрагуються, безпосередньо пов'язана з механізмом екстракції.

I тип – сполуки з ковалентним зв'язком, які координаційно- несольватовані: Br₂, I₂, галогеніди (HgCl₂, AgCl, HBr, SnI₄), оксиди – RuO₄, OsO₄.

II тип – хелати металів (8-оксихіноляти, етилдитіокарбамінати тощо), координаційно-сольватовані нейтральні комплекси (MCl_nL_x (M=Sc(III), Zr(IV), Hf(IV) та інші).

III тип – несольватовані іонні асоціати B⁺A⁻; B⁺ - крупний катіон, A⁻ - крупний аніон (A⁻ - ClO₄⁻, ReO₄⁻, PMO₁₂O₄₀³⁻ тощо), часто B⁺ - це катіони органічних барвників, A⁻ - ацидокомплекс металу (OK⁺)₄ZnCl₆, (OK⁺)₃PMO₁₂O₄₀ та інші; комплексні кислоти: HSbCl₆, H₂CdI₄, H₃PW₁₂O₄₀.

Найчастіше в аналітичній практиці використовують екстракцію органічними розчинниками із водної фази. Наприклад, мінеральні кислоти сорбуються полярними розчинниками з високою основністю – спиртами, етерами, кетонами тощо (нітратна, сульфатна, галогеноводневі кислоти).

При цьому слід ураховувати вплив ряду факторів: рН розчинів, природу сполуки, яку екстрагують, особливо при екстракції комплексних сполук, асоціатів тощо.

4.5.1. Способи проведення екстракції

Залежно від завдання екстракцію поділяють на періодичну (одноразову та багаторазову), безперервну та протиточну.

Періодична екстракція – це переведення речовини із водної фази в органічну окремими порціями екстрагента. Вона може бути одноразовою або багаторазовою.

Розрахунок ступеня вилучення при однократній екстракції:

вихідна кількість речовини у водній фазі - $C_0 \cdot V_{aq}$;

кількість речовини в органічній фазі після встановлення рівноваги– $C_1 \cdot V_o$;

кількість речовини, що залишилась у водній фазі – $C_2 \cdot V_{aq}$.

Після встановлення рівноваги:

p – доля речовини в органічній фазі = $\frac{C_1 \cdot V_o}{C_0 \cdot V_{aq}}$;

q – доля речовини у водній фазі = $\frac{C_2 \cdot V_{aq}}{C_0 \cdot V_{aq}}$, де

$C_0 \cdot V_{aq} = C_1 \cdot V_o + C_2 \cdot V_{aq}$;

$p + q = 1$. Позначимо відношення $\frac{V_o}{V_{aq}} = V_r$,

$$p = \frac{C_1 \cdot V_o}{C_1 \cdot V_o + C_2 \cdot V_{aq}}; \quad q = \frac{C_2 \cdot V_{aq}}{C_1 \cdot V_o + C_2 \cdot V_{aq}}.$$

Пов'яжемо p та q з коефіцієнтом розподілу:

$$p = \frac{D^c \cdot V_r}{D_c \cdot V_r + 1}; \quad q = \frac{1}{D_c \cdot V_r + 1};$$

тоді ступінь вилучення $R = p \cdot 100\%$.

Приклад: Екстрагують ацетанлід етером із 100 мл 10^{-2} М водного розчину. Об'єм етеру – 100 мл. $D^c = 3,0$. Розрахувати: 1) ступінь вилучення; 2) як зміниться ступінь вилучення при екстракції 1000 мл етеру.

Розрахуємо долю речовини в органічній фазі:

$$p = \frac{D^c \cdot V_r}{D_c \cdot V_r + 1} = \frac{3,0}{3,0 + 1} = 0,75;$$

$$V_r = \frac{100_{мл}}{100_{мл}} = 1.$$

Ступінь вилучення $R = p \cdot 100\% = 0,75 \cdot 100 = 75\%$; залишок у водній фазі - $q = 1 - p = 1 - 0,75 = 0,25$.

Таким чином, в екстракт вилучилось 75 % ацетанліду, у водному розчині залишилось 25 %. Якщо збільшено об'єм етеру до 1000 мл, $V_r = \frac{1000}{100} = 10$.

Розрахуємо

$$p = \frac{D^c \cdot V_r}{D_c \cdot V_r + 1} = \frac{3,0 \cdot 10}{3,0 \cdot 10 + 1} = 0,97; \quad R = 0,97 \cdot 100\% = 97\%.$$

Залишилось у водній фазі – 3 %.

Висновок перший: для підвищення ступеня екстракції необхідно збільшити об'єм екстрагента.

Для підвищення ступеня вилучення дуже ефективна багаторазова екстракція.

У наведеній задачі можна екстрагувати 10 разів об'ємом етеру по 100 мл.

У органічну фазу вилучено $p \cdot q^{n-1} = p \cdot q^9$, у водній – q^{10} .

Загальна кількість речовини в екстракті

$$\sum_1^{10} p \cdot q^{n-1} = 1 - q^{10} = 0,999. \quad R = 0,999 \cdot 100\% = 99,9\%.$$

Висновок другий: багаторазова екстракція має значні переваги, ступінь вилучення підвищився з 97 % до 99,9 % при збереженні об'єму екстрагента. Але маємо програш у часі.

Ці приклади відносяться до концентрування речовини. Іноді постає завдання розподілу двох або більше речовин. Для оцінки ступеня розділення введено поняття – фактор розподілу S .

$$\frac{(v_B)_{aq}}{(v_A)_{aq}} = \frac{S_{B/A} \cdot (v_B)_o}{(v_A)_o}, \text{ де } S_{B/A} - \text{фактор розподілу, } n_A \text{ і } n_B - \text{кількість речовини A}$$

і B у водній та органічній фазах.

$$S_{B/A} = \frac{(v_B)_{aq} \cdot (v_A)_o}{(v_B)_o \cdot (v_A)_{aq}} = \frac{R_B}{R_A}, \text{ де } R - \text{ступінь вилучення.}$$

Таким чином, збагачення екстракту речовиною B дорівнює відношенню ступеня вилучення речовини B до ступеня вилучення речовини A.

Найчастіше в аналізі використовують періодичну екстракцію. Безперервну і протиточну екстракцію застосовують в технологічних процесах.

Безперервна екстракція здійснюється при безперервному і відносному переміщенні двох фаз, одна з яких, найчастіше це вода, залишається нерухомою. Безперервний процес здійснюється у декількох (n) послідовно встановлених апаратах з подачею в кожен з них екстрагента. На практиці найчастіше $n = 4-6$.

Послідовність операцій у **протиточному** розподіленні така: верхня фаза (найчастіше це органічна фаза) переноситься послідовно через серію екстракційних трубок. У кожній з них вона контактує зі свіжими порціями нижньої водної фази, доки не встановиться рівновага. Тобто на кожній стадії речовина розподіляється між свіжими порціями обох фаз.

Таким чином, ефективність розподілу різко зростає через те, що процес здійснюється в багатоступінчастих апаратах при протитоці вихідного розчину і екстрагента.

4.6. Хроматографічні методи розділення та аналізу

Хроматографічний метод аналізу є найбільш універсальним серед методів розділення та визначення сумішей. Він широко застосовується в аналітичній хімії та на виробництві. Хроматографія як метод розділення компонентів сумішей був запропонований російським вченим-ботаніком М.С.Цветом. У 1906 році він описав цей метод і дав йому теоретичне обґрунтування. М.С.Цвету вдалося

розділити компоненти хлорофілу на колонці, яка була заповнена кальцієм карбонатом.

Сучасники Цвета недооцінили розроблений метод, і до 30-х років він не розвивався. Нове народження методу, який було названо в пам'ять його автора хроматографією (хромос - це колір), почалось з 30-х років завдяки роботам Куна, Ледерера, Вінтерштейна. У 1927 році Брандт використав цеоліти як нерухому фазу у колоночній хроматографії, у 1928 році Ізмайлов та Шрайбер запропонували тонкошаровий варіант. Бурхливого розвитку хроматографія набула з початку 40-х років: перш за все це роботи американських вчених Мартіна і Сінджа. Вони розробили та обґрунтували високоефективну капілярну хроматографію. За ці розробки у 1956 році вони стали лауреатами Нобелівської премії.

Хроматографія – це метод розділення, який ґрунтується на розподілі речовин між двома фазами: рухомою (газ, рідина) і нерухомою (тверда фаза, рідина) за рахунок різних сорбційних властивостей та швидкості пересування компонентів суміші. Різниця у швидкості обумовлена неоднаковою взаємодією речовин з нерухомою фазою, і, таким чином, різним терміном їх утримання цією фазою. Взаємодії з нерухомою фазою (НФ) можуть бути різними: адсорбція, абсорбція, розчинення, екстракція тощо. При хроматографуванні компоненти суміші пересуваються через НФ під дією рухомої фази (РФ). Нерухомою фазою може бути твердий сорбент, який має розвинену поверхню, або плівка рідини, закріплена на твердому носії. НФ розміщують у трубках, які називають хроматографічними колонками, або на пластинках. Роль НФ - сорбувати речовини. Рухомі фази - це рідина або газ, роль яких - вимивання речовин з колонки.

Особливістю хроматографічних методів є багаторазове повторення актів сорбції-десорбції речовини, що досягається за рахунок великої поверхні розподілу фаз.

4.6.1. Класифікація хроматографічних методів

1. Класифікація за агрегатним станом фаз

За агрегатним станом фаз поділяють хроматографію на газову та рідинну. Газова включає газо-рідинну (Г-Р) та газо-твердофазну (Г-Т) хроматографію. На першому місці в позначеннях типу хроматографії завжди ставлять рухому фазу.

Рідинна хроматографія включає рідинно-рідинну (Р-Р), рідинно-твердофазну (Р-Т) та рідинно-газову (Р-Г).

2. Класифікація за механізмом розділення

За механізмом розділення хроматографічні методи поділяють на:

- **абсорбційну** хроматографію, яка ґрунтується на розділенні залежно від різниці у сорбційній здатності до твердих носіїв речовин, які розділяють;

- **розподільна** хроматографія ґрунтується на різниці в розчинності речовин в нерухомій фазі (газова хроматографія) або в рухомій та нерухомій фазах (рідинна хроматографія);

- **іонообмінна** хроматографія заснована на різній здатності речовин до іонного обміну;

- **проникна** хроматографія використовує різницю у розмірах або формах речовин (молекулярні сита);

- **осадова** хроматографія ґрунтується на утворенні осадів з сорбентом з різною розчинністю;

- **електрохроматографія** заснована на розділенні за допомогою електрофорезу.

3. Класифікація за технікою, яку застосовують у хроматографії.

- **колоночна** хроматографія, в ній для розділення використовують спеціальні колонки;

- **площинна** – розподіл проводять на пластинах: паперу (паперова хроматографія) або в тонкому шарі сорбенту на твердому носії (тонкошарова хроматографія).

4.6.2. Загальні теоретичні положення

Є три способи одержання хроматограм для повного чи часткового розподілу речовин – фронтальний, елюентний та витискувальний.

Фронтальна хроматографія полягає в тому, що в колонку безперервно подають розчин, який містить суміш компонентів. Речовини розподіляються у колонці, яку заповнено НФ, згідно їх сорбційній здатності. Одержуємо так звану внутрішню (колоночну) хроматограму (рис. 4.1-4.3). Якщо розчин або газ подається безперервно, то розчин, у який витискуються речовини, називається елюентом. Спочатку з колонки витискується чистий розчинник, потім з'являється речовина, яка найменше сорбується, потім суміш двох, далі трьох речовин.

Розподіл речовин в зразках, які відбирають послідовно, називають зовнішньою хроматограмою або вихідною кривою.

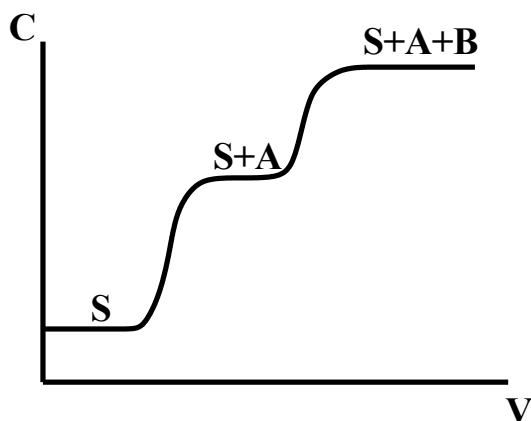


Рис. 4.1 Вихідна крива фронтального аналізу

Розглянемо розділення речовин за фронтальною хроматографією ряд сорбційної здатності речовин $S < A < B$. Як свідчить рис 4.1, у фронтальній хроматографії можна виділити тільки компонент, який найменше сорбується (S).

Елюентна хроматографія. У цьому виді хроматографії колонку промивають елюентом – розчином речовини або розчинником, які мають найменшу сорбційну здатність ніж будь-який з компонентів, які розділяють. Потім вводять невеликий об’єм зразка, далі безперервно промивають колонку елюентом. Речовини пересуваються з різною швидкістю відповідно до їх сорбційної здатності. На певному етапі досягається повне розділення суміші.

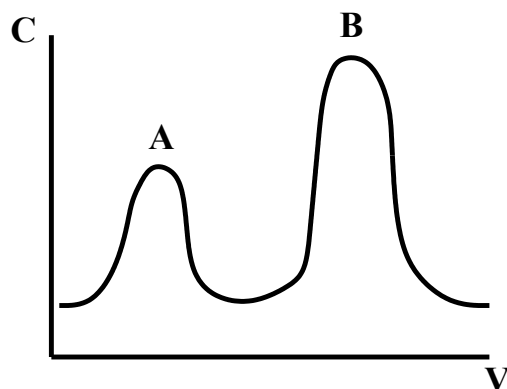


Рис. 4.2 Елюентна хроматограма

Витискувача хроматографія. У колонку вводять суміш для розділення, потім безперервно промивають витискувачем, який має найбільшу сорбційну

здатність, ніж кожна з речовин, які розділяють. Сорбційна здатність зменшується у ряду $A < B < D$. Іноді можливе перекривання зон та нечітке розділення.

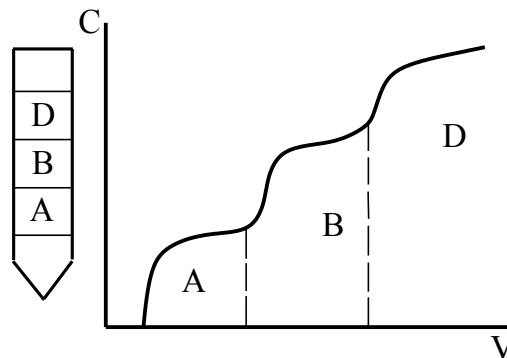


Рис. 4.3 Вихідна крива витиснювального аналізу

В аналітичній хімії найчастіше використовують елюентну хроматографію.

4.6.3. Основні принципи хроматографічного розділення

Розглянемо розподільчу здатність речовин, які розділяють, на зовнішній хроматограмі. У попередньому розділі розглянуто так звані внутрішні хроматограми розподілу речовин у колонці. При проведенні хроматографічного розділення та визначення речовин реєструють зовнішню хроматограму (Рис.4.4).

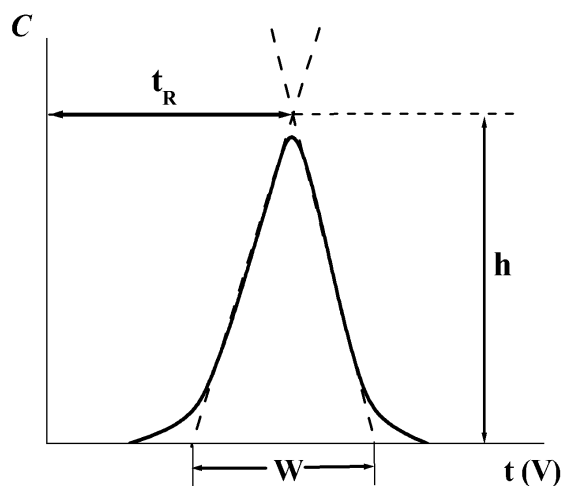


Рис.4.4 Зовнішня хроматограма.

Час утримання t_R – це час, який пройшов з моменту введення зразка до моменту виходу максимуму піка речовини. t_0 - час виходу піка речовин, які не сорбуються. t_R є якісною характеристикою речовини, її застосовують для ідентифікації речовин, які розділяють. Використовують ще величину об'єму, який утримується V_R , він дорівнює: $V_R = F \cdot t_R$, де F – об'ємна швидкість потоку (мл/хв.).

Кількісною характеристикою речовини у хроматографії є площа під хроматографічним піком, а якщо пік дуже вузький, можна використати висоту піка.

Розділення двох сусідніх піків характеризують дозволяючою здатністю R_s :

$$R_s = \frac{2 \cdot (t_{R(B)} - t_{R(A)})}{w_B - w_A},$$

де w_B, w_A – ширина основи піків (рис. 4.5).

Для двох піків, які знаходяться близько один до одного, $w_A = w_B$,

$$R_s = \frac{\Delta t_R}{w_A} = \frac{\Delta t_R}{w_B}.$$

Дозволена здатність залежить від гостроти піків, від відстані між максимумами. Чим більша величина R_s , тим краще розділення піків (рис.4.5).

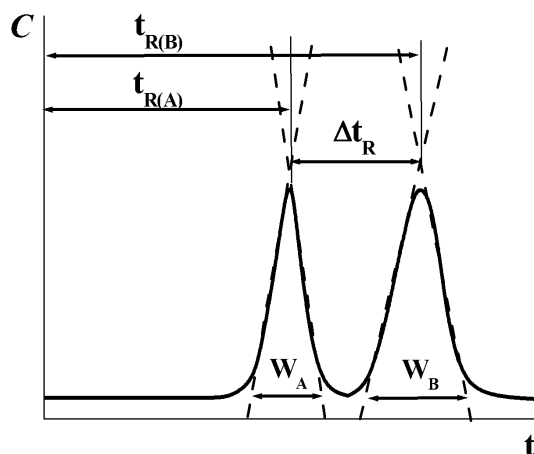


Рис. 4.5 Розділяюча здатність хроматограми.

$t_{R(A)}$ і $t_{R(B)}$ – час утримання речовин А і В;

w_A і w_B – ширина піків.

Ефективність колонки оцінюється кількістю так званих теоретичних тарілок N . Теоретична тарілка – це вузький умовний шар сорбента у колонці, у якому

встановлюється сорбційна рівновага: $N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2$.

Частіше ефективність колонки характеризують величиною H , яку називають висотою, що еквівалентна теоретичній тарілці: $H = L/N$, L - довжина колонки (мм), $H = 0,3 - 1,0$ мм. Чим менша H , тим вища ефективність колонки. Величина H

залежить від багатьох факторів: від коефіцієнтів дифузії аналіту в фазах сорбенту та в розчині, температури, величини зерен сорбенту, швидкості пересування рідкої фази тощо. Розмитість смуг на хроматограмі залежить від нерівномірності потоку РФ, молекулярної дифузії, відхилення від сорбційної рівноваги.

Селективність колонки – це міра взаємного розподілу речовин у ході хроматографічного процесу та міра відносного утримання або відносної рухомості речовин, які розділяють (α).

$$\alpha = (t_{R2} - t_0) / (t_{R1} - t_0) = D_2 / D_1$$

де t_0 – час утримання розчинника;

D – коефіцієнт розподілу, $D = C(\text{НФ}) / C(\text{РФ})$, $D_1 \neq D_2$;

$V_R = V(\text{РФ}) + V(\text{НФ}) \cdot D$, V_R - об'єм, який утримується.

4.6.4. Сорбенти та нерухомі фази у хроматографії

Велику роль у хроматографічному розділенні відіграють процеси сорбції – поглинання речовини із рідких і газових середовищ твердою фазою (зовнішньою та внутрішньою поверхнею). Речовину, яка сорбується, називають аналітом або сорбатом, а ту, що поглинає – сорбентом. Сорбція – процес рівноважний, він залежить від температури, знижуючись при її підвищенні, від поверхні сорбенту, концентрації сорбату. У хроматографії застосовують як сорбенти синтетичні та природні неорганічні та органічні речовини і матеріали. Виготовляють їх у вигляді гранул, зерен сферичної форми (0,01- 1 мм) з дуже розвиненою поверхнею – до 800 м²/г. Сорбенти поділяють на поруваті (ксерогелі, активоване вугілля, цеоліти тощо) та непоруваті (аеросил). Сорбенти поділяють також на полярні (силікагель, алюмінію оксид, цеоліти-молекулярні сита, до складу яких входить Al, Si, O) і неполярні. До неполярних сорбентів відносять активоване вугілля, тефлон (синтетичний полімер – політетрафторетилен) та полістирол. Поверхню деяких сорбентів модифікують органічними речовинами для підвищення селективності розділення.

Як нерухому фазу використовують рідини – воду, органічні розчинники, які закріплюються за рахунок сорбції або хімічно на носіях. Носії – це стійкі механічно, інертні матеріали з малою сорбційною здібністю (силікагель, целюлози, силікати, алюмінію оксид).

4.6.5. Різновиди хроматографії

Рідинно-газова хроматографія.

У рідинно-газовій хроматографії: нерухома фаза - рідина, рухома фаза – газ. Нерухома рідинна фаза повинна добре утримуватися на твердому носії та бути термічно стійкою, не леткою та інертною. Твердими носіями можуть бути скляні кульки або стінки скляних колонок-капілярів. Коефіцієнт розподілу сполуки зворотно пропорційний її леткості та прямо пропорційний розчинності в рідині. Використовують такі рідинні фази: сквалан, дипропілфталат, бензилдифеніл тощо. Одним із елюатів є, наприклад, розчин аргентуму нітрату. Цей тип хроматографії застосовують для розділення амінокислот, пестицидів, інертних газів.

Рідинна хроматографія.

До рідинної хроматографії відносять усі різновиди, де рухомою фазою є рідина - вода або органічний розчинник.

1. Рідинно-рідинна РРХ (рідинно-розподільна) хроматографія: нерухома фаза – вода, рухома – органічна рідина. Твердий носій, наприклад, силікагель, елюент - метилізобутилкетон. Застосовують РРХ для розділення металів (у 1941 р. Мартін і Сіндж виділили уран(VI) із суміші багатьох елементів), можна розділяти амінокислоти тощо.

2. РРХ : нерухома фаза – органічна рідина, рухома – водний розчин. Носії НФ – тефлон, полістирол. Застосовується для розділення іонів металів, які утворюють хелати.

3. РТХ (рідинно-твердофазна або рідинно-сорбційна): нерухома фаза – алюмінію гідроксид, силіцію гідроксид, крохмаль, тальк та інші тверді фази. Рухома фаза – неорганічний розчинник або їх суміш. Як правило РТХ використовують для розділення органічних речовин. При елююванні відбувається конкуренція речовин, які розчинені у РФ, та елюату за абсорбційні центри. Для успішного розділення необхідно підбирати РФ і НФ так, щоб коефіцієнти розподілу компонентів добре розрізнялися. Висота теоретичної тарілки Н повинна бути мінімальною, тобто НФ – з малими розмірами частинок та однорідними за дисперсністю.

Останнього часу набула широкого застосування високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) завдяки створенню нових колонок та удосконаленню насосної техніки, підвищенню чутливості детекторів.

Вимоги до рухомої фази у рідинній хроматографії: хороша розчинність проби, інертність до нерухомої фази та компонентів проби. Вимоги до елюенту диктуються властивостями аналізованих сполук. Сила елюенту залежить від полярності, діелектричної сталої розчинника, функціональних груп речовин. Час утримання речовини, яка досліджується, залежить від сили елюента.

Детектори в РХ

Для рідинної хроматографії запропоновано багато різновидів детекторів: рефрактометричний (РД), спектрофотометричний (СФД), атомно-абсорбційний (ААД), полярографічний (ПГД), кулонометричний (КД), полуменево-іонізаційний (ПІД), детектор за електропровідністю (катарометр) (ПТД) та інші.

Принцип дії СФД полягає у вимірюванні світлопоглинання A_1 елюату у порівнянні з світлопоглинанням A_2 елюенту. Чутливість СФД залежить від молярного коефіцієнта поглинання обох речовин.

Принцип дії катарометра ґрунтується на різниці в електропровідності чистого газу-носія та з домішками речовин, які розділяють.

Ситова (гель-проникна, молекулярно-ситова, ексклюзійна) хроматографія.

Ситова хроматографія (СХ) ґрунтується на застосуванні в якості НФ молекулярних сит і є різновидом РХ. Розділення компонентів ґрунтується на розподілі молекул за їх розмірами між розчинником у порах сорбенту. Сольватовані молекули, які більші за розміром, ніж пори гелю, вільно проходять через колонку. Менші за розміром молекули будуть по різному утримуватися у колонці та елююватися у порядку зменшення їх розмірів. Цим способом можна розділяти білки, ферменти, нуклеїнові кислоти, можна одержати розподіл полімерних молекул за масою тощо.

У гель-хроматографії в якості носіїв застосовують органічні полімери: целюлозу, полістирол, Sephadex, біо-гелі.

Газова хроматографія.

До газової хроматографії відносять усі методи, в яких застосовують газ як рухому фазу.

1. Газо-рідинна хроматографія (ГРХ): рухома фаза – інертний газ, нерухома – рідина, яка сорбована твердою поверхнею. Зразок вводять в колонку у вигляді пари. Компоненти, які мають різну розчинність у нерухомій рідинній фазі, розподіляються між нею і газом. Елюювання теж проводять за допомогою

пропускання через рідинну фазу інертного газу – азоту або гелію. Швидкість міграції компонентів суміші залежить від їх розчинності в рідинній фазі.

Компоненти з високим коефіцієнтом розподілу мають малу швидкість пересування. Навпаки, компоненти з низькою розчинністю у рідинній фазі мігрують швидко. Якісна інформація одержується вимірюванням часу, необхідного для виходу хроматографічного піка із колонки, а кількісна – за площею піка. Гази – носії: гелій, азот, вуглецю діоксид, водень. Розмір зразків малий – 1- 20 мкл.

У ГРХ використовують капілярні колонки – це трубки малого діаметра, які вкриті тонким шаром рідкої фази. Недоліком таких колонок є мала ємність. Другий тип колонок – скляні трубки, діаметр яких становить 2,5 мм, довжина – від одного до ста метрів. Ці трубки зігнуті у спіраль, вони характеризуються 100 – 1000 теоретичних тарілок.

Тверді носії НФ: целіт, декаліт, хромосорб, порошок тефлону, алюмінію оксид, карборунд, скляні бусинки (20- 40 мкм), диатоліт. Рідинна фаза повинна мати такі властивості: низьку леткість, термічну стійкість, хімічну інертність. Її найчастіше вибирають експериментально. Бажано, щоб речовина, яка відокремлюється, розчинялася у НФ, а її коефіцієнт розподілу був середнім.

Детектори повинні швидко реагувати на малі концентрації речовини, яка елююється із колонки. Використовують детектори, які реагують на зміну теплопровідності, полум'яно-іонізаційні, бета-променеві.

ГРХ застосовується для розділення органічних досить летких речовин, металів, їх галоїдів (Sb, Sn, In, Cd, Zr, Hf, Nb, Ta). Найбільший інтерес для розділення металів мають їх хелати з бета-дикетонами, які є леткими, та діетилдитіокарбамати.

Якщо у якості НФ використовують тверді речовини, такий різновид називають газо-адсорбційною хроматографією. Розділення ґрунтується на різній леткості та адсорбційній здатності речовин.

Площинна хроматографія.

У 1944 році Констон, Гордон, Мартін і Сінг використали паперову смужку для розділення амінокислот. Целюлозне волокно було нерухомою фазою, рухомою – органічний розчинник, який пересувається по капілярах паперу. Спочатку такий вид хроматографії назвали паперовою. Пізніше це поняття трансформувалось у тонкошарову хроматографію, до сорбентів якої віднесли і папір (целюлозу).

1. *Тонкошарова хроматографія*: тонкий шар сорбенту (НФ) наносять на скляну пластину, товщина шару сорбенту складає 0,22 мм (1938 рік, Шрайбер, Ізмайлов). Розділення речовин характеризують величиною R_f : $R_f = l_1/l_2$, де l_1 – відстань, на яку переміщується розчинена речовина, l_2 – відстань, на яку пересувається розчинник (рис. 4.6).

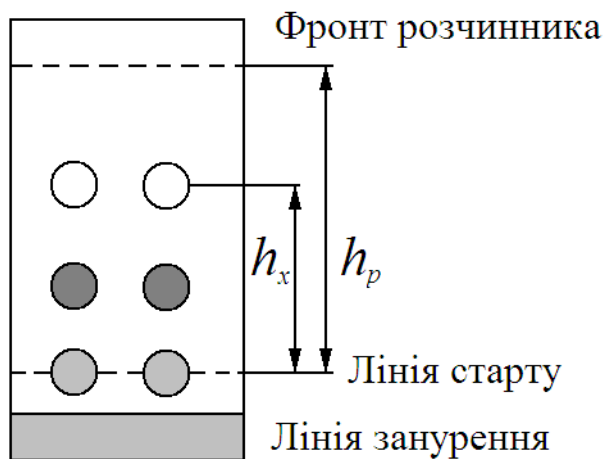


Рис.4.6 Схема тонкошарової хроматограми.

На величину R_f впливають природа РФ, температура, час одержання хроматограми. Величина R_f пов'язана з коефіцієнтом утримання R_s : $R_s = 1,5 R_f$. Таким чином, R_f є якісною характеристикою речовин, які розділяють.

Активність сорбенту – це ступінь утримання розчинених частинок.

Коефіцієнт розподілу дорівнює:

$$D = \frac{V_m}{V_s \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right)}$$

Сорбенти в ТШХ: силіцію діоксид (силікагель, $S = 500 \text{ м}^2 / \text{г}$), групи Si - OH – це активні центри сорбенту. З поверхні сорбенту необхідно видалити сорбовану воду (159 – 200 °С). Для сорбенту алюмінію оксиду навпаки активність підвищується при нагріванні аж до 1000 °С. У цьому сорбенті OH-групи не є активними, спостерігається специфічна взаємодія основ Льюїса з іонами Al^{3+} , а кислот Льюїса з аніонами O^{2-} . Для підвищення селективності розподілу застосовують модифіковані сорбенти, наприклад, до силікагелю додають 5 – 1,5 % аргентуму нітрату. Такий сорбент проявляє високу селективність до органічних сполук з подвійним зв'язком, які здатні до утворення π -комплексів з іонами срібла.

Сорбент – целюлоза (паперова хроматографія), це середовище, яке і розподіляє, і сорбує, використовується для розподілу сильно полярних речовин.

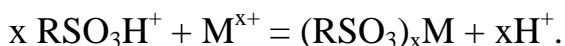
Роль нерухокої фази може виконувати розчинник або конкурент за місце в адсорбційному шарі. Елююча сила розчинника - це його здатність до взаємодії з адсорбентом. Як правило її встановлюють експериментально.

Одержання і проявлення хроматограм. Хроматографічну пластинку з нанесеними плямами розчину суміші компонентів на лінії старту розміщують в камері, насиченій паром розчинника. Компоненти суміші пересуваються і утворюють плями на різній відстані від лінії старту. Якщо плями забарвлені, хроматограму не треба проявляти. Хроматограми з безбарвними плямами проявляють різними засобами: обробка реагентами, паром йоду, УФ опромінюванням, сприскуванням H_2SO_4 та нагріванням до 100^0 , обробка індикаторами, які флуоресціюють.

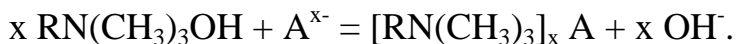
Іонообмінна хроматографія.

Іонообмінна хроматографія ґрунтується на обміні іонами розчину та твердої фази. НФ – природні та синтетичні тверді речовини, які мають іонообмінні властивості. Серед природних речовин такими є цеоліти, глини тощо. У 1935 році були вперше синтезовані синтетичні смоли з іонообмінними властивостями. Смоли – це високомолекулярні сполуки, які містять багато функціональних груп. Вони поділяються на катіоніти та аніоніти. Катіоніти мають групи з рухомим протоном – $R - SO_3H$, $R - COOH$, а аніоніти – з рухомими OH^- , Cl^- -іонами $RN(CH_3)_3OH$.

Процес іонного обміну є рівноважним:



тв. р. тв. р.



Матриця катіоннообмінника RSO_3^- є поліаніоном, а аніонообмінник $RN(CH_3)_3$ – полікатіоном.

Константа іонообмінної рівноваги $A + BR = B + AR$, де BR та AR – тверда матриця, A - іон у розчині, який обмінюється з іоном B іонообмінника, дорівнює:

$$K = \frac{(B) \cdot x_{AR}}{(A) \cdot x_{BR}}$$

де () позначена активна концентрація, x – мольна частка смоли у формі AR, BR.

Реальна константа рівноваги

$$K^r = \frac{(B) \cdot x_{AR} \cdot f_{AR}}{(A) \cdot x_{BR} \cdot f_{BR}} \quad \text{або} \quad K^r = \frac{(B) \cdot [x_{AR}]}{(A) \cdot [x_{BR}]}$$

Реальну константу рівноваги можна визначити експериментально. Якщо концентрація компонента В набагато більше, ніж концентрація компонента А, а x_{BR} більше x_{AR} , тоді

$$\frac{x_{AR}}{(A)} = \frac{x_{BR} \cdot K}{(B)} = D.$$

D – коефіцієнт розподілу, який відображує споріднення смоли до іону А, тобто характеризує селективність розподілу.

Реакція обміну буде перебігати, якщо катіон розчину розташований в наведеному ряді перед катіоном смоли: Me^{n+} - Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba тощо.

Звичайно смоли вступають у реакцію переважно:

- 1) з іоном, який має найбільший заряд;
- 2) з іоном, який найменш сольватований;
- 3) з іоном з найбільшою здатністю до поляризації.

Селективність розділення можна підвищити модифікацією смоли або зв'язуючи іон у комплексну сполуку.

Рівняння $D_B = (\text{const})_B / [B^{n+}]$ і $D_C = (\text{const})_C / [C^{n+}]$ показують, що коефіцієнт розподілу одного компонента не залежить від присутності другого (іони В і С). Для розділення В і С необхідно, щоб один з них сорбувався переважно смолою, тобто їхні коефіцієнти розподілу повинні відрізнятися між собою.

$$L_{B/C} = D_B / D_C$$

$$L_{B/C} = K_{B/A} / K_{C/A},$$

$L_{B/C}$ – фактор розділення.

$K_{B/C}$ не залежить від концентрації третього іону у розчині в ідеальному випадку і, якщо заряди В і С однакові, їх можна розділити у присутності А.

Важливим поняттям у іонообмінній хроматографії є ємність смоли. Ємність – це кількість моль-еквівалентів іонів аналіту, що обмінюються з 1 грамом сухої смоли.

Іонообмінну хроматографію застосовують як в технологічних процесах, так і в аналітичній хімії: розділення рідкоземельних та трансуранових елементів при їх вилученні із руд, деіонізація та знесолення води. В аналізі її використовують для видалення співосаджених іонів у гравіметрії, концентрування іонів при їх визначенні, наприклад, при визначенні кальцію та магнію у воді, розділення іонів

калію і натрію на катіоніті (елюент 0,1 М НСІ), цирконію та гафнію у вигляді сульфатних комплексів на аніоніті тощо.

Іонна хроматографія.

В іонній хроматографії використовують поверхнево-слоїсті сорбенти (іонні мембрани) з невеликою ємністю - 10^{2-} - 10^{1-} моль-еквівалентів на літр, на вході у колонку подається підвищений тиск. Для реєстрації хроматограм використовують високо чутливі детектори (кондуктометричні, іонізаційні). Цей тип хроматографії характеризується високою селективністю та експресністю, за її допомогою розділяють та визначають лужні, лужноземельні метали, аніони у водах тощо.

4.7. Лабораторні роботи

4.7.1. Розділення і виявлення іонів Hg_2^{2+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} методом осадової хроматографії на папері

Методика виконання роботи

Фільтрувальний папір марки "синя стрічка" занурюють в 5 %-вий розчин тіосечовини, виймають із розчину, дають можливість стекти надлишку розчину й висушують на повітрі.

На приготовлений папір наносять капілярами в різні точки по 1 краплі 0,1 М розчинів нітратів Hg_2^{2+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} .

Розчини наносять поступово: торкаються капіляром паперу й після всмоктування невеликої кількості розчину капіляр відсторонюють від паперу, а потім цю операцію повторюють кілька разів до повного всмоктування досліджуваного розчину.

Отримані після цього хроматограми промивають за допомогою капіляра 2-3 краплями дистильованої води. Кожну наступну краплю вносять після всмоктування попередньої. Промивання повторюють доти, поки розмір зони не збільшиться в 2-3 рази.

Хроматограми підсушують і проявляють парами концентрованого розчину амоніаку. У центрі хроматограми з розчином $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ спостерігають утворення чорної плями. Хроматограма з розчином $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ має вигляд жовтого кільця. Хроматограму з розчином $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ обробляють за допомогою пензлика, змоченого розчином реактиву Чугаєва: проводять по хроматограмі від її центра до периферії. Спостерігають утворення зони червоного кольору. Потім одержують за аналогічною методикою хроматограму суміші 0,1 М розчинів нітратів Hg_2^{2+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} .

Отриману хроматограму проявляють, як описано вище. Порівнюють хроматограми 0,1 М розчинів нітратів катіонів і досліджуваної суміші. Роблять висновок про склад досліджуваного розчину.

4.7.2. Ідентифікація амінокислот методом тонкошарової хроматографії.

Методика виконання роботи

1 мл розчину невідомої речовини переносять в мірну колбу місткістю 25 мл, додають 0,5 мл розчину хлоридної кислоти, доводять об'єм розчину водою до риски і перемішують. На лінію старту пластинки “Silufol” або “Sorbfil” дозатором наносять по 20 мкл (30 мкг) випробуваного розчину і розчину стандартних зразків речовин-свідків (СЗРС) кислоти аспарагінової та гліцину. Пластинку з нанесеними пробами висушують на повітрі впродовж 10 хвилин, вміщують в хроматографічну камеру із сумішшю розчинників: спирт н-бутиловий - спирт етиловий - кислота оцтова - вода (3:7:1:3) і хроматографують висхідним методом. Коли фронт розчинників пройде 10 см, пластину виймають з камери, висушують на повітрі впродовж 10 хвилин, обприскують розчином нінгідрину і витримують в сушильній шафі при температурі від 100 до 105⁰С 2 хвилини.

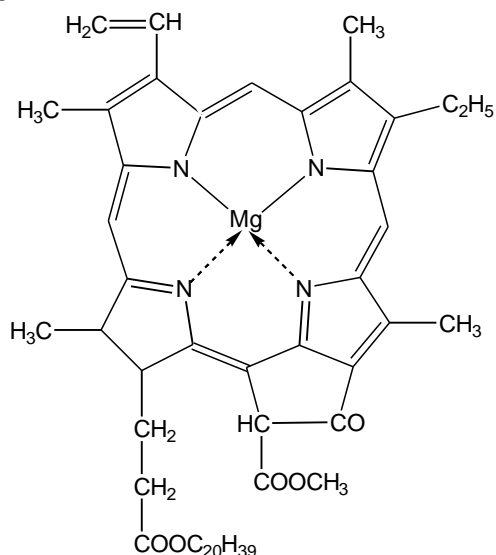
На хроматограмі досліджуваного розчину повинна виявлятися пляма або плями на рівні плям СЗРС кислоти аспарагінової та гліцину з коефіцієнтом розподілу $R_f = 0,4-0,8$. Не повинні бути присутніми сторонні плями з R_f менше за 0,20. Допустимі плями на рівні старту.

Примітки:

1. Приготування розчину СЗРС кислоти аспарагінової. 0,025 г кислоти аспарагінової вміщують в склянку, додають 2 мл розчину кислоти хлоридної (1 мл концентрованої хлоридної кислоти розводять водою до 100 мл) і 10 мл води, нагрівають на електроплитці до розчинення і охолоджують. Отриманий розчин кількісно переносять в мірну колбу місткістю 50 мл, доводять водою до мітки і перемішують.

2. Приготування розчину нінгідрину. 0,2 г нінгідрину вміщують в мірну колбу місткістю 100 мл і розчиняють при перемішуванні в 50 мл ацетону, доводять об'єм розчину ацетоном до мітки і перемішують.

4.7.3. Виділення хлорофілу з зеленого листа



Хлорофіли – це магнійзаміщені похідні порфірину – природні пігменти, які надають зеленого забарвлення багатьом рослинам, овочам і плодам.

Хлорофіл - зелений пігмент рослин - складається із суміші декількох пігментів: синьо-зеленого хлорофілу α і жовто-зеленого хлорофілу β , які містяться у співвідношенні 3:1. При пропусканні розчину хлорофілу через колонку відбувається сорбція й поділ пігментів відповідно до їх вибіркової сорбційності.

Хроматографічне розділення пігментів зеленого листа рослин складається з наступних етапів: 1) екстрагування пігментів з рослинного матеріалу; 2) утворення хроматограми; 3) одержання розчинів хлорофілу- α , хлорофілу- β і каротиноїдів.

При підготовці розчину для хроматографування пігменти вилучають із рослинного матеріалу полярним розчинником, а потім розчиняють у суміші неполярних розчинників. Отриманий розчин хроматографують. Первинну хроматограму промивають полярним розчинником й у розчині, що витікає, збирають окремі фракції пігментів.

Методика визначення. Для аналізу беруть наважку рослинного матеріалу зі свіжих зелених (3 - 5 г) або сухих листів (1 г). Свіжий рослинний матеріал поміщають у порцелянову ступку й ретельно розтирають. Для кращого розтирання додають дрібне скло або кварцовий пісок. Якщо для досліду взятий сухий матеріал, то його подрібнюють у ступці.

В отриману рослинну масу додають 15 мл суміші бензину й бензолу (9:1) і 10 мл ацетону, знову розтирають і перемішують. Суміш переносять на скляний фільтр № 2. Ступку очищають, обполіскуючи її чистим ацетоном. Промивну

рідину також переносять на фільтр №2. Екстракт пігментів відфільтровують. Для більш повного відділення пігментів масу, що залишилася на фільтрі, промивають декількома порціями ацетону (по 5 мл) доти, поки фільтрат, що витікає, не стане безбарвним, тобто не буде містити пігментів.

Отриманий після фільтрування екстракт пігментів переносять із приймача в ділильну лійку, відокремлюють ацетон шляхом обережного введення в лійку 50 мл дистильованої води. Рідину в ділильній лійці злегка збовтують. Варто уникати сильного збовтування, тому що може утворитися стійка емульсія.

Після того як відбудеться розшарування двох рідких фаз, що не змішуються, нижню фазу (вода - ацетон) зливають. У ділильну лійку обережно вводять нову порцію води (50 мл). Після розшарування рідин водну фазу зливають. Операцію відмивання ацетону проводять 10 разів. Бензино-бензольний екстракт просушують після видалення всіх водорозчинних речовин. Для цього екстракт переносять у колбу місткістю 50 мл, у яку додають 2 - 3 г прожареного натрію сульфату. Екстракт відфільтровують через скляний або паперовий фільтр.

Хроматографування проводять у скляній колонці розміром 20×1 см. Унизу колонки розміщують ватний тампон і вносять невеликими порціями сорбент CaCO_3 або цукровий порошок. Ущільнення сорбенту проводять постукуванням трубки об тверду поверхню.

У підготовану колонку вводять порцію (5 мл) екстракту. Отриману первинну хроматограму промивають сумішшю бензину й бензолу (9:1). При промиванні колонки відбувається поділ зон, угорі колонки розташовується зелена зона β -хлорофілу, потім синьо-зелена α -хлорофілу, трохи нижче - зона жовтого кольору (каротиноїди). При подальшому промиванні колонки розчинником у фільтрат переводяться спочатку жовті пігменти (каротиноїди), потім α -хлорофіл й β -хлорофіл. Фракції збирають в окремі приймачі.

4.8. Запитання та завдання.

1. Принцип хроматографічного розділення речовин.
2. Класифікація хроматографічних методів.
3. Що таке нерухома, рухома фаза, їх тип, вимоги до них.
4. Поясніть роль елюентів.
5. Внутрішня та зовнішня хроматограми. Основні параметри зовнішніх хроматограм.
6. Теорія теоретичних тарілок, ефективність колонок.
7. Рідинна хроматографія (РХ), її різновиди РФ та НФ у рідинній хроматографії.

8. Яку РФ необхідно вибрати при розділенні алканів $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ колонці з алюмінію оксидом?
9. Високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ), її особливості, використання.
10. Детектори в РФ та ВЕРХ
11. Газова хроматографія, РФ, НФ, вимоги до них.
12. Ситова хроматографія.
13. Площинна хроматографія, її параметри, способи проявлення.
14. Іонообмінна хроматографія, сорбенти, ємність,
15. Чим різняться катіоно- та аніонообмінними ?
16. Виристоння іонно-обмінної хроматографії в аналітичній хімії.
17. При пропусканні 100 мл розчину, який містить 10 г/л NaCl через іонообмінну колонку необхідно повністю видалити іони натрію. Яка мінімальна маса сухої іонообмінної смоли з обмінною ємністю 5 моль-екв/г необхідна для цього?
18. Яким буде склад елюента при пропусканні через катіоніт у H^+ формі розведених розчинів таких речовин; KCl , Na_2SO_4 , HClO_4 , FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$?
19. Які реакції протікають на катіоніті у Na - формі при промиванні його розчином HCl ?
20. Як регенерують катіоніт?
21. Які активні групи входять до складу іонітів?
22. Які реакції протікають між катіонітом у H - формі і водним розчином солі?
23. Переваги та недоліки методу площинної хроматографії на папері.
24. Роль рухомої фази при розділенні речовин методом площинної хроматографії.
25. Перерахуйте стадії підготовки іонітів до роботи.
26. Розшифруйте сутність коефіцієнту R_f .
27. Який параметр хроматографічного піку в рідинній хроматографії використовують у кількісному аналізі?
28. На яких явищах заснована робота фотометричного та рефрактометричного детекторів?
29. Переваги ВЕРХ у порівнянні з рідинною хроматографією.
30. Поясніть сутність гель-хроматографії.
31. Основні параметри хроматограми.
32. Що таке час утримання?

33. Які чинники впливають на ефективність хроматографічної колонки.
34. Який вигляд має хроматограма при елюентному розподілі суміші речовин у ГХ ?
35. На чому засновано розподіл речовин у гель-хроматографії?
36. Який титрант необхідно застосувати для титрування елюату при пропусканні KNO_3 через колонку з аніонітом АВ- 17 в ОН- формі?
37. Який проявник можна використати для обробки хроматограми при виявленні іонів Fe^{3+} ?
38. Для чотирьох сполук (1,2,3,4) при обробці хроматографічної пластини одержано R_f 0,62; 0,70; 0,64; 0,82. Які сполуки неможливо розділити.

5 Похибки результатів аналізу, їх класифікація.

Статистична обробка результатів аналізу

Реальні об'єкти аналізу або досліджень являють складні багатокомпонентні системи. Практично всі можливі в них взаємодії, результати деяких операцій передбачити неможливо. Тому абсолютно правильний, точний результат одержати неможливо. Завдання перетворюється на розробку схем аналізу, які давали б мінімальні похибки.

5.1. Джерела похибок, їх класифікації

При проведенні аналітичного процесу похибки можуть виникати на різних стадіях:

- 1) при відборі та усередненні аналітичної проби, особливо це стосується твердих зразків;
- 2) у процесі розділення та збагачення;
- 3) при переведенні аналізованого компонента в аналітичну форму за рахунок неповного перебігу реакцій, перебігу конкуруючих реакцій, тощо;
- 4) при вимірюванні аналітичного сигналу.

Все це необхідно враховувати при виборі методу аналізу. Якщо відомо, що досить великі похибки допускаються при пробовідборі, не слід вибирати високочутливу методику, бо загальна похибка результатів аналізу визначається стадією, в якій допущено максимальну похибку.

За способом подання похибки поділяють на абсолютні та відносні. Похибку можна віднести до одиничного результату, до середньої величини, до серії однотипних вимірювань, до методики аналізу.

Кожен з одержаних експериментально результатів аналізу позначають як X_i ,

середній результат $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$, де n – кількість одержаних результатів.

Різниця між одержаним результатом та μ (математичне очікування або істинне значення величини, яку вимірюють) чи \bar{X} називається **абсолютною** похибкою $\Delta(X_i) = X_i - \mu$ або $\Delta(X_i) = X_i - \bar{X}$.

Якщо віднести величину абсолютної похибки до μ або \bar{X} , одержимо **відносну** похибку: $\delta = \frac{\Delta(X_i)}{\mu}$ або $\delta = \frac{\Delta(X_i)}{\bar{X}}$. Цю похибку можна подавати в частках або відсотках.

За закономірностями прояву при багаторазових вимірюваннях розрізняють дві складові похибок: *систематичну* та *випадкову*.

Систематична складова похибки залишається постійною або закономірно змінюється за повторних вимірювань однієї й тієї самої фізичної величини.

Випадкова складова похибки вимірювання змінюється випадково за повторних вимірювань незмінної фізичної величини.

Систематичні похибки є наслідком таких чинників як розбіжність чіткої зміни забарвлення індикатора з кінцевою точкою титрування (індикаторна помилка), за рахунок неточностей вимірювального посуду, методичних похибок. Перелічених похибок можна запобігти або врахувати їх.

Випадкові похибки обумовлені флуктуаціями при вимірюванні аналітичних сигналів, позбавитись їх не можна, їх необхідно оцінювати.

Промахи (грубі похибки) – це результати, які випадають із серії вимірювань. Джерелом грубих похибок нерідко бувають різкі зміни умов вимірювання і помилки, допущені оператором.

Залежно від місця виникнення розрізняють інструментальні, методичні і суб'єктивні похибки.

Методична складова похибки вимірювання — це наслідок недосконалості методу вимірювання або деяких припущень чи наближень у розрахункових формулах.

Інструментальна складова похибки вимірювання зумовлена властивостями засобів вимірювальної техніки — якістю виготовлення та стабільністю вимірювальних приладів, їх способом градування та похибкою відліку.

Суб'єктивна складова похибки вимірювання може виникати через недосконалість органів чуття спостерігача, а також через його недосвідченість і неухважність у момент відліку показу.

Для характеристики якості вимірювань застосовують такі терміни, як точність, правильність, збіжність і відтворюваність.

Точність - якість вимірювань, що відображає близькість їх результатів до дійсного значення вимірюваної величини. Висока точність вимірювань відповідає малим похибкам всіх видів, як систематичних, так і випадкових.

Правильність - якість вимірювань, що відображає близькість до нуля систематичних похибок в їх результатах (рис. 5.1.).

Збіжність - якість вимірювань, що відображає близькість один до одного результатів вимірювань, що виконуються в однакових умовах (одним і тим же засобом вимірювання, одним і тим же оператором). Для методик виконання вимірювань це одна з найважливіших характеристик.

Відтворюваність - якість вимірювань, що відображає близькість один до одного результатів вимірювань, що виконуються в різних умовах (у різний час, в різних місцях, різними методами і засобами вимірювань).

Правильність, відтворюваність результатів аналізу пов'язані з похибками.

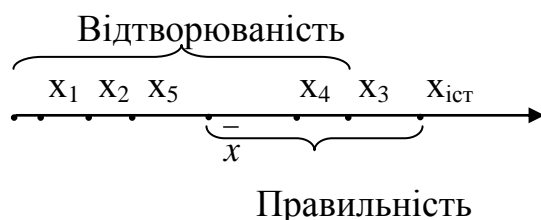


Рис. 5.1. Відтворюваність і правильність хімічного аналізу

Правильність результатів пов'язана з систематичними помилками, відтворюваність – з випадковими.

Під точністю аналізу розуміють міру загальної похибки.

5.2. Систематичні похибки

Систематичні похибки є трьох типів:

- I) джерела помилок відомі, їх можна врахувати;
- II) джерела невідомі, але помилку можна врахувати в ході аналізу;
- III) ні природа, ні величина помилки невідомі.

До першого типу похибок відносять індикаторні похибки, похибки, які виникають в процесі роботи на терезах за рахунок різниці в питомій вазі гирок та речовини, яку зважують, реактивні. Ці похибки можна розрахувати.

Другий тип систематичних похибок – інструментальні, методичні, еталонні.

Інструментальні похибки частково мають випадковий, частково – систематичний характер.

Реактивна похибка обумовлена чистотою використаних реактивів. Якщо відома марка реактиву (х.ч. – хімічно чистий, ч.д.а. – чистий для аналізу, ч. – чистий, о.с.ч. - особливо чистий), вміст домішок можна врахувати, так як він позначений на етикетці, або нівелювати холостою пробою.

Методична похибка складається із похибок окремих аналітичних операцій і важко піддається врахуванню.

Аналітику важливіше не розраховувати систематичну похибку, а знайти шляхи її виявлення та усунення.

Для перевірки наявності систематичної похибки використовують ряд способів. Це – паралельний аналіз зразка з відомим вмістом (стандартного зразка), використання альтернативної методики, варіювання величиною наважки зразка, використання методу «введено-знайдено», проведення холостого дослідження. Стандартний зразок - це зразок речовини, вміст якої визначено з високою точністю (аналіз проводиться багатьма лабораторіями).

Такий спосіб як релятивізація, тобто аналітичне визначення відносно іншого об'єкта, дозволяє виключити систематичну похибку. Іноді її можна перевести в випадкову (рандомізація). Якщо розглядати систематичну похибку серії приладів (наприклад, бюреток), її можна вважати випадковою.

5.3. Випадкові похибки, їх оцінка

Безумовно, грань між систематичними і випадковими похибками дуже умовна. Для виключення систематичних похибок необхідно знайти їх джерело, а потім шукати способи їх виключення.

Випадкові похибки неможливо виключити, їх необхідно оцінювати.

Повторні вимірювання якоїсь величини (результатів аналізу чи дослідження) приводять до появи випадкових розкидів навколо істинної величини, ці випадкові похибки і визначають відтворюваність.

Одержані експериментатором результати розглядають як набір випадкових величин, які можна описати деякими законами, наприклад, закон нормального розподілу Гауса (рис.5.2)

Плавна крива (рис 5.2 з) являє собою генеральну сукупність усіх можливих результатів визначення вмісту заліза в руді Fe_2O_3 , а кожний менший набір – це вибірка із цієї генеральної сукупності. Форма кривої обумовлена нормальним законом розподілу помилок і має назву кривої нормального розподілу Гауса. (рис.5.2,з), де X_i – випадкова величина; $\varphi(X_i)$ – щільність імовірності появи випадкової величини X_i ; μ – математичне очікування величини X (тобто її істинне значення); \bar{X} -середній результат.

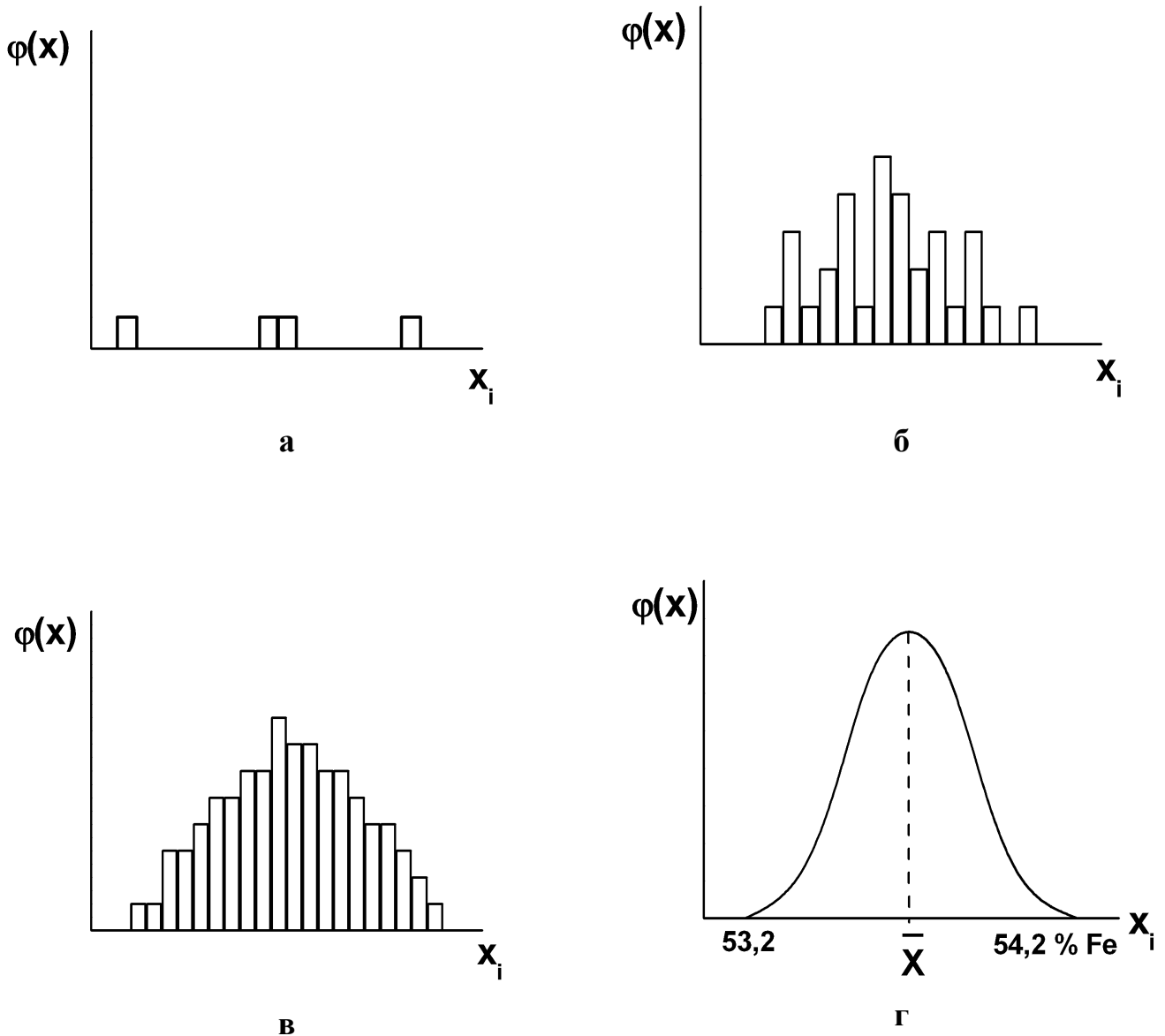


Рис. 5.2 Розкид результатів визначення Fe у Fe₂O₃ залежно від кількості визначень

Наведені величини об'єднують в рівняння кривої Гауса:

$$\varphi(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}},$$

де σ – це дисперсія величини X , тобто її розкид навколо μ або \bar{X} при невідомому μ .

Границею μ є істинний вміст компонента або \bar{X} , якщо істинний вміст невідомий. Тобто, більшість X_i будуть близькими до μ або \bar{X} , мірою розкиду є

квадрат величини дисперсії σ^2 або квадратична похибка σ . Вона характеризує границі розкиду результатів аналізу, тобто їх відтворюваність. Для генеральної сукупності X (при $n \rightarrow \infty$):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}},$$

а для вибірки з кінцевим значенням n квадратичну похибку позначають S , і вона дорівнює

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}.$$

Число $(n-1)$ називають ступенем свободи. Величина S (середнє квадратичне відхилення) і є оцінкою випадкових похибок результатів аналізу. Якщо n велике, то S досягає значення σ : $\sigma = \lim S$ при $n \rightarrow \infty$.

Розраховують середнє квадратичне відхилення σ даного результату X_i або середнього \bar{X} :

$$S_{X_i} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \qquad S_{\bar{X}} = \frac{S_{X_i}}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}$$

Якщо віднести S_{X_i} до \bar{X} , така величина буде характеризувати відносну квадратичну помилку, яку виражають або в частках, або в відсотках і позначають

$$S_r: \qquad S_r = \frac{S_{X_i}}{X_i}, \qquad S_r = \frac{S_{X_i} \cdot 100\%}{\bar{X}}, \%$$

Приклад 1: розрахунок S_{X_i} , S_r

При визначенні феруму в зразку одержали такі результати, %:

при $n = 13$, $X_i = (2,05)_3, 2,09, (2,12)_3, 2,16, (2,18)_3, 2,19, 2,25$.

Знайдемо $\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} = 2,13$.

Крім середнього значення \bar{X} іноді використовують медіану M – це один із результатів визначення, відносно якого число результатів з більшими і меншими значеннями однакове. В нашому випадку медіаною є $M = 2,12$, тобто центральне

X_i , якщо розташувати всі знайдені результати у порядку зростання. Якщо n – парне число, $M = \frac{X_1 + X_2}{2}$, де X_1 і X_2 – 2 центральних значення.

$$\text{Розрахуємо } S_{x_i} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0,062. \quad S_r = \frac{S_{x_i} \cdot 100\%}{\bar{X}} = \frac{0,062 \cdot 100}{2,13} = 2,91\%$$

Таким чином, число 0,062 характеризує розкид результатів; відносна квадратична похибка складає 2,91%.

Для повної характеристики одержаних результатів необхідно встановити інтервал розкиду результатів аналізу, в який з визначеною ймовірністю попадають одержані результати.

ΔX – похибка, \bar{X} – середній результат, α – ймовірність (P) того, що результат вимірювання X_i відрізняється від істинного значення не більше ніж на ΔX :

$$\alpha = P(\bar{X} - \Delta X < X_i < \bar{X} + \Delta X)$$

Величину α називають довірчою ймовірністю або коефіцієнтом надійності, а інтервал від $\bar{X} - \Delta X$ до $\bar{X} + \Delta X$ називають довірчим інтервалом.

Якщо ΔX – квадратична похибка, то із кривої Гауса витікає, що при $\alpha = 0,68$ довірчий інтервал знаходиться в межах $\mu \pm \sigma$, при $\alpha = 0,95$ – $\mu \pm 2\sigma$, при $\alpha = 0,99$ – $\mu \pm 2\sigma$ (рис. 5.3).

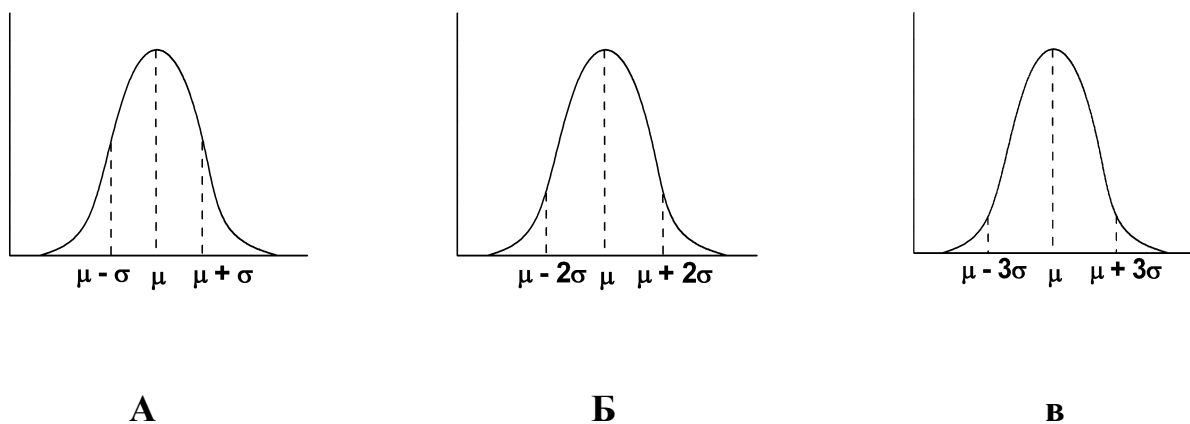


Рис. 5.3 Характеристика довірчого інтервалу залежно від величини α

а – $\alpha = 0,68$;

б – $\alpha = 0,95$;

в – $\alpha = 0,99$.

В аналітичній хімії для характеристики результатів аналізу достатньо задаватися коефіцієнтом надійності $\alpha = 0,95$ і характеризувати довірчий інтервал подвоєною квадратичною помилкою $\bar{X} \pm 2\sigma$. Але таке співвідношення справедливо для великого числа n , тобто для генеральної сукупності.

Для вибірки з неї, коли замість σ користуємось величиною S , коефіцієнт при ній буде відрізнятись від 2, чим менше n , тим більше цей коефіцієнт відрізняється від 2.

Для розрахунку довірчого інтервалу для вибірки величин X_i використовують таку формулу $\Delta = \frac{S_{X_i}}{\sqrt{n}} \cdot t_{\alpha, f}$, $f = n - 1$, а сам інтервал відповідає $\bar{X} \pm S_{\bar{X}} \cdot t_{\epsilon, f}$, де $S_{\bar{X}}$ – це квадратична похибка середнього результату, а $t_{\alpha, f}$ – це коефіцієнт Стюдента із так званого t – розподілу випадкових чисел для заданої ймовірності α та ступеня свободи $f = n - 1$. $t_{\alpha, f}$ знаходять за таблицями в довідниках або підручниках.

Приклад 2. Розрахунок довірчого інтервалу.

Повернемося до попереднього завдання розрахунку статистичних характеристик результатів визначення феруму. Ми розраховали S_{X_i} і $S_{\bar{X}}$ при $\alpha = 0,95$ і $f = 13 - 1 = 12$. За формулою $\bar{X} \pm S_{\bar{X}} \cdot t_{\epsilon, f}$ розрахуємо довірчий інтервал.

В довіднику знаходимо значення $t(\alpha = 0,95, f = 12) = 2,2$.

Довірчий інтервал становить $2,13 \pm \frac{0,062}{\sqrt{13}} \cdot 2,2 = 2,13 \pm 0,04$.

Таким чином довірчий інтервал – (2,09 – 2,17),%.

Це означає, що ми гарантуємо попадання в цей інтервал 95 із 100 отриманих значень.

Як бачимо, для $n = 13$ коефіцієнт Стюдента (2,2) мало відрізняється від α в рівнянні 3. Цей коефіцієнт дуже відрізняється від 2 для малих значень n . При $\alpha = 0,95$ для двох паралельних визначень маємо $t_{\alpha=0,95, f=1} = 12,71$, для $n = 3 - 4,39$, для $n = 4 - 3,18$, для $n = 5 - 2,78$.

При збільшенні кількості паралельних результатів довірчий інтервал звужується, тобто точність аналізу стає вище при даному коефіцієнті надійності.

Наприклад, при $n = 2$ $\Delta = \pm \frac{S_{X_i}}{\sqrt{2}} \cdot 12,71 = \pm 9S_{X_i}$, при $n = 3$ $\Delta = \pm \frac{S_{X_i}}{\sqrt{3}} \cdot 4,3 = \pm 2,5S_{X_i}$, для $n = 5$

$\Delta = \pm \frac{S_{X_i}}{\sqrt{5}} \cdot 2,78 = \pm 1,24S_{X_i}$. Таким чином, найбільший вплив величини n

спостерігається до $n = 4-5$, а далі стає значно повільнішим. Тому в рядових лабораторіях виконують 4–5 паралельних визначень. І тільки при розробці нової методики виконують 13-30 паралельних визначень, при цих значеннях $t_{\alpha, f}$

наближається до теоретичного значення генеральної сукупності та дорівнює $2: \bar{X} \pm 2\sigma$.

Приклад 3. Розрахунок метрологічних характеристик титриметричного визначення нікелю в сплаві. $n = 9$: $X_i = 10,07; 10,16; 10,10; 10,12; 10,15; 10,08; 10,17; 10,20; 10,40\%$

Знайдемо $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = 10,16$, для знаходження медіани розташуємо результати

у порядку їх зростання: 10,07; 10,08; 10,10; 10,12; 10,15; 10,16; 10,17; 10,20; 10,40.

$M=10,15$. Далі знайдемо $S_{X_i} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0,0994$

$$S_{\bar{X}} = \frac{S_{X_i}}{\sqrt{n}} = \frac{0,0994}{\sqrt{9}} = 0,033$$

Довірчий інтервал $\bar{X} \pm \Delta = \bar{X} \pm S_{\bar{X}} \cdot t_{0,95;f=8} = 10,16 \pm 0,033 \cdot 2,306 = 10,16 \pm 0,08$.

Правила подання і округлення результатів вимірювань

В остаточному записі похибку вимірювання прийнято виражати числом з однією або двома значущими цифрами. Емпірично були встановлені наступні правила округлення розрахованого значення похибки й отриманого результату вимірювання.

1. Похибка результату вимірювання вказується двома значущими цифрами, якщо перша з них дорівнює 1 або 2, і однією - якщо перша цифра дорівнює 3 або більше. Наприклад: 0,01247 округляємо до 0,012; 0,00341 до 0,003; 0,54316 до 0,5.

2. Результат вимірювання округляється до того ж десяткового знака, яким закінчується округлене значення абсолютної похибки. Якщо десятковий дріб у числовому значенні результату вимірювання закінчується нулями, то нулі відкидаються до того розряду, що відповідає розряду числового значення похибки. Наприклад: $10,2307 \pm 0,1543$ записуємо округлений результат $10,23 \pm 0,15$.

3. Якщо цифра старшого з розрядів, що відкидають, менше 5, то інші цифри числа не змінюються. Зайві цифри в цілих числах замінюються нулями, а в десяткових дробах відкидаються. Наприклад: $10,2307 \pm 0,1543$ - округлений результат $10,23 \pm 0,15$; $20342 \pm 53,18$ - округлений результат 20340 ± 50 .

4. Якщо цифра старшого з розрядів, що відкидають, більше або дорівнює 5, але за нею ідуть відмінні від нуля цифри, то останню цифру, що залишається, збільшують на одиницю. $10,2357 \pm 0,1573$ - округлений результат $10,24 \pm 0,16$.

5. Якщо цифра, що відкидають, дорівнює 5, а наступні за нею цифри невідомі або нулі, то останню цифру числа, що залишається, не змінюють, якщо вона парна, і збільшують на одиницю, якщо вона непарна. Наприклад: $1,235 \pm 0,0450$ - округлений результат $1,24 \pm 0,04$; $1,265 \pm 0,0350$ - округлений результат $1,26 \pm 0,04$.

6. Округлення здійснюється лише в остаточній відповіді, а всі попередні обчислення проводять із одним-двома зайвими знаками.

Якщо керуватися цими правилами округлення, то кількість значущих цифр у числовому значенні результату вимірювань дає можливість орієнтовно судити про їх точність.

5.4. Промахи, їх виявлення

Грубі похибки, як правило, виникають при одноразових вимірюваннях і звичайно усуваються шляхом повторних вимірювань. Їх причинами можуть бути раптові та короткочасні зміни умов вимірювання або непомічені несправності, що залишилися в апаратурі.

При одноразових вимірюваннях знайти промах неможливо. Для зменшення імовірності появи промахів вимірювання здійснюють два - три рази і за результат приймають середнє арифметичне отриманих результатів. При багаторазових вимірюваннях для виявлення промахів використовують статистичні критерії, попередньо визначивши, якому виду розподілу відповідають результати вимірювань.

У наведеному вище прикладі результат $10,40\%$ викликає сумнів. Чи можна його віднести до промаху, тобто до результату, який необхідно відкинути з вибірки? Універсального способу перевірки малоімовірних результатів немає. Є декілька різних способів перевірки наявності промахів.

5.4.1. Метод "трьох сигм"

Цей метод застосовується для результатів вимірювань, розподілених за нормальним законом. За цим критерієм вважається, що результат, який виникає з імовірністю $P < 0,003$, малоімовірний і його можна вважати промахом, якщо

$|X_i - \bar{X}| > 3S_{X_i}$, де S_{X_i} - середнє квадратичне відхилення результатів вимірювань. Величини \bar{X} і S_{X_i} обчислюють без врахування екстремальних значень X_i . Даний критерій надійний при кількості вимірювань $n > 20 \dots 50$.

Це правило звичайно вважається занадто жорстким, тому рекомендується призначити межу цензурування залежно від обсягу вибірки: при $6 < n < 100$ вона дорівнює $4S_{X_i}$; при $100 < n < 1000$ - $4,5S_{X_i}$; при $1000 < n < 10000$ - $5S_{X_i}$. Дане правило також застосовується тільки для нормального закону.

Продемонструємо цей метод на прикладі 3. Знайдемо \bar{X} для вибірки без промаху: $\bar{X} = 10,13$. Розрахуємо S_{X_i} для вибірки без промаху

$$S_{X_i} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0,046$$
. Знайдемо $|X_i - \bar{X}| = |10,40 - 10,13| = 0,27$ і порівняємо з $4S_{X_i} = 4 \cdot 0,046 = 0,18$; $0,27 > 0,18$. Результат 10,40% є промахом.

5.4.2. Використання t-розподілу для перевірки промахів

Знаходять квадратичне відхилення ($S_{\bar{X}}$) середнього результату для вибірки.

Потім розраховують довірчий інтервал $\bar{X} \pm S_{\bar{X}} \cdot t_{\alpha, f}$. Результати розрахунку наведені в прикладі 3.

Будь-яке значення, яке виходить за межі інтервалу, є промахом. У попередньому прикладі $\bar{X} = 10,16$; $S_{X_i} = 0,098$. При $\alpha = 0,95$ $t_{f=8} = 2,306$.

Довірчий інтервал $\bar{X} \pm \Delta = \bar{X} \pm S_{\bar{X}} \cdot t_{0,95; f=5} = 10,16 \pm 0,033 \cdot 2,306 = 10,16 \pm 0,08$.

Таким чином, значення які не входять до інтервалу $10,08 \div 10,24$, є промахи.

Значення 10,40 не попадає в знайдений інтервал і є промахом.

5.5. Межа визначення. Діапазон визначуваних концентрацій

Однією з важливих характеристик методу, методики аналізу є чутливість, яку характеризують межею виявлення або нижньою межею визначення. Така характеристика як межа виявлення – мінімальна кількість (m_{\min}) або мінімальна концентрація, яку можна виявити за допомогою даної методики або аналітичної реакції з заданою імовірністю α (0,95 або 0,99), відноситься до якісного аналізу.

Межу виявлення можна виразити і через мінімальний аналітичний сигнал u_{\min} , який можна впевнено відрізнити від сигналу фону - u_{ϕ} .

Найчастіше межу виявлення розраховують за рівнянням

$$C_{\min} = \frac{3S_{\phi}}{S}, \quad \text{де } S_{\phi} - \text{стандартне відхилення аналітичного сигналу фона}$$

($n \geq 20$), S – коефіцієнт чутливості ($S = \frac{\Delta X}{\Delta Y}$).

В кількісному аналізі чутливість – це мінімальна концентрація (C_n), яку можна визначити з $S_r \leq 0,33$. Взагалі в кількісному аналізі знаходять діапазон визначуваних концентрацій: верхня межа C_v та нижня – C_n . Більш важливою характеристикою є C_n .

5.6. Приклади вирішення задач

Приклад 1.

Була визначена атомна маса карбону і одержані наступні результати: 12,0080; 12,0095; 12,0101; 12,0102; 12,0106; 12,0111; 12,0113, 12,0118; 12,0120. Розрахувати \bar{X} , квадратичне відхилення кожного результату та середнього результату, довірчий інтервал при довірчій імовірності $P = 95$ та 99% .

Вирішення.

$$1. \text{ Знаходимо } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{108,0946}{9} = 12,0105$$

2. Наступний крок – знаходимо відхилення кожного результату від середнього ($\bar{X} - X_i$), потім квадрати цих відхилень $(\bar{X} - X_i)^2$ та їх суму. Заносимо одержані дані у таблицю 5.1.

3. Далі розраховуємо квадратичні відхилення \bar{X} та X_i за формулами:

$$S_{X_i} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}; S_{\bar{X}} = \frac{S_{X_i}}{\sqrt{n}} \text{ і теж заносимо дані у таблицю.}$$

Таблиця 5.1

$(X_i - \bar{X}) \cdot 10^{-4}$	$(X_i - \bar{X})^2 \cdot 10^{-8}$	S_{X_i}	$S_{\bar{X}}$
25	625	0,0013	0,0004
15	225		
4	16		
3	9		
-1	1		
-6	36		
-8	64		
-13	169		
-15	225		
	$\sum (\bar{X} - X_i)^2 = 1370 \cdot 10^{-8}$		

4. Проводимо розрахунок довірчого інтервалу при $P=95\%$ за формулою:

$ДІ = \bar{X} \cdot t$ ($P=95\%$, $f=n-1$), де t – коефіцієнт Стьюдента.

За таблицею коефіцієнтів Стьюдента знаходимо значення $t=2,306$ при $P=95\%$ і $f = n - 1 = 8$.

$ДІ = 0,0004 \cdot 2,306 = 0,0009$, а $\bar{X} \pm ДІ = 12,0105 \pm 0,0009$ або $12,0096 - 12,0114$.

Знайдений інтервал означає, що ми гарантуємо попадання в нього 95 із 100 одержаних результатів. До знайденого інтервалу значень попадають тільки 5 із 9 результатів аналізу. При $P = 99\%$, $t = 3,335$, $ДІ = 0,0004 \cdot 3,335 = 0,0013$, тобто інтервал значень складає $12,0092 - 12,0118$. Цей інтервал ширше, до нього не попадають тільки перший і останній результати аналізу.

Приклад 2.

Два студента проаналізували сироватку крові на вміст алкоголю та одержали такі результати: перший студент – 0,081; 0,082; 0,079; 0,080; другий – 0,078; 0,079; 0,080; 0,081 мг/л. Чи відносяться одержані результати до однієї вибірки, тобто студенти аналізували один зразок чи різні?

Вирішення.

Як і у попередньому випадку розрахуємо дисперсію X_i для обох вибірок $S_1^2(X_i)$ і $S_2^2(X_i)$, а також $S_1^2(\bar{X})$ і $S_2^2(\bar{X})$:

$$\bar{X}_1=0,0805; \quad S_1^2(X_i)=1,667 \cdot 10^{-6}; \quad S_1^2(\bar{X}) = 4,16 \cdot 10^{-7}$$

$$\bar{X}_2=0,0795; \quad S_2^2(X_i)=1,667 \cdot 10^{-6}; \quad S_2^2(\bar{X}) = 4,16 \cdot 10^{-7}$$

За формулою одержимо

$$S^2 = \frac{[(n-1) \cdot S_1^2(\bar{X}) + (n-1) \cdot S_2^2(\bar{X})]}{n_1 + n_2 - 2} = \frac{(4-1) \cdot 4,16 \cdot 10^{-7} + (4-1) \cdot 4,16 \cdot 10^{-7}}{4 + 4 - 2} = 4,16 \cdot 10^{-7}$$

Тепер розрахуємо експериментальне значення коефіцієнта t при $P = 95\%$ і порівняємо з табличним.

$$t_{\text{експ}} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S} \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}} = \frac{0,0805 - 0,0795}{0,000645} \cdot \sqrt{\frac{4 + 4}{4 \cdot 4}} = 1,096$$

$$t_{\text{табл}} = 2,447 \text{ для } n_1 + n_2 - 2 = 6 \text{ при } P = 95\% .$$

Так як $t_{\text{експ}}$ менше за $t_{\text{табл}}$, різниця між вибірками незначуща, студенти аналізували один зразок.

5.7. Запитання та завдання

1. Поясніть, що ми розуміємо під поняттям «систематичні помилки».
2. Розшифруйте поняття: методична, реактивна, іструментальна помика.

3. Характеризуйте методи розпізнавання систематичної помилки.
4. Чи можна перевести систематичну помилку в випадкову?
5. Що розуміють під поняттям «стандартний зразок»?
6. Дайте визначення наступним термінам: правильність, відтворюваність, систематична похибка, випадкова похибка.
7. Що таке середній результат, медіана, абсолютне та відносне відхилення?
8. Що таке «промахи»? Як перевірити чи є результат промахом?
9. Які закони розподілу випадкових чисел Ви знаєте?
10. Що таке генеральна сукупність випадкових величин та вибірка з неї? Як вони пов'язані?
11. Чи є сенс робити більше тринадцяти вимірювань вмісту визначуваної речовини?
12. Що таке довірчий інтервал?
13. Поясніть поняття «t-критерій».
14. Скільки визначень необхідно зробити при перевірці нової методики?
15. Що таке межа виявлення і межа визначення.
16. Розрахувати квадратичне відхилення та довірчий інтервал при $P = 95\%$ для наступних результатів визначення фосфору в сталі: 0,084, 0,089, 0,079, 0,082, 0,085 %.
17. При визначенні феруму в відпрацьованому дизельному паливі атомно-абсорбційним методом було розраховано квадратичне відхилення $S(X_i) = 2,4$ мкг/мл за об'єднаними результатами 30 аналізів. Розрахувати довірчий інтервал для результату 18,5 мкг/мл з довірчою імовірністю 95%.
18. Одержані наступні результати чотирьох паралельних визначень фторид-іонів у джерельній воді: 0,89, 0,96, 0,94, 0,89 мг/мл F. Які довірчі межі середнього результату при $P=95$ і 99%?
19. Для визначення нікелю у сплаві одержані наступні результати: 8,25; 8,08; 8,15; 8,20; 8,02 %. Знайти випадкову похибку аналізу ($P = 95\%$) та довірчий інтервал.
20. У срібній монеті при аналізі паралельних зразків одержали такі результати (%): 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Обчислити квадратичне відхилення одиничного результату та довірчий інтервал при $P = 95\%$.
21. При аналізі залізної руди на вміст Fe_2O_3 (%) знайдено: 55,93; 56,00; 56,02; 56,07; 56,25 %. Перевірити, чи є результат 56,25 % промахом.

22. Одержані такі дані про вміст алкоголю в крові: 0,089; 0,084; 0,079 % етанолу . Розрахуйте довірчий інтервал середнього результату при $P = 95\%$, якщо квадратичне відхилення $S(X_i) = 0,005 \%$.
23. При гравіметричному визначенні нікелю в сплаві були одержані такі значення: 4,64; 4,68; 4,63; 4,58 %. Зробити статистичний аналіз результатів при $P = 95\%$.
24. Перевірити, чи необхідно відкинути один із результатів визначення хлорид-іонів (%) у вибірці: 11,25; 11,30; 11,31; 10,76; 11,31.
25. При визначенні СН-груп в органічній сполуці два аналітика одержали результати, які дещо відрізняються. Розрахуйте квадратичне відхилення, довірчий інтервал та відносну похибку, а також оцініть, чи відносяться ці дані до однієї генеральної сукупності: 1 - 15,69; 15,67; 15,71; 15,74; 2 - 15,76; 15,81; 15,74; 15,75; 15,79 (%).
26. Із застосуванням t-критерію оцінити, чи відібрані зразки води з одного джерела, якщо результати аналізу на вміст Pb^{2+} наступні: 1. $\bar{X} = 5,3 \cdot 10^{-8}$ г/л, 2. $\bar{X} = 4,9 \cdot 10^{-8}$ г/л. Об'єднане значення $S = 0,1 \cdot 10^{-8}$ г/л. $P = 95\%$, $n_1 = 5$, $n_2 = 9$.
27. При визначенні вмісту плюмбуму в сплаві були одержані наступні результати, %: 14,50; 14,43; 14,54; 14,44; 14,45; 14,52; 14,58; 14,40; 14,25; 14,19. Визначити наявність промахів, розрахувати квадратичне відхилення, довірчий інтервал при $P = 0,95\%$ та відносну помилку.
28. Дві групи визначили вміст нітрогену в цинхоніні. Одержані такі дані: 1) 9,29; 9,38; 9,35; 9,45; 2) 9,53; 9,48; 9,61; 9,68. Перевірити належність цих вибірок до однієї генеральної сукупності та знайти довірчий інтервал для першої вибірки.
29. У серії результатів аналізу стандартного зразка з вмістом феруму 53,78% та $S_{xi} = 0,20\%$. Розрахуйте довірчий інтервал для $\bar{X} = 53,58\%$.
30. Шість вимірів масової долі TiO_2 у вагоні руди титану дали середній результат 58,6 % TiO_2 , стандартне відхилення $S = 0,7 \%$. Розрахуйте довірчий інтервал середнього для $P = 0,95\%$ і $P = 0,90\%$. Порівняйте їх.
31. При визначенні вмісту хлору (%) в пробі твердого хлориду одержані наступні результати: 59,83; 60,04; 60,75; 59,88; 60,33; 60,49. Розрахуйте середній результат, стандартне відхилення, відносне стандартне відхилення S_r .

6 Хімічна рівновага в гомогенних системах

6.1. Швидкість хімічних реакцій. Закон діючих мас

Протікання хімічних реакцій залежить від різних факторів. Перш за все, це енергетичні параметри, які розглядає хімічна термодинаміка, по-друге, швидкість перебігу реакцій, тобто їх кінетика. Напрямок перебігу та швидкість хімічних реакцій відіграють велику роль в аналізі. Інтенсивність хімічного перетворення і характеризується швидкістю хімічної реакції. Швидкість гомогенної хімічної реакції визначають як зміну концентрацій реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу.

$$v = -\frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{або} \quad v = -\frac{dC}{dt},$$

де v – швидкість реакції; C_1 і C_2 – концентрація речовини в моменти часу t_1 і t_2 .

Швидкість хімічних реакцій залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, наявності каталізатора і деяких інших факторів.

Для перебігу хімічної реакції між двома речовинами необхідним є зіткнення їх молекул. Кількість таких зіткнень і обумовлює швидкість хімічної реакції, а імовірність зіткнення молекул пропорційна концентрації реагуючих речовин.

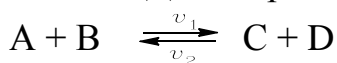
Норвезькі вчені К. Гульдберг і П. Вааге довели, що швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій речовин, які реагують. Знайдена ними закономірність носить назву **закону діючих мас**. Для реакції



де k – константа швидкості реакції.

6.2. Константа рівноваги хімічної реакції

Таким чином, кількісні співвідношення між концентраціями реагуючих речовин для зворотних хімічних реакцій у стані рівноваги описується законом діючих мас. Для зворотної хімічної реакції:



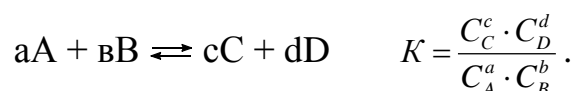
$$v_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B; \quad v_2 = k_2 \cdot C_C \cdot C_D$$

$$\text{При} \quad v_1 = v_2 \quad k_1 \cdot C_A \cdot C_B = k_2 \cdot C_C \cdot C_D;$$

$$\text{або} \quad \frac{k_1}{k_2} = K = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B}$$

У стані хімічної рівноваги ($v_1 = v_2$) добуток концентрацій продуктів реакції поділений на добуток концентрацій вихідних речовин при сталій температурі є

величиною сталою. Ця величина K і є константою рівноваги. В загальному випадку для реакції:



6.3. Теорія електролітичної дисоціації. Ступінь дисоціації. Сильні та слабкі електроліти. Ступінь та константа дисоціації слабких електролітів

Так як хімічні методи аналізу базуються на реакціях, які перебігають в розчинах, тому першим етапом хімічного аналізу є розчинення речовини, яку аналізують. Найчастіше як розчинник використовують воду. Молекули води, які є диполями, електростатично взаємодіють з речовиною і гідратують молекули чи іони.



Під час розчинення відбувається взаємодія розчиненої речовини з водою, що приводить до утворення гідратів, які потім дисоціюють на іони, сполучені з молекулами води, тобто гідратовані. Катіони і аніони, як заряджені частинки, створюють навколо себе електричне поле, за рахунок якого вони гідратуються. Як правило, катіони гідратовані у водних розчинах більше, ніж аніони. Ці явища описуються **теорією електролітичної дисоціації**, яку запропонував у 1887р. шведський хімік С. Арреніус, і яка пізніше була розвинута багатьма вченими на основі вчення про будову атомів і хімічний зв'язок.

В залежності від того, чи розпадається хімічна сполука на іони при розчиненні, розрізняють електроліти і неелектроліти.

Електролітами називають речовини, що дисоціюють на іони в розчинах або розплавах і тому проводять електричний струм. В свою чергу, **неелектроліти** – це сполуки, які не розпадаються на іони і їх розчини не проводять електричний струм. До електролітів відносять солі, кислоти, основи, до неелектролітів – більшість органічних сполук, а також речовини, в молекулах яких є тільки ковалентні неполярні або мало полярні зв'язки.

З кількісної сторони електролітична дисоціація характеризується ступенем дисоціації – α . Число, що показує, яка частина молекул n від загальної кількості молекул n_0 розчиненої речовини розпалася на іони, називається **ступенем дисоціації**:

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{C}{C_0},$$

де, C і C_0 – концентрація речовини, що розпалася на іони і вихідна концентрація відповідно.

Ступінь дисоціації часто виражають у відсотках:

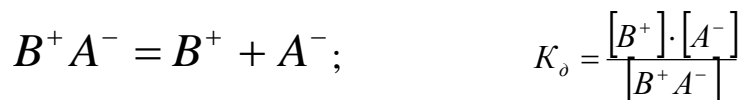
$$\alpha = \frac{C}{C_0} \cdot 100 \%$$

Речовини, для яких α не перевищує 5% (наприклад, CH_3COOH) відносять до **слабких електролітів**, речовини, які мають $5\% \leq \alpha \leq 30\%$ відносять до електролітів середньої сили, до **сильних електролітів** відносять речовини, які мають $\alpha > 30\%$ (HCl , HNO_3 , KCl тощо).

Дисоціацію можна розглядати як двостадійний процес. Перша стадія - це іонізація, тобто розрив хімічного зв'язку між іонами з утворенням іонної пари BA (водний розчин) $\rightarrow \text{B}^+\text{A}^-$;

$$K_i = \frac{[\text{B}^+\text{A}^-]}{[\text{BA}]_{\text{(водний розчин)}}$$

На другій стадії, яку називають дисоціацією, розривається електростатичний зв'язок і утворюються вільні іони:



Для практичних цілей викликає інтерес співвідношення між концентраціями іонів і загальною концентрацією розчиненої речовини. Тому використовують загальну константу дисоціації K_c :

$$K_c = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{BA}]}$$

6.4. Стан сильних електролітів у розчинах. Активність, коефіцієнт активності, іонна сила розчину.

Електроліти, які навіть у відносно концентрованих розчинах дисоціюють практично повністю, називають сильними електролітами. Дисоціацію сильних електролітів охарактеризувати константою не можна, так як за результатами експерименту відомо, що константи дисоціації сильних електролітів змінюються при зміні їх концентрацій.

За теорією сильних електролітів, запропонованою у 1923 році Дебаєм і Хюккелем, сильні електроліти дисоціюють в розчинах повністю. При дисоціації сильного електроліту в розчині утворюється досить багато іонів, які знаходяться настільки близько один від одного, що між ними починають діяти сили електростатичного притягання та відштовхування. Дія цих сил викликає зміну

швидкості руху іонів, зменшує електропровідність розчину та здатність іонів до хімічної взаємодії. Для оцінки цієї здатності в сучасній хімії користуються таким поняттям як **активність**.

Під **активністю іона (a)** розуміють ту активну (уявну) його концентрацію, відповідно до якої він діє при хімічних реакціях.

$$a = f \cdot C,$$

де f – коефіцієнт активності, який може приймати значення менші або рівні одиниці;

C – концентрація іона в розчині, моль/л.

Коефіцієнти активності іонів залежать від так званої іонної сили розчину (μ) і заряду іона: чим більша іонна сила розчину і вищий заряд іона, тим менша величина коефіцієнта активності. Іонна сила розчину залежить від концентрацій і зарядів усіх іонів у розчині. Таким чином, іонна сила μ розчину є мірою інтенсивності електростатичної взаємодії між іонами і визначається як половина суми добутків квадратів зарядів іонів на їх концентрацію:

$$\mu = \frac{C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2}{2}, \text{ або } \mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

де C – концентрація іонів; Z - їх заряд.

У загальному виді для електроліту типу $Kt_a^{n+} An_b^{m-}$ іонну силу розчину можна обчислювати за формулою:

$$\mu = \frac{1}{2} (a \cdot [Kt^+] \cdot n^2 + b \cdot [An^-] \cdot m^2)$$

де a, b - індекси при іонах, a, n^+, m^- заряди іонів, $[Kt^+], [An^-]$ - концентрації іонів.

Якщо в розчині присутні два або кілька електролітів, то обчислюється загальна іонна сила розчину.

Приклад. Розрахувати іонну силу розчину 0,1 М КСl + 0,05 М MgCl₂



$[K^+] = 0,1$ М; $[Mg^{2+}] = 0,05$ М; $[Cl^-] = 0,1 + 2 \cdot 0,05 = 0,2$ М

$$\mu = \frac{0,1 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 2^2}{2} = \frac{0,1 + 0,2 + 0,2}{2} = 0,25$$

Знаючи іонну силу розчину, коефіцієнти активності розраховують за формулою, якщо μ не перевищує 0,1:

$$\lg f = - 0,5 Z^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

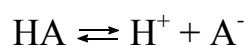
При значеннях μ до 0,005 величина $1 + \sqrt{\mu}$ близька до одиниці і тоді коефіцієнт активності можна розрахувати за формулою:

$$\lg f = -0,5z^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

Для розрахунків f при величинах μ більше ніж 0,01 використовують більш складні рівняння, або знаходять коефіцієнти активності в таблицях, які наведені у довідниках.

6.5. Дисоціація слабких електролітів. Константа дисоціації

Ступінь дисоціації слабких електролітів залежить від константи дисоціації (тобто від природи сполуки), концентрації електролітів і від температури. Залежність ступеня дисоціації від концентрації розглянемо на прикладі дисоціації слабкої кислоти НА:



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

Якщо концентрацію слабого електроліту прийняти за C , тоді

$$[H^+] = [A^-] = \alpha C, \quad [HA] = C - \alpha C$$

$$K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

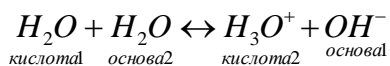
Якщо $\alpha < 0,05$, то

$$K = \alpha^2 C \quad \text{і} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

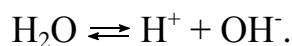
Ступінь дисоціації залежить від величин K і C : чим менша константа дисоціації і вища концентрація електроліту, тим менший ступінь дисоціації.

6.6. Дисоціація води. Іонний добуток води. Водневий показник

Вода є дуже слабким електролітом і типовим амфотерним електролітом:



Іон водню H^+ в водних розчинах існує у вигляді іона гідроксонія H_3O^+ . Однак з метою спрощення запису в розрахунках замість H_3O^+ пишуть H^+ . За електропровідністю можна розрахувати активність іонів H^+ і OH^- і константу іонізації води. Іонізація води є зворотним процесом, який схематично можна записати



За законом діючих мас константа іонізації води буде дорівнювати

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{(H^+) \cdot (OH^-)}{(H_2O)} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)},$$

де (H^+) , (OH^-) – активні концентрації.

В 1 л води міститься

$$[H_2O] = \frac{1000\text{г}}{18\text{г/моль} \cdot 1\text{л}} = 55,50 \text{ моль/л}$$

Якщо у рівняння константи іонізації води підставити експериментально знайдену величину $K_{\text{рівн.}}$ і (H_2O) отримаємо

$$K_{\text{рівн.}} \cdot (H_2O) = (H^+)(OH^-) = K_{H_2O}$$

$$K_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,50 = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

Константа K_{H_2O} дорівнює добутку активностей іонів водню і гідроксид-іонів і називається **іонним добутком води**.

$$\text{При } 100^\circ\text{C} \quad K_{H_2O} = 5,8 \cdot 10^{-13}$$

Спрощено записують рівноважні концентрації:

$$[H^+] = [OH^-]; [H^+]^2 = [OH^-]^2 = 10^{-14}$$

$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л – нейтральне середовище;

$[H^+] < 10^{-7}$; $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л – лужне середовище;

$[H^+] > 10^{-7}$; $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л – кисле середовище.

Характеризувати кислотність і основність розчинів за допомогою концентрації іонів водню, яка виражається числами з від'ємними показниками ступеня, не дуже зручно. Тому С.П. Зеренсен запропонував реакцію водних розчинів характеризувати водневим показником рН.

$$-\lg[H^+] = \text{pH}; \quad -\lg[OH^-] = \text{pOH}.$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}; \quad -\lg[H^+] - \lg[OH^-] = -\lg 10^{-14}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \quad \text{pH} = \text{pOH} = 7 \text{ – нейтральне середовище;}$$

$$\text{pH} < 7; \quad \text{pOH} > 7 \text{ – кисле середовище;}$$

$$\text{pH} > 7; \quad \text{pOH} < 7 \text{ – лужне середовище.}$$

6.7. Приклади вирішення задач

Розрахунки іонної сили

Приклад 1.

Обчислити іонну силу 0,01 М розчину калій хлориду КСІ.

Вирішення.

$$[K^+] = [Cl^-] = 0,01 \text{ моль/л} \quad Z_{k^+} = Z_{cl^-} = 1$$

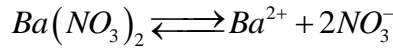
$$\mu = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

Відповідь: 0,01.

Приклад 2.

Обчислити іонну силу 0,005 М розчину барій нітрату $Ba(NO_3)_2$

Вирішення.



$$[Ba^{2+}] = 0,005 \text{ моль/л}, \quad [NO_3^-] = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ (моль/л)}$$

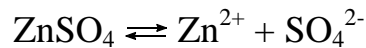
$$\text{Отже, } \mu = \frac{1}{2}(0,005 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,015$$

Відповідь: 0,015

Приклад 3.

Обчислити іонну силу 0,002 М розчину цинк сульфату $ZnSO_4$.

Вирішення.



$$[Zn^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0,002 \quad Z_{Zn^{2+}} = Z_{SO_4^{2-}} = 2$$

$$\mu = \frac{1}{2}(0,002 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 2^2) = 0,008$$

Відповідь: 0,008 .

Приклад 4.

Обчислити іонну силу розчину, що містить в 1 л 0,005 моль купрум нітрату $Cu(NO_3)_2$ и 0,001 моль алюміній сульфату $Al_2(SO_4)_3$

Вирішення.



$$[Cu^{2+}] = 0,005 \text{ моль/л}; \quad [NO_3^-] = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$[Al^{3+}] = 2 \cdot 0,001 = 0,002 \text{ моль/л}; \quad [SO_4^{2-}] = 3 \cdot 0,001 = 0,003 \text{ моль/л}.$$

$$\mu = \frac{1}{2}(0,005 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,005 \cdot 1^2 + 2 \cdot 0,001 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,001 \cdot 2^2) = \frac{1}{2}(0,020 + 0,010 + 0,018 + 0,012) = 0,03$$

Відповідь: 0,03.

Розрахунки активності

Приклад 1.

Обчислити коефіцієнти активності та активності іонів в 0,005 М розчині цинк хлориду $ZnCl_2$.

Вирішення.

1. Знаходимо іонну силу розчину:

$$\mu = \frac{1}{2}([Zn^{2+}] \cdot 2^2 + 2[Cl^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2}(0,005 \cdot 4 + 2 \cdot 0,005 \cdot 1^2) = 0,015$$

2. Обчислюємо коефіцієнти активності даних іонів:

$$\lg f_{Zn^{2+}} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,015} = -2\sqrt{1,5 \cdot 10^{-2}} = -0,245$$

$$f_{Zn^{2+}} = 10^{-0,245} = 0,57$$

3. Знаходимо коефіцієнт активності іонів хлору:

$$\lg f_{Cl^-} = -0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,015} = -0,06125$$

$$f_{Cl^-} = 10^{-0,06125} = 0,87$$

Знайдені коефіцієнти активності іонів цілком узгоджуються з даними таблиці наближених значень коефіцієнтів активності.

4. Знаючи, що активність іона дорівнює добутку його молярної концентрації на коефіцієнт активності, знаходимо:

$$a_{Zn^{2+}} = C_{Zn^{2+}} \cdot f_{Zn^{2+}} = 0,005 \cdot 0,57 = 0,00285 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

$$a_{Cl^-} = C_{Cl^-} \cdot f_{Cl^-} = 0,01 \cdot 0,87 = 0,0087 = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

Відповідь: $f_{Zn^{2+}} = 0,57$; $f_{Cl^-} = 0,87$; $a_{Zn^{2+}} = 2,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $a_{Cl^-} = 8,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Приклад 2.

Обчислити активність іонів у розчині, що містить в 1 л 0,001 моль калій-алюміній сульфату.

Вирішення.

1. Запишемо рівняння дисоціації калій-алюміній сульфату:



2. Обчислимо іонну силу розчину:

$$\mu = \frac{1}{2} ([K^+] \cdot 1^2 + [Al^{3+}] \cdot 3^2 + 2[SO_4^{2-}] \cdot 2^2) = \frac{1}{2} (0,001 \cdot 1 + 0,001 \cdot 9 + 2 \cdot 0,001 \cdot 4) = 0,009$$

3. За довідником знаходимо наближене значення коефіцієнтів активності даних іонів. Так, у розглянутому прикладі іонна сила дорівнює 0,009. Найбільш близькою до неї іонною силою, зазначеною в таблиці коефіцієнтів активності, є 0,01. Отже, без великої похибки можна взяти для іонів калію $f_{K^+} = 0,90$; для іонів алюмінію $f_{Al^{3+}} = 0,44$, а для сульфат-іонів $f_{SO_4^{2-}} = 0,67$.

4. Обчислимо активність іонів:

$$a_{K^+} = C_{K^+} \cdot f_{K^+} = 0,001 \cdot 0,90 = 0,0009 = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

$$a_{Al^{3+}} = C_{Al^{3+}} \cdot f_{Al^{3+}} = 0,001 \cdot 0,44 = 0,00044 = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

$$a_{SO_4^{2-}} = C_{SO_4^{2-}} \cdot f_{SO_4^{2-}} = 2 \cdot 0,001 \cdot 0,67 = 0,00134 = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

Відповідь: $a_{K^+} = 9,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $a_{Al^{3+}} = 4,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $a_{SO_4^{2-}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

У тих випадках, коли потрібні більш точні обчислення, коефіцієнти активності перераховують або за формулою Дебая - Хюккеля, або ж шляхом інтерполяції за таблицею коефіцієнтів активності в довіднику.

Дисоціація, ступінь дисоціації

Приклад 1.

Обчислити константу іонізації ацетатної кислоти, якщо ступінь іонізації 0,1 н. розчину її дорівнює 1,35%.

Вирішення.

Для обчислення константи іонізації ацетатної кислоти необхідно перейти від величини ступеня іонізації, вираженої у відсотках, до її величини, вираженої в молях. Ацетатна кислота одноосновна, отже, 0,1 н. розчин її є 0,1 М. Звідси

1 моль становить 100%

x моль - 1,35%

$$x = \frac{1,35 \cdot 1}{100} = 0,013 \text{ (моль/л)}$$

або

$$\alpha = 1,35/100 = 0,0135$$

За рівнянням закону розведення одержимо:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{0,0135^2 \cdot 0,1}{1 - 0,0135} = 1,85 \cdot 10^{-5} \quad K = \frac{0,1 \cdot 0,0135^2}{1 - 0,0135} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

Аналогічно цьому можна обчислити константу іонізації 1 н. розчину ацетатної кислоти ($\alpha = 0,42\%$):

$$K = \frac{1 \cdot 0,0042^2}{1 - 0,0042} = 1,80 \cdot 10^{-5}$$

Обидві знайдені величини констант іонізації ацетатної кислоти дуже добре узгоджуються між собою. Отже, дисоціація ацетатної кислоти - типового слабого електроліту - підкоряється закону діючих мас.

Приклад 2.

Обчислити ступінь дисоціації й концентрацію іонів $[NH_4^+]$ й $[OH^-]$ в 0,1 н. розчині амоній гідроксид, якщо $K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Вирішення.

1. Молярна концентрація 0,1 н. розчину амоній гідроксиду дорівнює 0,1 моль/л. Підставимо значення K и C у рівняння закону розведення і зробимо розрахунок:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{NH_4OH}}{C}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,33 \cdot 10^{-2}, \text{ або } 1,33\%.$$

2. Концентрація іонів у розчині бінарного електроліту дорівнює $\alpha \cdot C$, тому що бінарний електроліт іонізує з утворенням одного катіона й одного аніона, тоді $[NH_4^+] = [OH^-] = \alpha \cdot C = 0,1 \cdot 1,33 \cdot 10^{-2} = 1,33 \cdot 10^{-3}$ (моль/л)

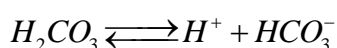
Відповідь: $\alpha = 1,33 \%$; $[NH_4^+] = [OH^-] = 1,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Приклад 3.

Обчислити ступінь дисоціації карбонатної кислоти за першим ступенем, якщо константа дисоціації в 0,01 М розчині дорівнює $4,50 \cdot 10^{-7}$.

Вирішення.

1. Карбонатна кислота слабка, тому дисоціація її навіть за першим ступенем йде незначно:



При обчисленні ступеня дисоціації можна користуватися спрощеною формулою:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_1}{C}} = \sqrt{\frac{4,50 \cdot 10^{-7}}{0,1}} = 6,7 \cdot 10^{-3}, \text{ или } 0,67\%$$

Відповідь: 0,67%.

Приклад 4.

Обчислити ступінь і константу дисоціації форміатної кислоти, якщо концентрація іонів водню в 0,2 н. розчині форміатної кислоти дорівнює $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Вирішення.

$$1. [H^+] = \alpha \cdot C; \alpha = \frac{[H^+]}{C} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ або } 3\%$$

2. Знаючи ступінь дисоціації й концентрацію даного розчину, легко обчислити константу дисоціації форміатної кислоти НСООН:

$$K = \alpha^2 C = 0,03^2 \cdot 0,2 = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

Відповідь: $\alpha = 3 \%$; $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$

Приклад 5.

Обчислити концентрацію іонів $HCOO^-$ в розчині, літр якого містить 0,1 моль форміатної кислоти й 0,01 моль хлоридної кислоти, вважаючи дисоціацію НСІ повною.

Вирішення.

1. У розчині відбуваються процеси дисоціації даних кислот:



Дисоціація форміатної кислоти в присутності сильної хлоридної кислоти буде пригнічена наявністю однойменних іонів H^+ .

Рівновага дисоціації формиатної кислоти визначається її константою.

Позначимо шукану концентрацію іонів HCOO^- через x . Тоді концентрація іонів водню в даній суміші буде складатися із двох величин, а саме: з x моль/л, що утворюється при дисоціації формиатної кислоти, і $0,01$ моль/л за рахунок дисоціації HCl . Отже, $[\text{H}^+] = (0,01 + x)$. Концентрацію недисоційованих молекул HCOOH можна знайти, віднімаючи від її загальної концентрації кількість молей, що продисоціювали на іони, тобто x : $[\text{HCOOH}] = (0,1 - x)$. Підставивши знайдені величини концентрацій у рівняння константи дисоціації HCOOH , одержимо:

$$K_{\text{HCOOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{(0,01 + x) \cdot x}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

Ступінь дисоціації формиатної кислоти мала, тому нею можна знехтувати й обчислення вести за спрощеною формулою:

$$\frac{0,01 \cdot x}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

Звідки $x = \frac{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}{0,01} = 1,8 \cdot 10^{-3}$ (моль/л)

Відповідь: $1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Іонізація води

Приклад 1.

Обчислити концентрацію гідроксид-іонів при температурі 20°C , якщо концентрація іонів водню дорівнює $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Вирішення.

1. За таблицею в довіднику знаходимо величину $K_{\text{H}_2\text{O}}$ при 20°C . Вона дорівнює $0,69 \cdot 10^{-14}$

2. Обчислимо концентрацію іонів OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,69 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-4}} = 3,45 \cdot 10^{-11} \text{ (моль/л).}$$

Відповідь: $3,45 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

Приклад 2.

При додаванні до води розчину калію гідроксиду KOH концентрація іонів OH^- стала рівною $5 \cdot 10^{-2}$ (моль/л).

Обчислити концентрацію іонів водню, якщо температура розчину 40°C .

Вирішення.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (при } 40^\circ\text{C)} = 2,95 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{2,95 \cdot 10^{-14}}{5 \cdot 10^{-2}} = 5,9 \cdot 10^{-13} \text{ (моль/л)}$$

Відповідь: $5,9 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Приклад 3.

У скільки разів збільшиться активність і концентрація іонів H^+ при нагріванні води від 18 до 80°C?

Вирішення.

1. За таблицею знаходимо величини іонного добутку води при 18°C й 80°C:

$$K_{H_2O}(18^\circ C) = 0,6 \cdot 10^{-14}; \quad K_{H_2O}(80^\circ C) = 25,1 \cdot 10^{-14}$$

$$2. [H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}}$$

$$[H^+](18^\circ C) = \sqrt{0,6 \cdot 10^{-14}} = 7,7 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}$$

$$[H^+](80^\circ C) = \sqrt{25,1 \cdot 10^{-14}} = 5,01 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}$$

3. Зіставляючи концентрації іонів $[H^+]$ при 18°C та 80°C, знаходимо:

$$\frac{[H^+](80^\circ C)}{[H^+](18^\circ C)} = \frac{5,01 \cdot 10^{-7}}{0,77 \cdot 10^{-7}} = 6,5.$$

Відповідь: в 6,5 разів.

6.8. Запитання і завдання

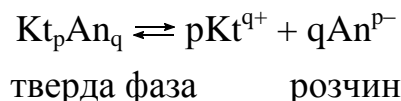
1. Визначити a_{H^+} в 0,001 М розчині ацетатної кислоти ($K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
2. Розрахуйте ступінь дисоціації і рН в 0,01 М розчині ацетатної кислоти.
3. Розрахуйте ступінь дисоціації і рН в 0,01 М розчині амоніаку.
4. Обчислити активність іонів кадмію в суміші 0,01 М $CdCl_2$ + 0,001 М K_2SO_4 .
5. Обчислити $[H^+]$ і рН 0,01 М розчину HNO_2 та ступінь дисоціації кислоти.
6. Обчислити активність іонів NO_3^- в суміші 10^{-4} М KNO_3 + 10^{-2} М K_2SO_4 .
7. Обчислити активність іонів кобальту в суміші 0,1 М K_2SO_4 + 0,001 М $CoSO_4$.
8. Обчислити активність іонів алюмінію в суміші 10^{-5} М $AlCl_3$ + 0,1 М H_2SO_4 .
9. Обчислити $[H^+]$ і рН 0,2 М розчину НАс.
10. Обчислити активність іонів феруму в суміші 10^{-4} М $Fe(NO_3)_3$ + 10^{-2} М H_2SO_4 .
11. Обчислити активність іонів гідрогену в суміші
 - а. 0,02 М $NaCl$ + 0,01 М H_2SO_4 ,
 - б. 0,01 М $CoSO_4$ + 0,001 М HCl .
12. Обчислити $[H^+]$ і рН 0,2 М розчину H_3PO_4 .
13. Обчислити активність іонів NO_2^- в суміші 0,1 М K_3PO_4 + 0,001 М $NaNO_2$.
14. Обчислити $[H^+]$ і рН у розчині суміші 0,2 М CH_3COOH і 0,1 М HCl .
15. Обчислити активність іонів вісмуту в суміші 0,001 М $BiCl_3$ + 0,01 М K_2SO_4 .
16. Обчислити $[H^+]$ і рН у розчині суміші 0,5 М NH_4OH і 0,2 М $NaOH$.

17. Обчислити активність іонів NO_3^- в суміші 0,01 М K_2SO_4 + 0,1 М KNO_3 .
18. Обчислити $[H^+]$ і pH у розчині суміші 0,2 М H_2SO_4 і 0,1 М $H_2C_2O_4$.
19. Обчислити активність іонів Na^+ в суміші 0,1 М Na_2SO_4 + 0,01 М K_2SO_4 .
20. Як зміниться $[H^+]$ і pH 0,2 М розчину KOH , якщо його розвести у 2 рази?
21. Обчислити активність іонів Cu^{2+} в суміші 0,01 М $CuCl_2$ + 0,1 М $NaCl$.
22. Розрахуйте коефіцієнти активності для наступних водних розчинів солей:
а) 0,025 М розчин CaI_2 ; б) у розчині суміші 0,03 М $BaCl_2$ + 0,01 М KNO_3 .
23. Обчислити pH наступних розчинів:
а) 0,01 М ацетатної кислоти;
б) 0,1 М амоніаку;
в) 0,15 М піридину.
24. Перерахуйте наступні значення pH в концентрацію протонів: 6,37; 4,83; 11,22; 8,54; 3,13.
25. Перерахуйте наступні значення pOH в концентрацію протонів: 3,3; 9,68; 2,45; 12,2; 10,4.
26. pH розчину дорівнює 5,5. Розрахуйте концентрацію $[H^+]$ і $[OH^-]$ в розчині.
27. pOH розчину дорівнює 3,15. Розрахуйте концентрацію $[H^+]$ і $[OH^-]$ в розчині.
28. pH розчину дорівнює 10,5. Розрахуйте концентрацію $[H^+]$ і $[OH^-]$ в розчині.
29. Обчисліть активність іонів гідрогену в 0,020 М розчині хлоридної кислоти.
30. Обчисліть активність іонів гідрогену в 0,010 М розчині хлоридної кислоти в присутності 0,05 М натрій сульфату.
31. Обчисліть рівноважну концентрацію і активність ацетат-іона в 0,10 М розчині ацетатної кислоти в присутності 0,05 М натрій хлориду.
32. Обчисліть реальну константу дисоціації ацетатної кислоти в 0,1 М розчині калій хлориду.
33. Обчисліть реальну константу дисоціації форміатної кислоти в 0,1 М розчині калій сульфату.
34. Обчисліть реальну константу дисоціації амоніаку в 0,1 М розчині натрій хлориду.
35. Обчисліть реальну константу дисоціації оксалатної кислоти за першим ступенем у присутності 0,01 М калій хлориду.

7 Хімічні рівноваги в гетерогенних системах

Реакції утворення малорозчинних сполук широко використовують в таких методах аналізу, як гравіметричний, який заснований на переведенні аналізованого компонента в осад, тетриметрія, а також при відокремленні речовини, яку визначають у вигляді осаду, від розчинних домішок. Гетерогенна система складається із декількох фаз. Наприклад, осад і розчин – це двофазна система, в якій перебігає ряд процесів.

Малорозчинні сильні електроліти частково дисоціюють:



$$K_p = \frac{a_{\text{Kt}^{q+}}^p \cdot a_{\text{An}^{p-}}^q}{a_{\text{Kt}_p\text{An}_q}}$$

де $a_{\text{Kt}^{q+}}$ і $a_{\text{An}^{p-}}$ – активні концентрації частинок, а концентрація осаду $a_{\text{Kt}_p\text{An}_q}$ приймається рівною 1.

Константа такої рівноваги називається добутком розчинності (ДР):

$$ДР^a = a_{\text{Kt}^{q+}}^p \cdot a_{\text{An}^{p-}}^q = [\text{Kt}^{q+}]^p [\text{An}^{p-}]^q \cdot \gamma_{\text{Kt}}^p \cdot \gamma_{\text{An}}^q = ДР^C \cdot Д\gamma,$$

де $ДР^C$ – концентраційний добуток розчинності.

Таким чином, добутком розчинності малорозчинного електроліту є добуток активних концентрацій іонів у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, в насиченому розчині. $ДР^C$ – це концентраційний добуток розчинності.

$$ДР^C = [\text{Kt}^{q+}]^p [\text{An}^{p-}]^q$$

Якщо $[\text{Kt}^{q+}]^p [\text{An}^{p-}]^q < ДР^C$, осад не утворюється;

при $[\text{Kt}^{q+}]^p [\text{An}^{p-}]^q = ДР^C$ маємо насичений розчин (система знаходиться в рівновазі при якій ще не відбувається утворення осаду);

при $[\text{Kt}^{q+}]^p [\text{An}^{p-}]^q > ДР^C$ – активно утворюється осад.

В наведених рівняннях закладена можливість керуванням утворенням або розчиненням осадів.

Через добуток розчинності розраховують розчинність S:

$$1. \text{KtAn} \rightleftharpoons \text{Kt}^+ + \text{An}^- \quad S^2 = ДР, \quad S = \sqrt{ДР}$$

$$S \quad S \quad S$$

$$2. \text{KtAn}_2 \rightleftharpoons \text{Kt}^{2+} + 2\text{An}^-$$

$$S \quad S \quad 2S$$

$$DP = [Kt^{2+}][An^{-}]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4 \cdot S^3, \quad S = \sqrt[3]{\frac{DP}{4}}$$

В загальному випадку маємо

$$Kt_p An_q \rightleftharpoons Kt^{q+} + An^{p-}$$

$$S \qquad pS \qquad qS$$

$$DP = [Kt^{q+}]^p [An^{p-}]^q = (pS)^p \cdot (qS)^q = p^p \cdot q^q S^{p+q}.$$

$$S = \sqrt[p+q]{\frac{DP}{q^q p^p}}$$

Це загальна формула для розрахунків розчинності малорозчинних електролітів.

7.1. Фактори, які впливають на розчинність речовин

Властивості малорозчинної речовини залежать від індивідуальних особливостей складових частинок та зовнішніх умов.

Розчинність залежить від температури та природи малорозчинної речовини. $E_{\text{розч.}} = E_{\text{кр.гр.}} - E_{\text{гідр.}}$, де $E_{\text{розч.}}$ – енергія розчинення; $E_{\text{гідр.}}$ – енергія гідратації; $E_{\text{кр.гр.}}$ – енергія кристалічної ґратки Z/r (Z – заряд іона, r – його радіус).

Для іонних сполук розчинність залежить від заряду та розмірів катіона та аніона або від співвідношення Z/r . Якщо Z катіона та аніона однакові, розчинність залежить від їх розмірів.

$E_{\text{кр.гр.}}$ максимальна при $r_{Kt} \approx r_{An}$, а розчинність при цьому мінімальна.

Для сполук з малою часткою іонного зв'язку такі закономірності не виконуються. Чим більше частка ковалентного зв'язку, тим менше розчинність. Цю закономірність характеризують ковалентною характеристикою K_k :

$$K_k = \Pi_{\text{іон.}} - E_{\text{гідр.}}, \text{ де } \Pi_{\text{іон.}} - \text{потенціал іонізації.}$$

Наприклад, у ряду сульфідів металів $MnS > CuS > HgS$ збільшується K_k і зменшується розчинність.

На розчинність сполук впливає температура розчину, з її підвищенням розчинність теж підвищується. Цю залежність використовують при одержанні, наприклад, кристалічних осадів.

7.1.1. Вплив іонної сили на розчинність сполук

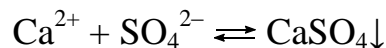
Збільшення іонної сили розчину призводить до зменшення коефіцієнтів активності іонів, що утворюють малорозчинну сполуку, внаслідок чого

підвищуються добуток розчинності і розчинність. Це явище називають сольовим ефектом, а $a=C \cdot f$ – мірою участі іону в хімічній реакції.

$$DP^C = \frac{DP^a}{Df}, \quad DP^a = DP^C \cdot Df.$$

7.1.2. Вплив однойменних іонів на розчинність

Розглянемо реакцію утворення осаду



Підвищення концентрації одного з іонів зміщує рівновагу у бік утворення CaSO_4 , тобто зменшує концентрацію другого іону. Розчинність сполуки зменшується.

Наприклад, для AgCl $DP_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$, $S = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ моль/л. Ця величина характеризує розчинність AgCl у воді: $S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$. Якщо збільшити $[\text{Cl}^-] = 10^{-2}$ моль/л, то $S = \frac{DP_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8}$ моль/л.

Розчинність зменшилась у тисячу разів. Графічна залежність S від концентрації однойменних іонів зображена на рис. 7.1 і 7.2.

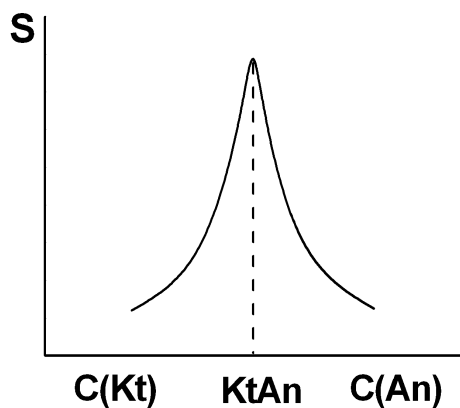


Рис. 7.1. Залежність розчинності KtAn від концентрації однойменних іонів.

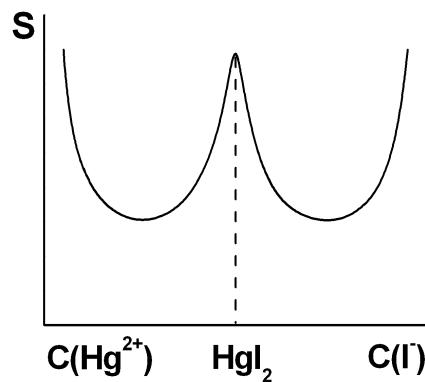


Рис. 7.2. Залежність розчинності HgI_2 від концентрації Hg^{2+} та I^-

При значному збільшенні концентрації одного з іонів починає проявлятися сольовий ефект (крильця на кривих рис. 7.1), але він значно менший, ніж вплив однойменного іона.

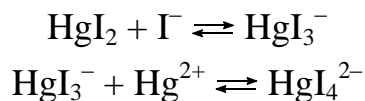
Таким чином, маємо декілька факторів, які можна застосувати для керування процесом утворення осаду при необхідності. Але використовувати вплив однойменних іонів необхідно з обережністю, особливо, якщо не відомі

властивості компонентів реакції, бо можливо зіткнутися з конкуруючими реакціями (рис.7.2).

7.1.3. Вплив конкуруючих рівноваг на розчинність

Розглянемо реакцію утворення осаду HgI_2 : $\text{Hg}^{2+} + 2\Gamma \rightleftharpoons \text{HgI}_2$

При значному підвищенні концентрації Γ^- утворюються розчинні комплексні сполуки:



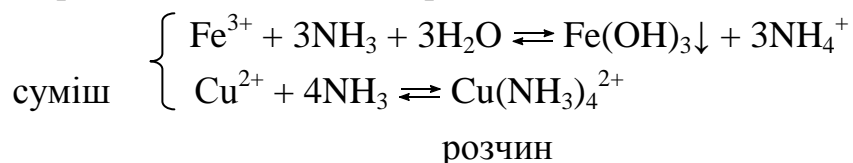
А збільшення концентрації Hg^{2+} продукує розчинний ненасичений комплекс HgI^+ : $\text{HgI}_2 + \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{HgI}^+$

Обидва процеси призводять до підвищення розчинності осаду HgI_2 , що відображує рис. 7.2.

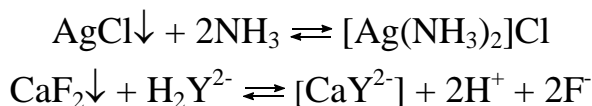
З утворенням осаду конкурують реакції комплексоутворення, а ступінь їх перебігу залежить від співвідношення ДР та констант стійкості комплексів.

Конкуруючі реакції – це ще один важіль керування аналітичними реакціями в аналізі.

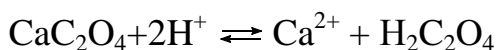
Конкуруючі реакції часто використовують для маскуванню сторонніх іонів, а також для розчинення осадів, наприклад:



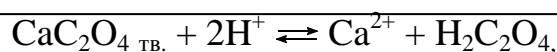
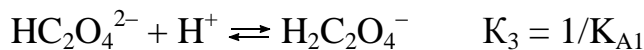
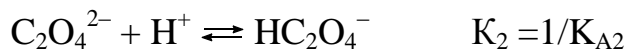
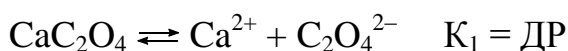
Таким чином замаскували вплив іонів феруму (III) на визначення іонів купруму (II). З іншого боку, конкуруючі реакції комплексоутворення часто використовують для розчинення осадів, наприклад



Такі рівноваги можна розрахувати. Перший шлях розрахунків – за константою рівноваги сумарної реакції. Розглянемо це на прикладі осадження кальцій оксалату:



Ця реакція є сумарною для трьох конкуруючих реакцій.



де K_{A1} і K_{A2} - константи дисоціації $H_2C_2O_4$.

$$K^p = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [H_2C_2O_4]}{[H^+]^2} = \frac{DP}{K_{A1}K_{A2}}$$

$$\lg K^p = \lg DP + pK_{A1} + pK_{A2},$$

де K^p - реальна константа рівноваги.

Наведені формули дозволяють вирішити декілька задач:

1. Виявити напрямок реакції:

якщо $\lg K^p > 0$ – реакція зсунута праворуч;

якщо $\lg K^p < 0$ – реакція зсунута ліворуч.

2. Дозволяє розрахувати розчинність осаду при заданому рН:

$[Ca^{2+}] = [H_2C_2O_4]$, тоді

$$\frac{[Ca^{2+}]^2}{[H^+]^2} = \frac{DP}{K_{A1} \cdot K_{A2}}, \quad S = [Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{DP \cdot [H^+]^2}{K_{A1} \cdot K_{A2}}}$$

Приклад: $DP (CaC_2O_4) = 3,8 \cdot 10^{-9}$, розрахувати S при $pH=5$ і $pH=2$. $K_{A1} = 3,8 \cdot 10^{-2}$; $K_{A2} = 3,5 \cdot 10^{-5}$

$$S_1 = \sqrt{\frac{3,8 \cdot 10^{-9} \cdot (10^{-5})^2}{3,8 \cdot 10^{-2} \cdot 3,5 \cdot 10^{-5}}} = 5,35 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{3,8 \cdot 10^{-9} \cdot (10^{-2})^2}{3,8 \cdot 10^{-2} \cdot 3 \cdot 10^{-5}}} = 5,35 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

У кислому середовищі осадження Ca^{2+} іонами $C_2O_4^{2-}$ не повне.

3. Можна знайти рН повного осадження Ca^{2+} .

Повне осадження маємо, якщо залишкова концентрація $[Ca^{2+}] \leq 10^{-6}$ моль/л.

$$[H^+] = [Ca^{2+}] \sqrt{\frac{K_{A1} \cdot K_{A2}}{DP}}$$

$$pH = -\lg[Ca^{2+}] + \frac{1}{2} \lg K_{A1} + \frac{1}{2} \lg K_{A2} - \frac{1}{2} \lg DP = pCa^{2+} - \frac{1}{2} pK_{A1} - \frac{1}{2} pK_{A2} + \frac{1}{2} pDP$$

$$pH = 6 - 1,42 - 4,46 + 8,6 = 8,48.$$

Осадження CaC_2O_4 буде повним у слабо лужному середовищі.

Другий варіант врахування впливу конкуруючих рівноваг ґрунтується на матеріальному балансі.

Загальна концентрація $H_2C_2O_4$ складається:

$$C_0(H_2C_2O_4) = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

Для розрахунків $S = [Ca^{2+}]$ необхідно знати $[C_2O_4^{2-}]$. $DP = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$

$$C_0(H_2C_2O_4) = [C_2O_4^{2-}] + \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{K_{A2}} + \frac{[H^+]^2[C_2O_4^{2-}]}{K_{A1} \cdot K_{A2}} = [C_2O_4^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{A2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{A1} \cdot K_{A2}} \right),$$

де $C_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – загальна концентрація всіх форм оксалатної кислоти.

$[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ та $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ знайшли з виразів K_{A1} та K_{A2} . Вираз у дужках позначимо через $\frac{1}{\alpha}$: $C_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot \frac{1}{\alpha}$, $DP = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot C_0 \cdot \alpha$

Коефіцієнт α характеризує вплив конкуруючої реакції.

В рівняння для C_0 підставимо замість $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{DP}{[\text{Ca}^{2+}]}$; $C_0 = \frac{DP}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot \frac{1}{\alpha}$, якщо

знехтувати першими двома членами в дужках $1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{A2}}$, так як вони менші, ніж

$\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{A1}K_{A2}}$, а $C_0 = [\text{Ca}^{2+}]$ одержимо: $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{DP}{\alpha}$; $[\text{Ca}^{2+}]^2 = \frac{DP[\text{H}^+]^2}{K_{A1}K_{A2}}$, тобто

$$S = \sqrt{\frac{DP[\text{H}^+]^2}{K_{A1}K_{A2}}}$$

Отримане рівняння дозволяє розраховувати розчинність осаду в залежності від рН розчину, а також визначати рН, при якому відбувається повне осадження. Таким чином, конкуруючі рівноваги можна використовувати для регулювання перебігу гетерогенної реакції у необхідному для аналізу напрямку, як при одержанні осадів, так і при їх розчиненні.

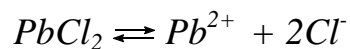
7.2. Приклади вирішення задач

Приклад 1.

Обчислити розчинність солі в моль/л та г/л: а) без обліку; б) з урахуванням коефіцієнтів активності, якщо добуток розчинності $PbCl_2$ дорівнює $1,6 \cdot 10^{-5}$.

Вирішення (без врахування коефіцієнтів активності).

1. Позначимо молярну розчинність $PbCl_2$ через S . Тоді відповідно рівнянню дисоціації:



$$S \quad S \quad 2S$$

$$[Pb^{2+}] = S, [Cl^-] = 2S$$

$$DP_{PbCl_2} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

Звідси

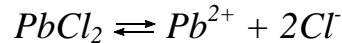
$$S = \sqrt[3]{\frac{DP_{PbCl_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$$

2. Розчинність плюмбум хлориду $PbCl_2$ (г/л) дорівнює добутку молярної розчинності і його молекулярної маси:

$$S(\text{г/л}) = S \cdot M(PbCl_2) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \cdot 278,12 \text{ г/моль} = 4,45 \text{ (г/л)}$$

Вирішення (з урахуванням коефіцієнта активності).

1. Знаючи, що молярна розчинність $PbCl_2$ дорівнює $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л знайдемо концентрації іонів:



$$[Pb^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}; [Cl^-] = 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-2} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$$

2. Знаходимо іонну силу розчину:

$$\mu = \frac{1}{2} ([Pb^{2+}] \cdot 2^2 + [Cl^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 4 + 3,2 \cdot 10^{-2} \cdot 1) = \frac{1}{2} (6,4 \cdot 10^{-2} + 3,2 \cdot 10^{-2}) = 4,8 \cdot 10^{-2} \approx 0,05$$

3. За таблицею знаходимо наближені коефіцієнти активностей іонів $f_{Pb^{2+}}$ й f_{Cl^-} .

При іонній силі μ , яка дорівнює 0,05, $f_{Pb^{2+}} = 0,45$, а $f_{Cl^-} = 0,81$.

4. Обчислюємо розчинність плумбум хлориду за формулою:

$$S^a = \sqrt[3]{\frac{DP_{KtAn_2}}{4f_2 \cdot f_1^2}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 0,45 \cdot 0,81^2}} = \sqrt[3]{\frac{16 \cdot 10^{-6}}{1,181}} = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$$

5. Знаходимо розчинність плумбум хлориду $PbCl_2$ (г/л):

$$2,38 \cdot 10^{-2} \cdot 278,12 = 6,62 \text{ (г/л)}$$

Відповідь: а) $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 4,45 г/л; б) $2,38 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 6,62 г/л.

Вплив однойменних іонів

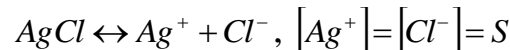
Приклад 1.

Обчислити розчинність аргентум хлориду $AgCl$ в чистій воді та в 0,01 н, розчині калій хлориду KCl без урахування й з урахуванням коефіцієнтів активності.

Вирішення.

1. Обчислимо молярну розчинність аргентум хлориду $AgCl$ у воді. Добуток розчинності: $DP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$. Прийmemo молярну розчинність $AgCl$ рівною S .

Розчинення $AgCl$ відбиває схема:



$$DP_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = S \cdot S = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

$$S = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,334 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

2. Обчислимо розчинність $AgCl$ в 0,01 М розчині KCl без урахування коефіцієнтів активності. Позначимо концентрацію іонів срібла, що утворюються при розчиненні $AgCl$, x . Тоді концентрація іонів Cl^- буде дорівнювати: 0,01 моль/л за рахунок дисоціації KCl і x моль/л за рахунок розчинності $AgCl$, а всього $(0,01 + x)$ моль/л. Отже,

$$[Ag^+] = x, [Cl^-] = (0,01 + x)$$

$$DP_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = x \cdot (0,01 + x) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Так як концентрація іонів Cl^- , що утворюється за рахунок розчинення $AgCl$ набагато менше концентрації KCl , то нею можна знехтувати й написати отримане рівняння в наступному виді:

$$x \cdot 0,01 = 1,78 \cdot 10^{-10}, \text{ або } 0,01x = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Звідси

$$x = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,78 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}$$

3. Обчислимо розчинність $AgCl$ в 0,01 М розчині KCl з урахуванням коефіцієнтів активності.

Знайдемо іонну силу розчину μ ; вона буде визначатися концентрацією KCl у розчині. Концентрації ж іонів $[Ag^+]$ й $[Cl^-]$, що утворюються при розчиненні $AgCl$, такі малі, що не будуть впливати на величину іонної сили розчину. Отже,

$$\mu = \frac{1}{2} ([K^+] \cdot 1^2 + [Cl^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

4. У таблиці знаходимо, що для 0,01 н розчину

$$f_{K^+} = f_{Cl^-} = 0,90$$

5. $DP_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \cdot f_{Ag^+} \cdot f_{Cl^-} = x \cdot 0,01 \cdot 0,90 \cdot 0,90 = 1,78 \cdot 10^{-10}$

$$x = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,01 \cdot 0,90^2} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,0081} = 220 \cdot 10^{-10}, \text{ або } 2,20 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Зіставляючи молярну розчинність аргентум хлориду у воді й в 0,01 М розчині KCl , ми бачимо, що розчинність $AgCl$ в 0,01 М розчині KCl , обчислена без урахування коефіцієнтів активності f_i приблизно в 750 разів

$$\frac{1,334 \cdot 10^{-5}}{1,78 \cdot 10^{-8}} \approx 750$$

менше, ніж у чистій воді, а при обчисленні з урахуванням коефіцієнтів активності приблизно в 600 разів менше, ніж у чистій воді:

$$\frac{1,334 \cdot 10^{-5}}{2,2 \cdot 10^{-8}} \approx 600$$

Відповідь: $1,334 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $1,78 \cdot 10^{-8}$ моль/л, $2,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

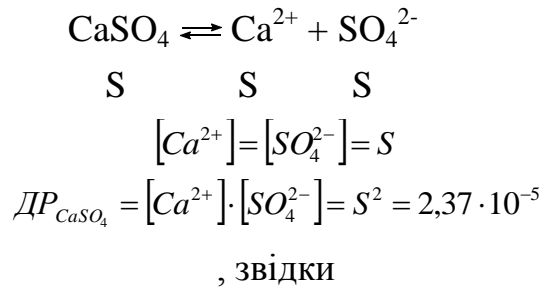
Сольовий ефект

Приклад.

Обчислити розчинність кальцій сульфату $CaSO_4$ у воді, в 0,01 М розчині калій нітрату KNO_3 та в 0,01 М розчині магній нітрату $Mg(NO_3)_2$, якщо $DP_{CaSO_4} = 2,37 \cdot 10^{-5}$.

Вирішення.

1. Прийmemo розчинність $CaSO_4$ у воді за S . Так як $CaSO_4$ при розчиненні утворює по одному іону Ca^{2+} і SO_4^{2-} , то



$$S = \sqrt{2,37 \cdot 10^{-5}} = 4,868 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

2. Знайдемо розчинність $CaSO_4$ в 0,01 М розчині KNO_3 . Іонна сила розчину буде визначатися концентрацією й зарядами всіх присутніх у розчині іонів:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} ([K^+] \cdot 1^2 + [NO_3^-] \cdot 1^2 + [Ca^{2+}] \cdot 2^2 + [SO_4^{2-}] \cdot 2^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,004868 \cdot 2^2 + \\ &+ 0,004868 \cdot 2^2) = \frac{1}{2} (0,01 + 0,01 + 0,0195 + 0,0195) = 0,0295 \end{aligned}$$

У таблиці немає іонної сили розчину, яка дорівнює 0,0295, тому величини коефіцієнтів активності $f_{Ca^{2+}} = f_{SO_4^{2-}}$ знаходимо методом інтерполяції;

$$f_{Ca^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0,55 - 0,018 = 0,532, \text{ або приблизно } 0,53$$

$$DP_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}} = S \cdot S \cdot 0,53^2 = 2,37 \cdot 10^{-5},$$

або
$$S = \sqrt{\frac{2,37 \cdot 10^{-5}}{0,53^2}} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

3. Знайдемо розчинність $CaSO_4$ в 0,01 М розчині $Mg(NO_3)_2$.

Іонна сила розчину і коефіцієнти активності дорівнюють:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} ([Mg^{2+}] \cdot 2^2 + 2[NO_3^-] \cdot 1^2 + [Ca^{2+}] \cdot 2^2 + [SO_4^{2-}] \cdot 2^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 4 + 2 \cdot 0,01 \cdot 1 + 0,004868 \cdot 4 + \\ &+ 0,004868 \cdot 4) = 0,0495 \approx 0,05 \end{aligned}$$

Отже,

$$f_{Ca^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0,45$$

$$DP_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}} = S \cdot S \cdot 0,45^2 = 2,37 \cdot 10^{-5},$$

або
$$S = \sqrt{\frac{2,37 \cdot 10^{-5}}{0,45^2}} = 1,082 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$$

Відповідь: $4,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $9,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $1,08 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Отже, розчинність кальцій сульфату $CaSO_4$ в 0,01 М розчині KNO_3 приблизно в 1,9 рази $\left(\frac{9,2 \cdot 10^{-3}}{4,868 \cdot 10^{-3}} \approx 1,9 \right)$ більше, ніж у чистій воді, а розчинність $CaSO_4$ в 0,01 М розчині $Mg(NO_3)_2$ приблизно в 2,2 рази $\left(\frac{1,082 \cdot 10^{-2}}{4,868 \cdot 10^{-2}} = \frac{10,820 \cdot 10^{-3}}{4,868 \cdot 10^{-3}} \approx 2,2 \right)$ більше, ніж у чистій воді.

Утворення та розчинення осадів

Приклад 1.

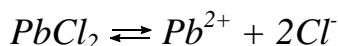
Чи випаде осад при змішуванні рівних об'ємів 0,05 М розчину плюмбум ацетату $Pb(CH_3COO)_2$ з 0,5 М розчином калій хлориду KCl ?

Вирішення.

1. Концентрації іонів свинцю і хлорид-іонів при змішуванні рівних об'ємів зменшуються вдвічі і дорівнюють:

$$[Pb^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}, \quad [Cl^-] = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$$

2. Добуток концентрацій іонів (ІД) у цьому випадку дорівнює:



$$ІД = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot (2,5 \cdot 10^{-1})^2 = 1,56 \cdot 10^{-3}$$

Отримана величина майже в 100 разів перевищує величину добутку розчинності плюмбум хлориду ($1,6 \cdot 10^{-5}$). Тому розчин є пересиченим відносно даної солі, частина хлориду свинцю випаде в осад.

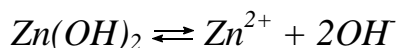
Відповідь: осад утвориться.

Приклад 2.

При якій величині pH почнеться осадження цинк гідроксиду з 0,1 М розчину його солі, якщо $DP_{Zn(OH)_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$.

Вирішення.

1. Напишемо рівняння добутку розчинності гідроксида цинку $Zn(OH)_2$:



$$DP_{Zn(OH)_2} = [Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 7,1 \cdot 10^{-18}$$

2. Знайдемо концентрацію гідроксид-іонів:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{DP_{Zn(OH)_2}}{[Zn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-1}}} = 8,42 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}$$

3. За концентрацією $[OH^-]$ знаходимо величину pOH :

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 8,42 \cdot 10^{-9} = 8,1$$

4. Знаючи величину pOH , знаходимо pH :

$$pH = 14 - pOH = 14 - 8,1 = 5,9$$

Відповідь: при pH 5,9.

Приклад 3.

При якій величині pH осадження цинк гідроксиду буде практично повним?

Вирішення.

1. Осадження вважається повним, коли концентрація речовини в розчині дорівнює або менше $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. З рівняння добутку розчинності $Zn(OH)_2$ знаходимо концентрацію $[OH^-]$, при якій $[Zn^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{PP_{Zn(OH)_2}}{[Zn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-6}}} = 2,665 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}$$

2. За величиною концентрації $[OH^-]$ знаходимо pOH :

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 2,665 \cdot 10^{-6} = 5,57$$

3. Знаючи pOH , обчислюємо pH :

$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,57 = 8,43$$

Відповідь: при pH 8,43.

7.3. Запитання та завдання

1. Добуток розчинності. Розрахунки розчинності електролітів K_t, A_n, q .
2. Які фактори впливають на розчинність малорозчинних сполук?
3. Сформулюйте, в чому полягає можливість керування рівновагами взагалі і рівновагами дисоціації малорозчинних сполук?
4. Способи розрахунків впливу конкуруючих рівноваг.
5. Розрахуйте розчинність ZnS при $pH = 2,0$.
6. При якому pH середовища можна практично повністю осадити CaC_2O_4 ?
7. Чи можна розділити іони Zn^{2+} і Mn^{2+} у виглядів сульфідів?
8. Чи можливе дифенційне осадження суміші Cl^- , Br^- , I^- аргентум нітратом?
9. Як впливає на розчинність CaC_2O_4 ($DP = 2,57 \cdot 10^{-9}$) присутність в розчині KCl в концентрації 0,1 М.
10. Чи утвориться осад CdS , якщо через 0,001М розчин $CdCl_2$, підкислений HCl до концентрації 0,5М, пропускати H_2S ?

11. Через 0,1 М розчин комплексної солі складу $Zn(NH_3)_4Cl_2$ пропускаємо сірководень до початкової концентрації $S^{2-} = 10^{-2}$ моль/л. Чи руйнуватиметься комплексний іон з утворенням ZnS ?
12. Обчислити, якою повинна бути надмірна концентрація калій ціаніду в розчині, щоб при взаємодії рівних об'ємів 0,2 М розчинів KI та $KAg(CN)_2$ осад аргентум йодиду не міг утворитися і комплексний іон не руйнувався б.
13. Розчинність $PbBr_2$ при $18^{\circ}C$ дорівнює $2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Обчислити добуток розчинності цієї солі.
14. Який катіон буде осаджуватись першим при поступовому додаванні 0,1М алюміній сульфату до розчину, який містить 20 г/л іонів Ba^{2+} та 500 г/л іонів свинцю?
15. Встановити, чи буде випадати осад ZnS при насиченні 0,01 н розчину $ZnSO_4$ сірководнем, якщо в розчині також міститься HCl в концентрації, яка дорівнює 0,05 н. $DP_{ZnS} = 7,9 \cdot 10^{-26}$.
16. Чи випаде осад PbS , якщо до насиченого розчину PbI_2 додати рівний об'єм насиченого розчину MnS ?
17. Яку $[H^+]$ потрібно створити для розчинення 0,1 моля осаду MnS ?
 $DP_{MnS} = 1,4 \cdot 10^{-15}$.
18. Який об'єм 0,1 н розчину $AgNO_3$ потрібен для осадження всього хлору з наважки $NaCl$ в 0,05 г?
19. Скільки потрібно води для повного розчинення 1 г $CaCO_3$?
20. Чи утвориться осад кадмій сульфід, якщо через 0,001 М розчин кадмій хлориду, підкислений соляною кислотою до концентрації 0,5 н, пропускати сірководень. $DP_{CdS} = 10^{-28}$ $K_{H_2S} = 1,08 \cdot 10^{-22}$.
21. Осад CaC_2O_4 був промитий 250 мл 1%-вого розчину $(NH_4)_2C_2O_4$. Скільки Ca^{2+} втратиться з осаду CaC_2O_4 за рахунок розчинення його в промивній рідині? $DP_{CaC_2O_4} = 2 \cdot 10^{-9}$
22. Скільки грамів $BaSO_4$ перейде в розчин при промиванні осаду 500 мл 0,01М розчину сульфатної кислоти? $DP_{BaSO_4} = 1 \cdot 10^{-10}$
23. З 200 мл розчину осадили Fe^{3+} у вигляді гідроксиду. Вага осаду Fe_2O_3 0,1 г. Обчислити вміст заліза в г/л.

24. У двох об'ємах води при 20⁰С розчиняється 1,75 об'єму карбон (IV) оксиду. Розрахуйте відсоткову концентрацію цього розчину.
25. Скільки потрібно 5%-вого розчину сульфатної кислоти для осадження барію з 0,2573 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?
26. З наважки 0,32 г зразка сульфатної кислоти отримано 0,2642 г осаду $BaSO_4$. Скільки % H_2SO_4 міститься в зразку?
27. Чи випаде осад $Fe(OH)_3$, якщо концентрація Fe^{3+} 0,01М, а рН=3?
 $DP_{Fe(OH)_3} = 2 \cdot 10^{-38}$.
28. Чи випаде осад, якщо змішані рівні об'єми 0,005 М розчину стронцій хлориду та 0,001 М розчину алюміній гідрофосфату (амоніачне середовище)?
29. Розчинність $CaSO_4$ 2 г в 1 л. Насичений розчин $CaSO_4$ змішують з рівним об'ємом розчину $(NH_4)_2C_2O_4$, який містить 0,0248 г солі в літрі. Чи утвориться осад CaC_2O_4 , якщо $DP_{CaC_2O_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$.
30. Обчислити втрату маси та відносну похибку за рахунок розчинності осаду $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, якщо до 20 мл 0,1 М $CaCl_2$ додали: 1) еквівалентну кількість 0,1 М $(NH_4)_2C_2O_4$; 2) полуторний надлишок.
31. Скільки мл 2 М розчину H_2SO_4 потрібно взяти для кількісного осадження іонів барію з 0,6 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?
32. Чи випаде осад, якщо змішані 10 мл 0,01 М розчину $CaCl_2$ та 5 мл 0,05 М розчину $K_2C_2O_4$, якщо $DP_{CaC_2O_4} = 2 \cdot 10^{-5}$.
33. Розрахуйте розчинність $AgCl$ у воді. $DP_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$.
34. Чи утвориться осад при змішуванні 10 мл 0,1М розчину $CaCl_2$ з 10 мл 0,1М $Na_2C_2O_4$? $DP_{CaC_2O_4} = 3,8 \cdot 10^{-9}$, рН=4,0.
35. При якому значенні рН випаде осад $Mg(OH)_2$ з 0,1 М розчину $MgCl_2$?
 $DP_{Mg(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-12}$.
36. При якому рН почнеться осадження $Cu(OH)_2$ з 0,01 М розчину $Cu(NO_3)_2$?
 $DP_{Cu(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-20}$.
37. Розрахуйте розчинність $ZnCO_3$ у воді. $DP_{ZnCO_3} = 10^{-10}$.
38. Розрахуйте рН осадження $Zn(OH)_2$ з 0,01 М розчину $Zn(NO_3)_2$.
 $DP_{Zn(OH)_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$.

39. Розрахуйте розчинність CdS у воді. $DP_{CdS} = 1,2 \cdot 10^{-28}$.
40. Порівняйте розчинність $CaSO_4$ та $BaSO_4$. $DP_{CaSO_4} = 6,3 \cdot 10^{-5}$, $DP_{BaSO_4} = 9,9 \cdot 10^{-11}$.
41. Чи випаде осад PbI_2 , якщо змішати рівні об'єми $10^{-5}M$ розчинів солей Pb^{2+} та I^- ? $DP = 1,1 \cdot 10^{-9}$.
42. Розрахуйте розчинність $FePO_4$ у воді. $DP_{FePO_4} = 1,3 \cdot 10^{-22}$.
43. При якому рН почнеться утворення осаду $Mg(OH)_2$ з $0,1 M$ розчину $Mg(NO_3)_2$. $DP_{Mg(OH)_2} = 5,5 \cdot 10^{-12}$.
44. Розрахуйте розчинність $Ba_3(PO_4)_2$ у воді. $DP_{Ba_3(PO_4)_2} = 1,5 \cdot 10^{-28}$.
45. При якому рН почнеться осадження $Fe(OH)_3$ з $0,01 M$ розчину $FeCl_3$?
46. Розрахуйте розчинність $AgSCN$ у воді. $DP_{AgSCN} = 1,2 \cdot 10^{-12}$.
47. При якому рН почнеться осадження $Mn(OH)_2$ з $0,1M$ розчину $MnCl_2$?
 $DP_{Mn(OH)_2} = 4,5 \cdot 10^{-13}$.
48. Розрахуйте розчинність $AgBr$ у воді в г/л. $DP_{AgBr} = 3,3 \cdot 10^{-13}$.
49. Чи випаде осад $Ca(OH)_2$, якщо змішати 10 мл $0,01 M$ розчину $CaCl_2$ з 10 мл $0,01 M$ розчину $NaOH$? $DP_{Ca(OH)_2} = 2,2 \cdot 10^{-2}$.
50. Порівняйте розчинність $Ca(OH)_2$ та $Ba(OH)_2$. $DP_{Ca(OH)_2} = 2,2 \cdot 10^{-2}$,
 $DP_{Ba(OH)_2} = 2,2 \cdot 10^{-1}$.
51. Чи утвориться осад при змішуванні 50 мл $10^{-2} M$ розчину $AgNO_3$ та 50 мл $10^{-3} M$ $NaCl$. $DP_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$.
52. З наважки зразка 2 г отримано $0,5603$ г CaO . Скільки % $CaCO_3$ містив зразок?
53. Скільки мл $2 M$ розчину H_2SO_4 потрібно взяти для кількісного осадження іонів барію з $0,6$ г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.
54. Обчислити $[Ag^+]$ в насиченому розчині Ag_2CrO_4 . $DP_{Ag_2CrO_4} = 2 \cdot 10^{-12}$.
55. Порівняйте розчинність $CaCrO_4$, $SrCrO_4$ та $BaCrO_4$. $DP_{CaCrO_4} = 2,3 \cdot 10^{-2}$,
 $DP_{SrCrO_4} = 3,6 \cdot 10^{-5}$, $DP_{BaCrO_4} = 2,3 \cdot 10^{-10}$.
56. До розчину, який містить $0,1$ моль/л Cl^- та $0,1$ моль/л Br^- додали рівний об'єм $0,1$ моль/л розчину $AgNO_3$. Чи утвориться осад? Який аніон осаджується першим? $DP_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$, $DP_{AgBr} = 3,3 \cdot 10^{-13}$.

8 Гравіметричний аналіз

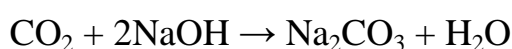
Гравіметричним аналізом називають метод кількісного визначення, який оснований на точному вимірюванні маси визначуваного компонента, виділеного в елементарному стані або у вигляді сполуки сталого складу. Кількісною характеристикою аналітичного сигналу в гравіметрії є маса, а сигналом – сама речовина, яка утворюється при перебігу реакції осадження.

В гравіметричному аналізі розрізняють **метод видалення летких компонентів** (відгонки) та **метод осадження**.

В методах видалення летких компонентів (відгонки) визначувану складову частину досліджуваного об'єкта відганяють. Методи відгонки можуть бути прямими і опосередкованими (непрямими).

Прямий метод – коли безпосередньо вимірюють масу відігнутого продукту.

Приклад: визначення карбон (IV) оксиду в карбонатних породах. При цьому на наважку проби, наприклад CaCO_3 , діють кислотою, вуглекислий газ, який при цьому виділяється, поглинають натронним вапном (суміш CaO і NaOH) або трубкою з NaOH . При цьому перебігають такі реакції:



Кількість леткого компонента визначають за збільшенням маси вбирача.

Непрямий (опосередкований) метод - леткий компонент відганяють із наважки досліджуваної речовини і за зменшенням її маси судять про вміст леткого компоненту. Так можна визначити процентний вміст кристалізаційної води в солях, висушуючи наважку солі при фіксованій температурі.



Методи осадження застосовують частіше ніж методи відгонки.

Метод осадження складається з наступних етапів:

- 1) наважку аналізованої речовини тим чи іншим способом переводять в розчин;
- 2) визначуваний елемент осаджують у вигляді малорозчинної сполуки (осаджувана форма).

Осаджувана форма – це сполука у вигляді якої визначуваний компонент осаджують із розчину.

3) осад відокремлюють фільтруванням від розчину;

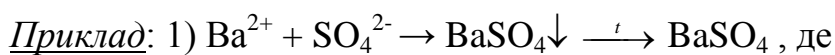
4) осад промивають для видалення адсорбованих домішок з його поверхні;

5) осад висушують або прожарюють для отримання форми зручної для зважування (вагова форма)

Гравіметрична (вагова) форма – сполука, у вигляді якої проводять зважування.

б) зважування отриманого осаду. За масою осаду і його хімічною формулою обчислюють вміст визначуваних компонентів і їх відсоткове відношення до наважки.

Осаджувана форма може як співпадати з гравіметричною формою, так і відрізнитись від неї.

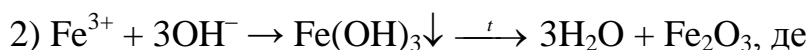


Ba^{2+} - визначуваний компонент;

SO_4^{2-} - осаджувач;

$\text{BaSO}_4\downarrow$ - осаджувана форма;

BaSO_4 – гравіметрична форма.

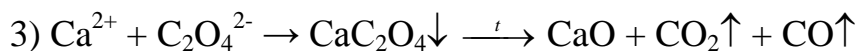


Fe^{3+} - визначуваний компонент;

OH^- - осаджувач;

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ - осаджувана форма;

Fe_2O_3 – гравіметрична форма.



Ca^{2+} - визначуваний компонент;

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - осаджувач;

$\text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$ - осаджувана форма;

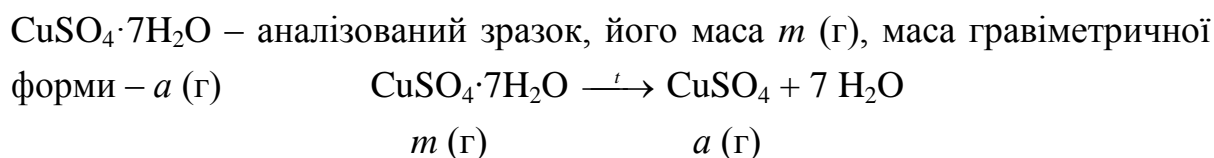
CaO – гравіметрична форма.

Як ми бачимо у прикладі 1 осаджувана і гравіметрична форми співпадають, а в прикладах 2 і 3 – відрізняються. Аналітичним сигналом у гравіметричному аналізі є гравіметрична форма, її масу ми вимірюємо і розраховуємо вміст визначуваного компонента.

8.1. Розрахунки в гравіметричному аналізі

Метод видалення летких компонентів:

1) Розрахунок відсоткового вмісту летких речовин у зразку.



$$\omega = \frac{(m-a) \cdot 100}{m}, \%$$

2) Розрахунок кількості молекул H_2O у кристалогідраті - $\nu(\text{H}_2\text{O})$.

$$\nu(\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})};$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m-a}{M(\text{H}_2\text{O})}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{H}_2\text{O}) / \nu(\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$$

Метод осадження:

1) Розрахунок гравіметричного фактора:

$$F = \frac{x \cdot M(A)}{M(A_x B_y)},$$

де $M(A)$ – молярна маса визначуваної речовини, $M(A_x B_y)$ – молярна маса гравіметричної форми, x і y – стехіометричні коефіцієнти при елементі, що визначається, в гравіметричній формі і визначуваній речовині відповідно.

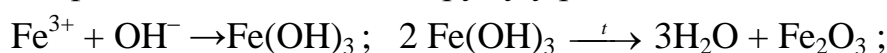
Фізичний зміст F – це вміст або відповідність маси визначуваного компонента 1г гравіметричної форми.

2) Розрахунок маси визначуваної речовини:

$$m = a \cdot F$$

де m – маса визначуваної речовини, a – маса гравіметричної форми; F – гравіметричний фактор.

Наприклад: визначення Феруму у розчині:



a (г)

$$m(\text{Fe}) = a \cdot F = \frac{a \cdot 2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)},$$

або якщо необхідно визначити масу FeSO_4

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

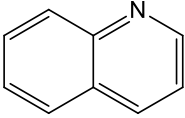
3) Розрахунок вмісту (%) визначуваного компонента:

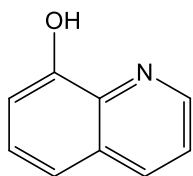
наважка речовини, яка містить залізо, - m (г), маса гравіметричної форми Fe_2O_3 – a (г). Масову частку феруму в аналізованому зразку – ω (Fe) знаходять за формулою:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{a \cdot F}{m} \cdot 100\% = \frac{a \cdot 2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot m} \cdot 100\%,$$

8.2. Вимоги до осаджувачів, осаджуваної та гравіметричної форм

Найчастіше в гравіметрії використовують метод осадження. Як осаджувачі використовують органічні та неорганічні речовини: луги, кислоти, амоніак, фосфати, оксалати лужних металів, солі барію, диметилгліоксим ($C_4N_2H_8O_2$),

оксалатну кислоту $H_2C_2O_4$, піридин C_5H_5N , хінолін , оксихінолін



, натрій діетилдитіокарбамінат  та інші.

Органічні осаджувачі мають переваги над неорганічними: вони в більшості є неелектролітами, їх осадки менше забруднюються, мають велику молярну масу, що зменшує помилку при визначенні.

Нариклад, при визначенні Ni^{2+} з диметилгліоксимом гравіметричною формою може бути нікель диметилгліоксимат або оксид: $NiDm_2$ або NiO . Так як у $NiDm_2$ молекулярна маса значно більша, ніж у NiO , відносна похибка буде значно нижчою у випадку $NiDm_2$ при однаковому вмісті нікелю.

Основною вимогою до осаджувачів є вибірковість, тобто щоб осаджувач реагував тільки з визначуваним іоном.

Вимоги до осаджуваної форми:

- 1) мала розчинність ($ДР < 1 \cdot 10^{-8}$);
- 2) легко відокремлюватись від розчину;
- 3) легко перетворюватись в гравіметричну форму.

Гравіметрична форма повинна:

- 1) відповідати хімічній формулі;
- 2) не поглинати вологу та CO_2 з повітря;
- 3) по можливості мати велику молярну масу.

8.3. Чутливість та точність гравіметричного методу аналізу

Кожен метод аналізу характеризують чутливістю та точністю. Чутливість гравіметрії визначається точністю вимірювання маси на аналітичних терезах – 0,0001 – 0,0002 г. Якщо візьмемо середню молярну масу гравіметричної форми $M = 100$ г/моль, одержимо мінімальну концентрацію C_H :

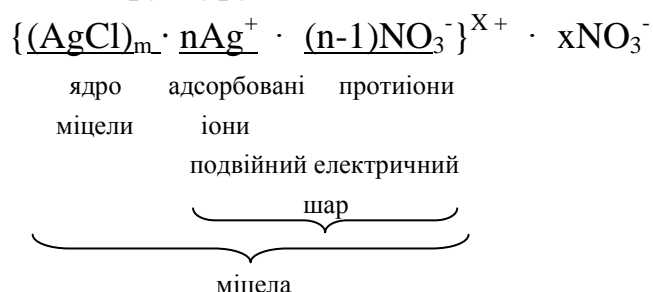
$$C_H = \frac{10^{-4} \text{ г}}{100 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Осади можуть існувати в аморфному стані або у кристалічному стані. Процес формування осадів залежить від ступеня пересичення розчинів. Відносне пересичення – $\frac{Q-S}{S}$, де Q – концентрація пересиченого розчину, S – розчинність.

Від пересичення та співвідношення швидкостей агрегування V_{agr} та орієнтації V_{op} залежить утворення центрів кристалізації (кристалічний осад) або колоїдних частинок (аморфний осад).

$$V_{agr} = K_1 \cdot \left[\frac{Q-S}{S} \right]^n, \quad n = 4, \quad V_{op} = K_2 \cdot \frac{Q-S}{S}$$

Речовини, які схильні до існування в колоїдному стані, утворюють аморфні осади. Для них характерна більша швидкість агрегування іонів, молекул, ніж швидкість їх орієнтації. Структуру колоїдної частинки можна показати схемою:



Колоїдні розчини досить стійкі за рахунок заряду міцели. Якщо ж швидкість орієнтації іонів, які утворюють молекулу, більша швидкості агрегації, то утворюються кристалічні осади: BaCl_2 , CaC_2O_4 . Такі осади характерні для речовин, в молекулах яких переважає іонний зв'язок.

8.4.1. Правила одержання кристалічних та аморфних осадів

Для одержання кристалічних осадів :

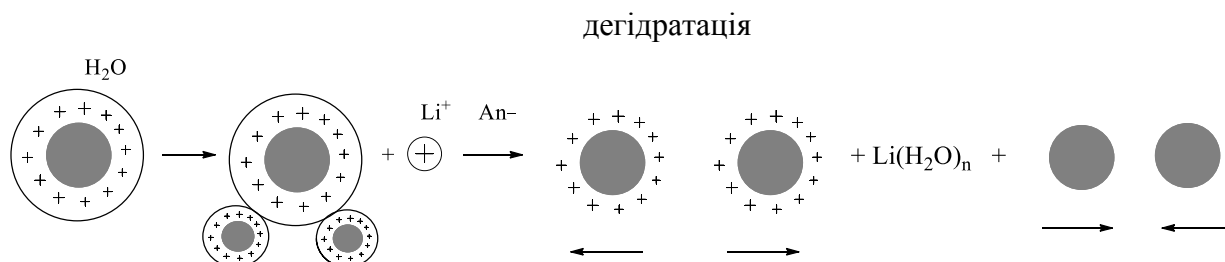
- а) повільно зливають розведені розчини;
- б) необхідне перемішування;
- в) якщо можна – підкислення, нагрівання аналізованого розчину;
- г) відфільтровують розчин тільки після охолодження.

Усі ці дії приводять до зниження пересичення та утворення невеликої кількості дрібних кристалів, які при повільному додаванні розчину осаджувача виростають у великі кристали.

Перед фільтруванням треба витримати осад у розчині декілька годин, а потім фільтрувати. При відстоюванні осад перекристалізовується, кристали зростають за рахунок розчинення дрібних кристалів, поверхня осаду при цьому зменшується, також спостерігається зменшення забруднення. Взагалі, кристалічні

осади забруднюються сторонніми іонами менше, ніж аморфні, які мають значно більшу поверхню.

Аморфні осади одержують за наступними правилами: зливають досить швидко концентровані гарячі розчини аналізованої речовини та осаджувача. Необхідна присутність у розчині інертного електроліту для нейтралізації заряду колоїдних частинок та їх злипання (коагуляції) з утворенням осаду. Для коагуляції гідрофобних колоїдів з них знімають (нейтралізують) заряд, з гідрофільних - заряд і воду:



Таким чином, при одержанні аморфних осадів необхідне пересичення розчину.

Одразу ж після осадження розчин з аморфним осадом розводять гарячою водою. Розведення сприяє частковій десорбції забруднювачів, крім цього в гарячих розчинах сорбція менша, ніж у холодних. Після розведення необхідно одразу фільтрувати осад, щоб не дати йому переходити в розчин у вигляді колоїдних частинок (процес пептизації).

Промивати осади на фільтрі необхідно: аморфні – розведеними розчинами осаджувачів, щоб попередити пептизацію, кристалічні – водою, а при значній розчинності теж розведеним розчином осаджувача.

8.5. Забруднення осадів

У процесі осадження осади забруднюються іонами (однойменними та сторонніми), які співосаджуються з ними. Співосадженням називають захват осадом, який формується, частинок, що самі в цих умовах не здатні самотійно утворювати тверду фазу. Співосадження є складним процесом, який включає адсорбцію поверхнею і абсорбцію всім об'ємом (оклюзія).

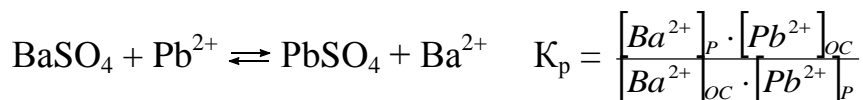
Типи адсорбції:

1. *Адсорбція потенціалвизначуваних іонів.* Перш за все, це іони, однойменні з осадом. За їх рахунок іде побудова кристалічної ґратки. Наприклад, осад AgCl буде адсорбувати іони Ag^+ або Cl^- залежно від їх надлишку. Адсорбція

підкоряється рівнянню $\Gamma = K \ln C$, де Γ – кількість сорбованих осадом іонів, C – їх концентрація у розчині.

2. *Адсорбція протиіонів для компенсації заряду осаду.* На адсорбцію протиіонів впливають заряд поверхні та концентрація і заряд іонів, які адсорбуються. При рівних зарядах сорбуються іони з більшою концентрацією, при різних – першими адсорбуються іони з більшим зарядом.

3. Обмінна адсорбція на поверхні осаду: іони осаду можуть обмінюватись з іонами розчину



осад розчин осад розчин

Обмінна адсорбція залежить від величини поверхні осаду, від концентрації і зарядів іонів домішок. Кристалічні осади мають значно меншу поверхню, ніж аморфні. Наприклад:

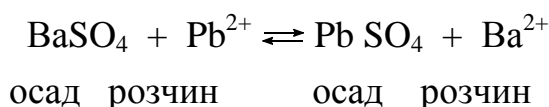
Осади BaSO_4 H_2SiO_3 мають різні величини поверхні
 $S, \text{ м}^2/\text{г}$ 0,5 – 4 50 – 100

З підвищенням температури сорбція зменшується, а зі збільшенням часу кількість сорбованої речовини зростає.

Крім захвату сторонніх іонів поверхнею осаду у процесі його формування спостерігається об'ємна сорбція, яку називають оклюзією.

Оклюзія об'єднує декілька процесів:

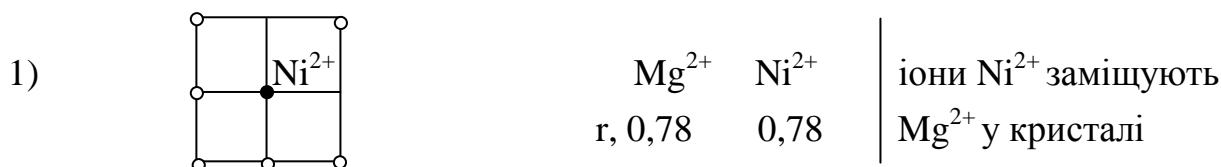
1. Обмінна сорбція в об'ємі осаду



2. Захват домішок з плівкою маточного розчину, яка огортає незавершений кристал, що формується. При подальшому рості кристалу ця плівка вкривається новим шаром осаду, особливо в місцях дефектів.

3. Утворення твердих розчинів за рахунок ізоморфізму, тобто близьких розмірів, зарядів іонів домішок та параметрів кристалічних решіток.

Приклади: Mg^{2+} і Ni^{2+} мають близькі розміри і можуть заміщувати один одного в кристалічній решітці.



2) Осад комплексної сполуки $K_2[Zn(SCN)_4]$ має біле забарвлення, але навіть невеликі домішки іонів Me^{2+} , які утворюють забарвлені в різний колір осад з аніонами SCN^- , змінюють забарвлення цього осаду, за рахунок заміщення частини іонів Zn^{2+} на іони Me^{2+} . Нижче наведені розміри іонних радіусів Me^{2+} і забарвлення осадів, що утворюються.

Me^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
r, Å	0,82	0,83	0,78	0,91
$K_2[Me(SCN)_4]$	синій	білий	зелений	жовто-зелений
$K_2[(Zn_{(1-n)}Me_n)(SCN)_4]$	голубий	-	зелений	фіолетовий

Розподіл домішок в об'ємі осаду буває рівномірним та нерівномірним.

Рівномірний розподіл спостерігається при повільній кристалізації і описується рівнянням Хлопіна.

Нерівномірний розподіл мікродомішок спостерігається при швидкій кристалізації, він був обґрунтований Дернером – Хопкінсом

8.6. Способи очищення осадів у гравіметрії

У гравіметричному аналізі співосадження відіграє негативний вплив на точність аналізу. Але при виконанні спеціальних засобів цей вплив можна звести до мінімуму. Перш за все необхідно дотримуватись правил осадження кристалічних та аморфних осадів, правил промивання осадів при відокремленні від розчину. Для зменшення поверхні кристалічних осадів рекомендується залишати осад під маточним розчином. При цьому маленькі кристалики розчиняються, а великі зростають.

Такі способи дозволяють очистити осад від адсорбованих домішок, а частково і оклюдованих. Важче очистити осад від домішок, захвачених у результаті утворення твердих розчинів. В цих випадках необхідне переосадження.

Співосадження має і позитивну роль – воно використовується для концентрування мікродомішок речовин при їх визначенні. Наприклад, при визначенні Cu^{2+} у природних водах можна застосувати два способи концентрування:

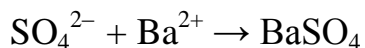
1л природної води, в якій присутні мікродомішки іонів Cu^{2+} можна випарувати до 50 мл, що відповідає концентруванню в 20 разів, а можна провести концентрування співосадженням іонів міді з $Mg(OH)_2$ ($Mg^{2+} + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2Na^+$), осад розчиняється в 10 мл, маємо концентрування в 100 разів.

8.7. Лабораторні роботи

8.7.1. Гравіметричне визначення сульфатів

Одним з методів визначення сірки є гравіметричний метод, при якому сірку переводять у барій сульфат .

Методика полягає в тому, що іони SO_4^{2-} осаджують за допомогою розчинних солей барію:



Осад відфільтровують, прожарюють і зважують у вигляді барію сульфату . Отже, у цьому разі склад осаду не відрізняється від складу вагової форми.

Барій сульфат не зовсім відповідає вимогам до осадів у гравіметричному аналізі. Розчинність BaSO_4 у воді досить помітна - 2,3 мг в 1л. Розчинність осаду можна зменшити дією одноіменних іонів, створивши умови, за яких осад буде практично нерозчинний, тобто коли концентрація SO_4^{2-} в насиченому розчині становитиме не більше як $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Потрібний для цього надлишок одноіменних іонів барію можна обчислити, виходячи з добутку розчинності барій сульфату:

$$\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}];$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ДР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{10^{-6}} = 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

При осадженні кристалічних осадів звичайно створюють значно більшу концентрацію осаджувача, тоді осад барій сульфату буде ще менш розчинним. Деяка втрата барій сульфату може бути при промиванні осаду. Тому осад необхідно промивати малими порціями холодної води і після трьох - чотирьох промивань провести випробування на повноту цього промивання, виявляючи іони хлору або барію.

При осадженні барій сульфату відбувається значне співосадження різних катіонів і аніонів, які потім не можна вимити з осаду. Отже, осадження барій сульфату треба проводити, дотримуючись всіх правил осадження кристалічних осадів, щоб створити умови для найменшого співосадження сторонніх іонів. Осадження ведуть з розведених гарячих кислих розчинів, додаючи гарячий розчин осаджувача краплинами при перемішуванні. У кислому і гарячому розчинах збільшується розчинність барій сульфату, через що створюються кращі умови для утворення пересичених розчинів. У таких розчинах у присутності

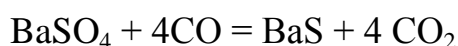
кислоти не утворюються нові зародки кристалів, а наростають вже утворені кристали. Отже, створюються умови для збільшення розміру кристалів.

Незважаючи на дотримання умов осадження, $BaSO_4$ все ж таки випадає у вигляді дрібних кристалів. Тому осад фільтрують крізь щільні фільтри із синьою стрічкою.

Склад гравіметричної форми і осаду однаковий. Осад барій сульфату прожарюють при $700-750^\circ C$, при вищій температурі може відбуватися термічна дисоціація:



Треба мати на увазі, що продукти неповного згоряння вуглецю фільтра можуть відновити сірку сульфату до сірки сульфід:



Тому при прожарюванні осаду треба забезпечити максимальний доступ кисню повітря, щоб запобігти відновленню осаду.

Визначення перебігає за схемою:



Наважку розчинного сульфату, наприклад K_2SO_4 , обчислюють виходячи із того, що маса гравіметричної форми повинна бути близько 0,5 г.

Розрахуємо масу наважки для аналізу

$$m(K_2SO_4) = a \cdot F = \frac{a \cdot M(K_2SO_4)}{M(BaSO_4)} = \frac{0,5g \cdot 174,27g / \text{моль}}{233,4g / \text{моль}} = 0,38g$$

Хід аналізу. Наважку солі (близько 0,4г) переносять у стакан місткістю 300-400 мл, розчиняють у 250 мл гарячої води. Додають із бюретки 2 мл розчину HCl (1:1) і нагривають суміш до кипіння.

Із бюретки по краплям при постійному перемішуванні додають 21 мл 5% розчину $BaCl_2$. Перевіряють повноту осадження і залишають розчин з осадом для старіння на 3 години.

Відокремлюють осад від розчину фільтруванням через фільтр (синя стрічка) методом декантації. Спочатку на фільтр зливають тільки розчин. Промивають у стакані декантуванням 3-4 рази гарячою водою і переносять осад на фільтр. Промивають осад на фільтрі до повного видалення хлорид іонів.

Фільтр з осадом кладуть у зважений тигель, озолують при температурі близько $400^\circ C$, прожарюють при температурі $700^\circ C$ протягом 50-60хв. Охолоджують тигель в ексикаторі і зважують. Обчислюють масову частку сульфат-іонів:

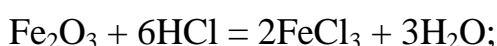
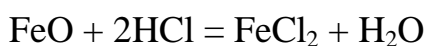
$$\omega(SO_4^{2-}) = \frac{a \cdot F}{m} \cdot 100\%,$$

8.7.2. Гравіметричне визначення заліза

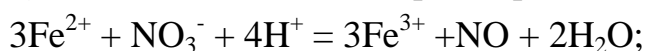
Методика. При гравіметричному визначенні феруму або його сполук найчастіше осаджують іони Fe^{3+} розчином амоніаку у вигляді аморфного осаду $Fe(OH)_3$, який потім фільтрують, промивають, прожарюють і зважують у вигляді гравіметричної форми Fe_2O_3 . В розчин сполуки заліза (Fe_2O_3 , FeO , $FeSO_4$, $FeCl_2$ та інші) переводять дією води з підкисленням HCl , або розчиняють в HCl при нагріванні з додаванням HNO_3 для окиснення Fe^{2+} -іонів до Fe^{3+} -іонів.

Якщо в сполуках знаходиться тільки ферум (II) або суміш ферум (II) і (III), то Fe^{2+} -іони спочатку необхідно перевести в Fe^{3+} і тільки потім їх осаджувати дією розчину NH_3 . Таким чином, визначення заліза або його сполук гравіметричним методом зводиться до:

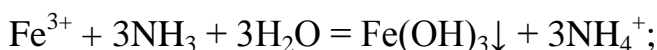
1) переведення сполуки в розчин:



2) окиснення Fe^{2+} -іонів при нагріванні дією HNO_3 до Fe^{3+} -іонів:

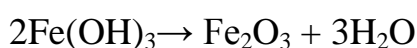


3) осадження Fe^{3+} -іонів дією розчину NH_3 у вигляді $Fe(OH)_3$:



4) фільтрування і промивання осаду $Fe(OH)_3$;

4) прожарювання $Fe(OH)_3$ при температурі 850-950 $^{\circ}C$:



Властивості осаду $Fe(OH)_3$. Розчинність гідроксиду заліза дуже низька, тому для кількісного осадження досить невеликої концентрації гідроксид-іонів, яку легко обчислити з величини добутку розчинності $Fe(OH)_3$:

$$DP = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-38}.$$

Осадження повне у тому випадку, коли розчин після осадження міститиме залізо у концентрації не більше 10^{-6} М. Ця умова буде досягнута, якщо концентрація гідроксид-іонів буде складати:

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{DP}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{10^{-6}}} = 3,2 \cdot 10^{-11} \text{ мол/л}$$

$$\text{Звідки } pOH = -\lg 3,2 \cdot 10^{-11} = 10,5; \quad pH = 14 - 10,5 = 3,5.$$

Отже, вже у слабо кислому розчині при $pH \geq 3,5$ осадження заліза буде кількісним. Тому не потрібний великий надлишок осаджувача, досить додати розчин NH_3 тільки до появи слабого запаху.

Ферум гідроксид є ліофільним аморфним осадом, тому при його одержанні треба виконувати правила осадження аморфних осадів: об'єм розчину має бути невеликим (≈ 20 мл); осадження проводити швидко і з гарячого розчину, що сприяє коагуляції та утворенню осаду з найменшою поверхнею, що сприяє зменшенню співосадження домішок.

Оптимальна кількість вагової форми для ліофільних осадів складає 0,1-0,3 г. Виходячи з цієї маси вагової форми, розраховують масу наважки сполуки заліза. Для солі Мора вона складає:

$$m = a \cdot F = \frac{a \cdot M((NH_4)_2Fe(SO_4)_2)}{M(Fe_2O_3)} = \frac{0,2g \cdot 392,14g/моль}{159,69g/моль} = 0,98g$$

Властивості осаджувача. Найкращим осаджувачем заліза (III) є розчин NH_3 . Його кількість повинна бути у 1,5 рази більше стехіометричної, щоб уникнути помилки у випадку відхилення вмісту заліза від очікуваного. Крім того, у розчині буде надлишок осаджувача, що зменшує розчинність осаду.

Використання амоній гідроксиду також доцільне з точки зору чистоти осаду: адсорбовані амонійні солі на поверхні $Fe(OH)_3$ легко видаляються при прожарюванні осаду.

Характеристика гравіметричної форми. Під час прожарювання до $\approx 900^\circ C$ ферум (III) гідроксид втрачає воду і перетворюється в ферум (III) оксид (див. рівняння(3)). Гази, які утворюються при згорянні вуглецю фільтра, а також продукти неповного згоряння світільного газу у пальнику, можуть відновлювати оксид до Fe_3O_4 , або до FeO і навіть до металевого заліза. Щоб уникнути відновлення, при прожарюванні треба забезпечити достатній доступ повітря.

Хід аналізу. Розраховану наважку сполуки заліза, зважену на аналітичних терезах, переносять в хімічний стакан ємністю 300 мл і розчиняють у суміші з 10 мл HCl (1:1) та 10 мл гарячої води. Розчин нагрівають до кипіння і по краплях додають 1 мл HNO_3 (конц.) (приблизно 20 крапель). Розчину дають кипіти 1-2 хв, знімають з плитки і швидко додають 20 мл розчину NH_4OH (1:1). Отриману суміш розводять 200 мл гарячої води. Треба, щоб після перемішування розчину відчувався слабкий запах амоніаку. Якщо запаху немає, додають ще трохи NH_4OH . Розчин перемішують і залишають на 3-5 хв, поки осад повністю не осяде

на дні склянки. За цей час готують склянки і лійки з фільтром (червона старічка) для фільтрування.

Гарячий прозорий розчин зливають по паличці на фільтр, намагаючись, щоб осад залишався не скаламученим на дні склянки (спосіб декантації). Далі додають до осаду приблизно 10-20 мл гарячої води і, після відстоювання, знову зливають прозорий розчин на фільтр. Таке промивання і декантування повторюють ще 2-3 рази, після чого переносять осад на фільтр, ретельно змиваючи його з дна і стінок склянки струменем води з промивної колби. Якщо останні часточки осаду не вдається змити на фільтр струмом води, витирають внутрішні стінки стакану невеликим шматочком змоченого водою беззольного фільтру, який кладуть потім у лійку з осадом. Осад промивають 5-8 разів на фільтрі гарячою водою, після чого роблять пробу на повноту промивання (перевіряють вміст іонів Cl^- у промивних водах додаванням декількох крапель аргентуму нітрату).

Фільтр з висушеним осадом переносять у попередньо прожарений і зважений на аналітичних терезах фарфоровий тигель, який ставлять у піч. Фільтр озольють при температурі 400°C з достатнім доступом повітря. Після озолення тигель з осадом прожарюють при температурі $850-950^\circ\text{C}$. Через 40-50 хв. тигель переносять в ексікатор і після повного охолодження зважують.

Обчислення масової частки заліза виконують за формулою:

$$\omega = \frac{a \cdot F}{m} \cdot 100\%, \text{ де } F - \text{ фактор перерахунку } F = \frac{2 \cdot A(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 0,6994.$$

При обчисленні масової частки FeSO_4 фактор перерахунку дорівнює:

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

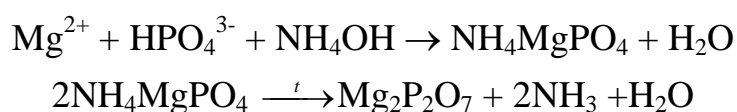
8.8. Приклади вирішення задач

Приклад 1.

Розрахуйте гравіметричний фактор при визначенні магнію у вигляді магній амоній фосфату.

Вирішення.

При визначенні магнію у вигляді магній амоній фосфату перебігають такі реакції:



Гравіметричною формою в даному випадку є пірофосфат магнію $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, який містить 2 атома магнію, тому гравіметричний фактор дорівнює

$$F = \frac{2M(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)} = \frac{2 \cdot 24,30 \text{ г/моль}}{222,55 \text{ г/моль}} = 0,2184$$

Відповідь: 0,2184.

Приклад 2. Обчисліть гравіметричний фактор при визначенні калію за схемою: $K \rightarrow K_2PtCl_6 \rightarrow Pt$.

Вирішення.

Відповідно наведеній схемі одному атому платини відповідає 2 атома калію, тому гравіметричний фактор дорівнює

$$F = \frac{2M(K)}{M(Pt)} = \frac{2 \cdot 39,098}{195,09} = 0,4008$$

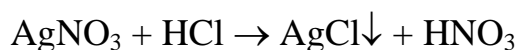
Відповідь: 0,4008.

Приклад 3.

Який об'єм 0,1 М розчину хлоридної кислоти необхідно для кількісного осадження аргентум хлориду з 200 мл розчину, що містить 100 мг аргентум нітрату?

Вирішення.

Обчислимо необхідну кількість хлоридної кислоти за стехіометрією реакції осадження



За рівнянням реакції з 1 молем $AgNO_3$ взаємодіє 1 моль HCl , тобто $\nu(HCl) = \nu(AgNO_3)$. Кількість хлоридної кислоти розрахуємо за формулою

$$\nu(HCl) = \frac{m(AgNO_3)}{M(AgNO_3)} = \frac{0,1 \text{ г}}{170 \text{ г/моль}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Так як $C = \frac{\nu}{V}$, то об'єм хлоридної кислоти розрахуємо за формулою

$$V(HCl) = \frac{\nu(HCl)}{C(HCl)} = \frac{6 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot 1000}{0,1 \text{ моль/л}} = 6 \text{ мл}$$

Оскільки хлоридна кислота летка, то для повного осадження іонів аргентуму можна взяти її вдвічі більше, тобто 12 мл.

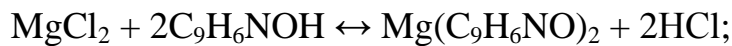
Відповідь: 12 мл.

Приклад 4.

Який об'єм 2%-вого розчину 8-оксихіноліну, взятого з 20%-им надлишком, необхідний для повного осадження магній 8-оксихіноляту зі 100 мл розчину, що містить 50 мг магній хлориду?

Вирішення.

Обчислюємо кількість 8-оксихіноліну (Ох) за стехіометрією реакції



$$m(\text{Ox}) = \frac{2 \cdot M(\text{Ox}) \cdot m(\text{MgCl}_2)}{M(\text{MgCl}_2)} = \frac{2 \cdot 145 \text{ г / моль} \cdot 0,05 \text{ г}}{95 \text{ г / моль}} = 0,1526 \text{ г}$$

Розрахуємо масу розчину 8-оксихіноліну:

$$m_{\text{розчину}} = \frac{m_{\text{речовини}}}{\omega_{\text{речовини}}} \cdot 100\% = \frac{0,1526 \text{ г}}{2\%} \cdot 100\% = 7,63 \text{ г}$$

Приймаючи густину розчину 8-оксихіноліну за одиницю, знаходимо необхідний об'єм осаджувача:

$$V(\text{Ox}) = \frac{m}{\rho} = \frac{7,63 \text{ г}}{1 \text{ г / мл}} = 7,63 \text{ мл}$$

З урахуванням 10%-го надлишку осаджувача одержуємо, що

$$V(\text{Ox}) = 7,63 \text{ мл} \cdot 1,1 = 8,4 \text{ мл.}$$

Відповідь: 8,4 мл

Приклад 5.

Скільки грамів осаду буде втрачено при промиванні кальцій монооксалату 10 мл води і таким же об'ємом 0,1 %-го розчину амоній оксалату?

Вирішення.

При промиванні осад частково розчиняється в промивній рідині, тому задача зводиться до визначення розчинності осаду у воді і в присутності однойменного іона. Нехтуємо впливом іонної сили і протіканням конкуруючої хімічної реакції. Якщо осад промивають водою, то

$$S = \sqrt{DP_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = \sqrt{2,99 \cdot 10^{-9}} = 5,46 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

Якщо промивають розчином оксалату амонію, то

$$S = \frac{DP_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$$

Розрахуємо молярну концентрацію 0,1 %-го розчину амоній оксалату, прийнявши густину цього розчину за одиницю. В 1 л 0,1 %-го розчину міститься 1 г амоній оксалату. Тоді

$$C_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{1 \text{ г}}{124 \text{ г / моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,008 \text{ моль / л}$$

Оскільки амоній оксалат є сильним електролітом, то $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = C_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}$

$$S = \frac{DP_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{2,99 \cdot 10^{-9}}{0,008} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л}$$

Враховуючи об'єм води й оксалату амонію, знаходимо, що втрата маси осаду складе:

$\Delta m_1 = S \cdot V \cdot M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 5,47 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 0,01 \text{ л} \cdot 128 \text{ г/моль} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ г}$ при промиванні 10 мл води, або

$\Delta m_2 = 4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot 0,01 \text{ л} \cdot 128 \text{ г/моль} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ г}$ при промиванні 10 мл розчину амоній оксалату.

Відповідь: $7 \cdot 10^{-5} \text{ г}$, $5 \cdot 10^{-7} \text{ г}$.

Приклад 6.

Який вміст кальцій оксиду у вапняку, якщо при визначенні кальцію з наважки 0,4000 г одержано 0,4340 г кальцій сульфату?

Вирішення.

1) Знайдемо гравіметричний фактор,

$$F = \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{CaSO}_4)} = \frac{56,08}{136,14} = 0,4119$$

2) Обчислимо вміст CaO у вапняку

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{0,4340 \text{ г} \cdot 0,4119}{0,4000 \text{ г}} \cdot 100\% = 44,69\%$$

Відповідь: 44,69%

Приклад 7.

Яку наважку руди, що містить близько 20% феруму, необхідно взяти для його визначення у вигляді ферум (III) оксиду?

Вирішення.

Осаджуваною формою при визначенні є гідрат ферум (III) оксиду $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, що відноситься до аморфних осадів.

Масу осаджуваної форми приймемо як таку, що дорівнює 0,1 г. Маса гравіметричної форми буде менша внаслідок втрати води при прожарюванні. Однак мінімальна маса гравіметричної форми повинна бути не менше 0,1 г, тому вважаємо $a=0,1 \text{ г}$.

Гравіметричний фактор дорівнює:

$$F = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,85 \text{ г/моль}}{159,7 \text{ г/моль}} = 0,6994$$

Масу наважки розраховуємо за формулою

$$m = \frac{a \cdot F}{\omega_{\text{Fe}}} \cdot 100\% = \frac{0,1 \text{ г} \cdot 0,6994}{20\%} \cdot 100\% = 0,35 \text{ г}$$

Відповідь: 0,35 г.

8.9. Завдання та запитання

1. Розчинність малорозчинних електролітів.
2. Фактори, які впливають на розчинність.
3. Конкуруючі рівноваги.
4. Чи можна насичені розчини вважати ідеальними?
5. Роль конкуруючих рівноваг, їх використання для керування гетерогенними рівновагами.
6. Чому не рекомендується при одержанні осадів брати великі надлишки осаджувача? Проілюструйте графічно.
7. Чи можна порівнювати розчинність за ДР? Якщо можна, то у яких випадках?
8. Чи буде $\text{Al}(\text{OH})_3$ існувати у розчині NaF ?
9. Правила одержання аморфних та кристалічних осадів. Роль пересичення.
10. Поясніть схему утворення осадів.
11. Причини забруднення осадів.
12. Дайте визначення і характеристику поняттям: колоїди, пересичення, коагуляція, пептизація, співосадження, оклюзія.
13. Поясніть роль протиіонів в стабілізації колоїдів.
14. За допомогою хімічних реакцій поясніть вплив:
 - а) концентрації Mg^{2+} на розчинність MgNH_4PO_4 ;
 - б) концентрації H_3O^+ на розчинність CaCO_3 ;
 - в) концентрації Hg^{2+} на розчинність HgI_2 .
15. Причини забруднення осадів в гравіметрії.
Способи промивання осадів.
16. Оцініть ДР сполук за наведеною величиною розчинності у воді:
 - а) TiCl ; 0,32г в 100мл;
 - б) $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$; $3,98 \cdot 10^{-5}$ моль/л
 - в) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 0,0085 г/л.
17. Які з розчинів містять більшу концентрацію Ag^+ : насичений розчин AgIO_3 чи розчин $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$?
18. Чи з'явиться осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$, якщо 25 мл магній хлориду розчинити в розчині, який одержано при розведенні 10 мл 0,1 М розчину NaOH до 1 л? У поліметалічній руді, що містить близько 40 % CuS , визначають S у вигляді барій сульфату, заздалегідь перевівши її в сульфат-іон дією бром у азотній кислоті, наважка руди 0,5050 г. Кінцева концентрація нітратної кислоти в розчині руди 0,1 М, об'єм розчину 200 мл. Після відокремлення і

- прожарювання одержано 0,4880 г $BaSO_4$. Напишіть реакцію розчинення CuS , чим забруднений осад всередині і на поверхні (вказіть первинно адсорбовані іони, протиіони, обґрунтуйте відповідь). Який вміст S в руді(%)?
- 19.3 0,6422 г доломіту одержали 0,4623 г кальцій молібдату. Обчислити масову частку кальцію та кальцій карбонату в доломіті.
- 20.Осад, який містив SiO_2 , Al_2O_3 та Fe_2O_3 обробили сумішшю HF та H_2SO_4 для видалення SiO_2 . Осад зменшився на 0,2607 г. Обчисліть $m(Si)$ в пробі.
- 21.Розчинили 1,3400 г проби, що містить KJ , KCl і інертний матеріал, і обробили надлишком $AgNO_3$. Після фільтрування, промивання і висушування сумарна маса осаду AgJ та $AgCl$ складала 1,0470 г, осад потім підігріли в струмені хлору для кількісного переведення аргентум йодиду в аргентум хлорид, після чого осад важив 0,8430 г. Розрахуйте масову частку (%) калій хлориду та калій йодиду в пробі.
- 22.При визначенні алюміній оксиду в залізній руді його осаджують у вигляді $AlPO_4$. Обчислити відсотковий вміст Al_2O_3 в руді, якщо з наважки руди в 0,2430 г отримано осад алюміній фосфату 0,1428 г.
- 23.Розрахуйте втрату магнію (г) при промиванні 1 г осаду $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 200 мл розчину, який містить 0,1 моль/л NH_4Cl та 0,02 моль/л NH_3 . Чи допустима така втрата при гравіметричному визначенні магнію?
24. Скільки % $Al_2(SO_4)_3$ містив зразок технічного алюміній сульфату, якщо з його наважки 0,6 г отримано осад Al_2O_3 , який важить 0,1552 г?
- 25.Розрахувати F для визначення Mo у вигляді $PbMoO_4$.
- 26.Яку наважку алюміній сульфату потрібно взяти, щоб отримати 0,093 г сухого осаду алюміній оксихіноляту $Al(C_9H_6ON)_3$?
27. З наважки вапняку 1 г після відповідної обробки і прожарювання отримано 0,2 г CaO і 0,01 г $Mg_2P_2O_7$. Скільки % CaO і Mg містив зразок?
28. Яка повинна бути наважка речовини, яка містить 15 % фосфору, щоб утворилося 0,2140 г магній пірофосфату?
- 29.При аналізі зразка алюмоамонійних галунів з наважки 0,8653 г отримано 0,0915 г осаду Al_2O_3 . Скільки % $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ містив зразок?
- 30.Розрахувати фактор перерахунку для гравіметричного визначення Fe у вигляді Fe_2O_3 ; $P \rightarrow Mg_2P_2O_7$.

31. З наважки зразка 2 г отримано 0,5603 г CaO . Скільки % $CaCO_3$ містив зразок?
32. Яку наважку суміші, яка складається з 30 % Na_2SO_4 та 70 % K_2SO_4 потрібно взяти для аналізу на вміст SO_4^{2-} , якщо для визначення потрібно, щоб вага прожареного осаду $BaSO_4$ була не більше 0,2 г ?
33. Напишіть вираз для розрахунку гравіметричного фактора для наступних прикладів:

Гравіметрична (вагова) форма	Визначувана сполука	Фактор
1. $BaSO_4$	S	
2. $BaSO_4$	K_2SO_4	
3. $BaSO_4$	FeS_2	
4. $Mg_2P_2O_7$	MgO	
5. $Mg_2P_2O_7$	P	

9 Титриметричний аналіз

Титриметрія – це хімічний метод аналізу, який ґрунтується на вимірюванні точного об'єму розчину реактиву з відомою концентрацією, який взаємодіє з аналізованою речовиною. В титриметрії використовують всі типи реакцій. Аналітичним сигналом є об'єм розчину реактиву (титранту) V з відомою концентрацією C : $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

V, C

У гравіметричному аналізі вимірюють (зважують) масу продукту реакції; концентрація і кількість розчину введеного реактиву-осаджувача має другорядне значення. В титриметричному аналізі вимірюють об'єм розчину реактиву відомої концентрації, який витрачено на взаємодію з розчином визначуваної речовини, і за рівнянням хімічної реакції обчислюють кількість речовини. Основне значення в титриметричному аналізі має приготування робочих розчинів і точне вимірювання їх об'ємів.

Робочий або **титрований розчин (титрант)** – це розчин реактиву точно відомої концентрації. Назва титрований розчин походить від терміну титр; титр є одиницею вимірювання концентрації розчину і означає кількість речовини в грамах, яка міститься в 1 мл розчину.

Титрування – це процес додавання робочого або титрованого розчину до розчину визначуваної речовини. Зазвичай титрування ведуть до досягнення точки еквівалентності.

Точка еквівалентності - це момент титрування, коли кількість моль-еквівалентів додано го титранта ($n(T)$) дорівнює кількості моль-еквівалентів визначуваної речовини ($n(A)$), що міститься в аналізованому об'ємі розчину.

Способи фіксації точки еквівалентності:

1) в хімічних методах візуально за аналітичним ефектом (зміна забарвлення, помутніння розчину);

2) в фізико-хімічних методах за різкою зміною фізичної величини системи, яку вимірюють з використанням приладів (окисно-відновний потенціал системи, рН, оптична густина розчину, електропровідність, тощо).

Переваги титриметричного аналізу в порівнянні з гравіметриєю: експресність, універсальність (використання всіх типів реакцій). До недоліків слід віднести низьку чутливість $10^{-3} - 10^{-1}$ моль/л, у деяких випадках невисоку селективність.

9.1. Вимоги до реакцій в титриметричному аналізі

Не всі реакції можна застосовувати в титриметрії, до них висуваються наступні вимоги:

1. **Реакції повинні проходити стехіометрично**, тобто згідно з рівнянням, це значить, що в реакції



між коефіцієнтами a і b повино зберігатися певне співвідношення, побічні реакції не повині протікати.

2. **Реакції повинні мати достатньо великі константи рівноваги, тобто перебігати майже до кінця** (повнота проходження реакції має складати не менше 99,9% в момент додавання еквівалентної кількості титранта).
3. **Реакції між титрантом і визначуваною речовиною повинні перебігати швидко.**
4. **Титрант повинен реагувати тільки з визначуваною речовиною**, тобто, реакція повинна бути селективною, а краще специфічною.
5. **Повинен існувати спосіб фіксації (визначення) точки еквівалентності.**
6. Розчин аналіту не повинен містити речовин, які б заважали перебігу реакції або фіксації точки еквівалентності.

9.2. Класифікація методів титриметричного аналізу

У гравіметричному аналізі застосовується лише один тип хімічних реакцій – реакції осадження. В титриметричному аналізі ці реакції теж використовуються. Але при титриметричних визначеннях можна застосовувати також реакції окиснення-відновлення, комплексоутворення та кислотно-основні, тобто всі типи реакцій, які відповідають вимогам, наведеним вище.

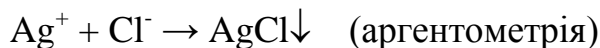
Залежно від типу хімічної реакції, що лежить в основі визначення, існує така класифікація методів титриметричного аналізу:

1. Методи протолітичного (кисотно-основного) титрування – базуються на використанні кислотно-основних реакцій (реакцій нейтралізації):

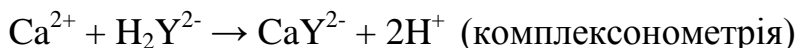


Якщо титрант кислота, то метод називають ацидиметрія, якщо основа – алкаліметрія.

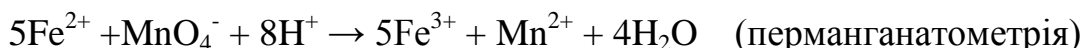
2. Методи осадження – базуються на використанні реакцій утворення малорозчинних сполук:



3. Методи комплексоутворення – базуються на використанні реакцій утворення комплексних сполук:



3. Методи окиснення-відновлення - базуються на використанні окисно-відновних реакцій



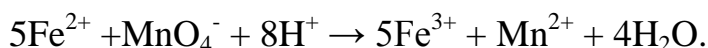
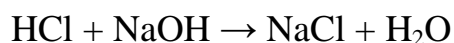
Кожний з цих методів включає ще кілька підрозділів, про які буде сказано далі.

Використання різноманітних типів хімічних реакцій є великою перевагою титриметричного методу аналізу порівняно з гравіметричним методом. Титриметричний аналіз є більш універсальним методом, бо дозволяє аналізувати значно більше коло об'єктів, потребує менше часу для виконання, тобто є практично універсальним. Швидкість і універсальність методів титриметричного аналізу обумовлює їх широке застосування при аналізі різноманітних матеріалів.

9.3. Способи титрування

За способом титрування розрізняють:

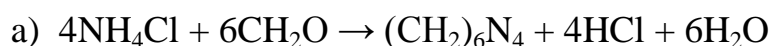
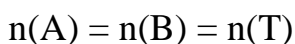
а) **методи прямого титрування** – визначуваний компонент А безпосередньо титрується робочим розчином реагенту Т

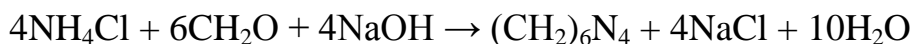
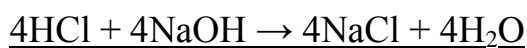


Але існує значна кількість речовин, які не можна визначити прямим титруванням, наприклад, коли відсутня можливість зафіксувати точку еквівалентності (т.е.) з титрантом, або коли реакція перебігає дуже повільно і потребує нагрівання. У таких випадках застосовуються

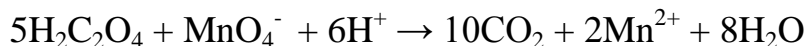
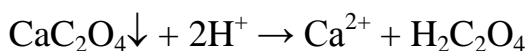
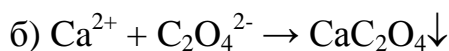
б) **методи непрямого титрування: метод заміщення і метод залишків.**

Принцип **методу заміщення** полягає в тому, що визначувані іони заміщають еквівалентною кількістю інших іонів або елемента, які вже можна визначити прямим титруванням.





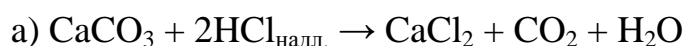
$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}) \Rightarrow n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NaOH})$$



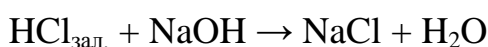
$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{CaC}_2\text{O}_4) = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{KMnO}_4) \Rightarrow n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{KMnO}_4)$$

$$m_{\text{Ca}} = \frac{C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/2\text{Ca})}{1000}$$

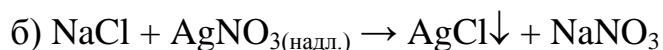
Метод залишків (метод зворотного титрування) полягає в тому, що до розчину досліджуваних іонів додають відміряну кількість титрованого розчину реактиву (титрант-1), взятого в надлишку проти кількості визначуваних іонів, і титрують надлишок реактиву відповідним робочим розчином (титрант-2). Знаючи об'єм і концентрацію введеного розчину реактиву і визначивши його надлишок, який не вступив у реакцію, легко обчислити скільки реактиву витрачено на взаємодію з досліджуваними іонами, а звідси можна знайти і кількість визначуваної речовини. Наприклад, при визначенні CaCO_3 на наважку речовини діють надлишком титрованого розчину соляної кислоти



і цей надлишок відтитрують стандартним розчином лугу. Знаходять кількість соляної кислоти, яка прореагувала з кальцію карбонатом, а звідси обчислюють і вміст CaCO_3 в пробі.



$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH})$$



$$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{KSCN})$$

9.4. Об'ємно-аналітичні розрахунки

У попередніх розділах згадувалось про те, що речовини реагують в еквівалентних співвідношеннях. Тому краще користуватися концентраціями розчинів, які подані у нормалях. Але необхідно знати і інші способи подання

концентрацій і навчитись розрахункам, в яких необхідно перейти від одного виразу концентрації до другого.

- 1) **Молярна концентрація** – кількість речовини, що міститься в 1 л розчину

$$C = \frac{V}{V} = \frac{m}{M \cdot V}; \quad [\text{моль/л, М}]$$

- 2) **Нормальна (еквівалентна) концентрація** – кількість моль-еквівалентів речовини, що міститься в 1 л розчину

$$C(1/zA) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M(1/zA) \cdot V}; \quad [\text{моль/л, Н}]$$

1/z – фактор еквівалентності; z – число еквівалентів в 1 молекулі речовини.

Еквівалентом називають реальну або умовну частинку молекули, яка еквівалентна (приєднує або відщеплює) одному іону водню в кислотно-основній реакції або одному електрону в реакції окиснення-відновлення.

- 3) **Титр (простий)** – маса речовини, яка міститься в 1 мл розчину

$$T(A) = \frac{m}{V} = \frac{C(A) \cdot M(A)}{1000} = \frac{C(1/zA) \cdot M(1/zA)}{1000}; \quad [\text{г/мл}]$$

- 4) **Складний титр** - маса речовини В, яка взаємодіє з 1 мл розчину речовини А

$$T_{A/B} = \frac{m_B}{V_A} = \frac{C(1/zA) \cdot M(1/zB)}{1000}; \quad [\text{г/мл}]$$

- 5) **Відсоткова концентрація** – маса речовини, яка міститься в 100 г розчину

$$\omega = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{розчину}}} \cdot 100\%$$

Основна розрахункова формула в титриметрії ґрунтується на еквівалентності взаємодії між двома речовинами.



$$V(X) \cdot C\left(\frac{1}{Z_1} X\right) = V(T) \cdot C\left(\frac{1}{Z_2} T\right) \quad (9.1)$$

$C\left(\frac{1}{Z_1} X\right)$ - це кількість моль – еквівалентів в 1 л, або кількість мілімоль –

еквівалентів в 1 мл, тоді $n(X) = V(X) \cdot C\left(\frac{1}{Z_1} X\right)$ - це кількість мілімоль – еквівалентів речовини X в об'ємі V мл.

Формула (9.1), яка свідчить про рівність мілімоль-еквівалентів прореагувавших речовин, є основою для розрахунків в титриметрії.

Таким чином, для визначення концентрації аналізованого розчину використовуємо формулу (9.2):

$$C\left(\frac{1}{Z_1} X\right) = \frac{C\left(\frac{1}{Z_2} T\right) \cdot V(T)}{V(X)} \quad (9.2)$$

Для розрахунку маси аналізованої речовини використовуємо

$$m(X) = \frac{C\left(\frac{1}{Z_1} X\right) \cdot V(X) \cdot M\left(\frac{1}{Z_1} X\right)}{1000} \quad (9.3);$$

$C\left(\frac{1}{Z_1} X\right) V(X)$ – кількість мілімоль-еквівалентів речовини X, за (9.1)

$C\left(\frac{1}{Z_1} X\right) V(X) = C\left(\frac{1}{Z_2} T\right) V(T)$, тому

$$m(X) = \frac{C\left(\frac{1}{Z_2} T\right) \cdot V(T) \cdot M\left(\frac{1}{Z_1} X\right)}{1000}, \text{ де } \frac{C\left(\frac{1}{Z} T\right) \cdot M\left(\frac{1}{Z} X\right)}{1000} = T_{T/X}; \omega(X) = \frac{m(X) \cdot 100\%}{m_{\text{наг}}}, \%$$

Приклад:

Для визначення феруму витрачено V мл розчину калій перманганату з титром по феруму T ($\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}$). Знайти масу феруму.

$$m(\text{Fe}) = T (\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{KMnO}_4) = \frac{C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot M(\text{Fe}) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000}.$$

Для розрахунків при зворотному титруванні використовують формулу:

$$m(X) = \frac{[C\left(\frac{1}{Z_1} T_1\right) \cdot V(T_1) - C\left(\frac{1}{Z_2} T_2\right) \cdot V(T_2)] \cdot M\left(\frac{1}{Z_3} X\right)}{1000},$$

де $C\left(\frac{1}{Z_1} T_1\right) \cdot V(T_1)$ – кількість ммоль-еквівалентів T_1 , додана до аналізованого

розчину, $C\left(\frac{1}{Z_2} T_2\right) \cdot V(T_2)$ – кількість ммоль-еквівалентів T_2 , яка прореагувала з

надлишком T_1 . $C\left(\frac{1}{Z_1} T_1\right) \cdot V(T_1) - C\left(\frac{1}{Z_2} T_2\right) \cdot V(T_2)$ – це кількість ммоль-еквівалентів T_1 ,

яка прореагувала з аналізованою речовиною X.

Таблица 9.1

Величини, що використовуються в кількісному аналізі

Позначення величини	Назва величини	Визначення величини	Розрахункова формула	Одиниці вимірювання
m	маса	-	$m = \nu \cdot M(A)$	г
M(A)	молярна маса	маса 1 моль даної речовини	$M(A) = \frac{m}{\nu}$	г/моль
M(1/z A)	еквівалентна маса	маса 1 моль еквівалентів даної речовини	$M(1/z A) = \frac{M(A)}{z}$	г/моль
z	число еквівалентів	число еквівалентів в одній молекулі речовини	-	-
1/z	фактор еквівалентності	-	-	-
ν	кількість речовини	кількість моль, що міститься в певній масі речовини	$\nu = \frac{m}{M(A)}$	моль
n	кількість еквівалентів	кількість моль еквівалентів, що міститься в певній масі речовини	$n = \frac{m}{M(1/z A)}$	моль
V	об'єм	-	-	дм ³ (л); см ³ (мл)
C(A)	молярна концентрація	кількість речовини, що міститься в 1 л розчину	$C(A) = \frac{\nu}{V} = \frac{m}{M(A) \cdot V}$	моль/дм ³ (моль/л)
C(1/z A)	еквівалентна концентрація	кількість моль-еквівалентів речовини, що міститься в 1 л розчину	$C(1/z A) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M(1/z A) \cdot V}$	моль/дм ³ (моль/л)
T _A	титр	маса речовини, яка міститься в 1 мл розчину	$T(A) = \frac{m}{V} = \frac{C(A) \cdot M(A)}{1000}$	г/см ³ (г/мл)
T _{A/B}	складний титр	маса речовини В, яка взаємодіє з 1 мл розчину речовини А	$T_{A/B} = \frac{m_B}{V_A} = \frac{C(1/z A) \cdot M(1/z B)}{1000}$	г/см ³ (г/мл)
ω	відсоткова концентрація (масова доля)	маса речовини, яка міститься в 100 г розчину	$\omega = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{розчину}}} \cdot 100\%$	%

9.5. Способи стандартизації робочих розчинів в титриметрії

Робочі розчини в титриметрії – це розчини з відомою концентрацією. Приготування робочих або титрованих розчинів є однією з найвідповідальніших операцій титриметричного аналізу.

За способом приготування розрізняють розчини **вихідні** і **стандартизовані**.

Вихідні розчини готують з вихідних речовин шляхом зважування потрібної кількості реактиву і розчиненні взятої наважки в певному об'ємі розчинника. Хімічні сполуки, які придатні для приготування титрованих розчинів цим способом, називаються вихідними речовинами або первинними стандартами. Вихідні речовини повинні відповідати певним вимогам:

1. Речовина повинна бути хімічно чистою (домішки < 0,05-0,1 %)
2. Склад вихідної речовини повинен відповідати її хімічній формулі. Ця відповідність може порушуватись внаслідок присутності в препараті різних домішок і забруднень.
3. Речовина повинна бути стійкою при збереженні в твердому стані і розчині.
4. Бажано, щоб вихідні речовини мали велику еквівалентну масу. У цьому випадку доводиться брати досить велику наважку препарату, в наслідок чого зменшується відносна похибка, пов'язана з неточністю зважування.

Порівняно невелика кількість хімічних сполук повністю відповідає усім переліченим вимогам. До них належать, наприклад, такі речовини, як калій біхромат $K_2Cr_2O_7$, калій бромат $KBrO_3$, калій оксалат $K_2C_2O_4$, оксалатна кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, натрій карбонат $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$, натрій тетраборат (бура) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ та інші.

Більшість речовин, які застосовують в титриметричному аналізі не є вихідними речовинами. Тому при приготуванні таких робочих розчинів їх доводиться стандартизувати.

Стандартизовані розчини готують приблизної концентрації, а точну концентрацію встановлюють за вихідними речовинами або іншими стандартизованими розчинами.

Наприклад, розчини кислот стандартизують за бурою або содою, розчини основ – за $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Готують робочі розчини також за фіксаналами (стандарт-титрами). Фіксанал – ампула, в якій міститься точна кількість речовини (найчастіше 0,1 моль-еквівалента).

Стандартизувати робочі розчини (титранти) можна способом окремих наважок або способом піпетування.

Спосіб окремих наважок. Розраховують наважку стандартної речовини за відповідною формулою. На аналітичних терезах зважують окремі, близькі за величиною, наважки стандартної речовини (на титрування кожної з них повинно витрачатись близько 20 см³ стандартного розчину), розчиняють у зручному для титрування об'ємі води і титрують розчином, який стандартизують. Метод окремих наважок найбільш точний, але потребує більших витрат часу, ніж спосіб піпетування.

Спосіб піпетування. Розраховану наважку стандартної речовини зважують на аналітичних терезах, кількісно переносять в мірну колбу, розчиняють в дистильованій воді і доводять об'єм водою до риски. Аліквотну частину приготованого таким чином розчину піпеткою переносять в конічну колбу і титрують розчином, який стандартизують.

Приклади: є приблизно 0,1 н розчин NaOH. Наважки H₂C₂O₄·2H₂O (розраховані так, щоб на титрування затрачувалось ~20мл) розчиняють в невеликій кількості дистильованої води, додають індикатор і титрують розчином NaOH.

$$T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{V(\text{NaOH})} = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000};$$

$$C(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{V(\text{NaOH}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}.$$

Якщо користуються методом піпетування, готують точно 0,1000 н розчин H₂C₂O₄·2H₂O, відбирають V_A і титрують розчином NaOH:

$$V_T \cdot C(\text{NaOH}) = V_A \cdot C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}); \quad C(\text{NaOH}) = \frac{V_A \cdot C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{V_T}.$$

Спосіб окремих наважок точніше, ніж спосіб пікетування, через відсутність похибки при відборі аліквоти піпеткою.

9.6. Приклади вирішення задач

Приклад 1.

Розрахувати кількість моль-еквівалентів (n), що міститься: а) в 1,1688 г NaCl; б) в 100 мл 0,2 М розчину NaCl.

Вирішення.

а) Кількість моль-еквівалентів NaCl розраховуємо за формулою

$$n = \frac{m}{M(1/z_{NaCl})} = \frac{1,1598\text{г}}{58,5\text{г/моль}} = 0,0198\text{моль}$$

б) Кількість моль-еквівалентів NaCl в розчині розраховуємо за формулою

$$n = \frac{C_{NaCl} \cdot z \cdot V_{NaCl}}{1000} = \frac{0,2\text{моль/л} \cdot 1 \cdot 100\text{мл}}{1000} = 0,02\text{моль}$$

Відповідь: а) 0,0198 моль-еквівалентів; б) 0,02 моль-еквівалентів.

Приклад 2.

Розрахувати масу речовини, що знаходиться в 100 мл 0,2 М розчинів: а) NaHCO₃; б) Na₂S₂O₃·5H₂O.

Вирішення.

Масу речовини розраховуємо за формулою

$$m = \frac{C \cdot V \cdot M}{1000}$$

а) Маса NaHCO₃ буде дорівнювати

$$m_{NaHCO_3} = \frac{0,2\text{моль/л} \cdot 100\text{мл} \cdot 84\text{г/моль}}{1000} = 1,68\text{г}$$

б) Маса NaHCO₃ буде дорівнювати

$$m_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = \frac{0,2\text{моль/л} \cdot 100\text{мл} \cdot 248\text{г/моль}}{1000} = 4,96\text{г}$$

Відповідь: а) 1,68 г NaHCO₃; б) 4,96 г Na₂S₂O₃·5H₂O.

Приклад 3.

Наважку соди Na₂CO₃ 1,1520 г розчинили в 1 л H₂O. Розрахувати нормальність отриманого розчину, його молярність, простий титр ($T_{Na_2CO_3}$) і складний титр $T_{Na_2CO_3/HCl}$.

Вирішення

Нормальність отриманого розчину розраховуємо за формулою

$$C(1/z_A) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M(1/z_A) \cdot V}$$

Фактор еквівалентності Na_2CO_3 $1/z=1/2$, так як в реакціях з кислотами натрій карбонат приєднує 2 іона водню.

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г / моль}; \quad M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53 \text{ г / моль}$$

$$C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1,1520 \text{ г}}{53 \text{ г / моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,0217 \text{ моль / л}$$

Молярну концентрацію розраховуємо за формулою

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V} = \frac{1,1520 \text{ г}}{106 \text{ г / моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,0109 \text{ моль / л}$$

Для розрахунку титра використовуємо формулу

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m}{V} = \frac{1,1520 \text{ г}}{1000 \text{ мл}} = 0,001152 \text{ г / мл}$$

Складний титр розраховуємо за формулою

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}} = \frac{C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{HCl})}{1000} = \frac{0,0217 \text{ моль / л} \cdot 36,5 \text{ г / моль}}{1000} = 0,00079 \text{ г / мл}$$

Відповідь: $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0109$ моль/л; $C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0217$ моль/л;
 $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,001152$ моль/л; $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = 0,00079$ моль/л.

Приклад 4.

Скільки мл 6 М NaOH потрібно взяти, щоб приготувати 3 л 0,1 н розчину.

Вирішення.

Для вирішення поставленої задачі використовуємо закон еквівалентів

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2, \text{ звідки отримуємо } V_1 = \frac{V_2 \cdot C_2}{C_1} = \frac{3 \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль / л}}{6 \text{ моль / л}} = 0,05 \text{ л} = 50 \text{ мл}$$

Відповідь: 50 мл.

1. Яку наважку КОН, що містить 90% чистої речовини, необхідно взяти, щоб приготувати 5 л 0,2 н розчину.

Вирішення.

Розрахуємо масу наважки чистого КОН за формулою

$$m_{\text{КОН}} = C \cdot V \cdot M = 0,2 \text{ моль / л} \cdot 5 \text{ л} \cdot 56 \text{ г / моль} = 56 \text{ г}$$

Маса наважки реактиву КОН складе відповідно

$$m = \frac{m_{\text{КОН}} \cdot 100\%}{\omega_{\text{КОН}}} = \frac{56 \text{ г} \cdot 100\%}{90\%} = 62,22 \text{ г}$$

Відповідь: 62,22 г.

Приклад 5.

Для визначення нормальності HCl наважку соди 0,1470 г після її розчинення відтитрували хлоридною кислотою. Розрахувати концентрацію HCl, якщо на титрування витратили 25 мл цієї кислоти.

Вирішення.

В цій задачі наведено приклад визначення концентрації титранта методом окремих наважок. Для розрахунку концентрації HCl використаємо формулу

$$m(1/zA) = \frac{C(1/zB) \cdot V \cdot M(1/zA)}{1000}, \text{ звідки отримуємо}$$
$$C(HCl) = \frac{m(Na_2CO_3) \cdot 1000}{M(1/2Na_2CO_3) \cdot V(HCl)} = \frac{0,1470\text{г} \cdot 1000}{53\text{г/моль} \cdot 25\text{мл}} = 0,1109\text{н}$$

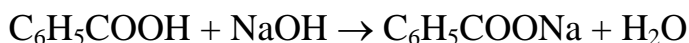
Відповідь: 0,1109 н.

Приклад 6.

Наважку бензойної кислоти 2,270 г розчинили у мірній колбі ємністю 200 мл. На титрування 20 мл аліквотного об'єму кислоти витратилось 18 мл NaOH. Написати рівняння реакцій і розрахувати нормальну концентрацію лугу.

Вирішення.

В цій задачі наведено приклад визначення концентрації титранта методом піпетування. Реакція перебігає за наступним рівнянням



Для розрахунку концентрації NaOH використаємо формулу

$$m(1/zA) = \frac{C(1/zB) \cdot V \cdot M(1/zA) \cdot V_n}{1000 \cdot V_k},$$

де V_n – об'єм аліквоти (піпетки), V_k – об'єм колби, звідки отримуємо

$$C(NaOH) = \frac{m(C_6H_5COOH) \cdot 1000 \cdot V_n}{M(C_6H_5COOH) \cdot V(NaOH) \cdot V_k} = \frac{2,270\text{г} \cdot 1000 \cdot 20\text{мл}}{122\text{г/моль} \cdot 18\text{мл} \cdot 200\text{мл}} = 0,1034\text{н}$$

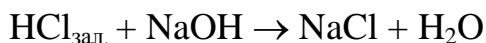
Відповідь: 0,1034 н.

Приклад 7.

Для аналізу органічної речовини, що містить азот, її кількісно переводять у сіль амонію. Амоніак, що виділяється при кип'ятінні з NaOH, відганяють у колбу, що містить 50 мл 0,1 н HCl. Яку наважку речовини треба взяти, щоб на титрування надлишку кислоти витрачалось 20 мл 0,1 н NaOH при масовій частці азоту 10%.

Вирішення.

В цій задачі наведено приклад зворотного титрування. При цьому перебігають наступні реакції:



Відповідно закону еквівалентів $n(\text{N})=n(\text{NH}_3)=n(\text{HCl})-n(\text{NaOH})$

$$\frac{m(\text{N})}{M(\text{N})} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000}, \text{ звідки отримуємо}$$

$$m(\text{N}) = \frac{[C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})] \cdot M(\text{N})}{1000} = \frac{(0,1\text{н} \cdot 50\text{мл} - 0,1\text{н} \cdot 20\text{мл}) \cdot 14\text{г/моль}}{1000} = 0,042\text{г}$$

Наважку речовини, яку необхідно взяти для визначення розрахуємо за формулою

$$m = \frac{m(\text{N}) \cdot 100\%}{\omega(\text{N})} = \frac{0,042\text{г} \cdot 100\%}{10\%} = 0,42\text{г}$$

Відповідь: 0,42 г.

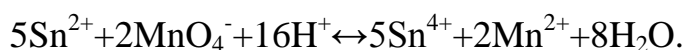
9.7 Завдання та запитання

- Обчислити молярну концентрацію розчинів:
 - 500 мл розчину, який містить 2,183 г AgNO_3 ;
 - 20 мл розчину, який містить 8,879 г NaCl .
- Яка кількість речовини необхідна для приготування наступних розчинів:
 - 500 мл 0,005 М хлорної кислоти;
 - 1000 мл 0,193 М барію гідроксиду.
- Розрахувати кількість моль-еквівалентів (n), що міститься: а) в 1,1688 г NaCl ; б) в 100 мл 0,2 М розчину NaCl .
- Яку масу (m) мають 0,04 моль-еквіваленти: а) Na_2CO_3 ; б) KCl ; в) KMnO_4 ?
- Знайти кількість моль (ν) і моль-еквівалентів (n), що міститься в 200 мл 0,1 н розчинів а) H_2SO_4 ; б) KJ ; в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Розрахувати масу речовини, що знаходиться в 100 мл 0,1 М розчинів: а) NaHCO_3 ; б) Na_2CO_3 ; в) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- Знайти кількість моль-еквівалентів (n) у 1 л 0,1 М розчинів: а) H_2SO_4 ; б) Na_2CO_3 ; в) NH_4OH ; г) KMnO_4 .

8. У лабораторії є три 0,1 н розчини: а) $K_2Cr_2O_7$; б) KBr ; в) Na_2CO_3 . В якому з них маса речовини (m) при однакових об'ємах найбільша? Чому?
9. До 200 мл 0,1 М H_2SO_4 додали 20 мл 0,1 н розчину $NaOH$. Яка з речовин після проходження реакції буде в надлишку? Підтвердити розрахунками.
10. Розрахувати кількість молей (ν) і моль-еквівалентів (n), що міститься в 4,903 г $K_2Cr_2O_7$.
11. У якому з 0,1 М розчинів кількість моль-еквівалентів (n) найбільша: а) $NaHCO_3$; б) $KMnO_4$; в) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; г) $(NH_4)_2SO_4$. Підтвердити розрахунками.
12. Скільки мл 0,1 н HCl потрібно додати до 0,053 г Na_2CO_3 , щоб повністю нейтралізувати соду?
13. Розрахувати наважку бензойної кислоти, C_6H_5COOH , яку потрібно взяти для приготування 0,5 л 0,1 М розчину? Чому буде дорівнювати титр цього розчину?
14. 4,903 г $K_2Cr_2O_7$ розчинили в 1 л H_2O . Розрахувати молярність отриманого розчину ($C_{(K_2Cr_2O_7)}$), нормальність, $\left(C\left(\frac{1}{z} K_2Cr_2O_7\right) \right)$, якщо $z=6$, простий (Т) і складний $T_{K_2Cr_2O_7/Fe}$ титри.
15. У лабораторії є концентрована HCl ($\rho=1,198$ г/мл³; $\omega_{mass}=40\%$). Скільки мл потрібно її взяти, щоб приготувати 20 л ~ 0,1 н. розчину?
16. Яку наважку $NaOH$ потрібно взяти, щоб приготувати 1 л розчину лугу з $T_{NaOH/HCl} = 3,65 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Чому дорівнює нормальність приготованого розчину?
17. Скільки мл концентрованої H_2SO_4 (18 М) необхідно взяти для приготування 2 л 1 н розчину сірчаної кислоти?
18. Розрахувати наважку перманганату калію, яку потрібно взяти для приготування 2 л 0,1 н його розчину. Чому буде дорівнювати T_{KMnO_4} та $T_{KMnO_4/Fe}$?

19. Наважку соди Na_2CO_3 0,1120 г розчинили в 1 л H_2O . Розрахувати нормальність отриманого розчину, його молярність, простий титр ($T_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$) і складний $T_{\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}}$.
20. Скільки мл концентрованої H_2SO_4 з $\rho = 1,815$ і $\omega = 90,72\%$ потрібно взяти для приготування 20 л 0,1 н розчину?
21. На титрування 0,2156 г хімічно чистої Na_2CO_3 витрачається 22,35 мл H_2SO_4 . Яка нормальна концентрація розчину сірчаної кислоти?
22. У мірній колбі ємкістю 500 мл знаходиться розчин, приготований з наважки $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 4,7671 г. Обчислити: а) молярну концентрацію розчину; б) нормальну концентрацію; в) титр; г) титр по HCl .
23. Скільки мл 2,0 М розчину HCl потрібно додати до 1,1 л 0,1880 М розчину HCl , щоб він став 0,20 М.
24. Який об'єм H_2O треба додати до 1,2 л 0,24 М HCl , щоб приготувати 0,20 М розчин?
25. Яку наважку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ треба взяти, щоб після розчинення її в мірній колбі ємкістю 100 мл на аліквотний об'єм 5 мл витратилось 18 мл ~0,1 н NaOH ?
26. Скільки мл NaOH і HCl потрібно взяти, щоб приготувати по 3 л 0,1 н розчинів, якщо в лабораторії є 6 і 8М розчини відповідно.
27. Яку наважку KOH , що містить 90% чистої речовини, необхідно взяти, щоб приготувати 5 л 0,2 н розчину.
28. Яку наважку $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ потрібно взяти, щоб після розчинення, на її титрування, витрачалось 35 мл 0,1 н HCl .
29. Розрахувати молярну концентрацію кислот H_3PO_4 і HClO_4 , якщо $\rho_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,33$ г/мл; $\omega = 49,48$ мас%, а $\rho_{\text{HClO}_4} = 1,6$ г/мл, $\omega = 54,03\%$.
30. Яку наважку оксалатної кислоти, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, потрібно взяти, щоб після її розчинення в 100 мл води на 10 мл аліквотного об'єму витрачалось 20 мл 0,1 н NaOH .
31. Для визначення нормальності HCl наважку соди 0,1470 г після її розчинення відтитрували хлоридною кислотою. Розрахувати концентрацію HCl , якщо на титрування витратили 25 мл цієї кислоти.

32. Наважку сплаву 0,8 г розчинили в кислоті та олово, що там міститься, відтитрували перманганатом калію:



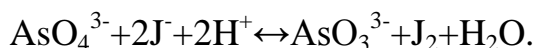
Розрахувати масову частку олова в сплаві, якщо на реакцію витрачено 18 мл 0,1н KMnO_4 .

33. Для визначення вмісту цинку в стічних виробничих водах взяли 100 мл розчину, упарили його до 10 мл, додали H_2SO_4 і відтитрували Zn^{2+} фероціанідом калію:

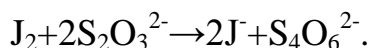


в присутності дифеніламіну, як індикатора. На титрування витратили 8 мл $5 \cdot 10^{-2}$ н розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Знайти масу цинку, що міститься в 1 л стічної води.

34. До 20 мл розчину миш'яку, Na_3AsO_4 додали H_2SO_4 і 1 г йодистого калію



Йод, який виділився, відтитрували 24 мл 0,1 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



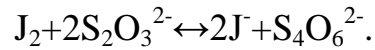
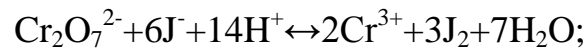
Розрахувати масу миш'яку в розчині і Т розчину тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по миш'яку.

35. Наважку бензойної кислоти 2,270 г розчинили у мірній колбі ємкістю 200 мл. На титрування 20 мл аліквотного об'єму кислоти витратилось 18 мл NaOH . Написати рівняння реакцій і розрахувати нормальну концентрацію лугу.

36. Для аналізу органічної речовини, що містить азот, її кількісно переводять у сіль амонію. Амоніак, що виділяється при кип'ятінні з NaOH , відганяють у колбу, що містить 50 мл 0,1 н HCl . Яку наважку речовини треба взяти, щоб на титрування надлишку кислоти витрачалось 20 мл 0,1 н NaOH при масовій частці азоту 10%.

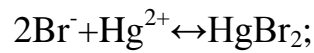
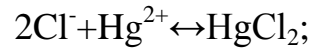
37. Який об'єм 0,1 М NaOH потрібно взяти на титрування надлишку кислоти після взаємодії з 25 мл 0,5 М розчину HCl 0,4 г речовини, що містить по масі 60% CaO і 20% CaCO_3 .

38. До наважки 0,1122 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ додали 1 г KJ і HCl . На титрування йоду, що виділився, витратилось 22,25 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Обчислити молярну концентрацію тіосульфату і його титр за йодом.



39. Яку наважку реактиву NaOH, що містить 93% основної речовини, потрібно додати до 10 л 0,1945 М розчину NaOH, щоб одержати 0,2000 М розчин?

40. Яку наважку з масовою часткою NaBr 15% і NaCl 75% потрібно взяти для аналізу, щоб на її титрування витрачалося 15 мл 0,15 М розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$?



$$* \frac{m \cdot 15}{100 \cdot M_{\text{NaBr}}} + \frac{m \cdot 75}{100 \cdot M_{\text{NaCl}}} = \frac{C_{\text{Hg}^{2+}} \cdot V_{\text{Hg}^{2+}}}{1000}.$$

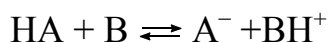
10 Метод протолітичного (кисотно-основного) титрування

У методі протолітичного титрування використовують протолітичні (кисотно-основні) реакції.

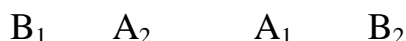
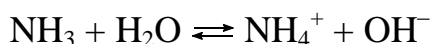
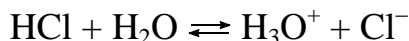
За класичною теорією Арреніуса кислота – це речовина, яка дисоціює у водному розчині з відщепленням H^+ , а основи – OH^- . Але ця теорія не пояснює кислотні чи основні властивості деяких речовин: NH_3 , SO_4^{2-} .

У 1923 Бренстедом і Лоурі була запропонована протолітична теорія, яка розширила коло речовин, які можна віднести до кислот або основ.

За цією теорією кислоти – це донори протонів (тобто віддають протони), основи – їх акцептори (тобто приєднують протони). Кисотно-основна реакція – це реакція переносу протонів. HA , A – кислота (від слова acid), B – основа (base):



За теорією Бренстеда – Лоурі розчинник є активним компонентом реакції.



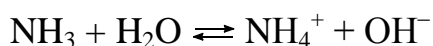
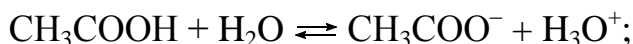
A_1 і B_1 та A_2 і B_2 – це супряжені пари кислота – основа.

Протолітична теорія розширила коло кислот і основ і об'єднала всі реакції, в яких відбувається перенос протону, як протолітичні.

Кислоти	Основи
молекулярні – $\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$	молекулярні – NH_3, NaOH
катіонні – $\text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	катіонні – $\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$
аніонні – $\text{HSO}_4^-, \text{HCO}_3^-$	аніонні – $\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$

До протолітичних реакцій відносять:

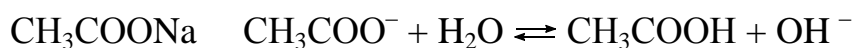
1. Реакції дисоціації кислот і основ



У загальному вигляді: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+;$ $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-;$

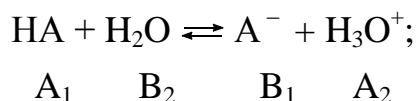
2. Реакції нейтралізації: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O};$ $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

3. Реакції гідролізу солей: $\text{NH}_4\text{Cl}: \quad \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$



10.1. Константи кислотності та основності

Силу кислоти чи основи оцінюють за їх здатністю до дисоціації. Запишемо рівняння дисоціації кислоти HA:



Вираз для константи рівноваги цього процесу має вигляд:

$$K_p^a = \frac{(H_3O^+) \cdot (A^-)}{(HA) \cdot (H_2O)} = \frac{(A_2) \cdot (B_1)}{(A_1) \cdot (B_2)} \quad (10.1)$$

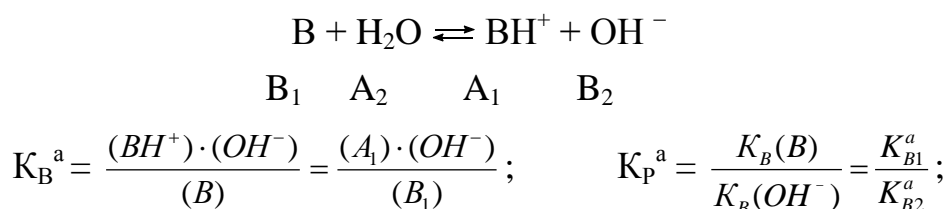
У наведених формулах рівноважна активна концентрація розчинів позначена круглими дужками (). Якщо прийняти активну концентрацію розчинника H_2O рівній 1, отримаємо рівняння константи рівноваги, яку називають константою кислотності HA:

$$K_A^a = \frac{(H_3O^+) \cdot (A^-)}{(HA)} = \frac{(H_3O^+) \cdot (B_1)}{(A_1)} \quad (10.2)$$

Якщо в рівнянні (10.1) чисельник і знаменник помножити на (H_3O^+) одержимо

$$K_p^a = \frac{(A_2) \cdot (B_1) \cdot (H_3O^+)}{(A_1) \cdot (B_2) \cdot (H_3O^+)} = \frac{K_A(HA)}{K_A(H_3O^+)} = \frac{K_{A1}^a}{K_{A2}^a}.$$

Таким же шляхом отримуємо вираз для константи основності:



Для супрженої пари кислота–основа існує важливе співвідношення їх констант дисоціації, яке значно спрощує розрахунки в протолітичному титруванні:

$$K_{A1}^a \cdot K_{B1}^a = \frac{(H_3O^+) \cdot (B_1)}{(A_1)} \cdot \frac{(A_1) \cdot (OH^-)}{(B_1)} = (H_3O^+) \cdot (OH^-) = K_w, \quad pK_A + pK_B = 14$$

У загальному випадку $K_A \cdot K_B = K_S$; $pK_A + pK_B = pK_S$, де K_S – це константа дисоціації розчинника, а pK_S – показник константи дисоціації розчинника.

Приклад застосування рівняння $pK_A + pK_B = 14$.

Візьмемо супржену пару $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$. NH_3 – це основа, а NH_4^+ – супржена з цією основою кислота. В довідниках є тільки константа дисоціації основи $K_B = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $pK_B = 4,8$. Цю величину використовуємо для розрахунку $K_A(\text{NH}_4^+)$:

$$pK_A(\text{NH}_4^+) = 14 - pK_B = 14 - 4,8 = 9,2$$

Таким чином, сила протоліту залежить перш за все від його природи, а також від властивостей розчинника.

10.1.1. Характеристика розчинників

Розчинники поділяють на: кислотні (протогенні), основні (протофільні), амфоліти, які проявляють як кислотні, так і основні властивості залежно від партнера, з яким взаємодіють, та апротонні. Останні не мають у своєму складі протонів, які можуть відщеплюватися.

До кислотних розчинників (донорів протонів) найчастіше відносять органічні кислоти. Основні розчинники – це акцептори протонів, наприклад рідкий NH_3 , піридин: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$.

Амфолітами можуть бути і кислотні, і основні розчинники, тобто ті, які можуть бути і донорами, і акцепторами протонів. Класичним розчинником – амфолітом є вода, властивості амфоліта проявляє і рідкий аміак:



Позитивно заряджений іон називають ліонієм (NH_4^+), для H_2O – гідроксоній (H_3O^+), а негативно заряджений – ліатом, для H_2O – гідроксилон (OH^-).

Щоб підвищити силу кислоти необхідно вибрати основний розчинник, наприклад, рідкий аміак, а для зниження сили кислоти – кислотний: HCl в льодяній CH_3COOH – слабка кислота, а CH_3COOH у рідкому аміаку досить сильна кислота. Навпаки для підвищення сили основи необхідно взяти кислотний розчинник.

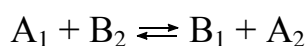
За впливом на силу кислот і основ розчинники поділяють на диференціюючі та нівелюючі. Диференціюючі розчинники не тільки змінюють силу протолітів, але змінюють і співвідношення між їх константами. Нівелюючі розчинники вирівнюють силу протолітів.

H_2O – нівелюючий розчинник. Самою сильною кислотою в водному розчині є H_3O^+ , а самою сильною основою є OH^- . Тобто всі сильні кислоти в водному розчині обмежуються силою H_3O^+ , а сильні основи (луги) – силою OH^- .

Диференціюючі розчинники - NH_3 рідкий, льодяна CH_3COOH та інші.

10.1.2. Напрямок перебігу протолітичних реакцій

Знаючи константи дисоціації кислот та основ, можна легко розрахувати напрямок перебігу реакцій між ними.



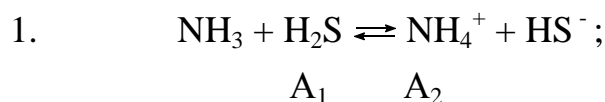
Константу рівноваги цієї реакції K_P^C можна виразити через K_{A1} і K_{A2} ;

$$K_P^C = \frac{[B_1] \cdot [A_2] \cdot [H_3O^+]}{[B_2] \cdot [A_1] \cdot [H_3O^+]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}; \quad K_P^C - \text{концентраційна константа рівноваги.}$$

$$\lg K_P^C = \lg K_{A1} - \lg K_{A2}; \quad \lg K_P^C = pK_{A2} - pK_{A1}.$$

Якщо $\lg K_P^C < 0$, рівновага зсунута ліворуч, при $\lg K_P^C > 0$ – праворуч.

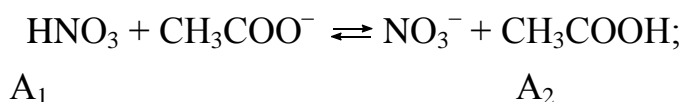
Приклади:



$$\lg K_P^C = pK_{A2} - pK_{A1} = 9,2 - 7 = 2,2 > 0$$

Рівновага зсунута праворуч.

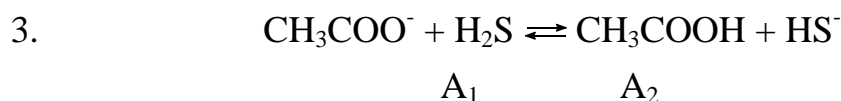
2. Етанольний розчин $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$



У етанолі $pK_A(\text{HNO}_3) = 3,6$ $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10,3$

$$\lg K_P^C = pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}) - pK_A(\text{HNO}_3) = 10,3 - 3,6 = 6,7 > 0, \text{ тобто рівновага}$$

зсунута праворуч.



$$\lg K_P^C = pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}) - pK_A(\text{H}_2\text{S}) = 4,8 - 7 = -2,2 < 0, \text{ тобто рівновага}$$

зсунута ліворуч.

10.2. Розрахунки рН розчинів протолітів

В аналітичній практиці дуже важливо контролювати рН розчинів, так як концентрація іонів гідрогену впливає на перебіг багатьох реакцій. З цією метою необхідно вміти розраховувати рН розчинів протолітів та їх сумішей. Ці розрахунки також необхідні в протолітичному титруванні.

10.2.1. Розрахунки рН розчинів сильних протолітів

Сильні кислоти: при концентраціях 10^{-1} - 10^{-4} моль/л повністю дисоціюють у розчинах, тому $[\text{H}_3\text{O}^+] = C(A)$, $pH = -\lg C$.

$$a) C_A = 10^{-4} - 10^{-1} \text{ моль/л, } [\text{H}_3\text{O}^+] = C(A). \text{ pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg C(A).$$

$$\text{Приклад: } C(\text{HCl}) = 10^{-2} \text{ моль/л, } \text{pH} = -\lg 10^{-2} = 2$$

Для розрахунків рОН лугів використовують такий же алгоритм.

б) При концентраціях кислоти $C_A \leq 10^{-5}$ моль/л необхідно враховувати дисоціацію H_2O : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{заг}} = C(A) + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{w}} = C_A + [\text{OH}^-]_{\text{w}}$

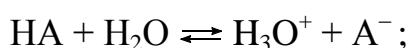
$$[H_3O^+]_{заг} = C_A + \frac{K_w}{[H_3O^+]_{заг}}; \quad [H_3O^+]^2 - C_A [H_3O^+] - K_w = 0$$

Для знаходження $[H_3O^+]$ необхідно вирішити це рівняння.

в) $C(A) > 10^{-1}$ моль/л. Для досить концентрованих розчинів сильних кислот не можна використовувати рН для характеристики кислотності. Необхідно користуватися функцією Гамета H_0 . H_0 відрізняється від рН деяким коефіцієнтом k : $H_0 = k \cdot pH$. Чим більше концентрація кислоти, тим більше H_0 відрізняється від рН. Це пов'язано з процесами асоціації в концентрованих розчинах кислот, що призводить до зменшення концентрації вільних H_3O^+ -іонів. Величини H_0 для сильних кислот знаходять у довідниках.

10.2.2. Розрахунки рН розчинів слабких протолітів

Слабка кислота HA не повністю дисоціює у водному розчині:



$$K_A^C = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}; \quad [HA] = C(A) - [H_3O^+]; \quad [A^-] = [H_3O^+], \quad K_A^C = \frac{[H_3O^+]^2}{C_A - [H_3O^+]};$$

1. Ступінь дисоціації кислоти $\alpha < 5\%$, $C_A/K_A \geq 400$, у цьому випадку можна

$$\text{прийняти } [HA] \approx C(HA), \quad K_A^C = \frac{[H_3O^+]^2}{C(HA)};$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_A \cdot C(HA)}; \quad pH = \frac{1}{2}pK_A - \frac{1}{2}\lg C(HA).$$

Приклад: $C(CH_3COOH) = 0,1$ моль/л; рН – ?

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 4,8 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 2,9$$

2. Ступінь дисоціації кислоти $\alpha > 5\%$.

$$K_A^C = \frac{[H_3O^+]^2}{C(HA) - [H_3O^+]};$$

$$[H_3O^+]^2 + K_A [H_3O^+] - K_A^C \cdot C(HA) = 0$$

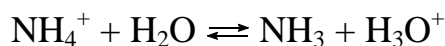
3. При $C \leq 10^{-5}$ моль/л необхідно враховувати $[H_3O^+]_w$:

$$[H_3O^+]_{заг} = \sqrt{K_A \cdot C(HA)} + [H_3O^+]_w = \sqrt{K_A \cdot C(HA)} + \frac{K_w}{[H_3O^+]_{заг}}$$

За теорією Бренстеда-Лоурі аніони кислот є супряженими основами. Тому розчини солей, які гідролізують за катіоном, можна розглядати як розчини слабких кислот і розраховувати $[H_3O^+]$ за формулою $[H_3O^+] = \sqrt{K_A \cdot C_{HA}}$. Це дуже важлива перевага протолітичної теорії, яка спрощує розрахунки рН розчинів солей.

Приклад:

$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1$ моль/л; $pK_B(\text{NH}_3) = 4,8$; $pH = ?$

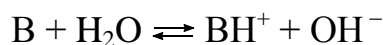


$$pH = \frac{1}{2}pK_A(\text{NH}_4^+) - \frac{1}{2}\lg C(\text{NH}_4\text{Cl}),$$

$$pK_A(\text{NH}_4^+) = pK_W - pK_B(\text{NH}_3)$$

$$pH = \frac{1}{2} [pK_W - pK_B(\text{NH}_3)] - \frac{1}{2}\lg C(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{1}{2}(14 - 4,8) - \frac{1}{2}\lg 0,1 = 5,3$$

Розглянемо розчини слабких основ:



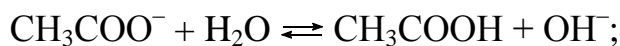
$$K_B^C = \frac{[\text{OH}^-][BH^+]}{[B]}$$

$$\text{При } \alpha < 5\%, K_B^C = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C(B)}, [\text{OH}^-] = \sqrt{K_B^C \cdot C(B)}.$$

$$pOH = \frac{1}{2}pK_B - \frac{1}{2}\lg C(B); \quad pH = 14 - \frac{1}{2}pK_B + \frac{1}{2}\lg C(B);$$

Цю ж формулу використовують для розрахунків pH розчинів солей, які гідролізують за аніоном.

Приклад: $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1$ моль/л, $pH = ?$



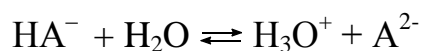
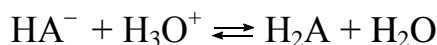
$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_B(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \frac{1}{2}\lg C(\text{CH}_3\text{COONa});$$

$$pK_B(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 14 - pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 14 - 4,8 = 9,2$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}9,2 + \frac{1}{2}\lg 0,1 = 8,9$$

10.2.3. Розрахунки pH розчинів протолітів–амфолітів

Амфоліти залежно від умов проявляють як кислотні так і основні властивості.



$$K_{A1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}, \quad K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

Із констант дисоціації кислоти H_2A за першим ступенем (K_{A1}) і другим (K_{A2}) знайдемо вирази для концентрації $[\text{HA}^-]$ і прирівняємо їх:

$$[\text{HA}^-] = \frac{K_{A1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad [\text{HA}^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{A2}}$$

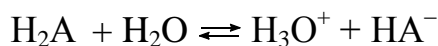
$$\frac{K_{A1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{A2}}, \text{ якщо припустити, що } [\text{H}_2\text{A}] \approx [\text{A}^{2-}]$$

$$\frac{K_{A1}}{[H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]}{K_{A2}}; \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot K_{A2}}; \quad \text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_{A1} + \frac{1}{2}\text{p}K_{A2}$$

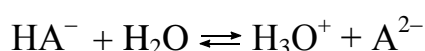
Це приблизний розрахунок, але для практичних цілей він дає задовільний результат. За цією формулою розраховують рН розчинів кислих солей (KHSO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , KHS та інших).

10.2.4. Розрахунки розчинів багатопротонних кислот

Багатопротонні кислоти дисоціюють ступінчасто



$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]}$$



$$K_{A2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Для розрахунку рН розчину H_2A необхідно скласти рівняння матеріального та зарядового балансу:

$C(\text{HA})$ = загальна концентрація кислоти.

$C(\text{HA}) = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$ – матеріальний баланс,

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-]$ зарядовий баланс (баланс електронейтральності).

Використавши вирази для K_{A1} і K_{A2} , необхідно вирішити ці рівняння для знаходження $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Але враховуючи, що дисоціація за другим, третім ступенем значно менша, ніж за першим, розраховують рН розчину за першим ступенем дисоціації за спрощеним рівнянням для слабкої кислоти: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{C(\text{H}_n\text{A}) \cdot K_{A1}}$.

Наприклад, для H_3PO_4 : $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$;

$$\text{pH} = \sqrt{C(\text{H}_3\text{A}) \cdot K_{A1}}.$$

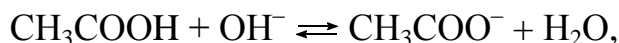
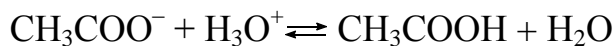
10.3. Буферні розчини

Деякі розчини протолітів та їх сумішей мають властивість підтримувати постійною величиною рН при додаванні кислот чи основ до них. Така властивість називається буферною, а розчини – буферними.

Буферну дію проявляють розчини, що містять суміш слабкої кислоти та її солі ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), слабкої основи та її солі ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) або солей багатоосновних кислот ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$), які складають супряжені пари кислота – основа: $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$; $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$; $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$.

Буферну дію також проявляють розчини сильних протолітів за рахунок великої концентрації H_3O^+ чи OH^- і при додаванні невеликої кількості кислоти чи лугу мало змінюють рН.

Буферні розчини, які містять супряжену пару, не змінюють рН через такі взаємодії:



де CH_3COOH та H_2O – малодисоційовані сполуки.

Тобто, супряжена основа зв'язує H_3O^+ -іони, а спряжена кислота – OH^- -іони в малодисоційовані сполуки, внаслідок чого рН майже не змінюється.

Буферну дію вимірюють або характеризують буферною ємністю: вона дорівнює кількості доданої сильної кислоти чи лугу, яка змінює рН на одиницю.

$$\pi = \frac{\Delta(\text{H}_3\text{O}^+)}{\Delta\text{pH}} = -\frac{\Delta(\text{OH}^-)}{\Delta\text{pH}}$$

Буферна ємність розчинів сильних протолітів залежить від їх концентрації

$$\pi = 2,3 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = -2,3 \cdot [\text{OH}^-].$$

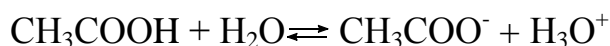
Для буферних розчинів, які містять пару А і В:

$$\pi = 2,3 \frac{C_A \cdot C_B}{C_A + C_B},$$

де C_A – концентрація кислоти, C_B – концентрація основи.

Розрахунок рН буферних розчинів.

Розглянемо розчин, що містить ацетатну кислоту і натрій ацетат, які є супряженою парою кислота (А) – основа (В).



$$K_A^c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}]}{[\text{A}]}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_A^c \cdot \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]}; \quad \text{pH} = \text{p}K_A^c - \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]}$$

Буферні розчини при $[\text{B}] = [\text{A}]$ мають максимальну ємність і $\text{pH} = \text{p}K_A$ (рис. 10.1)

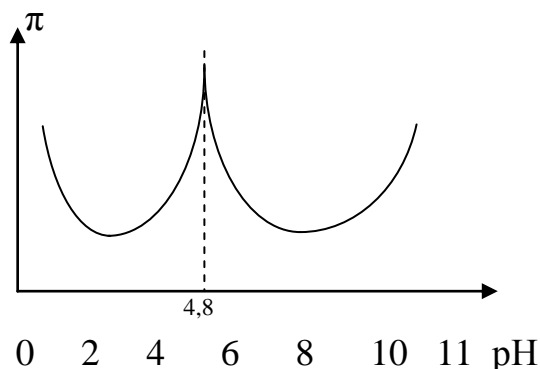
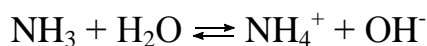


Рис. 10.1 Залежність буферної ємності суміші CH_3COO^- і CH_3COOH від рН розчину.

Розглянемо розчин, що містить аммоніак і амоній хлорид, NH_3 і NH_4^+ які є спряженою парою основа (В) - кислота (А).



$$K_B^C = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{A}]}{[\text{B}]}; \quad [\text{OH}^-] = K_B^C \cdot \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w \cdot [\text{A}]}{K_B^C \cdot [\text{B}]};$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B^C - \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]}.$$

Приклади:

1. $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1$ моль/л; $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,5$ моль/л; $\text{pH} - ?$ $\text{p}K_A = 4,8$

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]} = 4,8 - \lg \frac{0,1}{0,5} = 5,5$$

2. $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,2$ моль/л; $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,3$ моль/л; $\text{pH} - ?$ $\text{p}K_B = 4,8$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B^C - \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]} = 14 - 4,8 - \lg \frac{0,3}{0,2} = 9,02$$

3. $C(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0,2$ моль/л; $C(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 0,2$ моль/л; $\text{p}K_{A1} = 6,7$ $\text{pH} - ?$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \lg \frac{[\text{K}_2\text{HPO}_4]}{[\text{KH}_2\text{PO}_4]} = 6,7 + \lg \frac{0,2}{0,2} = 6,7.$$

10.4. Криві титрування

В процесі протолітичного титрування при додаванні титранту до розчину, який титрують, змінюється концентрація іонів гідрогену. На початку титрування і після кінця реакції (точки еквівалентності) вона змінюється повільно, а поблизу точки еквівалентності (т.е.) – різко. Різка зміна pH поблизу точки еквівалентності називається стрибком титрування. Це дуже наглядно, якщо розрахувати і побудувати графік залежності концентрації H_3O^+ (pH) від об'єму доданого титранту.

10.4.1. Титрування сильних протолітів

Розглянемо титрування сильних протолітів на прикладі титрування розчину хлоридної кислоти розчином NaOH .

Введемо поняття титрувальної долі (частки), або ступеня відтитрованості f для спрощення розрахунків:

$$f = \frac{C_T V_T}{C_0 V_0}; \quad \text{при } C_T = C_0 \quad f = \frac{V_T}{V_0}, \quad f \text{ змінюється в інтервалі } 0 \leq f \leq 1, \quad C_0 \text{ і } V_0 -$$

концентрація і об'єм аналізованого розчину, C_T і V_T - концентрація і об'єм титранту.

Алгоритм розрахунку рН від об'єму доданого титранту

1. Розрахунок рН вихідного титрованого розчину

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0(\text{HCl}); \text{pH} = -\lg C_0, \quad f = 0,$$

2. Розрахунок рН розчину до т.е.

До т.е. розчин НСІ недотитрований

$$C(\text{HCl}) = \frac{C_0V_0 - C_TV_T}{V_0 + V_T} = \frac{C_0(V_0 - V_T)}{V_0 + V_T} = \frac{C_0(V_0 - fV_0)}{V_0 + fV_0} = \frac{C_0(1-f)}{1+f}$$

$$\text{pH} = -\lg C(\text{HCl})_{\text{недотитр}} = -\lg \frac{C_0(1-f)}{1+f};$$

За цією формулою розраховують рН розчинів при додаванні різних кількостей NaOH.

3. рН т.е.:

В т.е. утворюється NaCl . Розчин NaCl має рН = 7.

4. Розрахунок рН розчинів після т.е.

Після т.е. розчин буде перетитрованим, рН розчину обумовлює надлишкова концентрація NaOH, $f > 1$.

$$C(\text{NaOH})_{(\text{надл.})} = \frac{C_TV_T - C_0V_0}{V_0 + V_T} = \frac{C_0(fV_0 - V_0)}{V_0 + fV_0} = \frac{C_0(f-1)}{f+1}$$

$$\text{pOH} = \text{p}C(\text{NaOH}) = -\lg \frac{C_0(f-1)}{f+1}; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Повільна зміна рН на початку та в кінці титрування пояснюється буферною дією розчинів НСІ і NaOH. Різка зміна рН біля т.е. називається стрибком титрування.

Крива титрування сильної кислоти сильною основою.

Розрахуємо криву титрування 100 мл 0,1М НСІ 0,1М розчином NaOH

Момент титрування	Додавлено NaOH, мл	$C_{\text{НСІ}}$, моль/л	C_{NaOH} , моль/л	$[\text{H}^+]$, моль/л	$[\text{OH}^-]$, моль/л	рН
До початку титрування	0	0,1	-	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-13}$	1
До т. е.	10	$\frac{C_{\text{НСІ}} \cdot V_{\text{НСІ}} - C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{НСІ}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1 \cdot 100 - 0,1 \cdot 10}{100 + 10} = 0,082$	-	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-13}$	1,09
	50	$\frac{0,1 \cdot 100 - 0,1 \cdot 50}{100 + 50} = 0,033$	-	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^{-13}$	1,48
	90	$\frac{0,1 \cdot 100 - 0,1 \cdot 90}{100 + 90} = 0,0053$	-	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-13}$	2,28
	99	$\frac{0,1 \cdot 100 - 0,1 \cdot 99}{100 + 99} = 5,03 \cdot 10^{-4}$	-	$5,03 \cdot 10^{-4}$	$1,99 \cdot 10^{-12}$	3,30
	99,9	$\frac{0,1 \cdot 100 - 0,1 \cdot 99,9}{100 + 99,9} = 5 \cdot 10^{-5}$	-	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	4,3

Момент титрування	Добавлено NaOH, мл	C_{HCl} , моль/л	C_{NaOH} , моль/л	$[H^+]$, моль/л	$[OH^-]$, моль/л	pH
В т. е.	100	-	-	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	7
Після т. е.	100,1	-	$\frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} = \frac{0,1 \cdot 100,1 - 0,1 \cdot 100}{100 + 100,1} = 5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	9,7
	101	-	$\frac{0,1 \cdot 101 - 0,1 \cdot 100}{100 + 101} = 4,97 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$4,97 \cdot 10^{-4}$	10,7
	110	-	$\frac{0,1 \cdot 110 - 0,1 \cdot 100}{100 + 110} = 4,76 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$	11,67

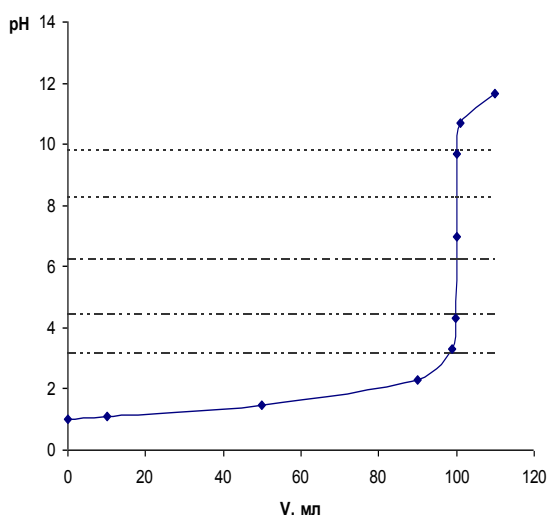


Рис. 10.2 Крива титрування 0,1 М хлоридної кислоти 0,1М натрій гідроксидом

Висновки

На початку титрування pH змінюється дуже повільно: при відтитруванні 50% HCl pH розчину змінюється лише на 0,48.

Стрибок pH складає 4,3-9,7 для 0,1 М розчинів, і 5,3-8,7 для 0,01 М розчинів,

тобто стрибок титрування залежить від концентрації розчинів протолітів.

В точці еквівалентності pH=7 (нейтральне середовище). Крива симетрична відносно лінії нейтральності.

Для фіксації точки еквівалентності можна використати індикатори: метиловий червоний, фенолфталеїн, бром тимоловий синій (рис. 10.2).

10.4.2. Титрування слабких протолітів

Алгоритм розрахунку кривої титрування слабкої кислоти розчином лугу

1. Розрахунок pH вихідного розчину слабкої кислоти ($f = 0$),

$$pH = \frac{1}{2}pK_A - \frac{1}{2} \lg C_0.$$

2. Інтервал кривої до т.е. ($f < 1$) обумовлений існуванням суміші недотитрованої кислоти та її солі NaA, тобто буферного розчину:

$$pH = pK_A + \lg \frac{[B]}{[HA]},$$

де [B] – концентрація A^- , [HA] – недотитрована частка кислоти HA.

$$[HA] = \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T}; \quad [B] = C_T V_T = C_0 V_T$$

$$pH = pK_A - \frac{C_o V_o - C_T V_T}{V_o + V_T} = pK_A - \lg \frac{1-f}{f}; \quad pH = pK_A - \lg \frac{1-f}{f};$$

3. В т.е. $f = 1$, розчин містить сіль, утворену слабкою кислотою та лугом NaOH. Сіль гідролізує за аніоном. Тобто маємо розчин дуже слабкої основи:

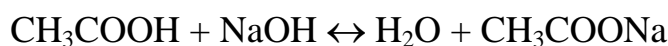
$$pOH = \frac{1}{2}pK_B - \frac{1}{2}\lg C_B = \frac{1}{2}pK_B - \frac{1}{2}\lg \frac{C_o V_T}{V_o + V_T}; \quad pH = pK_W - pOH; \quad \text{в т.е. } V_o = V_T$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_B + \frac{1}{2}\lg \frac{C_o V_T}{2V_o} = 14 - \frac{1}{2}(14 - pK_A) + \frac{1}{2}\lg \frac{C_o}{2}.$$

4. Після т.е. pH розчину обумовлений надлишком NaOH. Розрахунок такий же, як і для випадку титрування HCl.

Крива титрування слабкої кислоти сильною основою.

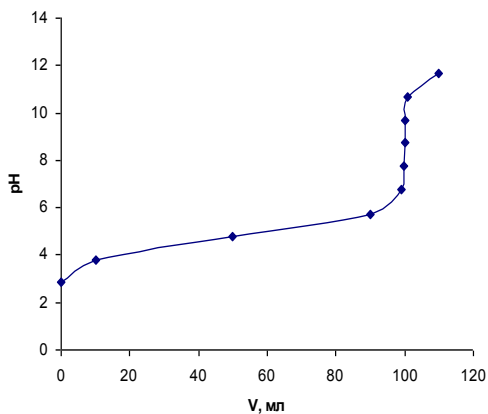
Розрахуємо криву титрування 100 мл 0,1М CH₃COOH 0,1М розчином NaOH



Момент титрування	Додано NaOH, мл	Склад розчину	$\frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}}$	Розрахунки	pH
До початку титрування	0	CH ₃ COOH	-	$pH = \frac{1}{2} pK_{HAc} - \frac{1}{2} \lg C_{HAc} = \frac{4,76}{2} - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,88$	2,88
До т.е.	10	CH ₃ COOH+ CH ₃ COONa (буферна суміш)	90:10	$pH = pK_{HAc} - \lg \frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}} = 4,76 - \lg \frac{90}{10} = 3,81$	3,81
	50		50:50	$pH = 4,76 - \lg \frac{50}{50} = 4,76$	4,76
	90		10:90	$pH = 4,76 - \lg \frac{10}{90} = 5,71$	5,71
	99		1:99	$pH = 4,76 - \lg \frac{1}{99} = 6,76$	6,76
	99,9		0,1:99,9	$pH = 4,76 - \lg \frac{0,1}{99,9} = 7,76$	7,76
В т.е.	100	CH ₃ COONa (сіль яка гідролізує) pH>7	-	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HAc} + \frac{1}{2} \lg C_{NaAc} = 7 + \frac{4,76}{2} - \frac{1}{2} \lg \frac{0,1 \cdot 100}{200} = 7 + 2,38 - 0,65 = 8,73$	8,73
Після т.е.	100,1	CH ₃ COONa і надлишок NaOH	-	$[OH^-] = \frac{0,1-0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5}; [H^+] = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-10}$	9,7
	101		-	$[OH^-] = \frac{1-0,1}{201} = 4,97 \cdot 10^{-4}; [H^+] = \frac{10^{-14}}{4,97 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-11}$	10,7
	110		-	$[OH^-] = \frac{10-0,1}{210} = 4,76 \cdot 10^{-3}; [H^+] = \frac{10^{-14}}{4,76 \cdot 10^{-3}} = 2,1 \cdot 10^{-12}$	11,67

Висновки

pH в т. е. > 7, що обумовлено гідролізом солі CH₃COONa.



Крива титрування слабкої кислоти сильною основою

Стрибок титрування складає 7,8-9,7.

Чим менше константа дисоціації тим менше стрибок титрування. Якщо $K_d < 10^{-9}$ стрибка титрування на кривій не спостерігається.

Фактори, що впливають на величину стрибка титрування.

1) Концентрація протолітів (чим менше концентрація, тим менше стрибок титрування).

2) Константа дисоціації слабких протолітів (чим менше константа дисоціації тим менше стрибок титрування).

3) Температура (в зв'язку зі збільшенням іонного добутку води з підвищенням температури). Так, наприклад, стрибок титрування сильної кислоти сильною основою при 22°C складає 4,3-9,7, а при 80°C 4-8,6, тому що

$$80^\circ\text{C} \quad K_{\text{H}_2\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-13} \quad \text{pH}_{\text{т.е.}} = -\lg \sqrt{2,4 \cdot 10^{-13}} = 6,3 \quad \text{pH}_{\text{після т.е.}} = -\lg \frac{2,4 \cdot 10^{-13}}{1 \cdot 10^{-4}} = 8,6.$$

10.4.3. Титрування багато основних кислот

На кривій титрування багато основних кислот спостерігається декілька стрибків, при умові, що $K_1/K_2 > 10^4$.



$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{7,6 \cdot 10^{-3}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,2 \cdot 10^5$$



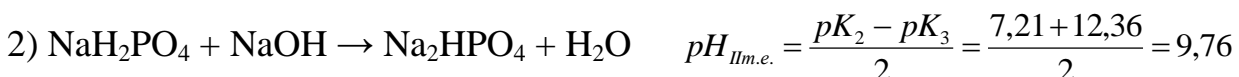
$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{6,2 \cdot 10^{-8}}{4,4 \cdot 10^{-13}} = 1,4 \cdot 10^5$$



Розрахуємо pH в точках еквівалентності:



(індикатор – метиловий оранжевий)



(індикатор – фенолфталеїн)

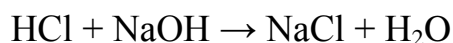


$$\text{pH}_{\text{т.е.}} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_3 + \frac{1}{2} \lg C = 7 + \frac{12,36}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 12,68$$

В I т.е. H_3PO_4 титрується як одноосновна кислота ($1/z=1$)

П т.е. – як двохосновна ($1/z=1/2$)

Безпосередньо H_3PO_4 як трьохосновну кислоту відтитрувати не можливо, так як $K_3=4,4 \cdot 10^{-13}$ (можна якщо $K_d > 10^{-9}$), тому визначення проводять непрямими методами, наприклад, заміщення.



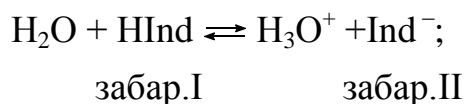
При заміщенні фосфат-аніону на хлорид-іон утворюється сильна хлоридна кислота, яку відтитрують лугом.

10.5. Кислотно–основні індикатори. Загальна характеристика.

Вимоги до індикаторів

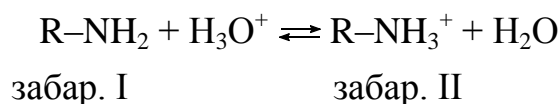
Більшість кислот і основ, які визначають або використовують в якості титрантів, є безбарвними і реакції між ними не супроводжуються яскравими зовнішніми ефектами. Це потребує знаходження способів визначення точки еквівалентності при титруванні. Одним із таких способів є застосування спеціальних забарвлених сполук, які називають *індикаторами*.

Індикатори - це речовини, які змінюють забарвлення в певному інтервалі рН. Як правило, це слабкі органічні кислоти, основи чи амфоліти. Властивості кислотних індикаторів характеризуються рівновагою:



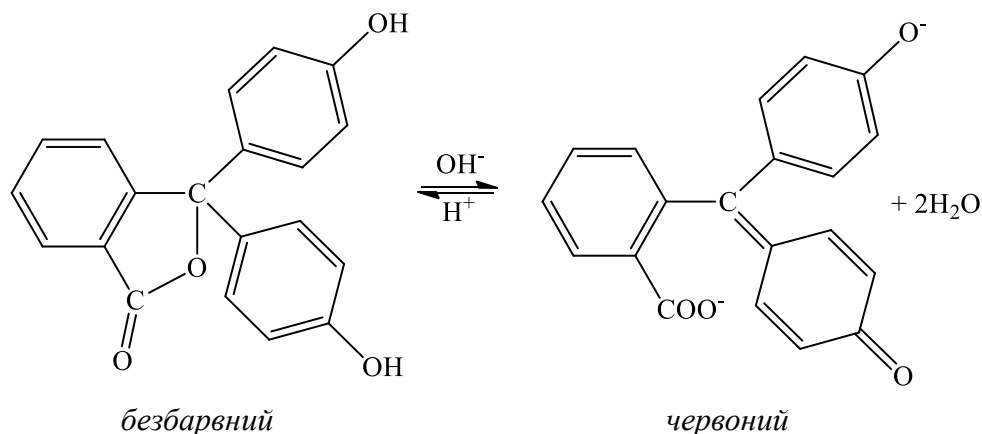
При цьому недисоційовані молекули і іони мають різне забарвлення. Так пояснювала зміну забарвлення *іонна теорія* індикаторів Оствальда. Але з позиції цієї теорії не можна пояснити причину зміни забарвлення HInd і Ind^- . Тому поведінка індикаторів тепер доповнюється *хромофорною теорією*, відповідно до якої зміна забарвлення пов'язана зі зміною їх структури при дії H_3O^+ чи OH^- . При цьому утворюються хромофорні групи за рахунок перерозподілу електронної густини, які їй відповідають за появу забарвлення.

Для індикаторів типу амфолітів, а також основних індикаторів характерна наявність в структурі молекули аміної групи $-\text{NH}_2$. Такі індикатори за своїми кислотно-основними властивостями є похідними амоніаку і в загальному вигляді зображуються формулою $\text{R} - \text{NH}_2$, де R – органічний радикал. Зміна забарвлення цих індикаторів обумовлена порушенням рівноваги



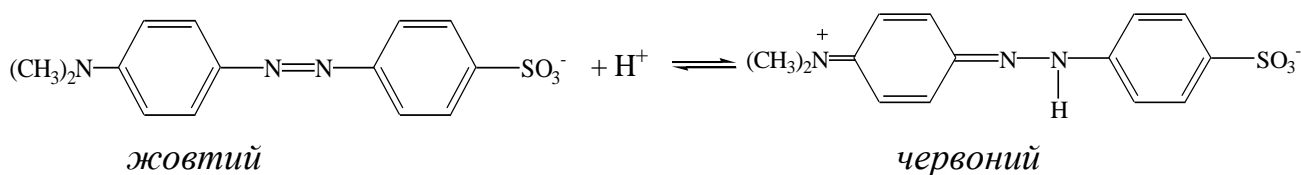
Зміну будови індикаторів під час переходу з молекулярної (кислотної чи основної) в іонну (сольову) форму розглянемо на прикладі фенолфталеїну і метилового оранжевого.

Фенолфталеїн є сполукою кислотного характеру. Його молекула містить дві фенольні гідроксильні групи, атоми водню яких заміщуються на іони металу (Na^+) в лужному середовищі з утворенням солі.



У сильно лужному середовищі ($\text{pH} \approx 13,5-14$) за рахунок утворення хромофору фенолфталеїн забарвлюється в червоний колір, а в кислому він безбарвний.

Метилевий оранжевий є індикатором амфотерного характеру і в розведеному водному (а також у лужному) розчині перебуває у вигляді натрієвої солі диметиламіноазобензолсульфоїкислоти. При підкисленні розчину до $\text{pH} \approx 3$ відбувається зміна будови молекули індикатора з утворенням хромофора з ланцюгом подвійних зв'язків, який обумовлює забарвлення:



Кисотно – основні індикатори бувають одно- і двоколірні. Одноколірні індикатори мають забарвлення лише однієї, як правило, іонної (сольової) форми. Так, фенолфталеїн в недисоційованій формі – безбарвний, а в іонній – забарвлений в червоний колір.

Молекулярна і іонна форми двоколірних індикаторів мають різне забарвлення. Більшість кислотно-основних індикаторів – двоколірні.

Кисотно-основні індикатори повинні задовольняти наступним вимогам:

- а) забарвлення різних форм індикатора повинно характеризуватися високою інтенсивністю і різко відрізнятися між собою;
- б) зміна забарвлення індикатора повинна відбуватися в вузькому інтервалі значень рН;
- в) зміна забарвлення індикатора повинна відбуватися при додаванні малої кількості лугу або кислоти;
- г) процес зміни забарвлення індикатора повинен бути зворотнім.

10.5.1. Інтервал переходу забарвлення індикаторів

При поступовій зміні рН розчину забарвлення індикатора змінюється досить різко у деякому інтервалі значень рН розчину. Цей інтервал називається інтервалом переходу забарвлення індикатора.

Дисоціація $HInd$ у водному розчині продукує H_3O^+ і Ind^-

$$HInd + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ind^- ;$$

$$K_{HInd} = \frac{[H_3O^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]} ; \quad [H_3O^+] = K_{HInd} \cdot \frac{[HInd]}{[Ind^-]} ;$$

$$pH = pK_{HInd} - \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \quad (10.1)$$

де $HInd$, Ind^- – молекулярна і іонна форми індикатора, які мають різне забарвлення.

В яких же межах рН змінюється забарвлення індикатора в розчині? Це можна розрахувати за наведеним вище рівнянням. Людське око спроможне бачити один колір у присутності іншого, коли його в десять разів більше ніж другого. Тобто ми можемо побачити зміну забарвлення розчину лише в тому випадку, коли концентрація однієї із форм індикатора буде більше другої в 10 разів. Підставивши ці значення концентрацій різних форм індикатора в рівняння (10.1), одержимо:

$$pH_1 = pK_{HInd} - \lg 10/1 = pK_{HInd} - 1 - \text{бачимо колір } HInd;$$

$$pH_2 = pK_{HInd} - \lg 1/10 = pK_{HInd} + 1 - \text{бачимо колір } Ind^-.$$

Таким чином, в інтервалі рН від $pK_{HInd} - 1$ до $pK_{HInd} + 1$ спостерігається змішане забарвлення обох форм індикатора, а за межами цього інтервалу – чисте забарвлення однієї із форм. Отже, інтервал переходу забарвлення індикатора дорівнює:

$$\Delta pH = pK_{HInd} \pm 1$$

Для переважної більшості індикаторів інтервал переходу забарвлення знаходиться в межах двох одиниць рН. Проте, інтервал переходу забарвлення не є цілком точною характеристикою. Він залежить від різної інтенсивності забарвлення обох форм і від сприйнятливості ока до різних кольорів. Але знання інтервалу переходу потрібне для вибору індикатора при титруванні. З практичної точки зору, чим вузьчий інтервал переходу, тим інтенсивнішим є індикатор.

На положення і величину інтервалу переходу забарвлення індикатора ΔpH впливають всі ті фактори, від яких залежить константа дисоціації індикатора, а саме:

- іонна сила μ ;
- температура (пов'язано зі збільшенням при нагріванні іонного добутку води);
- природа розчинника (в присутності органічних розчинників зменшуються величини констант дисоціації індикаторів кислот і основ);
- сторонні речовини (наприклад, білкові речовини і колоїдні системи).

10.5.2. Показник титрування. Вибір індикатора

В об'ємному аналізі часто зручніше характеризувати індикатор не інтервалом переходу, а показником титрування. У межах інтервалу переходу забарвлення індикатора можна знайти значення рН, при якому спостерігається найбільш різка зміна забарвлення індикатора. Це значення рН називається показником титрування і позначається символом pT .

При титруванні аналітик додає робочий розчин доти, поки не помітить саме цієї різкої зміни забарвлення. Отже, величина pT визначає рН кінця титрування. Величина pT близька до pK_{HInd} і знаходиться приблизно всередині інтервалу переходу. Крім того вона мало залежить від концентрації індикатора, тому що зміна забарвлення обумовлена різкою зміною співвідношення двох форм, які мають різний колір.

В таблиці 10.1 наведені характеристики деяких кислотно-основних індикаторів.

При кислотно-основному титруванні індикатор вибирають таким чином, щоб його pT співпадав чи був близьким до рН в точці еквівалентності, або щоб pT чи інтервал переходу забарвлення індикатора ΔpH знаходився в межах стрибка на кривій титрування.

Слід зауважити, що практично неможливо підібрати індикатор, який би змінював своє забарвлення точно в точці еквівалентності. Тому точку кінця титрування, яку визначають за допомогою індикатора, називають кінцевою точкою титрування. Кінцева точка титрування завжди відрізняється від точки еквівалентності. І чим більше відрізняються ці точки між собою, тим більшою буде похибка титрування.

Таблиця 10.1

Характеристики деяких кислотно-основних індикаторів

Індикатор	Інтервал переходу	pK_{Hind}	Зміна забарвлення	pT
Метиловий оранжевий	3,1 – 4,4	3,36	червоне – жовте	4,0
Метиловий червоний	4,4 – 6,2	5,0	червоне – жовте	5,5
Бромтимоловий синій	6,0 – 7,6	7,3	жовте – синє	6,8
Тимоловий синій	8,0 – 9,6	9,2	жовте – червоне	8,4
Фенолфталеїн	8,2 – 9,8	9,53	безбарвне - червоне	9,0

Зміна забарвлення деяких індикаторів не дуже помітна, особливо при штучному освітленні звичайними лампами. Для того щоб зміна забарвлення була більш помітною, застосовують змішані індикатори. Для цього підбирають певну суміш двох індикаторів або змішують індикатор з барвником, забарвлення якого не залежить від рН розчину. Наприклад, при зміні значень рН від 3 до 5 забарвлення метилового оранжевого змінюється від жовтого до червоного. Перехід можна зробити помітнішим, якщо змішати метиловий оранжевий з метиленовим синім, колір якого буде накладатись на колір метилового оранжевого і при рН=5 розчин буде забарвлений в зелений колір (суміш жовтого і синього), а при рН=3 забарвлення буде фіолетовим (суміш червоного і синього). Отже, для цього змішаного індикатора в кінці титрування спостерігається перехід забарвлення розчину від зеленого до фіолетового, що є більш помітним ніж перехід від жовтого до червоного.

10.6. Помилки титрування

При титруванні ми стикаємося з декількома помилками.

Крапельна помилка – перетитровано або недотитровано на 1 краплю. Об'єм однієї краплі 0,01 – 0,02 мл.

Якщо $V(T) = 20$ мл, то крапельна помилка дорівнює $\frac{0,02 \cdot 100}{20(10)} = 0,1 - 0,2\%$.

Таким чином, крапельна помилка складає 0,1-0,2%.

Інша помилка – індикаторна. Вона виникає за рахунок того, що $pT(\text{Ind})$ не співпадає з $pH_{T,E}$. Це систематична помилка, її можна розрахувати. Індикатор треба підбирати так, щоб індикаторна помилка складала $\leq 0,1-0,02\%$. З цією метою необхідно вміти розраховувати індикаторні помилки.

Приклади:

1) HCl титрують NaOH; $V_0(\text{HCl}) = 100$ мл; $C_0(\text{HCl}) = C_0(\text{NaOH}) = 0,1$ н
 $pH_{T,E} = 7$, тобто $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$ моль/л

$pT_{\text{ф.ф.}} = 9$, тобто титрування закінчується при $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9}$ моль/л. Розчин перетитровано, в розчині є надлишок OH^- . Така помилка називається OH – помилкою. Розраховуємо $V(\text{NaOH})$, на який перетитровано вихідний розчин HCl: $pH = 9$, $pOH = 5$, тобто $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$ моль/л; $\frac{V(\text{NaOH}) \cdot 0,1}{2V_0} = 10^{-5}$, $V(\text{NaOH}) = 0,02$ мл. Таким чином, розчин HCl перетитровано на 0,02 мл.

OH – помилка складає $\frac{0,02 \cdot 100\%}{V_0} = 0,02\%$, вона сумірна з крапельною, тобто з фенолфталеїном можна титрувати HCl лугом.

2) Такі ж умови, як і в 1 прикладі. Індикатор метилоранж (м.о.), $pT = 4$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{T,E} = 10^{-4}$ моль/л. Розчин недотитровано ($pH_{T,E} = 7$). Така помилка називається H^+ - помилкою.

$\frac{V(\text{HCl}) \cdot 0,1}{2V_0} = 10^{-4}$; $V(\text{HCl}) = 0,2$ мл. H^+ - помилка = $\frac{0,2 \cdot 100\%}{V_0} = 0,2\%$, тобто ця

помилка теж сумірна крапельній, м.о. можна використовувати в цьому титруванні.

3) Титрування оцтової кислоти лугом, $pH_{T,e} = 8,7$;

Розглянемо титрування з індикатором метиловим оранжевим, $pT_{\text{м.о.}} = 4$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$ моль/л у точці еквівалентності, тобто розчин кислоти

недотитрований. Така помилка називається кислотною і розраховується виходячи з рівняння дисоціації кислоти:

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Кислотну помилку можна розглядати як відношення недотитрованої частки ($[CH_3COOH]$) до відтитрованої ($[CH_3COO^-]$):

$$КП = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_A} = \frac{10^{-4}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5.$$

Позначимо відтитровану частку кислоти через x , а недотитровану – $(100-x)$, тоді маємо: $(100-x)/x = 5,5$, $x = 15,4$, тобто відтитровано тільки 15,4% кислоти. Недотитровано 84,6% кислоти. Таким чином, титрувати слабку кислоту лугом з індикатором метиловим оранжевим не можна.

Навпаки, при використанні фенолфталеїну, $pT_{ф,ф} = 9$, $pH = 9$, $pH_{т.е.} = 8,7$. У кінці титрування $pOH = 14 - 9 = 5$, тобто $C(OH^-) = 10^{-5}$ моль/л, об'єм розчину в кінці титрування ≈ 200 мл. Знаходимо концентрацію NaOH, яка дає таку величину pH: $V(NaOH) \cdot 0,1 = 200 \cdot 10^{-5}$, звідки $V(NaOH) = 0,02$ мл. Розчин незначно перетитровано, це OH^- - помилка, вона складає всього 0,02 %.

В таблиці 10.2 наведено помилки титрування кислот різної сили з індикаторами, pT яких відрізняється від $pH_{т.е.}$ на одиницю.

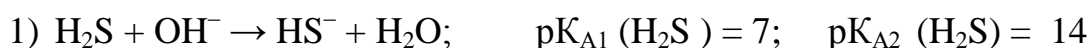
Таблиця 10.2

Залежність індикаторної помилки від K_A при $\Delta = pH_{т.е.} - pT = 1$

Кислота	pK_A	$pH_{т.е.}$	$pT(Ind)$	ПТ, %
HCl	-	7	6	0,001 можна титрувати
CH ₃ COOH	4,8	8,9	7,9	0,1 можна титрувати
HClO	7,6	10,3	9,3	2 не можна титрувати
HVO ₂	9,2	11,1	10,1	12,5 не можна титрувати

Кислоти, які мають $pH_{т.е.} \geq 10$, не можна відтитрувати лугом у водних розчинах, як і основи, для яких $pH_{т.е.} \leq 4$.

Приклади:



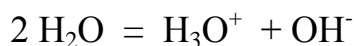
$$pH_{т.е.} = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2} = 10,5, \quad pT(Ind) = 10, \quad \text{розчин недотитрований.} \quad КП = 9 \%, \quad \text{тому}$$

титрувати H_2S у водному розчині не можна.

10.7. Неводне титрування

10.7.1. Властивості неводних розчинників

За протолітичною теорією Бренстеда і Лоурі сила кислот та основ залежить від природи розчинника та його діелектричної проникності. Вода є амфіпротонним розчинником, для яких характерні реакції автопротолізу :

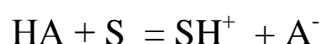


У загальному вигляді для амфіпротонних розчинників маємо наступну схему реакції :



де SH^+ - це сольватований протон або іон ліонію, S^- - іон ліату (для H_2O -іон гідроксонію H_3O^+ та іон гідроксилу OH^-).

В залежності (чи залежно) від кислотних чи основних властивостей амфіпротонний розчинник може проявляти нівелюючу дію на розчинені у ньому кислоти чи основи. Якщо розчинена кислота більш сильний донор протонів, ніж H_3O^+ , реакція



протікає повністю. Це означає, що сила HA нівельована до рівня сили H_3O^+

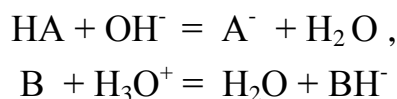
Кислоти HClO_4 , HCl , HNO_3 у водному розчині сильніші за кислотною функцією, ніж H_3O^+ , але їх сила нівельована до сили останнього. Тобто вони проявляють однакову силу у водному розчині, тому суміш HCl і HNO_3 , наприклад, не можна відтитрувати окремо. У менш основному розчиннику - льодяній ацетатній кислоті - HClO_4 сильніша за HCl , тобто цей розчинник проявляє здатність до диференціації сили кислот.

Взагалі при взаємодії протоліту з розчинником перебігають два процеси: перенос протона, який називають іонізацією, а потім процес дисоціації. Ці процеси відображає така схема: $\text{A} + \text{S} \leftrightarrow \text{BSH}^+ \leftrightarrow \text{B} + \text{SH}^+$. Перший процес – це утворення іонної пари BSH^+ , тобто іонізація, другий- це процес утворення іонів, тобто дисоціація. У розчинниках з високою діелектричною проникністю (ДП) переважає друга стадія, тобто протоліт дисоціює практично повністю. Якщо ж ДП низька, обидва процеси можуть бути сумірними.

У більш основному розчиннику, ніж H_2O , наприклад, рідкому NH_3 сила кислот, які в ньому розчинені, нівелюється до сили NH_4^+ , тому ацетатна кислота в рідкому NH_3 стає сильнішою, ніж у воді.

Нівелююча дія води проявляється при розчиненні в ній і лугів. Їх сила, як основ, нівелюється до рівня сили OH^- , на відміну від води рідкий NH_3 є диференціюючим розчинником для сильних основ.

При розчиненні у воді слабких протолітів (кислот чи основ) HA і B реакції обміну протоном перебігають не повністю:

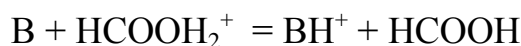


Константи рівноваги наведених реакцій (K_p) мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}K_p &= \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_w}, \\ K_p &= \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_b}{K_w}.\end{aligned}$$

З наведених рівнянь видно, що повнота перебігу реакції обміну протоном залежить як від сили протоліту, так і константи автопротолізу розчинника, а також від його діелектричної проникності. Це свідчить про можливість керування цими процесами. Підбором необхідних розчинників, тобто можливе титрування слабких або суміші близьких за силою протолітів у неводних середовищах.

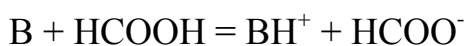
При титруванні слабкої основи B сильною кислотою у безводній мурашиній кислоті маємо рівновагу



Константа цієї рівноваги K_p залежить від співвідношення констант основи у цьому розчиннику та константи автопротолізу розчинника:

$$K_p = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}] \cdot [\text{HCOOH}_2^+]} = \frac{K_b^1}{K_s},$$

де HCOOH_2^+ - сольватований розчинником протон, аналог H_3O^+ , K_p^1 – константа дисоціації B у мурашиній кислоті:



$$K_b^1 = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{HCOO}^-]}{[\text{B}]}$$

K_s – це константа реакції автопротолізу мурашиної кислоти :



$$K_s = [\text{HCOOH}_2^+] \cdot [\text{HCOO}^-]$$

Концентрація розчинника змінюється мало, тому вона не входить в рівняння K_s (табл.10.3).

Таблиця 10.3 Константи автопротолізу деяких розчинників

Розчинник	Формульний вираз K_s	Величина K_s
Вода	$[H_3O^+][OH^-]$	$1 \cdot 10^{-14}$
Мурашина кислота	$[HCOOH_2^+][HCOO^-]$	$5 \cdot 10^{-7}$
Оцтова кислота	$[CH_3COOH_2^+][CH_3COO^-]$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Сульфатна кислота	$[H_2SO_4^+][HSO_4^-]$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Метанол	$[CH_3OH_2^+][CH_3O^-]$	$2,0 \cdot 10^{-17}$
Етанол	$[C_2H_5OH_2^+][C_2H_5O^-]$	$8,0 \cdot 10^{-20}$
Амоніак	$[NH_4^+][NH_2^-]$	$3,0 \cdot 10^{-33}$

Таким чином, розчинник є активним компонентом протолітичних рівноваг, що й дозволяє керувати ними, змінюючи силу кислот та основ. На кислотно-основні властивості протолітів впливає також діелектрична проникність розчинника. При збільшенні діелектричної проникності розчинника константа автопротолізу і дисоціація кислоти нейтрального типу теж збільшуються:

$$pK_s = \text{const} + A/D,$$

де $\text{const} = \lg(K_a/K_s)$, A – це теж постійна величина, D - діелектрична проникність (табл. 10.4).

При титруванні у неводних розчинниках спостерігаються три типи диференціації. Перший тип – зміна відносної сили кислот різної хімічної природи, другий – зміна відносної сили мінеральних кислот у протогенних розчинниках і третій – зміна сили кислот в основних розчинниках. Прикладом першого типу є титрування суміші HCl і $CH_2ClCOOH$ в етанолі, відношення $K_a(HCl) : K_a(CH_2ClCOOH)$ дорівнює у воді $6,3 \cdot 10^2$, а в етанолі – $1,5 \cdot 10^5$. Таку дію проявляють практично всі неводні розчинники.

Приклад другого типу дії, характерного для апротонних розчинників, наведено у табл. 10.4. Діелектрична проникність ацетатної кислоти 6,1, що значно менше, ніж води (78,5), дисоціація сильних мінеральних кислот ослаблюється. Протогенні властивості ацетатної кислоти зменшують силу кислот, які в ній розчинені.

У водному розчині наведені у табл. 10.5 кислоти, як уже згадувалось, проявляють однакову силу. У розчинах основних (протофільних) розчинників сила кислот теж ослаблюється, але значно менше, ніж у ацетатній кислоті, Наприклад, у піридині $pK_a(HClO_4) = 3,2$, а $pK_a(HCl) = 5,4$.

Таблиця 10.4 Залежність pK_a $HClO_4$ від діелектричної проникності неводних розчинників

Розчинник	$HCOOH$	CH_3COOH	$CH_2ClCOOH$	CCl_3COOH
D	57	6,1	20	4,5
1/D	0,02	0,16	0,05	0,22
$pK_a (HClO_4)$	0,028	5,8	1,51	7,7

Таблиця 10.5 Величини pK_a мінеральних кислот у ацетатній кислоті

Кислота	$HClO_4$	HBr	H_2SO_4	HCl	HNO_3
pK_a	5,8	6,4	8,2	8,9	9,4

10.7.2. Застосування неводних розчинників у титриметрії

За допомогою кислотно-основного титрування у неводних розчинниках можна вирішувати декілька завдань: роздільно визначати у суміші кислоти або луги, які у водному середовищі мають приблизно однакову силу, підвищувати точність титрування слабких протолітів, визначати концентрації неводних розчинів кислот та основ без вилучення їх у водний розчин.

Для індикації кінцевої точки титрування у неводних розчинах найкращим є скляний електрод (потенціометричне титрування). Можна використовувати і кислотно-основні індикатори, але не слід чекати аналогічного ефекту в порівнянні з водними розчинами. Індикатор підбирається експериментально у кожному конкретному випадку.

Титрування двох або декількох кислот можливе в неводних розчинниках з достатньою точністю. Наприклад, можна визначати у суміші HCl та $CH_2ClCOOH$ у кетонах, спиртах тощо.

У неводних розчинниках визначають суміші органічних кислот, необхідність у цьому виникає у контролі процесів синтезу органічних речовин, аналізі лікарських препаратів тощо. Роздільне титрування двох кислот можливе, якщо їх pK_a відрізняються не менше, ніж на дві одиниці.

При титруванні слабких кислот та основ у водному розчині спостерігаються великі похибки або титрування зовсім неможливе. Ацетатна кислота титрується у водному розчині з помилкою 0,1 % ($pK_a = 4,8$), а борну кислоту ($pK_a = 9,2$) зовсім не можна від титрувати, помилка сягає 10-12 %.

Для титрування слабких кислот необхідно вибирати розчинник з K_s , меншими за K_w , але так як у неводному розчиннику змінюються обидві константи необхідно розглядати співвідношення $K_s : K_a$. Точність титрування підвищується зі збільшенням різниці $pK_s - pK_a$.

Наприклад, $pK_{A1}(\text{H}_2\text{S})=7$, для водного розчину $pK(\text{H}_2\text{O}) - pK(\text{H}_2\text{S}) = 14 - 7 = 7$. Цієї різниці недостатньо для точного титрування. Для рідкого NH_3 , як розчинника, ця різниця складає $pK(\text{NH}_3) - pK(\text{H}_2\text{S}) = 28,2$ ($pK(\text{NH}_3)=30,5$, $pK(\text{H}_2\text{S})= 2,3$ у NH_3). В аналітичній практиці незручно користуватися рідким NH_3 , краще обрати, наприклад, піридин.

Амінокислоти, білки можна титрувати у безводній ацетатній кислоті.

Неводні розчинники широко використовують для визначення фармпрепаратів, слабких органічних кислот, основ. У таблиці 10.6 наведені величини pK_s деяких розчинників.

Таблиця 10.6 Значення констант автопротолізу K_s деяких розчинників

Розчинник	H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	HCOOH	CH_3COOH	NH_3 (- 50 C)
K_s	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-17}$	$8 \cdot 10^{-20}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-33}$

Апротонні розчинники рідко застосовуються для титрування через те, що реагенти та речовини, які титрують, малорозчинні в них. Їх можна використовувати у суміші з іншими нейтральними розчинниками, наприклад, суміш етиленгліколю з вуглеводнем (1:1).

10.8. Лабораторні роботи

10.8.1. Приготування розчину хлоридної кислоти та визначення її концентрації за натрій тетраборатом

Концентрована хлоридна кислота (11-11,7 М) –це насичений розчин HCl у воді. Приготувати титрований розчин хлоридної кислоти з концентрованої за наважкою неможливо через високу леткість HCl . Тому спочатку готують розчин приблизної концентрації, а потім точну концентрацію визначають. Для роботи використовують 0,1 М розчини HCl .

Приготування розчину хлоридної кислоти.

Ареометром вимірюють густину концентрованої хлоридної кислоти і за таблицею (довідник) знаходять молярну концентрацію або масову частку розчину, яка відповідає даній густині. Розраховують об'єм цієї кислоти, який потрібно для приготування 0,1 М розчину HCl необхідного об'єму, відміряють

його циліндром, розводять водою до заданого об'єму і добре перемішують. Наприклад, густина концентрованої соляної кислоти $\rho=1,14 \text{ г/см}^3$, за довідником цій густині відповідає концентрація HCl 8,8 моль/л. Необхідно приготувати 1 л 0,1М розчину соляної кислоти.

Об'єм концентрованої хлоридної кислоти, який потрібно взяти для розведення, розраховують із співвідношення:

$$C_1(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) = C_2(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}), \text{ звідси}$$

$$V_1 = \frac{C_2(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl})}{C_1(\text{HCl})} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 1000 \text{ мл}}{8,8 \text{ моль/л}} = 11,4 \text{ мл}$$

Якщо в довіднику немає молярної концентрації розчину HCl, а є тільки масова частка ($\omega(\text{HCl})=28,18 \text{ г}$ в 100 г розчину для густини $\rho=1,14 \text{ г/см}^3$): розраховують масу кислоти, що міститься в 1000мл 0,1 М розчину HCl

$$m(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{1000}; \quad M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль};$$

$$m(\text{HCl}) = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 1000 \text{ мл} \cdot 36,5 \text{ г/моль}}{1000} = 3,65 \text{ г}.$$

розраховують масу розчину концентрованої HCl, в якому міститься 3,65 г речовини HCl

$$\omega(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m_{\text{р-ну}}(\text{HCl})} \cdot 100\%;$$

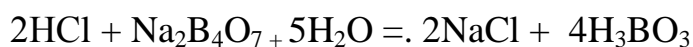
$$m_{\text{р-ну}}(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100\%}{\omega(\text{HCl})} = \frac{3,65 \cdot 100\%}{28,18\%} = 12,95 \text{ г}.$$

оскільки брати наважку розчину незручно, переходять від маси розчину до об'єму

$$V(\text{HCl}) = \frac{m_{\text{р-ну}}(\text{HCl})}{\rho(\text{HCl})} = \frac{12,95 \text{ г}}{1,12 \text{ г/см}^3} = 11,4 \text{ см}^3.$$

Відміряти 11,4 мл концентрованої HCl циліндром незручно, цю величину округляють до 11 або 12 мл і розводять до 1000 мл у мірній колбі. Таким чином одержуємо приблизно 0,1 М розчин HCl, точну концентрацію якого необхідно встановити. Для визначення концентрації HCl можна застосувати первинні стандарти: натрій тетраборат, натрій карбонат, або стандартизований розчин лугу (NaOH).

При взаємодії HCl з натрій тетраборатом утворюється слабка борна кислота:



pH в точці еквівалентності буде дорівнювати:

$$pH = \frac{1}{2} pK_1(\text{H}_3\text{BO}_3) - \frac{1}{2} \lg C(\text{H}_3\text{BO}_3),$$

$$pK_1(H_3BO_3)=9,24; C(H_3BO_3)=0,1M, \quad pH=\frac{1}{2} \cdot 9,24 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1}=5,12$$

Титрування буде більш точним при застосувати індикатора з показником титрування (рТ) близьким до знайденого значення. Таке значення рН у точці еквівалентності відповідає показнику титрування метилового червоного (рТ=5,5).

Обчислення маси наважки. Натрій тетраборат має перевагу, як вихідна речовина, у тому, що має велику молярну масу еквівалента. Згідно з рівнянням реакції

$$M\left(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O\right) = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ г/моль}$$

Наважку обчислюють з огляду на рівність кількості моль-еквівалентів реагуючих речовин, а саме:

$$\frac{m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)}{M\left(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O\right)} = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{1000}$$

Концентрація кислоти (HCl) 0,1 М, об'єм кислоти беруть такий, щоб на титрування було достатньо однієї заповненої бюретки. Якщо користуються бюреткою на 25 мл, то для обчислення наважки беруть 20,0 мл:

$$m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 20 \text{ мл} \cdot 190,71 \text{ г/моль}}{1000} = 0,3814 \text{ г.}$$

Хід аналізу. Наважку натрій тетраборату близько 0,38 г зважують на аналітичних терезах, переносять її в колбу для титрування, розчиняють у гарячій дистильованій воді (приблизно 50 мл). Розчин охолоджують до кімнатної температури, додають 1-2 краплини метилового червоного і титрують розчином HCl до зміни забарвлення розчину від жовтого до червоного.

Титрування проводять тричі. Концентрацію хлоридної кислоти розраховують за формулою:

$$C(HCl) = \frac{m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O\right) \cdot V(HCl)}$$

10.8.2. Приготування розчину натрій гідроксиду з наважки та визначення його концентрації за оксалатною кислотою

Приготування розчину натрій гідроксиду.

Приготувати титрований розчин натрій гідроксиду розчиненням точної наважки NaOH неможливо, оскільки NaOH не відповідає вимогам вихідної речовини.

Їдкий натр являє собою кристалічну речовину білого кольору, яка поглинає вологу (тому на повітрі розпливається) і легко реагує з CO₂ повітря з утворенням

Na₂CO₃. Тобто, склад натрій гідроксиду невідомий, так як він забруднений деякою кількістю натрій карбонату і води.

Для приготування титрованого розчину натрій гідроксиду спочатку готують розчин приблизної концентрації, а точну концентрацію визначають за вихідною речовиною або за титрованим розчином кислоти. Звичайно готують приблизно 0,1 М розчин натрій гідроксиду. Наважку NaOH, необхідну для приготування розчину, розраховують за формулою:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000}; M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

Якщо необхідно приготувати 500 мл 0,1 М розчину NaOH, то:

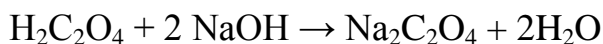
$$m(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 500 \text{ мл} \cdot 40 \text{ г/моль}}{1000} = 2 \text{ г}$$

Розчин NaOH потрібної концентрації можна отримати і шляхом розведення більш концентрованого розчину лугу. В цьому випадку спочатку вимірюють густину концентрованого розчину лугу, за таблицею (довідник) знаходять молярну концентрацію розчину лугу і розраховують об'єм за формулою:

$$V_{\text{конц.}}(\text{NaOH}) = V_{\text{роз.}} \cdot C_{\text{роз.}} / C_{\text{конц.}}$$

Визначення концентрації розчину натрій гідроксиду за оксалатною кислотою.

Оксалатна кислота задовольняє вимогам вихідних речовин і реагує з NaOH за рівнянням:



Оксалатна кислота є слабкою кислотою ($K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$). Вона титрується як двоосновна кислота, але на кривій титрування помітний лише один стрибок рН, так як $K_1/K_2 < 10^4$. Визначення концентрації розчину натрій гідроксиду за оксалатною кислотою здійснюють методом піпетування. Наважку кислоти розраховують з огляду на рівність кількості моль-еквівалентів $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та NaOH

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{NaOH})$$

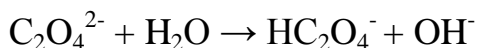
$$\frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_n}{M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_k} = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000}$$

Молярна маса еквівалента оксалатної кислоти дорівнює половині молярної маси, тобто $126,07/2 = 63,04$ г/моль.

Якщо V_k (об'єм колби) = 250 мл, а V_n (об'єм піпетки) = 25 мл і титрують із бюретки 25,0 мл, то

$$m(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = \frac{0,1 \cdot 20 \cdot 63,04 \cdot 250}{1000 \cdot 25} = 1,2608 \text{ г}$$

При титруванні оксалатної кислоти розчином натрій гідроксиду у точці еквівалентності розчин містить натрій оксалат, який гідролізує за першим ступенем, що обумовлює відповідну кислотність розчину:



Гідроліз за другим ступенем незначний, тому

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_2(H_2C_2O_4) + \frac{1}{2} \lg C_{\text{coni}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,3 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 8,65$$

Таким чином, для фіксації точки еквівалентності при титруванні оксалатної кислоти розчином натрій гідроксиду слід використовувати фенолфталеїн ($pT=9$) як індикатор.

Хід аналізу. Наважку оксалатної кислоти ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) 1,2608 г зважують на аналітичних терезах, переносять у мірну колбу і розчиняють у дистильованій воді. Після повного розчинення наважки розчин доводять водою до позначки, ретельно перемішують. Відбирають піпеткою на 20 (25) мл аліквотну частку (V_n) розчину, переносять її у колбу для титрування, розводять водою приблизно до 50 мл, додають 7-8 крапель фенолфталеїну і титрують розчином NaOH, концентрацію якого визначають, до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 20-30с. Титрування повторюють 3-4 рази. Концентрацію NaOH розраховують за формулою:

$$C(NaOH) = \frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot 1000 \cdot V_n}{M(\frac{1}{2}H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V(NaOH) \cdot V_k}$$

10.8.3. Визначення NaOH і Na₂CO₃ у суміші

Визначення вмісту NaOH і Na₂CO₃ у суміші необхідне, наприклад, при контролі чистоти їдкою луго. Як відомо, тверді луги поглинають із повітря вологу і CO₂, перетворюючись у карбонат, внаслідок чого розчин натрій гідроксиду завжди містить домішки Na₂CO₃. У деяких випадках потрібно знати вміст NaOH і Na₂CO₃ у розчині. Для вирішення цієї задачі можна використати два способи.

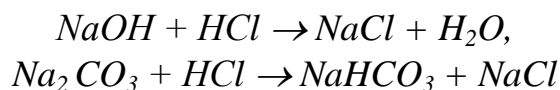
Один із них базується на фіксації двох точок еквівалентності, а другий на осадженні CO₃²⁻- іонів іонами барію і відокремлення осаду від розчину.

Метод фіксації двох точок еквівалентності.

Визначення натрій гідроксиду і натрій карбонату частіше проводять методом фіксації двох точок еквівалентності. Реакція між Na₂CO₃ і HCl перебігає

у дві стадії. На кривій титрування фіксуються два стрибки.

При титруванні Na_2CO_3 і NaOH розчином HCl спочатку нейтралізуються весь NaOH і половина Na_2CO_3 .



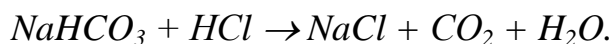
Перша точка еквівалентності характеризується присутністю у розчині кислої солі (NaHCO_3); pH розчину, що містить кислу сіль, розраховують за формулою:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,4 + 10,3}{2} = 8,35$$

$$K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}, pK_1 = 6,4$$

$$K_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}, pK_2 = 10,3$$

Першу точку еквівалентності фіксують за допомогою індикатора фенолфталеїну, який змінює своє забарвлення в інтервалі pH 8-10 з малинового у безбарвне. Подальше титрування відповідає реакції нейтралізації натрію гідрокарбонату:



У другій точці еквівалентності розчин містить окрім натрій хлориду слабку карбонатну кислоту; pH у другій точці еквівалентності розраховують за формулою:

$$pH = \frac{1}{2} pK_1(\text{H}_2\text{CO}_3) - \frac{1}{2} \lg C(\text{H}_2\text{CO}_3);$$

$$pH = \frac{6,4}{2} - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 3,7.$$

Фіксують другу точку еквівалентності за допомогою індикатора метилового оранжевого ($pT=3,8$).

Розглянутий спосіб має порівняно невелику точність. Це зумовлено тим, що відношення констант іонізації $K_1 : K_2$ карбонатної кислоти менше 10^4 , внаслідок чого стрибок pH , який відповідає утворенню NaHCO_3 , недостатньо великий. Окрім цього, однією з причин, що знижують точність визначення, є поглинання CO_2 з повітря, внаслідок чого NaOH частково перетворюється в Na_2CO_3 у процесі аналізу.

Тому при аналізі необхідно: швидко відбирати розчин, відразу ж титрувати відібраний розчин, поблизу точки еквівалентності слід добавляти кислоту повільно, краплями, щоб запобігти утворенню замість NaHCO_3 , вільної H_2CO_3 .

Хід аналізу. До розчину, що містить суміш NaOH і Na₂CO₃, додають води до об'єму ~ 50 –60 мл, 6-7 крапель індикатору фенолфталеїну і титрують розчином HCl відомої концентрації до зникнення рожевого забарвлення. Записують об'єм розчину HCl (V₁). Потім додають до розчину суміші 2 краплі метилоранжу і продовжують титрування до зміни забарвлення від жовтого до оранжевого. Записують другий загальний об'єм (V₂).

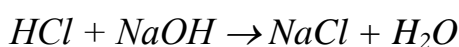
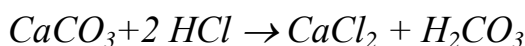
Розрахунок результатів аналізу. Якщо на титрування NaOH + 1/2 Na₂CO₃ пішло V₁ мл HCl, а на титрування всієї суміші NaOH + Na₂CO₃, пішло V₂ мл HCl, то на титрування 1/2 Na₂CO₃ буде витрачено (V₂ - V₁) мл HCl. На титрування усієї солі Na₂CO₃ піде 2(V₂ - V₁), а на титрування NaOH V₂-2(V₂ - V₁)=2 V₁- V₂ мл HCl. Масу NaOH та Na₂CO₃ у суміші розраховують за формулами:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot (2V_1 - V_2) \cdot M(\text{NaOH})}{1000};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot 2(V_2 - V_1) \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000}$$

10.8.4. Визначення вмісту кальцій карбонату методом кислотного титрування

CaCO₃ малорозчинний у воді (ДР=6,0·10⁻⁹), але легко розчиняється в кислотах. Це дає можливість визначати вміст CaCO₃ методом зворотнього титрування надлишку кислоти титрованим розчином лугу, після розчинення наважки CaCO₃ в певному об'ємі титрованого розчину кислоти. Як стандартні (титровані) розчини використовуються розчини HCl і NaOH.

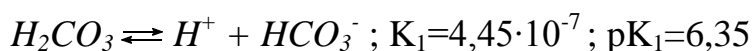


За законом еквівалентів $n(\text{HCl}) = n(\text{CaCO}_3) + n(\text{NaOH})$.

Оскільки в точці еквівалентності при титруванні надлишку HCl розчином NaOH присутня слабка вугільна кислота, то рН розчину розраховується за формулою:

$$pH = \frac{1}{2} pK(\text{H}_2\text{CO}_3) - \frac{1}{2} \lg C(\text{H}_2\text{CO}_3)$$

Вугільна кислота – двоосновна, має дві константи дисоціації:



Кислотність для багатоосновних кислот переважно визначається дисоціацією кислоти за першим ступенем. Тому формула для розрахунку рН в точці еквівалентності має наступний вигляд:

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C(H_2CO_3)$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 6,35 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 3,67$$

Найбільш прийнятним індикатором є метиловий оранжевий з рТ 4,0, інтервал переходу знаходиться в межах рН 3,1-4,4.

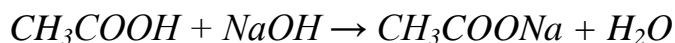
Хід аналізу: Наважку речовини, що аналізують, близько 0,1 г переносять у колбу для титрування, додають 50,0 мл титрованого розчину НСІ. Суміш нагрівають до повного розчинення СаСО₃. Розчин охолоджують, додають 2-3 краплі індикатора метилового оранжевого і титрують надлишок НСІ титрованим розчином NaOH. Обчислюють масу або масову частку СаСО₃ за формулою:

$$m(CaCO_3) = \left(\frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{1000} - \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH)}{1000} \right) \cdot M\left(\frac{1}{2} CaCO_3\right);$$

$$\omega(CaCO_3) = \frac{m(CaCO_3)}{m_{наважки}} \cdot 100$$

10.8.5. Визначення вмісту ацетатної кислоти

Ацетатна кислота є одноосновною слабкою кислотою. Її визначення проводять шляхом титрування розчином лугу. Реакція перебігає за рівнянням:



Отже, у точці еквівалентності в розчині буде сіль сильної основи і слабкої кислоти, Ас⁻ є слабкою основою за теорією Бренстеда-Лоурі, тому розчин матиме лужну реакцію і рН в точці еквівалентності обчислюють за формулою:

$$pOH = 1/2 pK(Ac^-) - 1/2 \lg C(Ac^-), \quad pK(Ac^-) = 14 - pK(HAc) = 14 - 4,8 = 9,2$$

$$pOH = \frac{1}{2} pK(Ac^-) - \frac{1}{2} \lg C(Ac^-), \quad pH = 14 - pOH$$

При титруванні 0,1 М розчину одноосновної кислоти 0,1 М лугом концентрація солі в кінці титрування становитиме приблизно 0,05 моль/л. Для оцтової кислоти рК=4,76. Отже,

$$pOH = \frac{1}{2} \cdot 9,2 - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 5,25, \quad pH = 14 - 5,25 = 8,75.$$

Знаходимо, що для титрування оцтової кислоти лугом найбільше підходить фенолфталеїн (рТ=9).

Хід аналізу. Щоб визначити концентрацію ацетатної кислоти, зважують бюкс з притертою кришкою, в який налито 5-10 мл води. Потім у бюкс наливають 1-1,5 мл ацетатної кислоти, закривають його кришкою, знову зважують, переносять розчин у мірну колбу на 250 мл (Vк), розводять водою до риски і добре перемішують. У конічні колбі на 150-200 мл переносять піпеткою по 10-25 мл (Vп) розчину ацетатної кислоти, додають по 7-8 краплин фенолфталеїну і титрують розчином лугу.

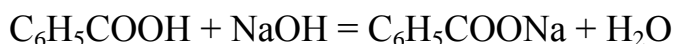
Масову частку ацетатної кислоти обчислюють за формулою:

$$\omega(CH_3COOH), \% = \frac{V(NaOH) \cdot C(NaOH) \cdot V_k \cdot M(CH_3COOH) \cdot 100}{V_n \cdot m_{нав} \cdot 1000}$$

10.8.6. Визначення вмісту бензойної кислоти та її солей

Бензойна кислота C_6H_5COOH малорозчинна в холодній і гарячій воді, але добре розчинна в етиловому і метиловому спиртах, в діетиловому етері, хлороформі, тетрахлоретані. Тому титрування кислоти проводять в розчині органічного розчинника.

Визначення бензойної кислоти полягає у титруванні її спиртового розчину розчином NaOH відомої концентрації. При титруванні утворюється сіль сильної основи і слабкої кислоти, аніон якої $C_6H_5COO^- (A^-)$ за теорією Бренстеда і Лоурі є слабкою основою, тому в точці еквівалентності рН розчину більше 7:



$$pOH = 1/2 pK(A^-) - 1/2 \lg C(A^-), \quad pK(A^-) = 14 - pK(C_6H_5COOH),$$

$$pH = 7 - 1/2 pK(C_6H_5OH) - 1/2 \lg C(A^-), \quad pH = 14 - pOH.$$

C_6H_5COOH - слабка кислота, $pK=4,18$.

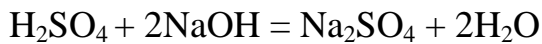
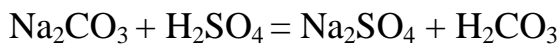
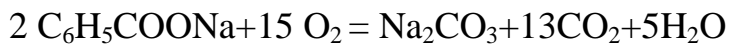
Використовують індикатор фенолфталеїн з $pT=9,0$.

Хід аналізу. 0,5 г препарату розчиняють в 25 мл попередньо нейтралізованого по фенолфталеїну етанолу і титрують до слабо рожевого забарвлення (індикатор-фенолфталеїн) 0,1н. розчином NaOH. Масу C_6H_5COOH визначають за формулою:

$$m(C_6H_5COOH) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(C_6H_5COOH)}{1000}$$

Визначення *натрій бензоату* проводять перетворенням його в еквівалентну кількість натрій карбонату Na_2CO_3 і титруванням останнього розчином H_2SO_4 відомої концентрації.

Принцип методу: полягає в прожарюванні C_6H_5COONa при високій температурі, утворенні при цьому Na_2CO_3 і додаванні надлишку розчину H_2SO_4 відомої концентрації і титруванні надлишку H_2SO_4 розчином $NaOH$ відомої концентрації:



Оскільки в точці еквівалентності знаходиться H_2CO_3 - слабка кислота, рН для неї

$$\text{розраховують за формулою: } pH = \frac{1}{2} pK_{\kappa} - \frac{1}{2} \lg C_{\kappa} = \frac{1}{2} 6,35 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 3,68$$

Хід аналізу. Висушену при 100-110⁰С до постійної маси наважку натрій бензоату (≈ 2 г) в платиновому або фарфоровому тиглі нагрівають спочатку при низькій температурі, а потім повільно збільшують її, поки сіль не обвуглиться. Кінцева температура не повинна перевищувати 450-500 С⁰ (слабко-червоне накалювання). Обвуглену масу охолоджують, добре розтирають скляною паличкою та переносять разом з тиглем у стакан. Додають 50 мл дистильованої води та 50 мл 0,5 н. H_2SO_4 , накривають стакан годинниковим склом і нагрівають протягом 15 хвилин. Фільтрують та промивають осад 2-3 рази гарячою водою. Охолоджують до кімнатної температури, додають 1-2 краплини індикатора і титрують розчином $NaOH$ відомої концентрації до переходу забарвлення від червоного до жовтого. Розрахунок ведуть за формулою:

$$m(C_6H_5COONa) = (C(H_2SO_4) V(H_2SO_4) - C(NaOH) V(NaOH)) M(C_6H_5COONa) / 1000.$$

10.9. Приклади вирішення задач

Приклад 1.

Розрахувати кількість моль-еквівалентів (n), що міститься: а) в 1,1688г $NaCl$; б) в 100 мл 0,2М розчину $NaCl$.

Вирішення.

а) Кількість моль-еквівалентів $NaCl$ розраховуємо за формулою

$$n = \frac{m}{M(1/zNaCl)} = \frac{1,1598г}{58,5г/моль} = 0,0198\text{моль}$$

б) Кількість моль-еквівалентів $NaCl$ в розчині розраховуємо за формулою

$$n = \frac{C_{NaCl} \cdot z \cdot V_{NaCl}}{1000} = \frac{0,2\text{моль/л} \cdot 1 \cdot 100\text{мл}}{1000} = 0,02\text{моль}$$

Відповідь: а) 0,0198 моль-еквівалентів; б) 0,02 моль-еквівалентів.

Приклад 2.

Розрахувати масу речовини, що знаходиться в 100 мл 0,2М розчинів: а) NaHCO_3 ; б) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Вирішення.

Масу речовини розраховуємо за формулою

$$m = \frac{C \cdot V \cdot M}{1000}$$

а) Маса NaHCO_3 буде дорівнювати

$$m_{\text{NaHCO}_3} = \frac{0,2 \text{ моль/л} \cdot 100 \text{ мл} \cdot 84 \text{ г/моль}}{1000} = 1,68 \text{ г}$$

б) Маса NaHCO_3 буде дорівнювати

$$m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,2 \text{ моль/л} \cdot 100 \text{ мл} \cdot 248 \text{ г/моль}}{1000} = 4,96 \text{ г}$$

Відповідь: а) 1,68 г NaHCO_3 ; б) 4,96 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Приклад 3.

Наважку соди Na_2CO_3 1,1520 г розчинили в 1 л H_2O . Розрахувати нормальність отриманого розчину, його молярність, простий титр ($T_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$) і складний титр $T_{\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}}$.

Вирішення.

Нормальність отриманого розчину розраховуємо за формулою

$$C(1/zA) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M(1/zA) \cdot V}$$

Фактор еквівалентності Na_2CO_3 $1/z=1/2$, так як в реакціях з кислотами карбонат натрію приєднує 2 іона водню.

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль}; \quad M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53 \text{ г/моль}$$

$$C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1,1520 \text{ г}}{53 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,0217 \text{ моль/л}$$

Молярну концентрацію розраховуємо за формулою

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V} = \frac{1,1520 \text{ г}}{106 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,0109 \text{ моль/л}$$

Для розрахунку титра використовуємо формулу

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m}{V} = \frac{1,1520 \text{ г}}{1000 \text{ мл}} = 0,001152 \text{ г/мл}$$

Складний титр розраховуємо за формулою

$$T_{Na_2CO_3/HCl} = \frac{C(1/2Na_2CO_3) \cdot M(HCl)}{1000} = \frac{0,0217 \text{ моль/л} \cdot 36,5 \text{ г/моль}}{1000} = 0,00079 \text{ г/мл}$$

Відповідь: $C(Na_2CO_3)=0,0109$ моль/л; $C(1/2Na_2CO_3)=0,0217$ моль/л;
 $T(Na_2CO_3)=0,001152$ моль/л; $T(Na_2CO_3/HCl)=0,00079$ моль/л.

Приклад 4.

Скільки мл 6М NaOH потрібно взяти, щоб приготувати 3 л 0,1 н. розчину.

Вирішення.

Для вирішення поставленої задачі використовуємо закон еквівалентів

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2, \text{ звідки отримуємо } V_1 = \frac{V_2 \cdot C_2}{C_1} = \frac{3 \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л}}{6 \text{ моль/л}} = 0,05 \text{ л} = 50 \text{ мл}$$

Відповідь: 50 мл.

Приклад 5.

Яку наважку KOH, що містить 90% чистої речовини, необхідно взяти, щоб приготувати 5 л 0,2 н. розчину.

Вирішення.

Розрахуємо масу наважки чистого KOH за формулою

$$m_{KOH} = C \cdot V \cdot M = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 5 \text{ л} \cdot 56 \text{ г/моль} = 56 \text{ г}$$

Маса наважки реактиву KOH складе відповідно

$$m = \frac{m_{KOH} \cdot 100\%}{\omega_{KOH}} = \frac{56 \text{ г} \cdot 100\%}{90\%} = 62,22 \text{ г}$$

Відповідь: 62,22 г.

Приклад 6.

Для визначення нормальності HCl наважку соди 0,1470 г після її розчинення відтитрували соляною кислотою. Розрахувати концентрацію HCl, якщо на титрування витратили 25 мл цієї кислоти.

Вирішення.

В цій задачі наведено приклад визначення концентрації титранта методом окремих наважок. Для розрахунку концентрації HCl використаємо формулу

$$m(1/zA) = \frac{C(1/zB) \cdot V \cdot M(1/zA)}{1000}, \text{ звідки отримуємо}$$

$$C(HCl) = \frac{m(Na_2CO_3) \cdot 1000}{M(1/2Na_2CO_3) \cdot V(HCl)} = \frac{0,1470 \text{ г} \cdot 1000}{53 \text{ г/моль} \cdot 25 \text{ мл}} = 0,1109 \text{ н.}$$

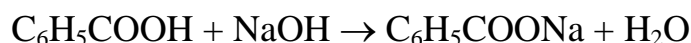
Відповідь: 0,1109 н.

Приклад 7.

Наважку бензойної кислоти 2,270 г розчинили у мірній колбі ємкістю 200 мл. На титрування 20 мл аліквотного об'єму кислоти витратилось 18 мл NaOH. Написати рівняння реакцій і розрахувати нормальну концентрацію лугу.

Вирішення.

В цій задачі наведено приклад визначення концентрації титранта методом піпетування. Реакція перебігає за наступним рівнянням



Для розрахунку концентрації NaOH використаємо формулу

$$m(1/zA) = \frac{C(1/zB) \cdot V \cdot M(1/zA) \cdot V_n}{1000 \cdot V_k}, \text{ де } V_n - \text{об'єм аліквоти (піпетки)}, V_k - \text{об'єм колби,}$$

звідки отримуємо

$$C(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) \cdot 1000 \cdot V_n}{M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot V_k} = \frac{2,270\text{г} \cdot 1000 \cdot 20\text{мл}}{122\text{г/моль} \cdot 18\text{мл} \cdot 200\text{мл}} = 0,1034\text{н.}$$

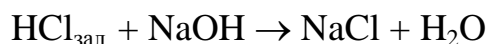
Відповідь: 0,1034 н.

Приклад 8.

Для аналізу органічної речовини, що містить азот, її кількісно переводять у сіль амонію. Амоніак, що виділяється при кип'ятінні з NaOH, відганяють у колбу, що містить 50 мл 0,1 н. HCl. Яку наважку речовини треба взяти, щоб на титрування надлишку кислоти витрачалось 20 мл 0,1 н. NaOH при масовій частці азоту 10%.

Вирішення.

В цій задачі наведено приклад зворотного титрування. При цьому перебігають наступні реакції:



Відповідно закону еквівалентів $n(\text{N}) = n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH})$

$$\frac{m(\text{N})}{M(\text{N})} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000}, \text{ звідки отримуємо}$$

$$m(\text{N}) = \frac{[C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})] \cdot M(\text{N})}{1000} = \frac{(0,1\text{н.} \cdot 50\text{мл} - 0,1\text{н.} \cdot 20\text{мл}) \cdot 14\text{г/моль}}{1000} = 0,042\text{г}$$

Наважку речовини, яку необхідно взяти для визначення розрахуємо за формулою

$$m = \frac{m(\text{N}) \cdot 100\%}{\omega(\text{N})} = \frac{0,042\text{г} \cdot 100\%}{10\%} = 0,42\text{г}$$

Відповідь: 0,42 г.

10.10. Запитання та завдання

1. Обчислити $[H^+]$ і pH суміші $HCOOH$ і $HCOONa$. Кислота і сіль мають однакові концентрації.
2. Змішали рівні об'єми 1 М NH_4OH і 2 М NH_4Cl . Обчислити pH розчину, який отримали.
3. 12. Обчислити $[H^+]$ і pH 0,1 М розчину $NaNO_2$.
4. Обчислити $[H^+]$ і pH 1 М розчину Na_2HPO_4 .
5. 10. Обчислити $[H^+]$ і pH 0,1 М розчину NaH_2PO_4 .
6. Як зміниться pH розчину суміші NH_4Cl і NH_4OH , якщо його розбавити у 2 рази?
7. Як зміниться pH розчину суміші NH_4Cl і NH_4OH , якщо його розвести у 2 рази?
8. Розрахуйте pH буферних розчинів:
 - а) 0,1 М NH_4^+ + 0,2 М NH_3 ;
 - б) 0,2 М HAc + 0,1 М $NaAc$;
 - в) 0,1 М Hac + 0,1 М $NaAc$.
9. в) 0,1 М Hac + 0,1 М $NaAc$.
10. Дайте визначення поняттям титр, титрування, титрант.
11. Яка основна формула для розрахунків в титриметрії?
12. Фізична суть виразу $V(X) \cdot C(\frac{1}{Z_1} X)$?
13. Що таке первинний стандарт, вторинний стандарт?
14. Вимоги до вихідних речовин – первинних стандартів.
15. Вимоги до реакцій, які застосовують у титриметрії.
16. Переваги протолітичної теорії Бренстеда і Лоурі перед класичною теорією Арреніуса.
17. Наведіть приклади супряжених пар кислота основа і доведіть, що вони є супряженими.
18. HCl , CH_3COOH , Cl^- , Br^- , $H_2PO_4^-$, HSO_4^- , NH_3 , C_2H_2N , CH_3COO^- , $C_2H_2NH^+$, NH_4^+ , $Co(H_2O)_5OH^+$, H_2SO_4 . Серед наведених сполук знайдіть кислоти, основи за протолітичною теорією. Складіть супряжені пари.
19. Розрахуйте pH та буферну ємність буферного розчину, який містить 0,2 моля H_2CO_3 та 0,1 моль $NaHCO_3$ в одному літрі.
20. Розрахуйте pH 0,1 М розчину $H_2C_2O_4$.

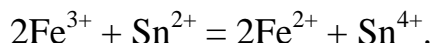
21. Розрахуйте рН 0,2 М розчинів KH_2PO_4 , NH_4Cl , CH_3COONa .
22. Розрахуйте рН розчину 0,1 М HCl (50 мл) до якого додали 6 ммоль NH_3 .
23. Яким стане рН розчину 0,1 М NaOH (50 мл) після додавання до нього 50 мл HCl ?
24. Чи можна титрувати HNO_2 у водному розчині?
25. Який індикатор необхідно взяти для титрування HCOOH лугом?
26. Що таке „показник титрування” (рТ) індикатора?
27. Робочими розчинами в кислотно-основному титруванні є хлоридна кислота і NaOH . Ці речовини не відповідають вимогам до вихідних речовин. Які з перерахованих речовин: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; KBrO_3 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$; Na_2CO_3 ; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ можна використовувати для стандартизації HCl та NaOH ?
28. Написати рівняння наведених реакцій.
29. З огляду на кислотно-основні властивості речовин приблизно нарисувати форми кривих титрування: а) $\text{NaOH} + \text{HCl}$; б) $\text{HAc} + \text{NH}_4\text{OH}$; в) $\text{KCN} + \text{HCl}$.
30. Написати рівняння реакцій. В яких межах рН (кислому, нейтральному або лужному середовищі) знаходяться точки еквівалентності?
31. Розрахувати, в яких межах рН можна приготувати буферні розчини:
- форміатна кислота та її натрієва сіль;
 - оцтова кислота та її натрієва сіль;
 - аміак і хлорид амонію.
32. З огляду на те, що багатоосновні кислоти, константи дисоціації яких відрізняються на 4-5 порядків, титруються послідовно, визначити, чи можливе послідовне титрування для H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ і H_2CO_3 розчином луку. Написати рівняння реакцій. Нарисувати приблизну форму кривих. Розрахувати значення рН у точках еквівалентності.
33. Враховуючи кислотно-основні властивості речовин, що утворюються в результаті реакцій:
- $\text{HAc} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{NaAc} + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{KCN} + \text{HCl} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{KCl}$;
 - $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$,
- визначити, який з індикаторів (метиловий червоний або фенолфталеїн) можна використовувати для титрування.

34. Напишіть рівняння гідролізу солей: Na_2CO_3 , NH_4Cl , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. З огляду на властивості продуктів, що утворюються, визначити область кислотності для кожного з розчинів (кисле, нейтральне або лужне середовище). Розрахувати точні значення рН, якщо $C_{\text{соли}}=10^{-2}\text{М}$.
35. 0,1 М розчини HCl , NH_4OH і суміш $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$ розвели водою в 10 разів. Розрахувати рН розчинів до і після розведення, з огляду на те, що HCl – сильна кислота, NH_4OH – слабка основа, $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$ – буферний розчин.
36. Розрахувати рН розчину, якщо злили 10 мл 10^{-1}М HCl і 20 мл $5 \cdot 10^{-2}\text{М}$ NaOH , а отриману суміш довели H_2O до 50 мл.
37. Розрахувати рН розчину, якщо до 100 мл 0,1М форміатної кислоти додали 100 мл 0,01М розчину NaOH
- $$\text{HCOOH} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{HOOCNa} + \text{H}_2\text{O}.$$
38. Розрахувати стрибок титрування 0,1М NaOH 0,1М розчином HCl (у межах $\pm 0,1\%$ від вихідної кількості) з урахуванням і без урахування розведення.
39. При титруванні аналізованій 0,1М розчин HCl прореагував на 80% з 0,1М розчином NaOH . Обчислити рН отриманого розчину (без урахування розведення).
40. Спиртовий розчин етилацетату об'ємом 10,00 мл розбавили до 100,0 мл. Аліквотну частину розчину в 20,00 мл прокип'ятили в колбі з зворотним холодильником з 40,00 мл 0,0546 М розчину KOH :
- $$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$
- Після охолодження надлишок лугу відтитрували 12,43 мл 0,0467 М розчину HCl . Яка маса етилацетату знаходилась в 100 мл вихідного розчину? Відповідь: 7,064 г .
41. До спиртового розчину вінілацетату об'ємом 1,00 мл додали 15,00 мл 0,02000 М NaOH . Суміш нагріли та після охолодження відтитрували надлишок лугу 12,85 мл 0,02000 М розчина HCl . Розрахувати вміст (г/л) вінілацетату (молекулярна маса 86,09 г/моль) в розчині. Відповідь: 3,702 г/л .
42. Пробу розчину формальдегіду об'ємом 5,00 мл розбавили до 100,00 мл. До аліквотної частини розчину об'ємом 5,00 мл додали натрію сульфат, іони OH^- , що утворились в результаті реакції
- $$\text{НСОН} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3^- + \text{OH}^-,$$
- відтитрували 22,45 мл 0,1000М ($f_{\text{екв}}=1/2$) сульфатної кислоти. Розрахувати концентрацію CH_2O (г/л) у вихідному розчині. Відповідь: 269,64 г/л.

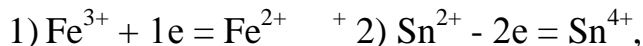
43. З наважки бензаніліда масою 0,8842 г аміак відігнали в колбу, що містить 50,00 мл 0,05 М H_2SO_4 ($K=1,071$). На титрування надлишку кислоти витратили 18,05 мл NaOH ($T(\text{NaOH})=0,004020$) Розрахувати масову частку (%) азоту та основного компонента $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ($M=197,24$ г/моль) у зразку. Відповідь: 5,61 % N; 78,98 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$.
44. Яку наважку фенолу, що містить 3% індиферентних домішок, необхідно взяти для аналізу, щоб на титрування його в середовище метилетилкетону витрачалося 5,0 мл 0,1М бензольнометанольного розчину тетраетиламонію? Відповідь: 0,04851 г.
45. Наважку аналіну масою 1,300 розчинили в 100,0 мл безводної оцтової кислоти. На титрування 5,0 мл розчину витратили 6,80 мл 0,1 М HClO_4 в діоксані. Розрахувати масову частку (%) індиферентних домішок в зразку. Відповідь: 2,57 %.
46. Наважку біохімічного лігніну масою 0,0500 г розчинили в диметилформаміді та відтитрували 5,20 мл 0,03 М бензольного розчину калію металату. Визначити масову частку (%) фенольних OH^- - в наважці. Відповідь : 89,68%.
47. До наважки гвоздичної олії масою 0,0997 г додали етилендіамін та відтитрували 9,5 мл 0,1000 М бензольно-метанольного розчину натрію металату. Визначити масову частку (%) фенолу у наважці. Відповідь: 89,68 %.
48. Яку наважку калію гідрофталату необхідно розчинити в вимірювальній колбі ємністю 100,00 мл, щоб на титрування 10,00 мл розчину, що отримали, витрачалося 10,00 мл 0,1 М ($K=1,082$) розчину HClO_4 в льодяній оцтовій кислоті. Відповідь: 2,205 г.
49. На титрування 0,1758 г натрію саліциловокислого, що містить індиферентні домішки, в середовище льодяної оцтової кислоти витратили 9,87 мл 0,1 М ($K=1,1008$) розчину HClO_4 в льодяній оцтовій кислоті . Визначити масову частку (%) основної речовини у зразку Відповідь: 98,95 %.

11 Окисно-відновні реакції в титриметрії

Окисно-відновними реакціями називають реакції переноса електрона, в результаті перебігу яких змінюється ступінь окиснення елементів:



Ця окисно-відновна реакція складається з двох напівреакцій:



які схематично можна записати у вигляді

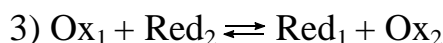


де Ox – окисник, а Red – відновник.

Ці реакції подібні кислотно-основним реакціям в яких спостерігається перенос протона:



Подібно реакціям, що перебігають між протолітами та зображуються схемою $\text{A}_1 + \text{B}_2 \rightleftharpoons \text{B}_1 + \text{A}_2$, можна записати окисно-відновну реакцію в загальному вигляді



Для оцінки окисно-відновної здатності речовин можна застосувати константу рівноваги. Запишемо вирази для констант рівноваги реакцій 1, 2 і 3:

$$1) K_1 = \frac{a(\text{Red}_1)}{a(\text{Ox}_1)} \quad 2) K_2 = \frac{a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Red}_2)} \quad 3) K_3 = \frac{a(\text{Red}_1) \cdot a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Ox}_1) \cdot a(\text{Red}_2)}$$

Так як хімічно реакції 1 та 2 не можна здійснити, реальною є реакція 3, її перебіг характеризує величина K_3 . Але реакції 1 і 2 можна розділити просторово, якщо перетворити енергію хімічної реакції в електричний струм.

Проведемо реакцію $2\text{FeCl}_2 + 2\text{KI} = 2\text{FeCl}_3 + 2\text{KCl} + \text{I}_2$ в електрохімічній комірці (рис. 11.1). На катоді перебігає реакція відновлення $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$, а на аноді – окислення: $2\text{I}^- - 2e = \text{I}_2$.

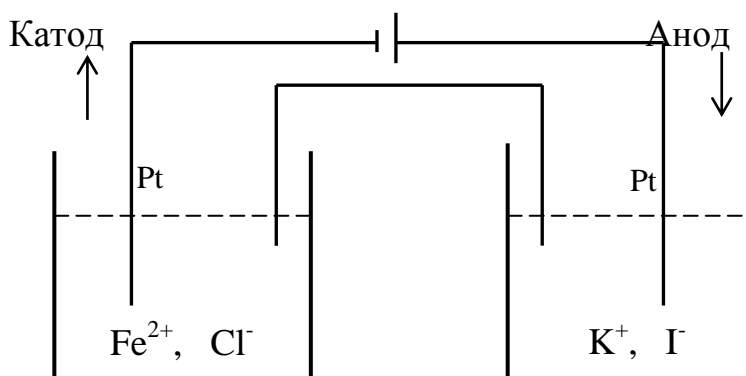


Рис. 11.1 Електрохімічна комірка.

На електрохімічні перетворення 1 моля речовини витрачається робота A :

$$A = -\Delta G = nFE; \quad E = -\frac{\Delta G}{nF}; \quad \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K,$$

де ΔG – енергія Гібса, n – кількість перенесених електронів, F – число Фарадея, E – потенціал. Величиною потенціалу і характеризують відносну здатність окисника та відновника до переносу електрона. Окисник є акцептором електронів, а відновник – їх донором.

Підставимо в рівняння для потенціала величини K_1 та K_2 .

$$E_{Ox_1/Red_1} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Re d_1)}{a(Ox_1)} = E_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox_1)}{a(Re d_1)}$$

$$E_{Ox_2/Red_2} = E_{Ox_2/Red_2}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox_2)}{a(Re d_2)}.$$

Таким чином, рівняння потенціалу для будь-якої окисно-відновної пари описується рівнянням Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)}$$

де E – окисно-відновний потенціал системи;

E° – стандартний окисно-відновний потенціал системи;

R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура, К;

n – кількість прийнятих чи відданих електронів;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль;

$a(Ox)$ та $a(Red)$ – активність окисненої та відновленої форми відповідно.

$a = f \cdot C$, де C – концентрація речовини, моль/л; f – коефіцієнт активності.

Якщо $a(Ox) = a(Red) = 1$ моль/л та $a(H^+) = 1$ моль/л $E_{Ox/Red} = E^{\circ}$. Величини E° наведені в таблицях.

Якщо в рівняння Нернста підставити числові значення констант, температуру 298 К (25°C), замінити натуральний логарифм десятковим, то одержимо рівняння, зручне для розрахунків потенціалів для відомих концентрацій окисненої і відновленої форм систем.

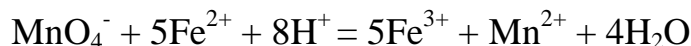
$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

Чим більшою є величина стандартного окисно-відновного потенціала пари, тим сильніший окисник у цій парі і навпаки. Наприклад:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,78V; \quad E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} = 1,5V$$

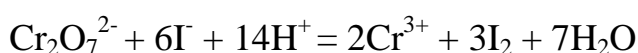
Окиснювальна здібність MnO_4^- більша ніж у Fe^{3+} , а відновна навпаки у Fe^{2+} більша ніж у Mn^{2+} .

Окисно відновні реакції перебігають завжди між сильнішими окисником і відновником у двох парах з утворенням слабкішої пари:



Таким чином за величинами окиснювально-відновних потенціалів можна визначати напрямок перебігу реакції:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,35\text{В}; \quad E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,53\text{В}$$

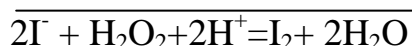
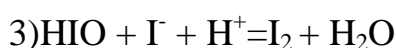
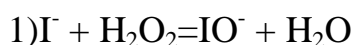


Чим більше різниця E^0 двох пар, тим більше така реакція зсунута праворуч:

$$\lg Kp = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot 0,059}{n}$$

11.1. Особливості перебігу red-ox реакцій

Кислотно-основні реакції в основному перебігають з великою швидкістю, миттєво, тобто це одноступеневі реакції. Окиснювально-відновні реакції, як правило, є складними. Вони перебігають у декілька стадій, а записуємо ми рівняння сумарних реакцій. Через багатоступінчатість red-ox реакції перебігають з невеликими швидкостями, лімітує швидкість одна стадія. У цьому відношенні ці реакції відрізняються від протолітичних реакцій. Наприклад, реакція між I_2 та H_2O_2 перебігає за трьома стадіями:

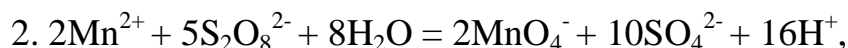


Відомо, що в титриметрії використовують швидкі реакції, тому в ряді випадків необхідно прискорювати перебіг реакції. Підвищити швидкість можна декількома шляхами: 1) підвищити температуру, 2) використати каталізатор.

Прикладом є реакції:



Для підвищення швидкості цієї реакції титрують підігрітий розчин $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, але після появи в розчині іонів Mn^{2+} , які є каталізатором, реакція перебігає миттєво.



швидкість цієї реакції прискорюють іони Ag^+ .

Є реакції які називають індукованими, наприклад:



За відсутності Fe^{2+} ця реакція перебігає дуже повільно, так як величини стандартних потенціалів не дуже різняться $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,5\text{В}$, $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,35\text{В}$

Іони Fe^{2+} індукують реакцію окиснення Cl^- іонами MnO_4^- .

Актор - MnO_4^- , індуктор - Fe^{2+} , а Cl^- - акцептор. Тому визначати Fe^{2+} за допомогою MnO_4^- не можна проводити в середовищі HCl внаслідок перебігу супряженої реакції окиснення іонів Cl^- до Cl_2 , що призведе до отримання завищених результатів при кількісному визначенні заліза.

11.2. Чинники, які впливають на величину потенціалу

На величину $E_{\text{Ox/Red}}$ впливають концентрації окисника і відновника, рН розчинів та температура.

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Із рівняння Нернста витікає, що зміна концентрацій окисника чи відновника призведе до зменшення чи збільшення величини окиснювально-відновного потенціалу, іноді на стільки, що реакція починає перебігати у напрямку, протилежному тому, який передбачається за величиною E^0 .

Приклад: $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,53\text{В}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,16\text{В}$;

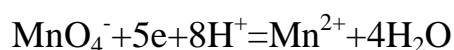
Теоретично реакція повинна перебігати у такому напрямку: $\text{I}_2 + \text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^-$, але в дійсності вона перебігає за рівнянням $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$ з утворенням малорозчинної сполуки CuI . Розрахуємо величину реального потенціалу системи: $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-1}$ моль/л; $[\text{I}^-] = 10^{-1}$ моль/л; $\text{ДР}(\text{CuI}) = 10^{-12}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,16\text{В}$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 0,16 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{10^{-11}} = 0,81 + 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

$$[\text{Cu}^+] = \frac{\text{ПР}}{[\text{I}^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 10^{-11} \text{ моль / л}$$

$E_{\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- / \text{CuI}}^0 > E_{\text{I}_2 / 2\text{I}^-}^0$, тому реакція перебігає у напрямку, зворотному до теоретичного. Причиною цього є зв'язування Cu^+ в малорозчинну сполуку CuI .

Якщо в окисно-відновній реакції приймають участь протони або гідроксид-іони то в рівнянні Нернста необхідно враховувати їх концентрацію. Наприклад:



В цій напівреакції приймають участь протони, тому потенціал цієї системи залежить від рН.

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

В деяких випадках від рН розчину залежить напрямок перебігу реакції. Наприклад, для реакції $AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$ Різниця між E_1^0 і E_2^0 мала: $E_{AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-}}^0 = 0,54B$, $E_{I_2 / 2I^-}^0 = 0,53B$, тому реакція зворотна.

$$E_{AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-}} = 0,54 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

Змінюючи рН розчину можна зменшувати або збільшувати потенціал окисно-відновної пари AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} , і в кислому середовищі реакція буде зсунута праворуч, а в слабкокислому та слабколужному - ліворуч.

Таким чином, у нас є важелі, за допомогою яких можна керувати окисно-відновними реакціями згідно з тими цілями, які ставляться в аналізі.

11.3. Застосування реакцій окиснення-відновлення

Окисно-відновні реакції знаходять широке застосування як в якісному так і в кількісному аналізі.

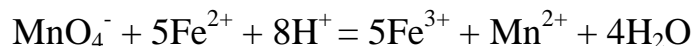
1. Реакції відкриття у якісному аналізі: $Mn^{2+} + H^+ + O_x = MnO_4^-$ поява забарвлення, $Cr^{3+} + H^+ + O_x = Cr_2O_7^{2-}$ – поява забарвлення

2. Розчинення аналізованих зразків: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$



3. Маскування заважаючих іонів, наприклад, усунення заважаючого впливу іонів заліза (II) при визначенні Ni^{2+} за реакцією $Ni^{2+} + Dm = NiDm_2$ (Dm – диметилглюксим), Fe^{2+} окиснюються до Fe^{3+} . Вплив таким чином усувається.

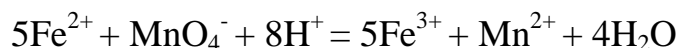
4. Визначення окисників та відновників у титриметрії. Наприклад:



11.4. Криві окисно-відновного титрування

Робочі розчини в окисно-відновній титриметрії – це розчини окисників та відновників: $K_2Cr_2O_7$, I_2 , $Na_2S_2O_3$ та інші.

Відомо, що для правильного вибору індикатора необхідно знати величину стрибка титрування поблизу точки еквівалентності. Розрахуємо криву титрування іонів Fe^{2+} іонами MnO_4^-



$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51B$, $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77B$, $C(H^+) = 1$ моль/л, $C_o(Fe^{2+}) = C_o(MnO_4^-) = 0,1$ н, $V_o = 100$ мл.

1) До точки еквівалентності розрахунки ведемо за рівнянням Нернста для пари Fe^{3+}/Fe^{2+} , яку титрують. Відновник Fe^{2+} до точки еквівалентності знаходиться в надлишку порівняно з титрантом. $f = \frac{V_T}{V_o}$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_1^o + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o + 0,059 \lg \frac{V_T C_T}{V_o C_o - V_T C_T} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{f}{1-f}$$

2) У точці еквівалентності $E_{m.e.} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$.

$$E_{m.e.} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}; \quad (11.1)$$

$$E_{m.e.} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}, \text{ або } 5E_{m.e.} = 5 \cdot 1,51 + 0,059 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \quad (11.2)$$

Для розрахунку значення потенціалу в т.е. просумуємо рівняння 11.1 і 11.2:

$$6E_{m.e.} = 5 \cdot 1,51 + 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} \quad (11.3)$$

Із рівняння реакції маємо: $5[Fe^{2+}] = [MnO_4^-]$, $5[Fe^{3+}] = [Mn^{2+}]$, тоді рівняння 11.3 прийме вигляд $E_{m.e.} = \frac{5 \cdot 1,51 + 0,77}{6}$, або в загальному вигляді $E_{m.e.} = \frac{aE_1^o + bE_2^o}{a+b}$

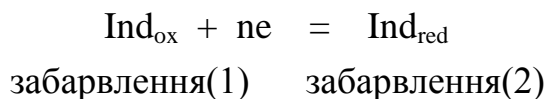
3) Після точки еквівалентності розрахунки ведуть за рівнянням для пари титранта MnO_4^-/Mn^{2+} :

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 1,51 + 0,012 \lg \frac{C_o V_T - C_o V_o}{V_o C_o} = 1,51 + 0,012 \lg \frac{C_T V_T - C_o V_o}{V_o C_o} = 1,51 + 0,012 \lg \frac{f-1}{f}$$

Величина стрибка титрування визначається різницею $E_1^o - E_2^o$. Хід кривої red-ox титрування не залежить від C_o та розведення, бо при розрахунках у рівняння Нерста входить відношення концентрацій.

11.5. Індикатори в red-ox методах титрування

У процесі red-ox титрування змінюється співвідношення між окисненою і відновленою формами, що призводить до зміни величини E . Поблизу точки еквівалентності потенціал змінюється різко, на цій же ділянці кривої титрування індикатор повинен змінювати забарвлення. Red-ox індикатори – це органічні окисники або відновники, в яких відновлена та окиснена форми мають різне забарвлення:



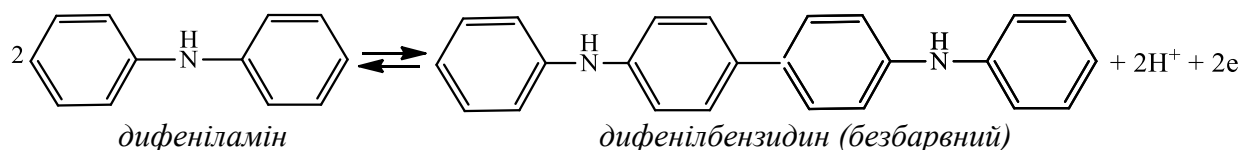
$$E = E_{Ind_{ox}/Ind_{red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]}$$

При титруванні до розчину, який титрують, додають невелику кількість індикатора, а оскільки вміст реагуючих речовин набагато більший, тому вони обумовлюють потенціал системи. Система Ind_{ox}/Ind_{red} реагує на ці величини потенціалів різним відношенням концентрацій $Ind_{ox}:Ind_{red}$. При $[Ind_{ox}] \cong 10 [Ind_{red}]$, бачимо забарвлення Ind_{ox} , якщо навпаки – Ind_{red} . Таким чином інтервал ΔE , де спостерігається перехід забарвлення:

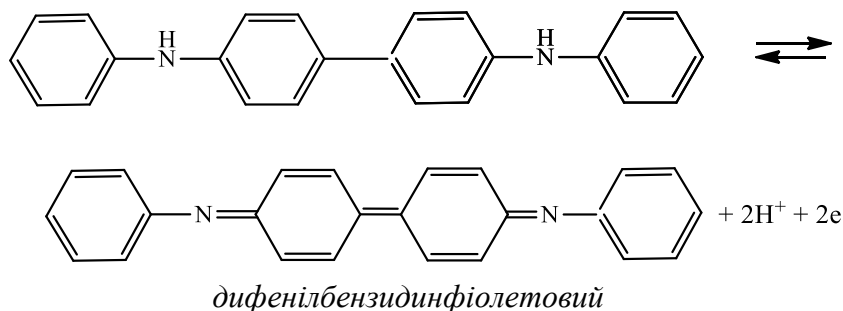
$$\Delta E = E_{Ind_{ox}/Ind_{red}}^0 \pm \frac{0,059}{n}$$

Найчастіше використовують у якості red-ox індикаторів – дифеніламін, фенілантронілову кислоту.

1. **Дифеніламін (ДФА)** – це безбарвна органічна речовина, яка погано розчиняється в воді. Як індикатор застосовують його розчин в концентрованій сульфатній кислоті. Під дією окисників ДФА перетворюється спочатку в безбарвний дифенілбензидин (перехід необоротний), який при подальшому



окисненні перетворюється на забарвлену в синій колір сполуку – дифенілбензидинфіолетовий (перхід оборотний):



$E_{ДФА(ox)/ДФА(red)}^0 = 0,76\text{В}$, $\Delta E = 0,76 \pm \frac{0,059}{4}$ -це інтервал переходу забарвлення ДФА.

2. **Фенілантронілова кислота (ФАК)**, $E_{ФАК}^0 = 1,08\text{В}$.

Red-форма має синє забарвлення, ox-форма має червоно-фіолетове забарвлення, обидва індикатори зворотні.

Для системи $I_2/2I^-$ застосовують адсорбційний індикатор - крохмаль.

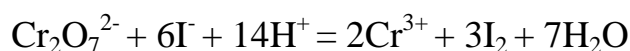
11.6. Способи титрування

В окисно-відновному титруванні розрізняють декілька способів: пряме, зворотне та замісне.

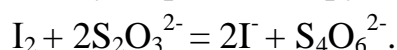
Пряме титрування можливе, якщо для пар титранта та визначуваної речовини $\Delta E^{\circ} \geq 0,4\text{В}$, при цьому досягається велика швидкість та повнота перебігу реакції.



Якщо швидкість реакції мала або немає можливості підібрати індикатор, використовують **зворотне титрування**.



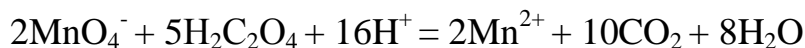
У цьому випадку крохмаль не можна використати, бо забарвлення змінюється на початку титрування, тому I_2 , який утворився, титрують тіосульфат-іонами.



Замісне титрування. При визначенні кальцію його спочатку осаджують у вигляді калькій оксалату, який потім розчиняють у кислоті.



Після розчинення осаду CaC_2O_4 , кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, яка утворилась, титрують KMnO_4 .



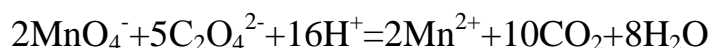
$$m(\text{Ca}) = \frac{V(\text{KMnO}_4)C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)M(\frac{1}{2}\text{Ca})}{1000}.$$

11.7. Методи окисно-відновної титриметрії

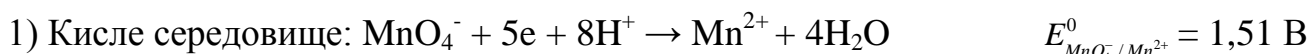
Залежно від використаної реакції методи окисно-відновної титриметрії поділяють на перманганатометрію, хроматометрію, йодометрію, цериметрію та інші.

11.7.1. Перманганатометрія

У перманганатометрії застосовують у якості титранта (робочого розчину) – 0,05; 0,1н розчини KMnO_4 . Стандартизують розчини після приготування та відстоювання (10 діб) за $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (первинний стандарт):



Іони MnO_4^{-} сильний окисник ($E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1,51\text{В}$), за його допомогою визначають відновники. Залежно від концентрації протонів іон MnO_4^{-} може відновлюватися до Mn^{2+} , MnO_2 , MnO_4^{-} .



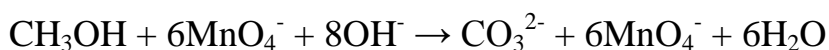
$$E_{\text{MnO}_4^-+4\text{H}^+/\text{MnO}_2+2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,67 \text{ В}$$



Використовують переважно реакцію 1).

За допомогою перманганатометрії визначають відновники (пряме титрування): Fe, Sn, уран, оксалати, нітроти, H_2O_2 ; окисники (зворотне титрування). Окисники відновлюють титрованим розчином $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, надлишок якої відтитровують KMnO_4 у кислому середовищі. Так визначають MnO_2 , PbO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та інші. Інертні іони (замісне титрування): Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} .

Для визначення органічних сполук використовують відновлення надлишку MnO_4^- в лужному середовищі



Після закінчення відновлення розчин підкислюють і титрують залишок MnO_4^- розчином Fe(II) або іншого відновника. Так визначають форміатну, тартратну, цитратну, саліцилову кислоти, гліцерин, фенол, формальдегід та інші органічні сполуки.

Перманганатометрія це один з небагатьох методів, який не потребує використання індикаторів. Індикатором є розчин самого титранта, який має інтенсивне забарвлення, тому після точки еквівалентності достатньо навіть однієї зайвої краплі титранта для появи інтенсивного забарвлення розчину. Недоліком є можливість окиснення органічних домішок.

11.7.2. Хроматометрія

У хроматометрії як робочий розчин використовують 0,05 і 0,1н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ є первинним стандартом, тому його робочі розчини не стандартизують.

$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,35\text{В}$, тобто окиснююча здатність $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ трішки менша, ніж у MnO_4^- , але з його допомогою визначають тільки відновники.

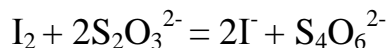
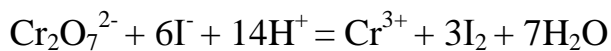


Індикатори - дифеніламін, фенілантранілова кислота.

11.7.3. Йодометрія

Робочі розчини у йодометрії I_2 , $Na_2S_2O_3$. Розчин I_2 стандартизують за допомогою титрованого розчину $Na_2S_2O_3$: $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$.

Розчин $Na_2S_2O_3$ стандартизують за допомогою первинного стандарту $K_2Cr_2O_7$:

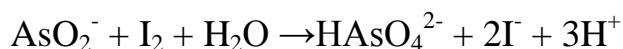


$E_{I_2/I_2^-}^0 = 0,53V$, що свідчить про значно слабкішу здатність I_2 як окисника. При цьому I^- іони проявляють значну відновну здатність. Тому за допомогою цієї системи можна визначити як окисники, так і відновники (реакції наведені вище).

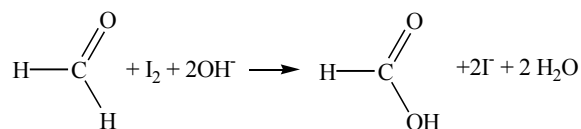
У йодометрії застосовують специфічний індикатор на I_2 – крохмаль, який додають у кінці титрування, коли розчин набуває солом'яно-жовтого кольору, так як великі кількості йоду руйнують крохмаль. Титрування йоду $Na_2S_2O_3$ проводять на холод, так як нагрівання може привести до часткової втрати йоду внаслідок випаровування, а також нагрівання зменшує чутливість йодкрохмальної реакції.

Застосування йодометрії:

- 1) визначення відновників: As (III), Sb (III), Sn (II), H_2S – титрують безпосередньо розчином I_2

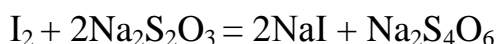


- 2) органічні сполуки визначають зворотним титруванням: формальдегід, сахара, ацетон, спирти та інше.



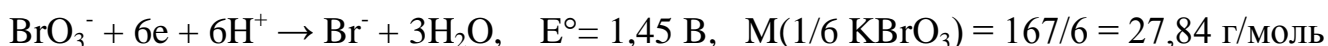
Визначення проводять у лужному розчині, надлишок I_2 відтитрують після підкислення.

- 3) Окисники визначають замісним титруванням – додають KI, I_2 який утворився, відтитрують $Na_2S_2O_3$



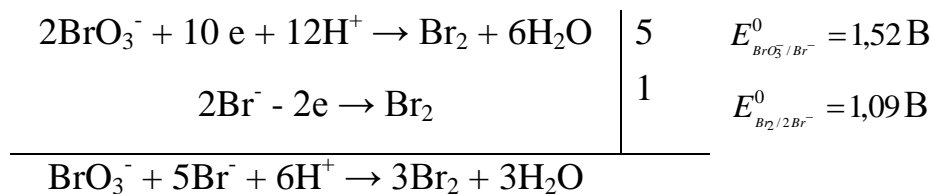
11.7.4. Броматометрія

У броматометрії застосовують робочий розчин $KBrO_3$, який готують за точною наважкою його кристалічної солі, титр розчину бромату іноді перевіряють йодометричним методом.



За цією реакцією визначають відновники.

Бромат-іони в кислому середовищі в присутності бромід-іонів виділяють вільний бром:



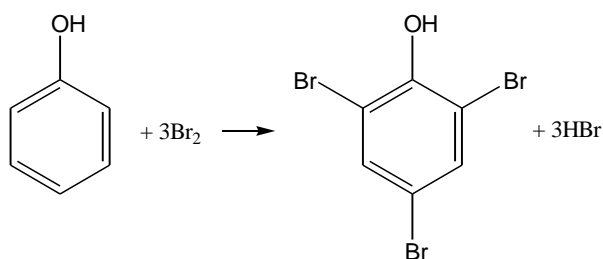
Розчин, який містить бромат- і бромід-іони, в кислому середовищі веде себе як розчин броду і застосовується для визначення:

1) відновників (As(III), Sb(III), Sn²⁺, N₂H₄ та ін.)



(титрування проводять при 70°C індикатор – метиловий оранжевий, титрують до знебарвлення);

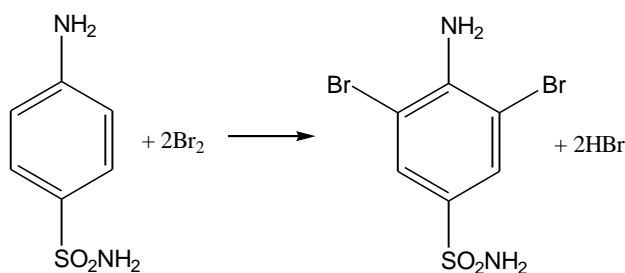
2) похідних ароматичних амінів і фенолів



$$1/z(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=1/6$$

фенол

трибромфенол

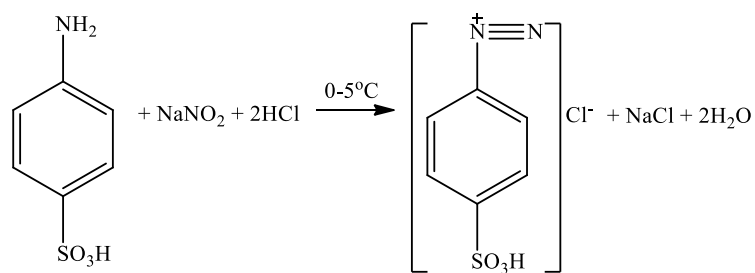


$$1/z(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})=1/4$$

стрептоцид

11.7.5. Нітритометрія

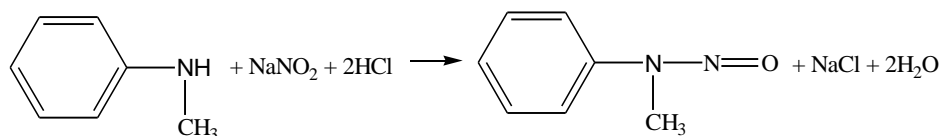
Метод базується на окиснювально-відновних і діазотуючих властивостях азотистої кислоти. Робочий розчин – NaNO₂ (готують як вторинний стандартний розчин). Точну концентрацію нітриту натрію встановлюють за сульфаніловою кислотою:



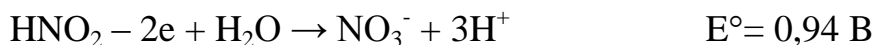
Більшість нітритометричних визначень базується на реакціях діазотування первинних ароматичних амінів:



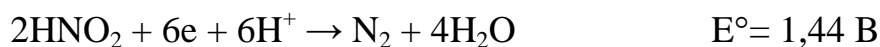
і нітрузуванні вторинних амінів:



Нітрит-іони в залежності від умов проявляють окиснювальні або відновні властивості. H_2O_2 , $KMnO_4$, активний хлор в хлорному вапні, церій (IV) і інші окисники окиснюють нітрит-іони до нітрат-іонів:

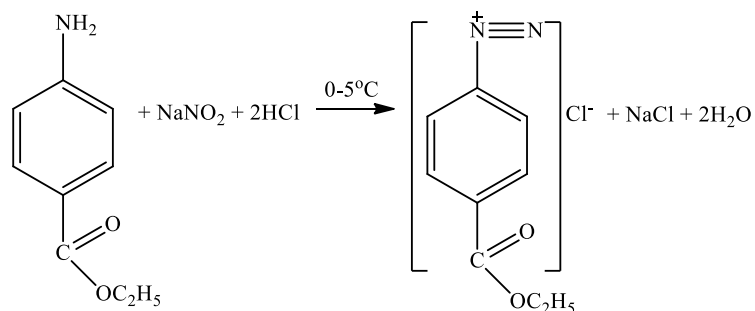


Відновники, наприклад сульфамінова кислота, відновлюють NO_2^- до N_2 (N_2O):



В методі використовують внутрішні (дифеніламін, тропеолін 00, сафранін як індивідуально, так і в суміші з метиленовим синім) і зовнішні індикатори (йодкрахмальний папір).

Нітритометричний метод аналізу широко застосовують для визначення багатьох фармацевтичних препаратів, які містять ароматичну аміногрупу: новокаїну, сульфаніламідних препаратів, *p*-амінобензойної кислоти та її похідних.



Умови нітритометричних визначень похідних ароматичних амінів:

- 1) титрування в багатьох випадках виконують при низькій температурі $0 - 10^\circ C$ і в присутності подвійного надлишку HCl ;

- 2) для прискорення реакції діазотування додають каталізатор – кристалічний KBr, титрують повільно, при енергійному перемішуванні, поблизу точки еквівалентності зі швидкістю 1 крапля в хвилину;
- 3) перевагу надають внутрішнім індикаторам.

11.8. Індикаторна помилка окисно-відновного титрування

Індикаторна помилка виникає, якщо E°_{Ind} не співпадає з $E_{\text{т.е.}}$ або не попадає в інтервал стрибка титрування.

Приклад: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $E_{\text{т.е.}} = 1,4\text{В}$, $E^{\circ}_{\text{ФАК}} = 1,08$, де ФАК - фенілантранілова кислота

При $E^{\circ}_{\text{Ind(ox)/Ind(red)}} < E_{\text{т.е.}}$ відновник недотитровано. У розчині залишаються недотитровані іони Fe^{2+}

$$E^{\circ}_{\text{ФАК}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{f}{1-f},$$

Де f – частка відтитрованого Fe^{2+} , $(1-f)$ – частка недотитрованого Fe^{2+} , тобто

$$1,08 = 0,77 + 0,059 \lg \frac{f}{1-f} \cdot \lg \frac{f}{1-f} = \frac{1,08 - 0,77}{0,059} = 5,25$$

$$\frac{1-f}{f} - \text{це відносна помилка, } \lg \frac{1-f}{f} = -5,25; \frac{1-f}{f} = 10^{-5,42};$$

$$\text{ППТ} = \frac{1-f}{f} \cdot 100\% = 10^{-3,25} = 0,00056. \text{ Тобто з ФАК можна титрувати}$$

перманганатом.

При $E^{\circ}_{\text{Ind(ox)/Ind(red)}} > E_{\text{т.е.}}$ розчин буде перетитровано.

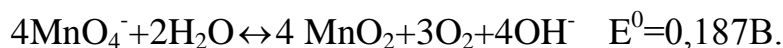
$$E^{\circ}_{\text{Ind(ox)/Ind(red)}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} (\text{титрант}) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f-1}{f}, \text{ ППТ} = \frac{f-1}{f}$$

11.9. Лабораторні роботи

11.9.1. Приготування та стандартизація робочого розчину KMnO_4

Приготування розчину KMnO_4 . Калій перманганат не задовольняє вимогам вихідних речовин і тому приготувати його робочий розчин, виходячи з наважки, немає можливості. Препарат KMnO_4 завжди містить домішки MnO_2 і інших продуктів його відновлення.

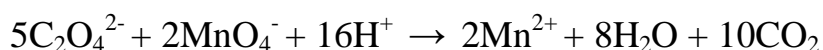
Розчини KMnO_4 нестійкі, так як має місце реакція:



Швидкість цієї реакції дуже мала, її прискорюють кислоти, основи, солі мангану(II) і, особливо, MnO_2 , а також нагрівання і дія світла.

Для одержання стійкого титрованого розчину KMnO_4 необхідно відокремити від нього манган (IV) оксид. Оскільки запобігти реакції між перманганатом і органічними речовинами, які є у дистильованій воді, неможливо, слід дати можливість дійти реакціям їх окиснення до кінця. Після розчинення KMnO_4 у воді розчин нагрівають для прискорення можливих реакцій окиснення і дають відстоятися. Відокремлюють осад MnO_2 за допомогою скляних фільтрів або зливають розчин над осадом. Зберігають розчин KMnO_4 у посудині із темного скла.

Стандартизація розчину KMnO_4 . Для визначення точної концентрації розчину калій перманганату використовують речовини: арсен (III) оксид (As_2O_3), натрій оксалат ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), оксалатну кислоту ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), сіль Мора ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Найчастіше використовують оксалатну кислоту або натрій оксалат, які є первинними стандартами. При титруванні відбувається реакція:



Особливістю цієї реакції є те, що перші краплі розчину KMnO_4 реагують дуже повільно і тільки у підігрітому до 70°C розчині, наступні порції титранту реагують все швидше і швидше і, нарешті, реакція стає миттєвою. Так відбуваються реакції, у яких один із продуктів є каталізатором реакції, такі реакції називаються *автокаталітичними*, а каталізатори – *автокаталізаторами*. У наведеній нами реакції автокаталізаторами є іони Mn^{2+} .

Наважку оксалатної кислоти для титрування за методом окремих наважок обчислюють, виходячи із рівності кількостей моль-еквівалентів реагуючих речовин.

$$\frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{C(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000}$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 20 \text{ мл} \cdot 63,04 \text{ г/моль}}{1000} = 0,126 \text{ г}$$

де 20 мл - приблизний об'єм розчину KMnO_4 , витрачений на титрування при користуванні бюреткою ємністю 25,0 мл; 63,04 г/моль- молярна маса еквівалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Хід аналізу. Наважку оксалатної кислоти близько 0,063 г розчиняють у 40 мл води, додають 10 мл розчину H_2SO_4 (1:4), нагрівають суміш до $70\text{--}80^\circ\text{C}$. Титрують гарячий розчин 0,1 н розчином KMnO_4 до появи рожевого забарвлення.

Титрування повторюють 2-3 рази. Обчислюють концентрацію розчину калій перманганату.

$$C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\right) \cdot V(\text{KMnO}_4)}$$

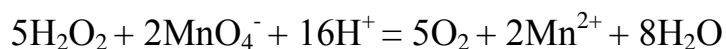
11.9.2. Перманганатометричне визначення гідроген пероксиду

Чистий, безводний пероксид водню (гідроген пероксид) являє собою сиропоподібну безбарвну (в товстих шарах голубу) рідину. Питома вага $d^{20} = 1,448$ г/см³. Для промислових цілей в основному використовують водні розчини H_2O_2 високої концентрації (30-60%). Такі розчини більш стійкі ніж розведені, крім того, вони не замерзають (30%-ий розчин H_2O_2 замерзає при -30°C , а 60%-ий при -53°C). В продаж гідроген пероксид поступає з вмістом 3-30% масових H_2O_2 , при чому, 30%-ий розчин носить назву пергідроль.

З водою гідроген пероксид змішується в будь-яких співвідношеннях. Водні розчини проявляють властивості дуже слабкої кислоти $K(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,2 \cdot 10^{-12}$, $pK(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,65$.

Гідроген пероксид проявляє властивості і окисника, і відновника. Маючи величину окисно-відновного потенціалу як окисника $E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,76$ В, перекис водню здатен окиснювати іони Fe^{2+} до Fe^{3+} , Γ - іони до I_2 , сульфїтну кислоту до сульфатної, нітритну - до нітратної. Потенціал гідроген пероксиду як відновника $E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2) = +0,69$ В і H_2O_2 окиснюється такими окисниками як KMnO_4 , Cl_2 , NaClO та іншими.

Методика визначення. Кількісно вміст гідроген пероксиду у розчині знаходять за допомогою перманганатометричного методу:



Наважку пергідролі розраховують за формулою:

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_n \cdot 30}{M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2\right) \cdot V_n \cdot 100} = \frac{C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000}$$

В напівреакції $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ або $\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ приймають участь 2 електрона, тому еквівалент H_2O_2 : $M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2\right) = 17$ г/моль

Об'єм мірної колби $V_k = 250,0$ мл; об'єм піпетки $V_{\text{п}} = 25,0$ мл, об'єм бюретки для титрування $V(\text{KMnO}_4) = 25,0$ мл; $C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = 0,1$ моль/л:

$$m(H_2O_2) = \frac{C(\frac{1}{5} KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot V_k \cdot M(\frac{1}{2} H_2O_2) \cdot 100}{1000 \cdot V_n \cdot 30} =$$

$$= \frac{0,1 \cdot 20,0 \cdot 250,0 \cdot 17,0 \cdot 100}{1000 \cdot 25 \cdot 30} = 1,13 \approx 1,5\%$$

30 – ω%, H₂O₂

Хід визначення. На аналітичних терезах зважують у бюксі з пришліфованою кришкою близько 1,5 г (1,3мл) пергідролю, який переливають через лійку у вимірвальну колбу на 250,0 мл. Скляний бюкс і стінки лійки старанно промивають водою. Розчин у колбі розводять водою до риски і перемішують. 25,0 мл розчину H₂O₂ переносять піпеткою в колбу для титрування, додають 10-15мл H₂SO₄ (1:4) і титрують розчином KMnO₄ відомої концентрації до появи рожевого забарвлення. Титрування повторюють 2-3 рази. Результати паралельних титрувань не повинні різнитися більше ніж на 0,1-0,2мл KMnO₄.

Розрахунок масової частки H₂O₂ в розчині проводять за формулою:

$$\omega(H_2O_2, \%) = \frac{C(\frac{1}{5} KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot V_k \cdot M(\frac{1}{2} H_2O_2) \cdot 100}{1000 \cdot V_n \cdot m(H_2O_2)}$$

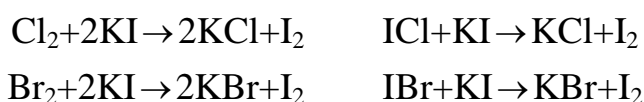
11.9.3. Приготування титрованого розчину йоду за точною наважкою хімічно чистого препарату

Основна реакція йодометричного титрування:



Титрований розчин йоду можна приготувати, виходячи із точної наважки хімічно чистого кристалічного йоду, який після очистки за допомогою сублімації задовольняє вимогам вихідних речовин. Можна приготувати робочий розчин йоду, користуючись препаратом, який є у продажу. Однак, у цьому разі титр його визначають титруванням розчином натрій тіосульфату.

Кристалічний йод містить домішки хлору і бром, а також гігроскопічну воду. Кристали йоду розтирають з калій йодидом та кальцій оксидом. Кальцій оксид поглинає воду, а калій йодид зв'язує хлор і бром у сполуки:



Суміш йоду, KI і CaO вміщують у стакан, який накривають часовим склом або круглодонною колбою, наповненою водою. Нагрівають суміш у стакані, при цьому йод сублімується, а потім конденсується на поверхні часового скла (круглодонній колбі). Чистий йод знімають із холодної поверхні скляною

паличкою і переносять у скляний бюкс, який зберігають в ексікаторі над кальцій хлоридом.

Для приготування 500,0 мл 0,05 н розчину I_2 необхідно взяти наважку:

$$m(I_2) = \frac{C(\frac{1}{2}I_2) \cdot V(I_2) \cdot M(\frac{1}{2}I_2)}{1000} = \frac{0,05 \cdot 500,0 \cdot 126,91}{1000} = 3,1727 \text{ г.}$$

Йод є речовиною леткою, його пари отруйні, крім того, пари йоду визивають корозію металевих деталей приладів. Всі операції з йодом слід виконувати під тягою. Можна приготувати робочий розчин I_2 з використанням стандарт-титру, ампула якого містить 0,1 моль-еквівалент йоду.

Йод малорозчинний у воді, тому його розчиняють в концентрованому розчині KI, з яким він утворює розчинний комплексний іон червоно-бурого кольору $[I_3]^-$.

Щоб розчинення I_2 відбулося досить легко і швидко, необхідно брати не менш, ніж трикратну кількість KI в порівнянні з концентрацією йоду. Крім того, при зважуванні необхідно враховувати леткість йоду. Тому краще зважувати йод, попередньо розчинивши його, оскільки йод в розчині KI менш леткий.

При цьому діють наступним чином. зважують у бюксі ~10г KI на технічних терезах і розчиняють в 10-15 мл дистильованої води. Після того як розчин в бюксі прийме кімнатну температуру (при розчиненні KI відбувається поглинання тепла), закривають бюкс кришкою і точно зважують бюкс на аналітичних терезах. Після цього у витяжній шафі пересипають в бюкс з розчином KI зважену на технічних терезах наважку 3,2 г I_2 , закривають бюкс кришкою і точно зважують на аналітичних терезах. Різниця між результатами обох зважувань дає точну величину наважки чистого йоду. Розчин обережно перемішують в закритому бюксі до повного розчинення кристаликів йоду, після чого переливають розчин через лійку у мірну колбу ємкістю 500 мл. Ретельно ополіскують бюкс дистильованою водою, промивні води переносять теж у мірну колбу, доводять водою об'єм розчину в колбі до риски, перемішують, концентрацію розчину йоду $C(\frac{1}{2}I_2)$ обчислюють за формулою:

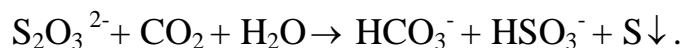
$$C(\frac{1}{2}I_2) = \frac{m(I_2) \cdot 1000}{M(\frac{1}{2}I_2) \cdot V(I_2)},$$

де $m(I_2)$ -маса наважки I_2 ; $M(\frac{1}{2}I_2)$ - молярна маса еквівалента I_2 ; $V(I_2)$ - об'єм розчину, який приготували.

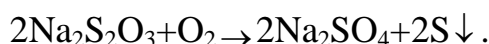
Якщо титрований розчин йоду готують з неочищеного препарату, то спочатку готують розчин приблизної концентрації, а потім визначають точну концентрацію титруванням розчином натрій тіосульфату.

11.9.4. Приготування титрованого розчину натрій тіосульфату

Приготування розчину. Натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ не є вихідною речовиною. Суха сіль при зберіганні втрачає частку кристалізаційної води, у розчині натрію тіосульфат реагує з діоксидом вуглецю:



При довгому зберіганні розчину натрій тіосульфат окиснюється киснем повітря:



Робочий розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ зберігають у темній скляній посудині для захисту від світла і прямих променів сонця.

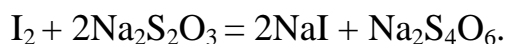
Для визначення точної концентрації розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ використовують $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 , KBrO_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, як вихідні речовини.

Визначення концентрації розчину натрій тіосульфату за калій біхроматом.

Пряме титрування розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ неможливе, так як біхромат окиснює тіосульфат натрію до політіонових кислот. Користуються методом заміщення: до розчину калій біхромату додають KI у надлишку, при цьому утворюється еквівалентна кількість I_2 .



Йод, що утворився за реакцією, титрують робочим розчином натрій тіосульфату:



Розчин крохмалю використовують як індикатор для визначення точки еквівалентності.

Хід аналізу. Точну наважку калій біхромату (близько 0,6 г) зважують на аналітичних терезах, переносять у мірну колбу на 250,0 мл, розчиняють у воді, доводять розчин водою до риски, ретельно перемішують. Відбирають піпеткою 15,0 мл розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, переносять його в колбу для титрування, добавляють 5 мл розчину H_2SO_4 (1:4) і приблизно 1 г сухого KI . Обережно ополіскують горло колби, додають близько 50 мл води, колбу закривають і залишають на 2-3 хвилини. Потім титрують розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, концентрацію якого визначають. Титрують до жовтого забарвлення розчину, потім додають близько 1 мл розчину крохмалю і продовжують титрування до зникнення синього забарвлення. Розчин матиме зеленувате забарвлення солі хрому (III).

Обчислюють концентрацію розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за формулою:

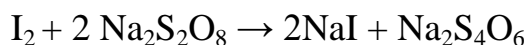
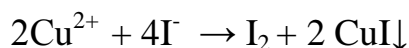
$$\frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_n}{M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V_k} = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000},$$

де V_n - об'єм піпетки; V_k - об'єм мірної колби.

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000 \cdot V_n}{M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_k}.$$

11.9.5. Йодометричне визначення міді

В слабо кислому розчині іони міді Cu^{2+} окиснюють калій йодид з утворенням вільного йоду, який титрують робочим розчином натрій тіосульфату. При цьому перебігають наступні реакції:



$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = +0,16\text{В}$, $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54\text{В}$, тобто йодид є більш сильним окисником, ніж Cu^{2+} .

Зсув рівноваги праворуч пояснюється тим, що концентрація одновалентної міді в результаті утворення малорозчинного осаду різко зменшується, при цьому реальний потенціал системи зростає до $+0,75\text{В}$.

$$E_p = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}; [\text{Cu}^+] = \frac{PP_{\text{CuI}}}{[\text{I}^-]} = \frac{10^{-12}}{0,1} = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16 + 0,059 \cdot \lg \frac{10^{-1}}{10^{-11}} = 0,75\text{В}$$

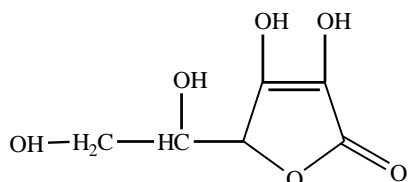
Визначення міді проводять у слабо кислому середовищі для припинення гідролізу.

Хід аналізу. До досліджуваного розчину додають 5 см^3 судьфатної кислоти (1:4) та 1 г калій йодиду. Суміш залишають на 2-3 хвилини, накривши часовим склом, у темному місці. Йод, що виділився, титрують натрій тіосульфатом до появи жовтого забарвлення, а потім додають 1 см^3 розчину крохмалю (20 крапель), продовжують титрування до зникнення синього забарвлення. Розраховують масу міді за формулою:

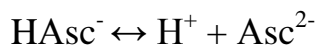
$$m_{\text{Cu}} = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu})}{1000}$$

11.9.6. Йодометричне визначення аскорбінової кислоти в фармацевтичному препараті

Аскорбінова кислота являє собою білий кристалічний порошок без запаху, $T_{пл}=190-193^{\circ}\text{C}$ (з розкладанням). Легко розчиняється у воді, в етиловому та метиловому спиртах, мало розчинна в ацетоні, не розчинна в хлороформі і петролейному етері.

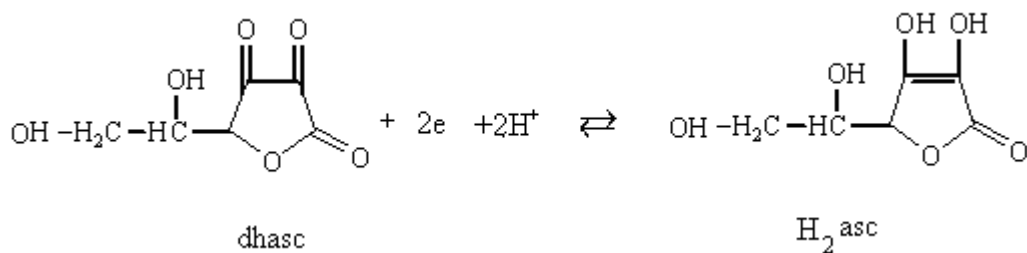


Молекула аскорбінової кислоти має дві енольні групи, які обумовлюють її кислотність: $K_1=9,1 \cdot 10^{-5}$ ($pK_1=4,04$), $K_2=4,6 \cdot 10^{-12}$ ($pK_2=11,34$).



Аскорбінова кислота сильний відновник. Вона окиснюється до дегідроаскорбінової кислоти навіть слабкими окисниками. При дії сильних окисників відбувається більш глибоке окиснення, яке супроводжується руйнуванням сполуки.

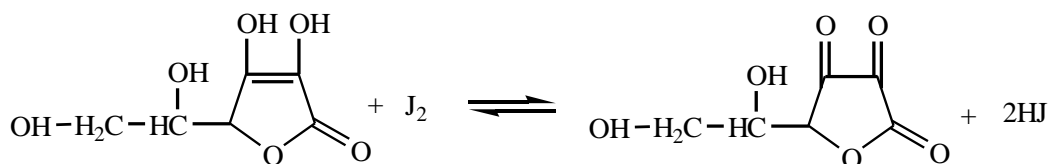
Стандартний окисно-відновний потенціал системи дегідроаскорбінова кислота (dhasc)-аскорбінова кислота (H_2asc) E^0 dhasc/ H_2asc складає в 1,0 н НСІ +0,385 В. Його величина сильно залежить від концентрації H^+ у розчині.



$$E_{\text{dhasc}/\text{H}_2\text{Asc}} = E^0_{\text{dhasc}/\text{H}_2\text{asc}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{dhasc}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{asc}]}$$

З підвищенням рН окисно-відновний потенціал пари dhasc/ H_2asc зменшується і при рН 4 дорівнює $E=+0,15\text{В}$.

Титриметричне визначення засноване на реакції окиснення аскорбінової кислоти йодом.



Хід аналізу. Точну наважку порошку розтертих таблеток аскорбінової кислоти (близько 0,4 г) кількісно переносять у конічну колбу, додають 10 мл дистильованої води, добре збовтують, додають 2 мл розчину крохмалю і титрують 0,1 н розчином I_2 до появи стійкого слабо-синього забарвлення. Титрування повторюють 2-3 рази.

Розрахунки. Для обчислення оптимальної наважки аскорбінової кислоти використовують еквівалентність аскорбінової кислоти і йоду, що вступили в реакцію:

$$n(C_6H_8O_6) = n(I_2),$$

$$\frac{m_{C_6H_8O_6}}{M(\frac{1}{2}C_6H_8O_6)} = \frac{C(\frac{1}{2}I_2) \cdot V(I_2)}{1000}, \quad m_{C_6H_8O_6} = \frac{C(\frac{1}{2}I_2) \cdot V(I_2) \cdot M(\frac{1}{2}C_6H_8O_6)}{1000}$$

де $m_{C_6H_8O_6}$ - маса наважки аскорбінової кислоти, г;

$C(\frac{1}{2}I_2)$ - нормальна концентрація розчину I_2 , моль/л;

$V(I_2)$ - об'єм розчину I_2 , який витрачено на титрування, мл;

$M(\frac{1}{2}C_6H_8O_6)$ - молярна маса еквівалента аскорбінової кислоти, г/моль;

$$M(\frac{1}{2}C_6H_8O_6) = \frac{176,0}{2} = 88,0 \text{ г/моль.}$$

Виходячи з об'єму розчину I_2 , що витрачається на титрування (близько 10 мл) і його концентрації - 0,1 моль/л, знаходимо оптимальну величину наважки аскорбінової кислоти, враховуючи, що вміст аскорбінової кислоти в фармпрепараті складає 25%:

$$m_{нав.} = \frac{C(\frac{1}{2}I_2) \cdot V(I_2) \cdot M(\frac{1}{2}C_6H_8O_6) \cdot 100}{1000 \cdot 25,0} = \frac{0,1 \cdot 10,0 \cdot 88 \cdot 100}{1000 \cdot 25,0} = 0,352 \approx 0,40 \text{ г.}$$

Якщо $C(\frac{1}{2}I_2)$ складає 0,05 моль/л, то наважка дорівнює $\sim 0,20$ г.

Масову частку $C_6H_8O_6$ в порошок (пігулках) розраховують за формулою:

$$\omega(C_6H_8O_6), \% = \frac{C(\frac{1}{2}I_2) \cdot V(I_2) \cdot M(\frac{1}{2}C_6H_8O_6) \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав}}$$

11.10. Приклади вирішення задач

Приклад 1.

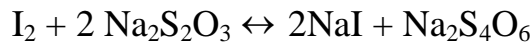
Розрахувати масу наважки $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, необхідну для приготування: а) 1500 мл 0,10 М розчину; б) 1500 мл розчину з титром за йодом 0,015 г/мл.

Вирішення.

а) Масу наважки розраховуємо за формулою:

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = C \cdot V \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 1,5 \text{ л} \cdot 248,18 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 37,227 \text{ г}$$

б) При взаємодії натрій тіосульфату з йодом перебігає реакція



Фактор еквівалентності і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і I_2 при цьому дорівнює $\frac{1}{2}$.

Масу наважки розраховуємо за формулою:

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2} \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(\frac{1}{2} \text{I}_2)}$$
$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,015 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot 1500 \text{ мл} \cdot 79,053 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{126,9 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 14,02 \text{ г}$$

Відповідь: а) 37,227 г; б) 14,02 г)

Приклад 2.

4,903г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ розчинили в 1л H_2O . Розрахувати молярність отриманого розчину, нормальність, титр и титр розчину за залізом.

Вирішення.

Молярну концентрацію отриманого розчину розраховуємо за формулою:

$$C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4,903 \text{ г}}{294 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ л}} = 0,01667 \text{ моль/л}$$

Нормальність отриманого розчину розраховуємо, пам'ятаючи, що в окисно-відновних реакціях фактор еквівалентності $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дорівнює $\frac{1}{6}$, за формулою

$$C(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4,903 \text{ г}}{49,032 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ л}} = 0,01 \text{ моль/л}$$

Титр розчину розраховуємо за формулою

$$T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V} = \frac{4,903 \text{ г}}{1000 \text{ мл}} = 0,004903 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

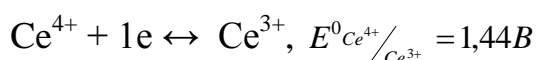
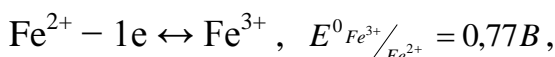
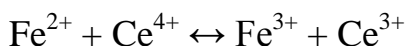
Титр розчину за залізом розраховуємо за формулою:

$$T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = \frac{C(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) \cdot M(Fe)}{1000} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 56 \text{ г/моль}}{1000} = 0,0056 \text{ г/мл}$$

Відповідь: 0,01667 М; 0,1 н; 0,004903 г/мл; 0,0056 г/мл.

Приклад 3.

Розрахувати потенціал у т.е і стрибок $\pm 0,1\%$ при титрування розчину солі Fe(II) розчином Ce(IV).



$$E_{m.e.} = \frac{1 \cdot 0,77 + 1 \cdot 1,44}{1+1} = 1,105B$$

$$\text{До т.е. } E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] = 0,77 + 0,059 \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,95B$$

$$\text{Після т.е. } E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + \frac{0,059}{1} \lg \left[\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}} \right] = 1,44 + 0,059 \lg \frac{0,1}{100} = 1,26B$$

Стрибок 0,95–1,26В

Індикатор – фенілантранілова кислота

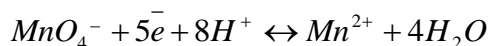
$$E^0 = 1,08B$$

Приклад 4.

Обчислити потенціал т.е при титруванні розчину FeSO₄ розчином KMnO₄

а) рН=3; б) рН=1.

а) Розрахуємо потенціал для даних умов E^0_p



$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg [H^+]^8 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

$$pH=3; [H^+]=10^{-3}M$$

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

$$E^0_p_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg (10^{-3})^8 = 1,23B$$

$$E_{m.e.} = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_2^0}{n_1 + n_2} = \frac{1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,23}{1 + 5} = 1,15B$$

б) pH=1; [H⁺]=10⁻¹M

$$E^0_{pMnO_4^- / Mn^{2+}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg(10^{-1})^8 = 1,42B$$

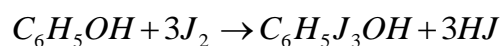
$$E_{m.e.} = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_2^0}{n_1 + n_2} = \frac{1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,42}{1 + 5} = 1,31B$$

11.11. Запитання та завдання

- Рівняння , яке характеризує потенціал red-ox системи.
- Фактори , які впливають на величину E_{ox/red}.
- Напрямок red-ox реакцій.
- Покажіть , які речовини будуть вихідними, а які продуктами для систем.
 - $E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1,5B$, $E^0_{Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{3+}} = 1,35B$
 - $E^0_{Fe^{3+} / Fe^{2+}} = 0,78B$, $E^0_{I_2 / 2I^-} = 0,53B$.
- Чи можна йодометричним методом визначити As(III) та As(V)?
- Способи підвищення швидкості реакцій.
- Який red-ox метод є безіндикаторним?
- Чи можна визначити залізо (II) титруванням K₂Cr₂O₇ з індикатором фенілантраніловою кислотою?
- Розрахуйте потенціал системи, якщо до 100 мл Fe²⁺ (0,1 н) додали 90 мл розчину KMnO₄ (0,1 н).
- Поясніть , що таке титрувальна частка f?
- Наважку руди 0,5 г розчинили, залізо відновили до Fe²⁺ та відтитрували 15 мл 0,1050 М розчину перманганату калію. Розрахувати % вміст Fe₂O₃ в руді.
- Чому дорівнює нормальність розчину KMnO₄ , якщо 50,13 мл його окислює вагову кількість KHC₂O₄ , необхідну для нейтралізації 43,42 мл 0,3010 н розчину NaOH ?
- Наважка кристалічного йоду, яка дорівнює 3,221 г, розчинена в мірній колбі ємкістю 500 мл. Розрахувати нормальну концентрацію розчину.
- Нормальність розчину HNO₃ як кислоти дорівнює 0,1020 н; знайти її нормальність як окисника в реакції відновлення до NO .

15. Скільки мл води слід додати до 1 л $K_2Cr_2O_7$ з титром 0,004900 г/мл, щоб отримати 0,01 н розчин (як окисника).
16. На 1,200 г речовини, яка складається з суміші $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $KHC_2O_4 \cdot H_2O$ та індиферентних домішок, при нейтралізації його розчину до середньої солі пішло 37,80 мл 0,2500 н розчину $NaOH$, з іншого боку, при титруванні перманганатом калію на 0,4000 г цієї ж речовини було потрібно 43,1 мл 0,1250 н розчину $KMnO_4$. Знайти %-вий склад досліджуваної речовини.
17. Для визначення чистоти солі Мора 3,9214 г її розчинено в мірній колбі ємкістю 200 мл. 10,0 мл цього розчину влило в суміш з 25,0 мл 0,0500 н йоду та 10,0 мл насиченого розчину бікарбонату натрію. На титрування залишку йоду витрачено 5,50 мл натрій тіосульфату, 1,0 мл якого еквівалентний 1,4 мл 0,0500 н розчину йоду. Розрахуйте відсотковий вміст солі Мора в зразку. Напишіть рівняння реакцій. Для чого необхідне додавання бікарбонату натрію?
18. Чому повинен дорівнювати титр розчину $K_2Cr_2O_7$, щоб 1 мл його витрачений на титрування $FeCl_2$, отриманого з наважки руди 0,2000 г відповідав 0,5 % Fe ?
19. Розрахувати окисно – відновний потенціал red-ox системи в розчині, який отриманий при додаванні до 20 мл 0,1 н розчину $FeSO_4$ 18 мл 0,1 н розчину $KMnO_4$.
20. Маємо 0,200 М розчин $KMnO_4$. Яка його нормальність як окисника:
- а) в сильно лужному середовищі, де продукт відновлення - MnO_4^{2-} ;
 - б) в сильно кислому середовищі;
 - в) в нейтральному середовищі?
21. На 50 мл розчину $H_2C_2O_4$ при титруванні витрачається 21,16 мл розчину KOH ($T = 0,012340$). З іншого боку, на 20 мл того ж розчину $H_2C_2O_4$ потрібно 19,67 мл розчину $KMnO_4$. Визначити титр останнього за киснем.
22. Змішані 150 мл 0,1 н та 250 мл 0,05 н розчину $KMnO_4$. Яка нормальна концентрація отриманої суміші?

23. Скільки грамів йоду еквівалентно 20 мл 0,04 н розчину $K_2Cr_2O_7$?
24. На повне окиснення 0,2 г $Na_2C_2O_4$ знадобилося 31 мл $KMnO_4$. Скільки мл 0,1 н $Na_2S_2O_3$ буде витрачено при йодометричному титруванні вказаного вище розчину $KMnO_4$.
25. Визначити масову частку (%) Sn у бронзі, якщо на титрування розчину, отриманого з 0,9192 г бронзи, витрачено 15,73 мл 0,0352 н J_2 ($f_{екв}(J_2) = 1/2$).
26. Змішано 500 мл 0,1000М розчину $KMnO_4$ та 600 мл розчину $KMnO_4$ з $T_{(KMnO_4)} = 0,001000 г/мл$. Знайти нормальну концентрацію отриманого розчину.
27. Яку наважку $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ необхідно взяти для приготування 250 мл 0,0500 н розчину, який використовується для визначення концентрації розчину $KMnO_4$.
28. Якої концентрації необхідно приготувати розчин $KMnO_4$, щоб кожний мл цього розчину відповідав 1% заліза при титруванні наважки залізної руди вагою в 1 г?
29. Наважку в 0,2133 г руди розчинили в HCl , Fe^{3+} , який міститься в пробі руди, відновили до Fe^{2+} та відтитрували 0,1117 н розчином $KMnO_4$, якого знадобилось 17,2 мл. Знайти % Fe в руді.
30. Яку наважку руди, яка містить приблизно 40% Fe_2O_3 , слід взяти для аналізу, щоб після відповідної обробки на титрування отриманої солі заліза витратилось 20 мл $KMnO_4$ з $T_{KMnO_4/Fe} = 0,00200 г/мл$?
31. Наважка 1,2 г зразка, який містить залізо розчинена, залізо відновлено до Fe^{2+} , розчин розведений в мірній колбі до 200 мл. Для титрування відібрали 15 мл отриманого розчину, на титрування було витрачено 18,5 мл 0,1050 н розчину калій біхромату. Розрахувати %-вий вміст Fe в зразку.
32. Для визначення чистоти технічного фенолу взяли його наважку 1,020 г та помістили в мірну колбу місткістю 250 см³, додали розчин лугу та довели до риски водою. До 10 см³ цього розчину додали 25,0 см³ 0,1025 М розчину йоду та KJ :



На титрування залишку йоду затратили 17,6 см³ 0,1030 М розчину натрій тіосульфату. Обчислити масову частку фенолу в технічному продукті.

33. Розрахувати масу наважки калій перманганату, необхідну для приготування 1500 см³ 0,1 н розчину для титрування.

16. Яку наважку залізної руди ($\omega_{Fe}=30\%$) потрібно взяти, щоб %-вий вміст заліза в ній точно відповідав числу см³ (мл) 0,01925 М розчину $KMnO_4$, використаного для титрування?

12 Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії.

Реакції комплексоутворення не менш широко, ніж протолітичні, використовуються в аналітичній практиці:

- 1) у якісному аналізі для виявлення іонів: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$; NiDm_2 та інші;
- 2) як маскуючі агенти: Al^{3+} , Fe^{3+} - іони, які заважають, маскують зв'язуванням в FeF_6^{3-} , AlF_6^{3-} . Маскуючі агенти: лимонна, винна, щавлева та інші кислоти;
- 3) для розділення (особливо в екстракційних методах): $\text{FeCl}_2^+ \rightarrow$ в екстракт, $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-, \text{I}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \downarrow \text{AgI}$.
- 4) для визначення багатьох елементів у кількісному аналізі – титриметрія, спектрофотометрія, гравіметрія.
- 5) як конкуруючі рівноваги для управління перебігом інших реакцій, наприклад, осадження: $\text{AgCl} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{AgNH}_3^+ + \text{Cl}^-$; $\text{AgNH}_3^+ + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Що ж таке комплексна сполука, чим вона відрізняється від класичних електровалентних сполук? Визначення Грінберга: комплексні сполуки – це сполуки, при об'єднанні компонентів котрих утворюються позитивно чи негативно заряджені іони, які здатні існувати як у розчинах, так і в кристалах. Окремий випадок заряду – нульовий. Це достатньо ємне визначення, яке відповідає реаліям існування комплексних сполук.

Комплексами називають складні сполуки, утворені з двох або більше різних іонів чи молекул, які здатні до самостійного існування. Відповідно до координаційної теорії Вернера (1853 р.) **комплексоутворювачем** є позитивно заряджений іон, який займає центральне положення в молекулі комплексної сполуки. Його ще називають центральним іоном (Me^{n+} – ц.і.). З ним зв'язані іони або молекули, які називаються **лігандами** або **адендами** (L). Центральним іон з лігандами утворюють **внутрішню сферу комплексної сполуки**, яку при написанні беруть у квадратні дужки. Іони, що розміщуються за внутрішньою сферою, утворюють **зовнішню сферу**. Число, що показує скільки лігандів координується навколо центрального атома, називається координаційним (n). Наприклад, $[\text{AlF}_6]\text{Cl}_3$, $[\text{PtCl}_6](\text{NO}_3)_4$.

Розділення сполук на комплексні та прості умовне (NaCl у кристалі – це комплексна сполука). Всі частинки, які входять у комплексну сполуку, можуть існувати самостійно - $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (Ni^{2+} , NH_3).

Особливості координаційних сполук:

- а) висока координація: $n=2-12$;
- б) колективізація зв'язків MeL_n , тобто, зв'язки M-L усереднені;
- в) розподіл зв'язків у просторі за рахунок участі d та f-орбіталей Me^{n+} , які приймають участь у зв'язуванні. Останнє обумовлює структуру комплексних сполук – тетраedr, октаedr, площинну симетрію. Від симетрії залежать властивості комплексних сполук.

Координаційне число залежить від електронної будови іона металу та його заряду: для Me^{4+} , Me^{3+} характерне максимальне к.ч. – $n=6$, для Me^{2+} – $n=4$, для Me^+ – $n=2$. Координаційне число визначає конфігурацію комплексу: FeF_6^{3-} , $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $n=6$ – октаedr; $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ $n=2$ – лінійна структура; NiCl_4^{2-} $n=4$ – тетраedr.

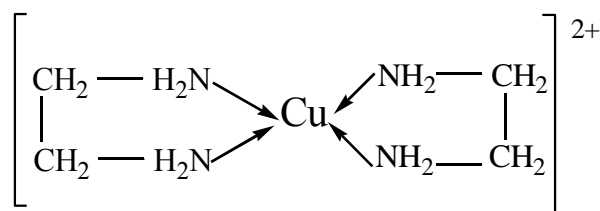
Основною характеристикою лігандів є дентатність. Дентатність вказує на кількість зв'язків, які ліганд здатен утворити з центральним іоном і пов'язана з кількістю донорних атомів у ліганді. Розрізняють монодентатні та полідентатні (бі-, три-, тетра- і більше дентатні) ліганди.

Так молекула диметилгліоксиму $\text{HO}-\text{N}=(\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OH}$ має два донорні атоми Нітрогену, тому її дентатність дорівнює 2.

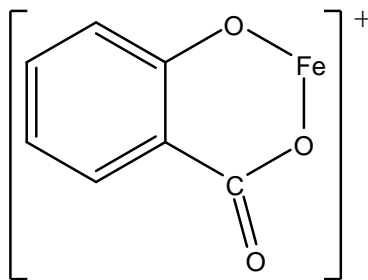
Комплексні сполуки, в яких молекули органічних сполук приєднуються до центрального іона металу не одним, а кількома донорними атомами називаються клішнеподібними, хелатними (від англ. *chelate* – клішня) або внутрішньоконкомплексними сполуками.

Прикладами таких внутрішньоконкомплексних сполук можуть бути:

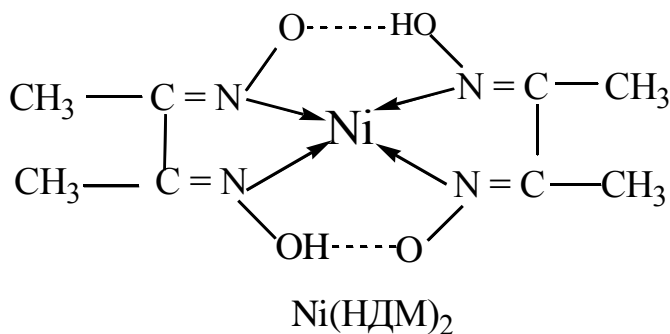
- 1) етилендіамінові комплекси металів: комплекс купруму з етилендіаміном



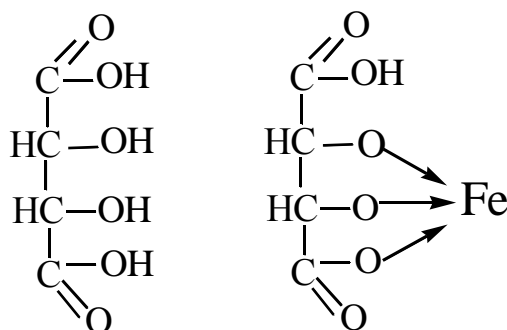
2) комплекс Fe^{3+} з саліциловою кислотою:



3) комплекс Ni^{2+} з диметилгліоксимом



4) комплекс Fe^{3+} з тартратною кислотою $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.



Ще однією властивістю комплексних сполук є ізомерія: структурна - різне розташування лігандів у комплексі:

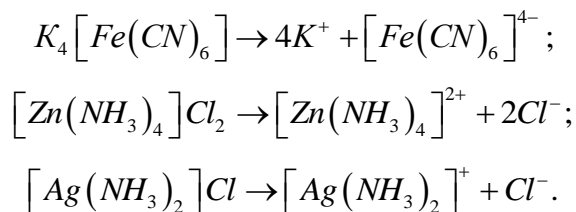


Існує також оптична ізомерія: оптичні ізомери відрізняються оптичною активністю до поляризованого світла (+, -).

Лігандами можуть бути неорганічні сполуки – це іони або полярні молекули – I^- , CN^- , NO_3^- , OH^- , H_2O , NH_3 , SO_4^{2-} , $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)}$, органічні ліганди, в яких є атоми хоча б з однією неподіленою парою електронів:

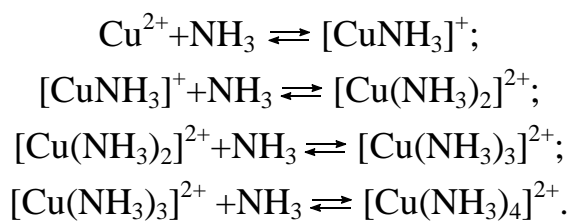


У розчинах комплексні сполуки дисоціюють на зовнішню та внутрішню сфери за типом сильного електроліту.



Залежно від заряду внутрішньої сфери розрізняють аніонні, катіонні та нейтральні комплексні сполуки. Аніонні комплекси мають заряд “мінус” (-), катіонні – (+), заряд нейтральних комплексів дорівнює нулю (0).

Експериментально встановлено, що комплексні сполуки утворюються ступінчасто:



Стійкість комплексних сполук оцінюється константою стійкості β , яка пов’язана з енергією утворення комплексу: $\Delta G = -RT \ln \beta$:

$$\beta = \frac{a_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}}{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{NH_3}^4} - \text{загальна}; \quad \beta = \frac{a_{[CuNH_3]^+}}{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{NH_3}} - \text{ступінчаста}.$$

Наведені вище рівняння, в яких концентрації речовин виражено через активності, характеризують термодинамічну константу стійкості. Константи нестійкості це зворотні до β величини ($\beta_n = 1/\beta$). Якщо в рівнянні для константи рівноваги комплексоутворення привести рівноважні концентрації, одержимо концентраційні константи стійкості. Їх величини залежать від іонної сили розчину.

Фізична сутність константи нестійкості:

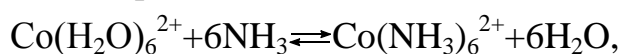




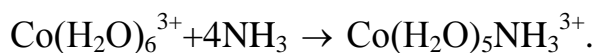
при $[\text{Me}] = [\text{MeL}_n]$ $\beta_n = [\text{L}]^n$, тобто для зв'язування всього Me необхідно, щоб $[\text{L}]^n > \beta_n$. При $[\text{L}]^n = \beta_n$ і $[\text{Me}] = [\text{MeL}_n]$ тільки 50% металу зв'язано в комплекс. Якщо $[\text{MeL}_n] = [\text{L}]^n = 1$ моль/л; $\beta_n = [\text{Me}]$, тобто чим менша $[\text{Me}]$ необхідна для утворення комплексної сполуки, тим вона стійкіша.

Ступінчаста константа $\beta_{2n} = \frac{[\text{MeL}] \cdot [\text{L}]}{[\text{MeL}_2]}$; при $[\text{MeL}] = [\text{MeL}_2]$, $[\text{L}] = \beta_{2n}$. Для повного

перетворення MeL в MeL₂ необхідно збільшити концентрацію L: $[\text{L}] > \beta_{2n}$. Ці рівняння свідчать про те, що концентрація ліганду є важливим чинником, який дозволяє керувати рівновагами комплексоутворення. Стійкість комплексних сполук залежить від природи комплексоутворювача і ліганду. Ми розібрали термодинамічну стійкість. Крім термодинамічної стійкості комплексні сполуки характеризуються кінетичною стійкістю. За цією стійкістю комплекси поділяються на лабільні та інертні. Лабільні швидко обмінюються лігандами:



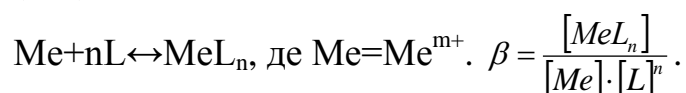
а інертні дуже повільно:



Кінетична стійкість залежить від електронної будови центрального іона та може бути використана для визначення одного іона металу у присутності іншого.

12.1. Конкуруючі рівноваги

Одним з чинників, які дозволяють керувати перебігом реакцій комплексоутворення є концентрація ліганду L: $\beta_{1n} = \frac{[\text{Me}] \cdot [\text{L}]}{[\text{MeL}]}$, щоб максимально зв'язати Me^{m+} в комплекс, необхідно брати $[\text{L}] \gg \beta_{1n}$. Другим чинником можуть бути конкуруючі реакції. Конкуруючими можуть бути реакції гідролізу Me^{m+}, протонування лігандів, які є аніонами слабких кислот. При гідролізі утворюються гідрокомплекси: Me(OH)^{(m-1)+}, Me(OH)₂^{(m-2)+} ... Me(OH)_n.



Загальна концентрація іона металу дорівнює сумі концентрацій всіх форм існування металу в розчині $C_{\text{Me}} = [\text{Me}] + [\text{MeOH}] + [\text{Me}(\text{OH})_2] + \dots + [\text{Me}(\text{OH})_n]$.

$$\frac{1}{\beta_1} = \frac{[Me] \cdot [OH]}{[MeOH]}, \frac{1}{\beta_2} = \frac{[MeOH] \cdot [OH]}{[Me(OH)_2]}, \dots, \frac{1}{\beta_n} = \frac{[Me(OH)_{n-1}] \cdot [OH]}{[Me(OH)_n]},$$

де $\beta_1, \beta_2, \beta_n$ – ступінчасті константи стійкості гідроксокомплексів.

$[MeOH] = \beta_1 [Me][OH^-]$; $[Me(OH)_2] = \beta_2 [MeOH][OH^-] = \beta_1 \beta_2 [Me][OH^-]^2$;

$[Me(OH)_n] = \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [Me][OH^-]^n$.

Тоді загальна концентрація металу в розчині дорівнює

$C_{Me} = [Me](1 + \beta_1 [OH^-] + \beta_1 \beta_2 [OH^-]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [OH^-]^n)$,

де $(1 + \beta_1 [OH^-] + \beta_1 \beta_2 [OH^-]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [OH^-]^n) = \alpha$. Тоді $[Me] = C_{Me} / \alpha$.

Мольна частка Me складає: $\nu(Me) = \frac{[Me]}{C(Me)} = \frac{1}{\alpha}$; $\beta_n^r = \frac{C_{Me} \cdot [L]^n}{[MeL_n] \cdot \alpha}$; $\beta^r = \frac{[MeL_n] \cdot \alpha}{C_{Me} \cdot [L]^n}$.

Одержані реальні константи враховують конкуруючі рівноваги гідролізу.

Протонування ліганду: $L + H^+ \rightarrow HL$; $LH + H^+ \rightarrow H_2L$.

$$K_{A_1} = \frac{[H^+] \cdot [L]}{[HL]}, K_{A_2} = \frac{[H^+] \cdot [HL]}{[H_2L]},$$

$$C(HL) = [HL] + [H_2L] + [L] = [L] + [H^+][L]/K_{A_1} + [H^+]^2[L]/K_{A_1}K_{A_2} =$$

$$= [L](1 + [H^+]/K_{A_1} + [H^+]^2/K_{A_1}K_{A_2}); (1 + [H^+]/K_{A_1} + [H^+]^2/K_{A_1}K_{A_2}) = \alpha; [L] = C_{[HL]}/\alpha.$$

$$\beta = \frac{C^n(L)[Me]}{[MeL_n] \cdot \alpha}.$$

12.2. Органічні ліганди

Органічні ліганди використовуються частіше в аналізі, ніж неорганічні тому, що вони, як правило, утворюють більш стійкі комплекси; часто їх комплекси забарвлені; для органічних лігандів існує більше можливостей змінювати їх хіміко-аналітичні властивості введенням замісників, які змінюють стійкість, розчинність, забарвлення комплексів тощо.

Органічні ліганди характеризуються присутністю солеутворюючих та донорних груп, іноді одна група є і солеутворюючою, і донорною - тоді її називають функціонально-аналітичною групою (ФАГ).

Солеутворюючі групи: -OH; -COOH; -SO₃H; -SH.

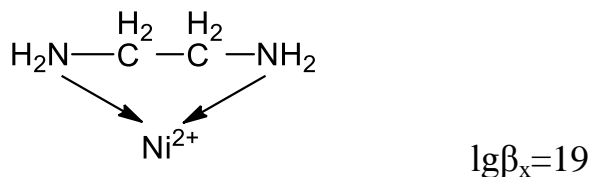
Донорні групи: $=C=O:$ $\begin{array}{c} -S: \\ | \\ H \end{array}$ $\begin{array}{c} -N: \\ | \\ OH \end{array}$

Група -COOH солеутворююча за рахунок H⁺, і донорна – за рахунок -C=O, це можна віднести і до =NOH, -SH груп.

Органічні ліганди можуть утворювати прості комплексні сполуки тільки з електровалентними зв'язками $Me(C_2O_4)_n^{m-}$, та складні хелати, в яких є як

електровалентні, так і донорно-акцепторні зв'язки. Наприклад, нікель диметилглюксимат – це хелат.

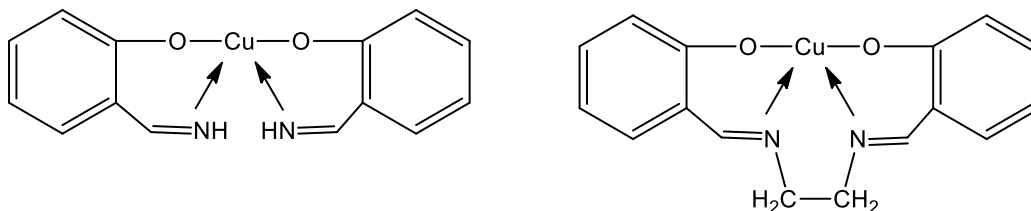
Хелати значно стійкіші ніж прості комплексні сполуки. Якщо порівняти простий нікель аміакат $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ($\lg\beta=8$) та комплекс нікелю з етилендіаміном



Маємо велику різницю в константах стійкості, різницю логарифмів яких називають хелатним ефектом. $\text{XE} = \lg\beta_x - \lg\beta = 19 - 8 = 11$.

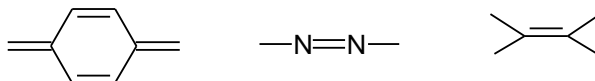
Хелатний ефект – це різниця між стійкістю хелата та простого комплексу з однаковими донорними атомами і однаковим їх числом: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, NiEn^{2+} мають 2 донорні атоми нітрогену N.

На стійкість хелатів впливає кількість утворених циклів та їх розміри. Чим більше кількість циклів, тим вище стійкість хелату. Найбільш стійкими є п'яти- та шестичленні цикли (за рахунок зниження ентропії), трьохчленні та семичленні і більше цикли мають дуже напружені зв'язки, чотирьохчленні теж досить стійкі. Кількість циклів можна змінювати введенням замісників, наприклад, якщо ввести групу $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-$, число циклів в комплексі купруму збільшиться, стійкість підвищиться

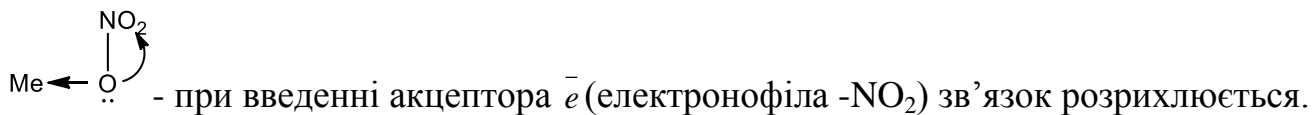


Змінюючи замісники, можна змінити розчинність – гідрофільні замісники підвищують розчинність, це $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ групи. Якщо утворюється нейтральний хелат, він завжди менш розчинний, ніж реагент. Гідрофобні замісники – бензольне, фенольне кільця знижують розчинність хелатів. Цей ефект використовують в гравиметрії: збільшення молярної маси підвищує точність визначення, а зменшення розчинності підвищує чутливість визначення.

Для одержання забарвлених комплексів вводять хромофорні замісники:

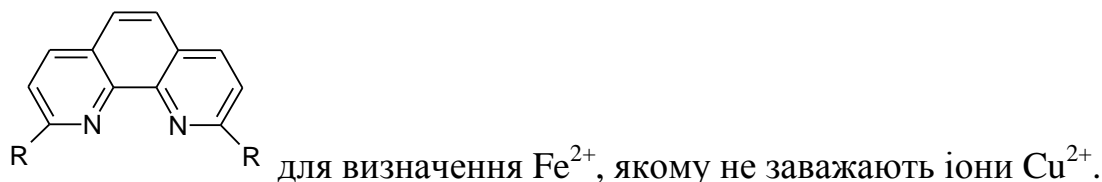
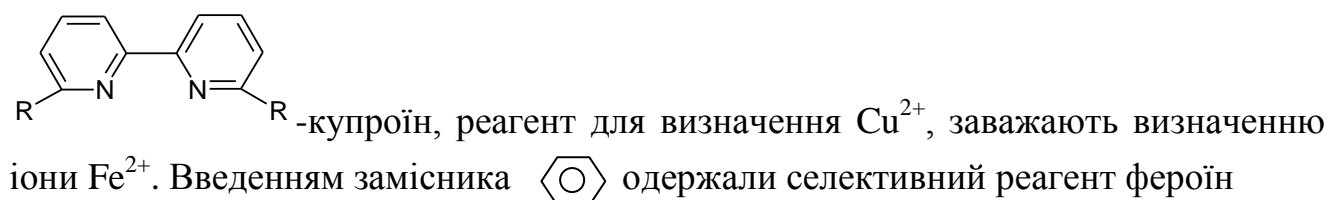


Керувати стійкістю комплексів можна введенням нуклеофільних замісників, які зміцнюють зв'язок Me-L, та електрофільних, які їх послаблюють.



Стеричні ефекти можна використати для синтезу селективних лігандів.

Наприклад



12.3. Комплексонометрія

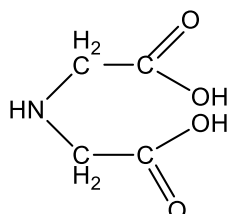
Як і інші типи реакцій, реакції комплексоутворення використовують в титриметрії. Серед реакцій утворення комплексних сполук іонів металів з неорганічними лігандами використовують гідраргірум (II) галогеніди, алюміній, цирконій (IV) фториди, ціаніди деяких металів. На реакціях утворення цих комплексів ґрунтуються меркуриметрія, ціанідометрія та інші. Але комплекси з малодентатними неорганічними та органічними лігандами утворюються ступінчасто, константи стійкості MeL , $\text{MeL}_2 \dots \text{MeL}_n$ відрізняються незначно, тому стрибок титрування невеликий або зовсім відсутній, що утруднює або зовсім не дозволяє фіксувати точку еквівалентності.

Ряд полідентатних лігандів реагують з іонами металів у простому стехіометричному співвідношенні (часто 1:1), утворюючи стійкі комплекси. Титрування з використанням полідентатних лігандів називають комплексонометрією або хелатометрією. Початок використання органічних реагентів у титриметрії поклав Г.Шварценбах у 1945р. Такі титранти називали комплексонами. Шварценбах відніс до цієї групи поліамінооцтові кислоти. Зараз відомо дуже багато комплексонів.

12.3.1. Класифікація комплексонів

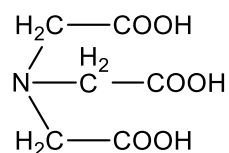
В титриметричному аналізі важливе місце займає комплексометричне титрування. Свою назву комплексометричне титрування одержало від назви реагентів, що застосовуються в комплексометричному титруванні. Ці реагенти називаються комплексонами.

Комплексо́ни – це органічні сполуки, похідні амінополікарбонових кислот, найпростішою з яких є імінодіоцтова кислота

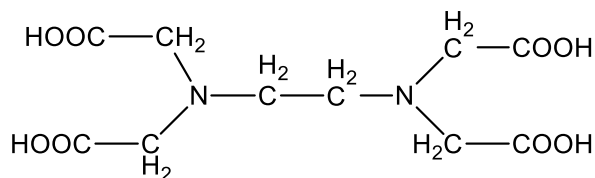


Найбільш поширені наступні комплексо́ни:

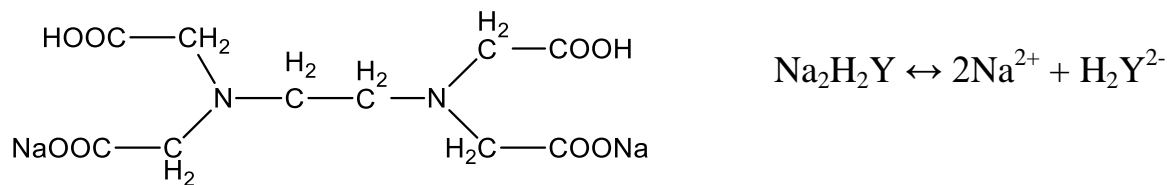
1) Комплексо́н I – нітрилтриацетатна кислота (H_3Y):



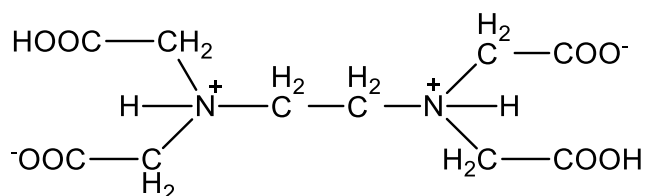
2) Комплексо́н II – етилендіамінтетраацетатна кислота (ЕДТА, H_4Y):



3) Комплексо́н III (трилон Б) - динатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (Na_2H_2Y):



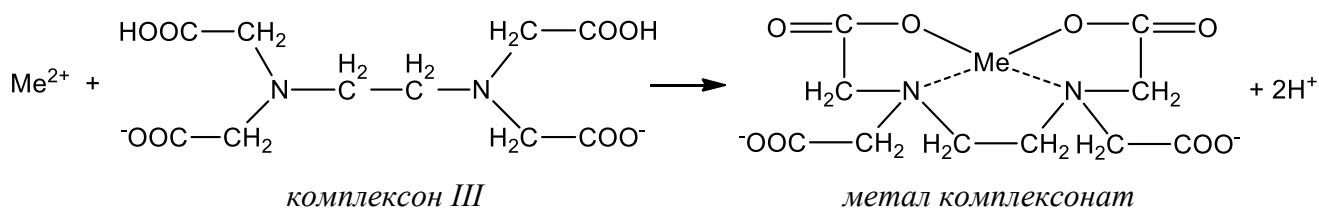
Так як вільна етилендіамінтетраацетатна кислота досить малорозчинна у воді, тому в аналітичній практиці використовують її двозаміщену натрієву сіль (трилон Б, комплексо́н III). Атоми Нітрогену в молекулі трилону Б проявляють основні властивості і здатні протонуватися, тому у водних розчинах структура Na_2EDTA відповідає формулі



Аніони цієї кислоти позначають Y^4 . ЕДТА малорозчинна у воді, але добре розчиняється в кислотах за рахунок утворення протонованих форм H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} . Константи кислотної дисоціації ЕДТА дорівнюють: $pK_{A1}=0,9$; $pK_{A2}=1,6$; $pK_{A3}=2,0$; $pK_{A4}=2,67$; $pK_{A5}=6,16$; $pK_{A6}=10,26$. Дві останні константи характеризують протонування атомів Нітрогену.

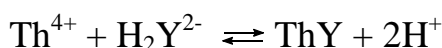
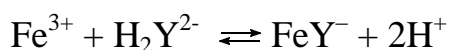
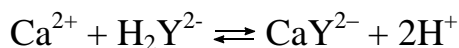
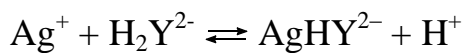
12.3.2. Взаємодія комплексу III (трилону Б) з іонами металів

Комплексон III з багатьма катіонами металів утворює стійкі і розчинні у воді комплекси, які ще називають внутрішньокмплесними солями, що зумовлено присутністю в його молекулі одночасно кількох солетворних карбоксильних груп і комплексоутворюючих атомів нітрогену. Взаємодію трилону Б з двозарядним катіоном можна зобразити у вигляді схеми:



Висока стійкість комплексів металів з ЕДТА обумовлена наявністю в молекулі ЕДТА шести функціональних груп з донорними атомами Нітрогену та Оксигену. Завдяки цьому в моноядерних комплексонатах ЕДТА проявляє себе як шестидентатний ліганд, який, зв'язуючи іони металу, утворює декілька п'ятичленних циклів, а будова комплексу має октаедричну структуру.

Взаємодія іонів металів з ЕДТА протікає за рівняннями:



Звідси видно, що незалежно від заряду катіона в реакції комплексоутворення бере участь один аніон і виділяється два іони водню, тобто взаємодія проходить при відношенні $M^{n+} : \text{H}_2\text{Y}^{2-} = 1:1$, рідко 1:2 (Th, Zn, Mo).

12.3.3. Умови комплексонометричних визначень.

Оскільки концентрація вільного Y^{4-} залежить від рН розчину, реакції утворення комплексів з різними іонами металів теж залежать від рН (рис. 12.1). Хелат має три п'ятичленні цикли, які обумовлюють високу стійкість. d- та р-метали утворюють більш стійкі комплекси ніж s-елементи, тому вони утворюються в кислому середовищі, а останні – в лужному.

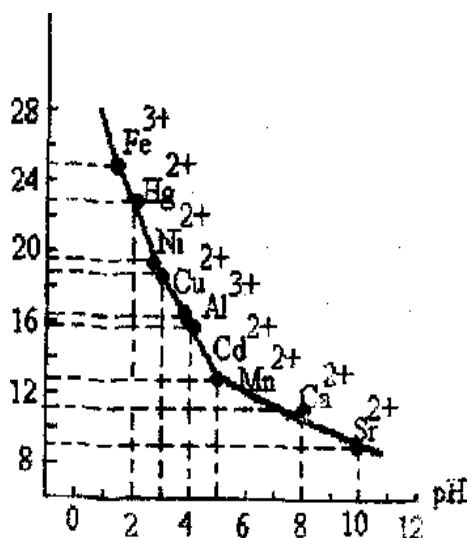
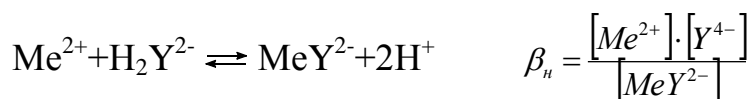


Рис. 12.1 Мінімальні значення рН, необхідні для титрування різних катіонів металів

Вплив кислотності особливо сильно проявляється при титруванні іонів тих металів, які утворюють порівняно малостійкі комплекси. Це іони Mg^{2+} , Ca^{2+} та деяких інших металів, які можна відтитрувати лише в лужному середовищі. Катіони багатьох металів титруються в аміачно-амонійному буферному розчині. Іони тих металів, що утворюють досить стійкі комплекси, наприклад Fe^{3+} - іони, можуть бути відтитровані не тільки в нейтральному або в слабкокислому, але і в досить кислому розчині.

Залежність комплексоутворення іонів металу з Y^{4-} від рН дозволяє широко використовувати комплексон III в титриметрії навіть для сумісного визначення двох іонів. Розглянемо, як можна використати цю залежність для розрахунків необхідної кислотності для титрування того чи іншого іону.



В точці еквівалентності $[Me^{2+}] = C(H_4Y)$, а $[MeY^{2-}] = C(Me^{2+})$. Концентрацію Y^{4-} знаходять з урахуванням конкуруючих рівноваг його протонування:

$$[Y^{4-}] = \frac{C(H_4Y) \cdot K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot K_{A3} \cdot K_{An}}{[H^+]^4 + K_{A1} \cdot [H^+]^3 + K_{A1} K_{A2} [H^+]^2 + K_{A1} K_{A2} K_{A3} [H^+] + K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot K_{A3} \cdot K_{An}} = C(H_4Y) \cdot \alpha$$

Мольна частка Y^{4-} $\alpha = \frac{[Y^{4-}]}{C(H_4Y)}$. Запишемо β_n у такому вигляді:

$$\beta_n = \frac{[Me^{2+}] [Y^{4-}] [Me^{2+}]}{[MeY^{2-}] [Me^{2+}]}$$

Так як у точці еквівалентності $C(H_4Y)=[Me^{2+}]$, то $[Y^{4-}]/[Me^{2+}]=\alpha$, а $\beta_n^r = \frac{[Me^{2+}]^2}{[MeY^{2-}]} \cdot \alpha$, тобто це є реальна β_n комплексонату з урахуванням реакцій протонування Y^{4-} . Так як у точці еквівалентності $[MeY^{2-}]=C(Me^{2+})$, то $\beta_n^r = \frac{[Me^{2+}]^2}{C(Me^{2+})} \cdot \alpha$, відношення $[Me^{2+}]/C(Me^{2+})$ характеризує точність титрування, бо $[Me^{2+}]$ є недотитрованою часткою Me^{2+} : $[Me^{2+}]/C(Me^{2+})=T$, де T – точність титрування.

$$\beta_n^r = \frac{[Me^{2+}]^2 \cdot C(Me^{2+})}{C(Me^{2+}) \cdot C(Me^{2+})} \cdot \alpha = C(Me^{2+}) \cdot T^2 \cdot \alpha.$$

За формулою $\beta_n^r = C(Me^{2+}) \cdot T^2 \cdot \alpha$ розраховують рН розчину, при якому необхідно титрувати Me^{n+} . Величини α наведені в таблиці 9.1.

Таблиця 12.1. - Величини $\alpha(Y^{4+})$ для ЕДТА залежно від рН.

рН	$\alpha(Y^{4+})$	рН	$\alpha(Y^{4+})$
1,0	$2,1 \cdot 10^{-18}$	7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$

Приклади: $C(Al^{3+})=0,001$ моль/л; $\beta_n(AlY^-)=7,4 \cdot 10^{-17}$, рН-?

Точність титрування – 0,1%, тобто $T=10^{-3}$. Розраховуємо α :

$$\alpha = \frac{\beta_n}{C(Me^{2+}) \cdot T^2} = \frac{7,4 \cdot 10^{-17}}{10^{-3} \cdot 10^{-6}} = 7,4 \cdot 10^{-8}.$$

За даними таблиці 12.1 $\alpha=7,4 \cdot 10^{-8}$ знаходиться між рН 4 і 5, тобто близько рН=4,5. Таким же чином знаходимо, що для титрування іонів Fe^{3+} необхідний рН=1,5, а для $Ca^{2+}=11,0$. Стрибок на кривих титрування залежить як від β_n , так і від рН. Для повноти перебігу реакції β_n повинна бути більше 10^8 .

12.3.4. Криві титрування

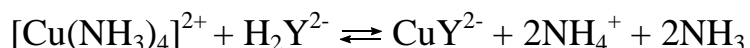
Криві титрування являють собою графічні залежності $pM = -\lg[M]$ від ступеня відтитрованості. При комплексометричному титруванні, як і при будь-якому іншому титруванні, найбільш значна зміна концентрації іонів металів, що титруються, відбувається поблизу точки еквівалентності.

На кривій титрування з'являється стрибок, величина якого залежить від:

а) початкової концентрації іонів, що титруються: чим більша концентрація іонів, тим більша величина стрибка;

б) рН розчину;

в) величини так званої умовної константи стійкості конкуруючого комплексу (наприклад, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), що використовується при титруванні: чим менша ця величина, тим стрибок на кривій титрування буде більший;



г) величини так званої умовної константи стійкості комплексу, що утворюється при титруванні: чим більша ця величина, тим більший стрибок на кривій титрування.

12.3.5. Індикатори в комплексонометрії

Для фіксації точки еквівалентності в комплексонометричному титруванні використовують візуальний або інструментальні методи. При візуальному способі визначення кінцевої точки титрування застосовують кислотно-основні та **металоіндикатори**.

Так як при взаємодії визначуваного катіона з комплексоном відбувається виділення іонів водню в кількості еквівалентній катіонам, то їх можна відтитрувати лугом у присутності кислотно-основного індикатора, наприклад фенолфталеїна.

Металоіндикаторами називають органічні сполуки, які утворюють з титрованим іоном металу забарвлену комплексну сполуку, стійкість якої нижча за стійкість метал комплексонату. Металоіндикатори можна поділити на дві групи:

1) індикатори, які самі не мають забарвлення, але утворюють забарвлені комплекси з іонами металів. Наприклад, при комплексонометричному титруванні заліза (III), як індикатор, використовують саліцилову або сульфосаліцилову кислоту (комплекс червоного кольору), при визначенні бісмуту (III) – тіосечовину (комплекс жовтого кольору).

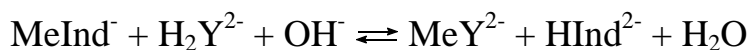
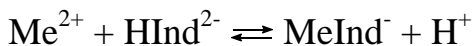
2) забарвлені органічні сполуки, до складу молекул яких входять хромофорні групи. Такі індикатори утворюють з іонами металів внутрішньокмплексні сполуки, які за забарвленням відрізняються від самих індикаторів. Ці індикатори називаються **металохромними**, до них відносяться:

а) **азобарвники** (містять азогрупу $-\text{N}=\text{N}-$), наприклад, еріохром чорний Т, арсеназо III, та ін.;

б) *трифенілметанові барвники*: ксиленовий оранжевий, пірокатехіновий фіолетовий, метилтимоловий синій.

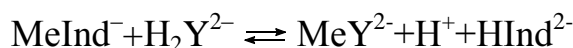
в) *інші індикатори*: дитизон, алізарин, мурексид та інші.

При комплексонометричному визначенні перебігають наступні реакції:

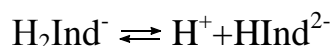


Вимоги до металоіндикаторів:

1. Константи стійкості комплексів MeY^{n-} повинні перевищувати константи стійкості комплексів MeInd на 1-4 порядки.
2. Комплекси іонів металів з індикаторами повинні бути кінетично лабільними і швидко переходити в етилендіамінтетраацетатні комплекси при дії ЕДТА.
3. Зміна забарвлення в кінцевій точці титрування повинна бути контрастною.



червоний синій



червоний синій



$$\beta_n(\text{MeInd}^-) = \frac{[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{HInd}^{2-}]^n}{[\text{MeInd}^-]^n};$$

$$\text{p}\beta_n(\text{MeInd}^-) = \text{pMe} + \text{lg}([\text{MeInd}^-]/[\text{HInd}^{2-}]);$$

$$\text{pMe} = \text{p}\beta_n(\text{MeInd}^-) - \text{lg}([\text{MeInd}^-]/[\text{HInd}^{2-}]).$$

Один колір на фоні іншого людське око добре фіксує коли концентрація однієї забарвленої сполуки перевищує іншу у дев'ять-десять разів. Тому інтервал переходу забарвлення знаходиться в межах: $\Delta \text{pMe} = \text{p}K_n(\text{MeInd}^-) \pm 1$.

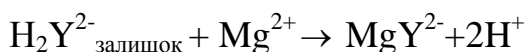
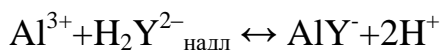
12.3.6. Способи титрування в комплексонометрії

Пряме титрування: $\text{Me}^{n+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \leftrightarrow \text{MeY}^{(n-4)} + 2\text{H}^+$

Прямим титруванням визначають іони Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} та інші (біля 30 елементів).

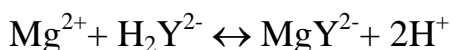
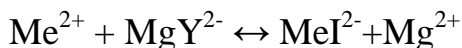
Якщо $\Delta \text{lg} \beta = \text{lg} \beta(\text{Me}_1\text{Y}) - \text{lg} \beta(\text{Me}_2\text{Y}) \geq 4$, можна титрувати Me_1 та Me_2 послідовно.

Зворотне титрування використовують у тих випадках, коли не можливо підібрати індикатор, або іон металу дуже повільно реагує з H_2Y^{2-} :



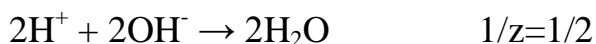
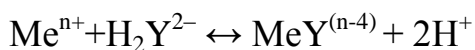
При цьому необхідна умова $\beta_{\text{AlY}^-} > \beta_{\text{MgY}^{2-}}$.

Замісне титрування:



Умова така, як і в зворотному титруванні.

Кисотно-основне титрування:



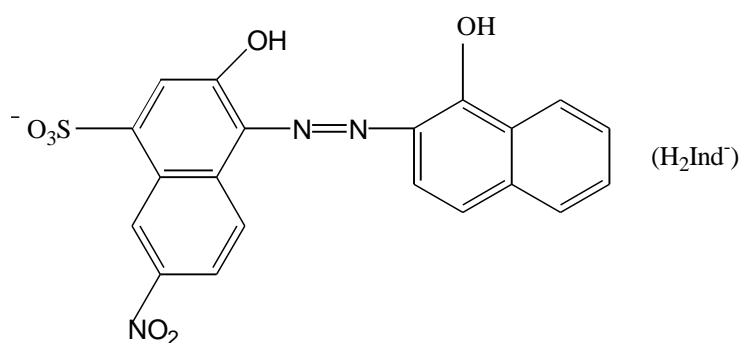
12.4. Лабораторні роботи

12.4.1. Приготування титрованого розчину комплексону III

Комплексон III - білий дрібнокристалічний порошок, добре розчинний у воді і в розчинах лугів. Кристалогідрат $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (М 372,242) зберігає свій склад при висушуванні при температурі не більше 80°C . Безводну сіль (М 336,21) отримують при висушуванні кристалогідрата в вакуумній печі протягом 12-14 годин при 120°C . Вона досить гігроскопічна і тому зберігається тільки в екзикаторі над фосфорним ангідридом.

Методика. Двозаміщена натрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) не є вихідною речовиною, тому спочатку готують розчин приблизної концентрації, а потім, титруванням робочим розчином MgSO_4 або ZnSO_4 визначають точну концентрацію.

Використовують в якості індикатора еріохром чорний Т (ЕХЧ-Т), який відноситься до барвників групи 0,0'-діоксіазонафталіну:



Індикатор застосовують при титруванні металів в інтервалі $\text{pH}=7-11$, у цьому інтервалі pH індикатор має синє забарвлення, а комплекси з металами Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} та інші - червоне забарвлення. Кінцева точка титрування визначається за зміною забарвлення від червоного до синього кольору:

Розрахунки. Для приготування 1л 0,1М розчину необхідно взяти наважку $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$m = C(Na_2H_2Y) \cdot V(Na_2H_2Y) \cdot V(Na_2H_2Y) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ л} \cdot 372,24 \text{ г/моль} = 37,22 \text{ г}.$$

Хід аналізу. Точну наважку солі $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (близько 3,1 г) переносять у мірну колбу ємністю 250,0 мл. Розчиняють сіль водою і наповнюють колбу дистильованою водою до риски. Відбирають піпеткою 25,0 мл розчину і переносять його у колбу для титрування, додають 5 мл аміачного буферного розчину з $pH = 11$ і невелику кількість індикатора еріохром чорного Т. Суміш нагрівають до $60^\circ C$ і титрують розчином комплексону III, концентрацію якого визначають, до зміни забарвлення розчину від червоно-фіолетового до синього. При нагріванні розчину до $60-70^\circ C$ перехід забарвлення індикатора спостерігається найбільш чітко. При кімнатній температурі перехід забарвлення поступовий. Поблизу точки еквівалентності розчин титранта додають по краплям і ретельно перемішують аналізований розчин. За результатами титрування обчислюють концентрацію розчину комплексону III.

$$C(Na_2H_2Y) = \frac{m(MgSO_4) \cdot 1000 \cdot V_n}{M(MgSO_4) \cdot V(Na_2H_2Y) \cdot V_k}$$

де V_n і V_k - об'єми піпетки і колби відповідно.

Приготування розчину з продажного комплексона III.

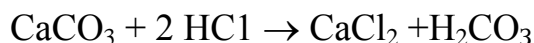
Наважки комплексона III на 1 л розчина:

Молярність розчину	0,10	0,05	0,025	0,010	0,005
Нормальність розчину	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
Наважка, г	37,2	18,6	9,3	3,72	1,86

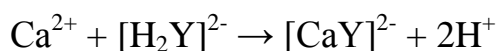
Наважку комплексона III розчиняють у воді. Якщо розчин каламутний, його фільтрують і розводять водою до 1 л. З очищеного комплексона III можна готувати 0,1М розчин за точною наважкою, яку розчиняють в воді і розводять в мірній колбі на 1л. Такий розчин не потребує стандартизації. Розчини комплексона III необхідно зберігати в посуді з темного скла. Звичайне скло при тривалому зберіганні розчину дає помітні кількості іонів Ca^{2+} , що призводить до зміни титра розчину.

12.4.2. Комплексометричне визначення кальцій карбонату

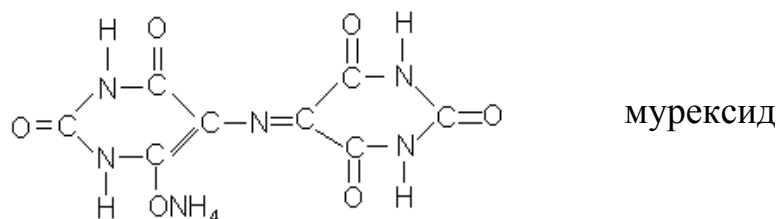
Методика. Кальцію карбонат легко розчиняється в хлоридній кислоті:



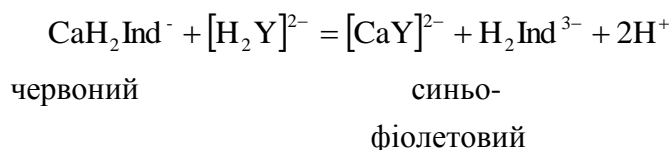
Іони кальцію, що перейшли у розчин, легко взаємодіють у лужному середовищі з комплексомом III, з утворенням стійкої внутрішньокмлексної сполуки:



Титрування проводять у присутності металоіндикатора мурексиду. Мурексид - амонійна сіль п'ятиосновної пурпурової кислоти (H_5Ind).



Залежно від рН в розчині знаходяться різного складу протоновані форми мурексиду, які різняться між собою забарвленням. Аніон індикатора $\text{H}_2\text{Ind}^{3-}$ при $\text{pH} > 11$ забарвлений у синьо-фіолетовий колір. При додаванні мурексиду в лужний досліджуваний розчин кальцій частково зв'язується мурексидом у комплекс CaH_2Ind , розчин при цьому забарвлюється в червоний колір. Якщо цей розчин титрувати розчином трилону Б відомої концентрації, то буде перебігати реакція:



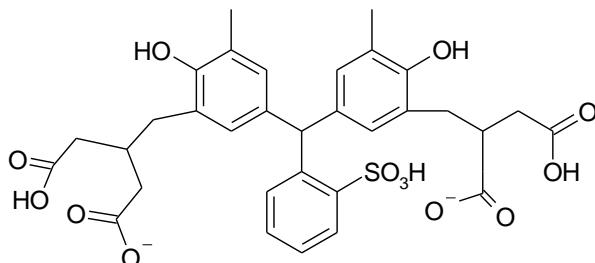
В точці еквівалентності відбувається різка зміна забарвлення від червоного до синьо-фіолетового.

Хід аналізу: Наважку кальцій карбонату масою близько 1 г зважують на аналітичних терезах, переносять у конічну колбу, додають 50 мл 1М розчину HCl , розчин нагрівають і кип'ять до повного розчинення наважки. Охолоджують і переносять у мірну колбу (V_k) на 200мл (250 мл), розчин доводять водою до мітки, ретельно перемішують. Відбирають піпеткою аліквоту (V_n) 20 (25 мл), переносять у конічну колбу для титрування, додають 10(15) мл 1М NaOH , розводять дистильованою водою до 100 мл і після ретельного перемішування додають $\sim 0,1$ г сухої індикаторної суміші. Потім при ретельному перемішуванні повільно титрують отриманий розчин розчином трилону Б відомої концентрації до переходу забарвлення з червоного у фіолетове. Розраховують масову частку кальцій карбонату за формулою:

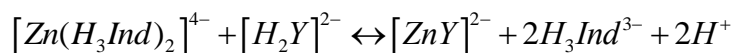
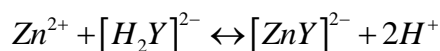
$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot M(\text{CaCO}_3) \cdot V_k \cdot 100}{V_n \cdot 1000 \cdot m_{\text{нав}}}$$

12.4.3. Комплексонометричне визначення цинку

Принцип методу. Іони цинку реагують з трилоном з утворенням стійкого безбарвного хелату. Досліджуваний розчин, що містить іони цинку, титрують трилоном Б в ацетатному буферному розчині з рН=5,5. Кінцеву точку титрування визначають за допомогою індикатора – ксиленолового оранжевого, аніон якого має будову



При додаванні ксиленолового оранжевого до розчину, що містить іони цинку, останні частково зв'язуються з індикатором, і розчин забарвлюється у червоний колір. При титруванні трилоном послідовно перебігають реакції:



червоний

жовтий

Хід аналізу. До досліджуваного розчину додають 10 мл ацетатного буферного розчину та 30 мл дистильованої води, потім декілька кристаликів індикатора, при цьому розчин забарвлюється у червоний колір. Ретельно перемішуючи розчин, починають титрувати трилоном Б до переходу забарвлення розчину в жовтий колір. Розрахунки ведуть за формулою:

$$m_{\text{Zn}} = \frac{C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot M(\text{Zn})}{1000}$$

12.4.4. Комплексонометричне визначення загальної твердості води

Методика. Твердість води є одним з основних показників, що характеризують використання води в різних галузях. Твердістю води називають сукупність властивостей, обумовлених вмістом в ній лужноземельних елементів, переважно іонів кальцію і магнію.

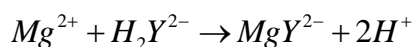
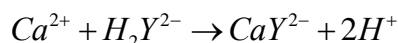
Твердість, обумовлену присутністю солей кальцію, називають кальцієвою, а ту, що обумовлена солями магнію – магнієвою. Сумарний вміст солей кальцію та магнію називають загальною твердістю води. Розрізняють карбонатну твердість, зумовлену вмістом кальцій та магній гідрокарбонатів (при рН>8,3), та некарбонатну, зумовлену вмістом інших солей кальцію та магнію. Так як при

кип'ятінні води гідрокарбонати переходять у карбонати та утворюють осади, цю твердість води називають тимчасовою. Постійна твердість залишається після кип'ятіння. Твердість води виражають в ммоль/дм³.

Твердість води знаходиться в широких межах. Вода з твердістю менше 4 ммоль/дм³ називається м'якою, від 4 до 8 ммоль/дм³ – середньою та від 8 до 12 ммоль/дм³ – досить твердою.

Висока твердість, зумовлена солями магнію, погіршує властивості води, надає їй гіркий смак. Загальна твердість питної води не повинна перевищувати 10 ммоль/дм³. Для зменшення твердості води використовують осадження солей кальцію та магнію у вигляді малорозчинних сполук, а також використовують іоніти для відокремлення іонів кальцію і магнію.

Загальну твердість води визначають комплексометричним титруванням стандартним розчином комплексону III у лужному середовищі в присутності відповідного металоіндикатора (еріохром чорного Т, еріохром синьо-чорного). Комплексон III утворює в лужному середовищі безбарвні комплексні сполуки кальцію і магнію, що є більш стійкими ніж їх комплекси з металоіндикатором.



Взаємодія іонів кальцію та магнію з еріохромом чорним призводить до утворення червоно-фіолетового комплексу, який при додаванні титранту вивільнюється з утворенням вільного індикатора, що має синє забарвлення. Точка еквівалентності фіксується при зміні забарвлення з червоно-фіолетового до синього. Виявленню заважають йони заліза, кобальту, алюмінію, цинку, марганцю, органічні забарвлені речовини.

Хід аналізу. В конічну колбу місткістю 250 см³ вміщують 100 см³ водопровідної води, додають 5 см³ амонійного буферного розчину з рН 10, від 0,05 до 0,1 г сухої суміші індикатора еріохрома чорного Т і титрують 0,1 н розчином трилону Б до зміни забарвлення від червоно-фіолетового до синього.

Загальну твердість визначають за формулою:

$$C_{\text{заг.тв.}} = \frac{C(\frac{1}{2} Na_2H_2Y) \cdot V(\frac{1}{2} Na_2H_2Y) \cdot 1000}{V(H_2O)}$$

$C(\frac{1}{2}Na_2H_2Y)$ – нормальність розчину трилону Б, моль/л,

$V(\frac{1}{2}Na_2H_2Y)$ – об'єм трилону Б, витрачений на титрування ,

$V(H_2O)$ – об'єм зразка води, взятої для визначення жорсткості.

12.5. Приклади вирішення задач

Приклад 1.

Розрахувати наважку комплексону III, яку потрібно взяти для приготування 200 мл 0,1000 М розчину?

Вирішення.

$$M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,2 \text{ г/моль}$$

Масу комплексону III розраховуємо за формулою

$$m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}{1000} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 200 \text{ мл} \cdot 372,2 \text{ г/моль}}{1000} = 7,444 \text{ г}$$

Відповідь: 7,444 г

Приклад 2.

Розрахувати масову частку Ni у руді, якщо на титрування розчину, отриманого з наважки 0,9056 г, витрачено 17,5 мл 0,1025М розчину трилону Б.

Вирішення.

Це приклад вирішення задачі при визначенні методом прямого титрування.

Виходячи з результатів титрування розраховуємо масу Ni, який міститься в наважці руди:

$$m(\text{Ni}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot M(\text{Ni})}{1000} = \frac{0,1025 \text{ моль/л} \cdot 17,5 \text{ мл} \cdot 58,7 \text{ г/моль}}{1000} = 0,1053 \text{ г}$$

Розрахуємо масову частку Ni у руді

$$\omega(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{m_{\text{нав}}} \cdot 100\% = \frac{0,1053 \text{ г}}{0,9056 \text{ г}} \cdot 100\% = 11,63\%$$

Відповідь: 11,63 %.

Приклад 3.

При визначенні Al^{3+} до розчину додали 25,0 мл 0,0552 М розчину комплексону III, а на титрування надлишку останнього витрачено 16,6 мл 0,0500М розчину ZnSO_4 . Обчислити масу алюмінію в розчині.

Вирішення.

Це приклад вирішення задачі при визначенні методом зворотного титрування. В цьому випадку частина доданого комплексону III взаємодіє з Al^{3+} , а його надлишок відтитровують розчином ZnSO_4 .

Відповідно закону еквівалентів масу алюмінію розраховуємо за формулою:

$$m(Al) = \left(\frac{C(Na_2H_2Y) \cdot V(Na_2H_2Y)}{1000} - \frac{C(ZnSO_4) \cdot V(ZnSO_4)}{1000} \right) \cdot M(Al)$$

Підставивши в наведену формулу данні результатів титрування, отримаємо:

$$m(Al) = \left(\frac{0,0552M \cdot 50,0\text{мл}}{1000} - \frac{0,0500M \cdot 16,6\text{мл}}{1000} \right) \cdot 26,98 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,0521\text{г}$$

Відповідь: 0,0521 г.

12.6. Запитання та завдання

1. Поясніть поняття: центральний атом, ліганд, координаційне число, дентатність.
2. Покажіть на прикладі ступінчасте комплексоутворення.
3. Фізичний зміст β та β_n .
4. Роль конкуруючих реакцій в рівновагах комплексоутворення.
5. Порівняйте неорганічні та органічні ліганди.
6. Що розумють під терміном хелатний ефект. Поясніть на прикладі.
7. Розрахуйте рівноважну концентрацію $Zn(NH_3)_2^{2+}$ і $Zn(NH_3)_3^{2+}$ у розчині, який приготовано змішуванням 10 мл 0,002 М розчину $Zn(NO_3)_2$ і 40 мл 0,2 М розчину NH_3 .
8. Дайте визначення наступним поняттям: лабільний комплекс, інертний комплекс, загальна константа нестійкості (або стійкості), ступінчаста константа.
9. Напишіть структурну формулу кальцій комплексонату.
10. Чому дорівнює інтервал переходу забарвлення металоіндикатора?
11. Розрахуйте молярну концентрацію та титр за CaO для робочого розчину ЕДТА, якщо при титруванні наважки 0,1045 г $CaCO_3$ витрачено 21,06 мл розчину титранта.
12. Яку масу $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, який містить біля 7% індиферентних домішок, слід взяти для аналізу, щоб на її титрування знадобилося 10,0 мл 0,1М ЕДТА.
13. Стандартний розчин $CaCl_2$ був приготований розчиненням 0,2000 г $CaCO_3$ у хлоридній кислоті. Потім розчин прокип'ятили для видалення CO_2 і розвели до 250,0 мл у мірній колбі. Аліквоту розчину $CaCl_2$ 25,00 мл титрували при $pH=10$ на титрування затратили 22,62 мл розчину ЕДТА. Розрахуйте концентрацію ЕДТА.

14. Розвели 1,000 мл розчину Ni^{2+} водою та аміачним буферним розчином, додали 15,00 мл 0,01М розчину ЕДТА, надлишок якого відтитрували 0,0250 М стандартним розчином MgCl_2 , на титрування витрачено 4,37мл останнього. Розрахуйте вихідну концентрацію солі Ni^{2+} .
15. До розчину, який містить Ga^{3+} , додали надлишок аміачного буферного розчину (рН=10) і точно 25 мл 0,0586 М розчину MgI^{2-} , декілька крапель еріохром чорного Т. Розчин титрували 0,07 М розчином ЕДТА до переходу червоного забарвлення у синє, на що затрачено 5,91 мл титранта. Розрахуйте масу галлію (в мг) у вихідному розчині.

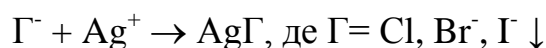
13 Методи осадження

В титриметричному аналізі використовуються реакції, які супроводжуються утворенням малорозчинних сполук. Не дивлячись на велику кількість таких реакцій, тільки деякі із них можуть бути використані в титриметричному аналізі. Ці реакції повинні задовольняти ряду вимог:

- 1) осад повинен бути практично нерозчинним;
- 2) осад повинен утворюватися досить швидко (малорозчинна сполука не повинна утворювати пересичених розчинів);
- 3) на результати титрування не повинно впливати співосадження сторонніх іонів;
- 4) повинен бути надійний спосіб фіксування точки еквівалентності.

Ці вимоги значно обмежують кількість реакцій, які застосовуються в титриметричному аналізі.

Найбільш важливе значення мають методи, що використовують реакції осадження малорозчинних сполук срібла:



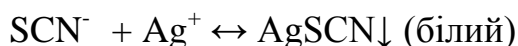
Метод, заснований на цих реакціях, називається **аргентометрією**.

13.1. Аргентометрія

У аргентометрії використовують робочі розчини – 0,1 н, 0,05 н AgNO_3 , NaCl , KSCN або NH_4SCN

AgNO_3 не відповідає вимогам до вихідних речовин, тому його розчини готують приблизної концентрації і стандартизують за вихідною речовиною NaCl . Розчин зберігають в склянках з темного скла, так як солі срібла під дією світла руйнуються.

Метод застосовують для визначення Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} , SCN^{-} за реакціями:



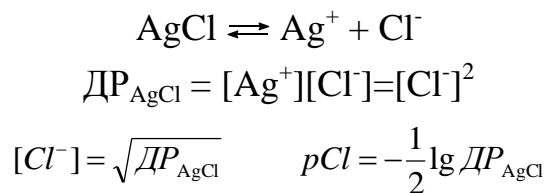
13.1.1. Криві титрування

Крива титрування відображає залежність $\text{pHal} = -\lg[\text{Hal}^{-}]$ від об'єму доданого титранта. Розглянемо алгоритм побудови кривої титрування:

До початку титрування: $\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^{-}] = -\lg C_{\text{NaCl}}$

До точки еквівалентності $[Cl^-] = \frac{C_{NaCl}V_{NaCl} - C_{AgNO_3}V_{AgNO_3}}{V_{NaCl} + V_{AgNO_3}}$, $pCl = -\lg[Cl^-]$

В точці еквівалентності маємо насичений розчин, система знаходиться в рівновазі.



Після точки еквівалентності маємо надлишок $AgNO_3$

$$[Cl^-] = \frac{DP_{AgCl}}{[Ag^+]}; \quad [Ag^+] = \frac{C_{AgNO_3}V_{AgNO_3} - C_{NaCl}V_{NaCl}}{V_{AgNO_3} + V_{NaCl}}$$

Величина стрибка залежить від:

- концентрації реагуючих речовин: чим більша концентрація, тим стрибок більший;
- добутку розчинності осаду: чим менший DP осаду, тим стрибок більший.

13.1.2. Методи аргентометрії

У залежності від способу фіксації точки еквівалентності розрізняють декілька методів в аргентометрії.

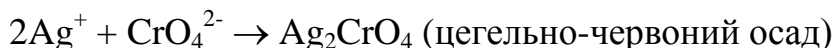
1) Метод Мора (пряме титрування)

Робочий розчин – 0,1 н, 0,05 н $AgNO_3$, індикатор – K_2CrO_4



$$DP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad S_{AgCl} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Після того, як $AgNO_3$ прореагував з Cl^- , він починає реагувати з K_2CrO_4



$$DP_{Ag_2CrO_4} = 2,1 \cdot 10^{-12} \quad S_{Ag_2CrO_4} = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$S_{AgCl} < S_{Ag_2CrO_4} \quad [CrO_4^{2-}] = \frac{DP(Ag_2CrO_4)}{[Ag^+]^2} = \frac{10^{-12}}{(10^{-5})^2} = 0,01 \text{ н}$$

Така концентрація хромат-іонів відповідає 1-2 краплям насиченого розчину калію хромату.

Умови: рН 6,3 – 10,5 нейтральне або слабко лужне середовище (при рН < 6,3 розчиняється Ag_2CrO_4 , при рН > 10,5 руйнується $AgNO_3$)

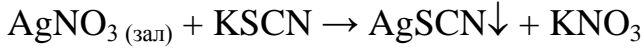
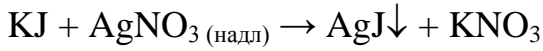


Метод Мора не можна застосовувати для визначення хлоридів у кислому середовищі.

2) Метод Фольгарда (зворотне титрування)

Робочі розчини – 0,1 н, 0,05 н AgNO₃, KSCN або NH₄SCN

Індикатор – залізо-амонійні галуни (NH₄)₂SO₄·Fe₂(SO₄)₃·2H₂O (Fe³⁺)



білий

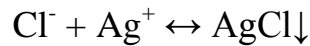
Зайві краплі розчину KSCN у присутності Fe³⁺ забарвлюють розчин у червоний колір.



Умови: кисле середовище

3) Метод Фаянса (у цьому методі застосовують адсорбційні індикатори)

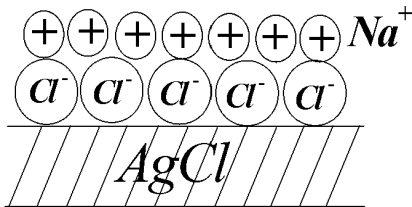
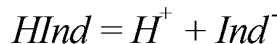
Адсорбційні індикатори – це сполуки, які при адсорбції на осаді змінюють своє забарвлення. На осаді в першу чергу адсорбуються іони, однойменні з ним, тобто на осаді AgCl будуть сорбуватися іони Cl⁻ або Ag⁺, залежно від того, що знаходиться в надлишку в певний момент титрування.



Адсорбційні індикатори – флуоресцеїн і еозин – слабкі кислоти, які дисоціюють за схемою:

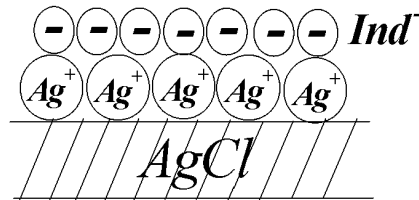


Аніони індикатора сорбуються позитивно зарядженим осадом, змінюючи при цьому забарвлення його поверхні.



До точки еквівалентності

Розчин жовтого кольору



Після точки еквівалентності

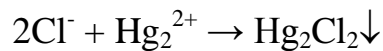
осад стає червоно-рожевим за рахунок утворення AgCl·Ag⁺·Ind⁻

Умови: флуоресцеїн використовують при рН 7-10, так як він є слабкою кислотою; еозин при рН=2 – бо він є сильною кислотою.

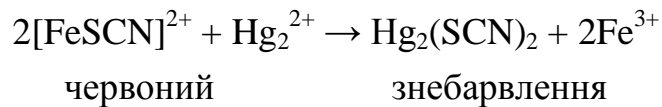
13.2. Меркурометрія

Для визначення галогенідів застосовують також реакції їх осадження у вигляді малорозчинних сполук ртуті (I) - Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 . Цей метод одержав назву меркурометрія.

Робочий розчин – 0,1 н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, стандартизують за NaCl або NaBr .

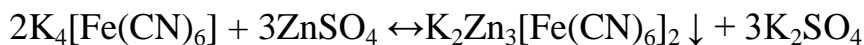


Індикатор – $[\text{FeSCN}]^{2+}$, дифенілкарбазон. Наприклад, коли надлишок Hg_2^{2+} реагує з індикатором, розчин знебарвлюється:



13.3. Інші методи

Визначення цинку титруванням розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ґрунтується на реакції:



Титрування здійснюють у присутності $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і дифеніламіну як індикатора. Наявність окисника $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у розчині призводить до зростання окисно-відновного потенціалу згідно рівняння:

$$E = E^0 + 0,059 \lg [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$$

і дифеніламін у окисному стані має синє забарвлення. Після точки еквівалентності у розчині з'являється надлишок $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, потенціал різко зменшується, а дифеніламін знебарвлюється.

При визначенні вмісту цинку використовують реакцію його осадження у вигляді $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, при визначенні вмісту урану - реакцію осадження ураніл-іону у вигляді амоній-ураніл фосфату $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ і т.п.

13.4. Лабораторні роботи

13.4.1. Визначення хлорид- іонів за методом Мора.

Хід роботи. На аналітичних терезах зважують наважку солі хлориду (NaCl , KCl , CaCl_2) з таким розрахунком, щоб після розчинення її у мірній колбі ємкістю 250,0 мл концентрація солі складала приблизно 0,1 моль/л або 0,05 моль/л. Наважку солі розчиняють у мірній колбі на 250,0 (200,0) мл, доводять до риски дистильованою водою, старанно перемішують. В колбу для титрування відбирають 25,0 (20,0) мл розчину солі, додають 20,0 мл дистильованої води, 1мл 5% розчину K_2CrO_4 і титрують 0,1 М (0,05 М) розчином AgNO_3 до появи осаду

Ag_2CrO_4 рожево-червоного кольору. Титрування повторюють 2-3 рази, розраховують вміст солі за формулою:

$$\omega(\text{KCl}), \% = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{KCl}) \cdot V_k \cdot 100}{1000 \cdot V_n \cdot m_{\text{нав}}};$$

$$\omega(\text{CaCl}_2), \% = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\right) \cdot V_k \cdot 100}{1000 \cdot V_n \cdot m_{\text{нав}}}$$

13.5. Приклади вирішення задач

Приклад 1.

Розрахувати кількість моль-еквівалентів (n), що міститься: а) в 1,1688г NaCl; б) в 100 мл 0,2М розчину NaCl.

Вирішення.

а) Кількість моль-еквівалентів NaCl розраховуємо за формулою

$$n = \frac{m}{M(1/z\text{NaCl})} = \frac{1,1598\text{г}}{58,5\text{г/моль}} = 0,0198\text{моль}$$

б) Кількість моль-еквівалентів NaCl в розчині розраховуємо за формулою

$$n = \frac{C_{\text{NaCl}} \cdot z \cdot V_{\text{NaCl}}}{1000} = \frac{0,2\text{моль/л} \cdot 1 \cdot 100\text{мл}}{1000} = 0,02\text{моль}$$

Відповідь: а) 0,0198 моль-еквівалентів; б) 0,02 моль-еквівалентів.

Приклад 2.

Яку наважку хімічно чистого NaCl необхідно взяти для визначення точної концентрації 0,1 М AgNO_3 при роботі з бюреткою місткістю 25 мл.

Вирішення.

Масу NaCl розраховуємо за формулою

$$m(\text{NaCl}) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{NaCl})}{1000}$$

Враховуючи, що на титрування повино витратитись близько 20 мл титранта, маса NaCl буде дорівнювати

$$m(\text{NaCl}) = \frac{0,1\text{моль/л} \cdot 20\text{мл} \cdot 58,5\text{г/моль}}{1000} = 0,117\text{г}$$

Відповідь: 0,117 г.

Приклад 3.

Яка маса KCl міститься в 250 мл розчину, якщо на титрування 25,0 мл цього розчину витрачено 16,7 мл 0,05145 н Hg₂(NO₃)₂.

Вирішення.

Калій хлорид взаємодіє з гідраргіум (І) нітратом за рівнянням
2KCl + Hg₂(NO₃)₂ = Hg₂Cl₂↓ + 2KNO₃, тобто 1/z Hg₂(NO₃)₂=1/2

Масу KCl розраховуємо за формулою

$$m(KCl) = \frac{C(Hg_2(NO_3)_2) \cdot V(Hg_2(NO_3)_2) \cdot M(KCl) \cdot V_n}{1000 \cdot V_n} = \frac{0,05145н \cdot 16,7мл \cdot 74,5г/моль \cdot 250мл}{1000 \cdot 25мл} = 0,6401г$$

Відповідь: 0,6401 г.

Приклад 4.

Наважку технічного KBr масою 0,3596 г розчинили у воді і розчин відтитрували 22,4 мл розчину AgNO₃ з T(AgNO₃/Cl)=0,003456 г/мл. Розрахуйте масову частку (%) KBr у зразку.

Вирішення.

Масу KBr розраховуємо за формулою

$$m(KBr) = \frac{T(AgNO_3/Cl) \cdot V(AgNO_3) \cdot M(KBr)}{M(Cl)} = \frac{0,003456г/мл \cdot 22,4мл \cdot 119г/моль}{35,5г/моль} = 0,2595г$$

Масову частку KBr в зразку розраховуємо за формулою

$$\omega(KBr) = \frac{m(KBr)}{m_{нав}} \cdot 100\% = \frac{0,2595г}{0,3596г} \cdot 100\% = 72,16\%$$

Відповідь: 72,16%.

Приклад 5.

Яку речовину (NaBr чи KBr) взяли для аналізу, якщо на титрування 0,2332 г його за методом Мора було витрачено 18,77 мл 0,1044 М розчину AgNO₃?

Вирішення.

Для визначення речовини необхідно розрахувати її молярну масу з результатів титрування

$$M = \frac{m \cdot 1000}{C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3)} = \frac{0,2332г \cdot 1000}{0,1044М \cdot 18,77мл} = 119г/моль$$

Відповідь: речовина KBr.

Приклад 6.

В мірній колбі місткістю 500 мл розчинили 5,360 г KCl. До 25 мл розчину додали 50 мл 0,09152 М AgNO₃. На титрування надлишку AgNO₃ було витрачено 23,9 мл амоній роданіду з T(NH₄SCN/Ag)=0,01123 г/мл. Розрахуйте масову частку (%) KCl у зразку.

Вирішення.

В цій задачі використано метод зворотного титрування. Відповідно закону еквівалентів кількість речовини KCl дорівнює

$$n(KCl) = n(AgNO_3) - n(NH_4SCN) = \frac{C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3)}{1000} - \frac{T(NH_4SCN/Ag) \cdot V(NH_4SCN)}{M(Ag)}$$

Розрахуємо масу KCl, яка містилась в зразку

$$m(KCl) = \frac{n(KCl) \cdot M(KCl) \cdot V_n}{V_n} = \left(\frac{0,09152M \cdot 50мл}{1000} - \frac{0,01123г/мл \cdot 23,9мл}{107,9г/моль} \right) \frac{74,5г/моль \cdot 500мл}{25мл} = 3,1119г$$

Знайдемо масову долю KCl у зразку

$$\omega(KCl) = \frac{m(KCl)}{m_{нав}} \cdot 100\% = \frac{3,1119г}{5,360г} \cdot 100\% = 58,06\%$$

Відповідь: 58,06%.

13.6. Запитання та завдання

1. Перерахуйте вимоги до реакцій осадження у титриметрії.
2. Поясніть сутність визначення іонів хлору методом Мора.
3. Чому метод Мора не можна використовувати для визначення хлоридів у кислому середовищі?
4. Переваги індикаторних методів в аргентометрії перед безіндикаторними.
5. Сутність методу Фольгарда?
6. Принцип дії адсорбційних індикаторів у аргентометрії.
7. Як можна методом титриметрії визначити вміст хлору в сполуках: CaCl₂, MnCl₂, NaCl + NaOH ?
8. Як можна визначити вміст аргентуму у сплаві нікелю ?
9. Який стандартний розчин застосовують в аргентометрії?
10. Загальна класифікація методів осадження і комплексоутворення. Розчини, які використовуються в них як титранти.
11. Перерахуйте та опишіть способи фіксації точки еквівалентності в аргентометрії.

12. Принцип розрахунку кривих титрування в методі осадження. Зробити порівняння з розрахунком кривої титрування $\text{HCl} + \text{NaOH}$. Від чого залежить стрибок титрування в методі осадження?
13. Яку наважку NaCl потрібно взяти для визначення точної концентрації $0,1\text{M}$ розчину AgNO_3 при роботі з бюреткою місткістю: а) 5 мл ; б) 25 мл . Чи потрібно при цьому застосовувати метод пипетування?
14. Розрахувати молярну концентрацію $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, якщо на титрування $0,1050\text{ г}$ NaCl витрачено 20 мл розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$?
15. Скільки мл $0,050\text{ M}$ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ потрібно на титрування 25 мл $0,100\text{M}$ розчину ZnSO_4 .
16. До розчину, який містить $0,2266\text{ г}$ досліджуваної речовини, яка містить Cl^- , додали $50,0\text{ мл}$ $0,1121\text{ N}$ розчину AgNO_3 , а потім надлишок Ag^+ відтитрували $30,0\text{ мл}$ $0,1158\text{ N}$ розчином роданіду амонію. Розрахувати $\%$ вміст Cl^- в досліджуваній речовині.
17. Наважку калій хлориду $0,9850\text{ г}$ розчинили в дистильованій воді в мірній колбі об'ємом $50,00\text{ мл}$. На титрування $5,00\text{ мл}$ отриманого розчину витрачено $13,02\text{ мл}$ $0,1\text{ M}$ розчину аргентум нітрату ($\text{КП}=1,0100$). Визначте масову частку ($\%$) калій хлориду в лікарському засобі.
18. Визначити масу наважки натрій броміду, якщо на її титрування витрачено $18,45\text{ мл}$ $0,1\text{ M}$ розчину аргентум нітрату ($\text{КП}=1,1236$). Масова частка натрій броміду в лікарському засобі – $99,40\%$.
19. В мірну колбу об'ємом $50,00\text{ мл}$ помістили $5,00\text{ мл}$ мікстури і розвели дистильованою водою до риски. На титрування $5,00\text{ мл}$ отриманого розчину витрачено $2,86\text{ мл}$ $0,1\text{ M}$ розчину аргентум нітрату ($\text{КП}=1,0532$). Визначте масову частку ($\%$) калію йодиду в мікстурі.
20. Визначте об'єм $0,1\text{M}$ розчину амоній роданіду ($\text{КП}=1,0164$), який буде витрачений на титрування $0,2785\text{ г}$ аргентум нітрату, якщо його масова частка в лікарському засобі – $99,88\%$.
21. Розчин, який містить $0,1918\text{ г}$ натрій броміду, обробили 35 мл $0,1092\text{ M}$ розчину аргентум нітрату. На титрування надлишку аргентум нітрату витрачено $25,45\text{ мл}$ $0,05\text{ M}$ ($\text{КП}=0,9200$) розчину амоній тіоціанату. Розрахуйте відсотковий вміст натрій броміду в препараті.

ДОДАТКИ
Константи дисоціації слабких кислот і слабких основ

Кислоти

Таблиця 1

Кислота	Формула	Константа дисоціації	pK=-lg K
Нітритна	HNO_2	$K=4,0 \cdot 10^{-4}$	pK=3,40
Боратна орто	H_3BO_3	$K_1=6 \cdot 10^{-4}$ $K_2=1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3=1,6 \cdot 10^{-14}$	pK ₁ =9,22 pK ₂ =12,74 pK ₃ =13,80
Боратна тетра	$H_3B_4O_7$	$K_1=1,0 \cdot 10^{-4}$ $K_2=1,0 \cdot 10^{-9}$	pK ₁ =4,00 pK ₂ =9,00
Тартратна	$H_2C_4H_4O_6$	$K_1=1,0 \cdot 10^{-3}$ $K_2=4,6 \cdot 10^{-5}$	pK ₁ =3,00 pK ₂ =4,34
Водню перекис	H_2O_2	$K_1=2,0 \cdot 10^{-12}$ $K_2=1,0 \cdot 10^{-25}$	pK ₁ =11,70 pK ₂ =25,06
Карбонатна	H_2CO_3	$K_1=3 \cdot 10^{-7}$ $K_2=6 \cdot 10^{-11}$	pK ₁ =6,52 pK ₂ =10,22
Силікатна	H_2SiO_3	$K_1=3,26 \cdot 10^{-10}$ $K_2=1,6 \cdot 10^{-12}$	pK ₁ =9,50 pK ₂ =11,80
Форміатна	$HCOOH$	$K=1,5 \cdot 10^{-4}$	pK=3,82
Арсенатна орто	H_3AsO_4	$K_1=5 \cdot 10^{-3}$ $K_2=1,6 \cdot 10^{-7}$ $K_3=3,2 \cdot 10^{-12}$	pK ₁ =2,30 pK ₂ =6,80 pK ₃ =11,5
Арсенітна мета	$HAsO_2$	$K=6,0 \cdot 10^{-10}$	pK=9,22
Арсенітна орто	H_3AsO_3	$K_1=6 \cdot 10^{-6}$	pK ₁ =5,22
Олов'яниста	H_2SnO_2	$K_1=1 \cdot 10^{-15}$	pK ₁ =15,0
Олов'яна	H_3SnO_3	$K_1=4 \cdot 10^{-10}$	pK ₁ =9,40
Ацетатна	CH_3COOH	$K=1,8 \cdot 10^{-5}$	pK=4,74
Фторидна	HF	$K=6,3 \cdot 10^{-4}$	pK=3,20
Сульфатна	H_2SO_4	$K_2=1,0 \cdot 10^{-2}$	pK ₂ =2,00
Сульфітна	H_2SO_3	$K_1=1,75 \cdot 10^{-2}$ $K_2=6,3 \cdot 10^{-8}$	pK ₁ =1,76 pK ₂ =7,20
Сульфідна	H_2S	$K_1=5,7 \cdot 10^{-8}$ $K_2=1,2 \cdot 10^{-15}$	pK ₁ =7,24 pK ₂ =14,92

Сурм'яна	$HSbO_3$	$K_1=4 \cdot 10^{-5}$	$pK_1=4,40$
Сурм'яниста	H_3SbO_3	$K=1 \cdot 10^{-11}$	$pK=11,00$
Фосфориста	H_3PO_3	$K_1=5 \cdot 10^{-2}$ $K_2=2 \cdot 10^{-5}$	$pK_1=1,30$ $pK_2=4,70$
Фосфатна орто	H_3PO_4	$K_1=1,1 \cdot 10^{-2}$ $K_2=2,0 \cdot 10^{-7}$ $K_3=3,6 \cdot 10^{-13}$	$pK_1=1,96$ $pK_2=6,70$ $pK_3=12,44$
Фосфатна піро	$H_4P_2O_7$	$K_1=1,4 \cdot 10^{-1}$ $K_2=1 \cdot 10^{-2}$ $K_3=2 \cdot 10^{-7}$ $K_4=4 \cdot 10^{-10}$	$pK_1=0,85$ $pK_2=2,00$ $pK_3=6,70$ $pK_4=9,40$
Хлоратна (III)	$HClO_2$	$K=5 \cdot 10^{-3}$	$pK=2,3$
Хлоратна (I)	$HClO$	$K=3,2 \cdot 10^{-8}$	$pK=7,50$
Хроматна	H_2CrO_4	$K_1=1,8 \cdot 10^{-1}$	$pK_1=0,75$
Ціанідна	HCN	$K=7 \cdot 10^{-10}$	$pK=9,15$
Оксалатна	$H_2C_2O_4$	$K_1=3,8 \cdot 10^{-2}$ $K_2=3,5 \cdot 10^{-5}$	$pK_1=1,42$ $pK_2=4,46$

Основи

Основа	Формула	Константа дисоціації	$pK=-\lg K$
Аміак	NH_3+H_2O	$K=1,8 \cdot 10^{-5}$	$pK=4,74$
Бензидин		$K_1=9,3 \cdot 10^{-10}$ $K_2=5,6 \cdot 10^{-11}$	$pK_1=9,03$ $pK_2=10,25$
Гідразин	$N_2H_4+H_2O$	$K=3 \cdot 10^{-6}$	$pK=5,52$
Гідроксиламін	NH_2OH+H_2O	$K=1,1 \cdot 10^{-8}$	$pK=8,0$
Миш'яку гідроокис	$As(OH)_3$	$K=1,0 \cdot 10^{-14}$	$pK=14,0$
Свинцю гідроокис	$Pb(OH)_2$	$K_1=9,6 \cdot 10^{-4}$	$pK=3,02$
Цинку гідроокис	$Zn(OH)_2$	$K_1=4,0 \cdot 10^{-5}$ $K_2=1,5 \cdot 10^{-9}$	$pK_1=4,40$ $pK_2=8,82$

Добуток розчинності деяких малорозчинних електролітів(при 25°C)

Таблиця 2

Електроліт	ДР	Електроліт	ДР	Електроліт	ДР
<i>CuCl</i>	$1,4 \cdot 10^{-6}$	<i>CaC₂O₄</i>	$3,8 \cdot 10^{-9}$	<i>SnS</i>	$1,0 \cdot 10^{-27}$
<i>CuBr</i>	$4,1 \cdot 10^{-8}$	<i>CaCrO₄</i>	$2,3 \cdot 10^{-2}$	<i>PbCl₂</i>	$1,7 \cdot 10^{-5}$
<i>CuI</i>	$1,1 \cdot 10^{-12}$	<i>Ca₃(PO₄)₂</i>	$1,2 \cdot 10^{-14}$	<i>PbBr₂</i>	$6,3 \cdot 10^{-6}$
<i>Cu₂S</i>	$2,6 \cdot 10^{-49}$	<i>Zn(OH)₂</i>	$4,5 \cdot 10^{-17}$	<i>PbI₂</i>	$8,7 \cdot 10^{-9}$
<i>CuS</i>	$3,2 \cdot 10^{-38}$	<i>ZnS</i>	$7,4 \cdot 10^{-27}$	<i>PbS</i>	$6,8 \cdot 10^{-29}$
<i>CuCO₃</i>	$2,36 \cdot 10^{-10}$	<i>ZnCO₃</i>	$9,98 \cdot 10^{-11}$	<i>PbCO₃</i>	$7,24 \cdot 10^{-14}$
<i>CuC₂O₄</i>	$2,9 \cdot 10^{-8}$	<i>Sr(OH)₂</i>	$6,7 \cdot 10^{-2}$	<i>PbSO₄</i>	$1,8 \cdot 10^{-8}$
<i>AgOH</i>	$2,0 \cdot 10^{-8}$	<i>SrCO₃</i>	$9,42 \cdot 10^{-10}$	<i>PbC₂O₄</i>	$3,4 \cdot 10^{-11}$
<i>AgCl</i>	$1,7 \cdot 10^{-10}$	<i>SrSO₄</i>	$3,6 \cdot 10^{-7}$	<i>PbCrO₄</i>	$1,8 \cdot 10^{-14}$
<i>AgBr</i>	$3,3 \cdot 10^{-13}$	<i>SrC₂O₄</i>	$5,6 \cdot 10^{-8}$	<i>Pb₃(PO₄)₂</i>	$1,5 \cdot 10^{-32}$
<i>AgI</i>	$8,5 \cdot 10^{-17}$	<i>SrCrO₄</i>	$3,6 \cdot 10^{-5}$	<i>As₂S₃</i>	$4,1 \cdot 10^{-29}$
<i>Ag₂S</i>	$5,9 \cdot 10^{-52}$	<i>CdS</i>	$1,2 \cdot 10^{-28}$	<i>Sb₂S₃</i>	$2,9 \cdot 10^{-59}$
<i>Ag₂CO₃</i>	$8,15 \cdot 10^{-12}$	<i>CdCO₃</i>	$1,82 \cdot 10^{-14}$	<i>Mn(OH)₂</i>	$4,0 \cdot 10^{-14}$
<i>Ag₂SO₄</i>	$6,0 \cdot 10^{-6}$	<i>Ba(OH)₂</i>	$2,2 \cdot 10^{-1}$	<i>MnS</i>	$1,1 \cdot 10^{-15}$
<i>Ag₂C₂O₄</i>	$5,0 \cdot 10^{-12}$	<i>BaCO₃</i>	$4,93 \cdot 10^{-9}$	<i>MnCO₃</i>	$5,05 \cdot 10^{-10}$
<i>Ag₂CrO₄</i>	$2,0 \cdot 10^{-12}$	<i>BaSO₄</i>	$9,9 \cdot 10^{-11}$	<i>Fe(OH)₂</i>	$1,65 \cdot 10^{-15}$
<i>Ag₃PO₄</i>	$1,8 \cdot 10^{-16}$	<i>BaC₂O₄</i>	$1,7 \cdot 10^{-7}$	<i>FeS</i>	$3,8 \cdot 10^{-20}$
<i>AgSCN</i>	$1,2 \cdot 10^{-12}$	<i>BaCrO₄</i>	$2,3 \cdot 10^{-10}$	<i>FeCO₃</i>	$2,11 \cdot 10^{-11}$
<i>Mg(OH)₂</i>	$5,5 \cdot 10^{-12}$	<i>Ba₃(PO₄)₂</i>	$1,5 \cdot 10^{-28}$	<i>Fe(OH)₃</i>	$4,0 \cdot 10^{-38}$
<i>MgCO₃</i>	$1,0 \cdot 10^{-5}$	<i>Hg₂Cl₂</i>	$2,0 \cdot 10^{-18}$	<i>Co(OH)₂</i>	$1,6 \cdot 10^{-18}$
<i>MgC₂O₄</i>	$8,6 \cdot 10^{-5}$	<i>Hg₂Br₂</i>	$1,3 \cdot 10^{-21}$	<i>CoS</i>	$3,1 \cdot 10^{-23}$
<i>MgNH₄PO₄</i>	$2,5 \cdot 10^{-13}$	<i>Hg₂I₂</i>	$1,2 \cdot 10^{-28}$	<i>CoCO₃</i>	$1,45 \cdot 10^{-13}$
<i>Ca(OH)₂</i>	$2,2 \cdot 10^{-2}$	<i>Hg₂CO₃</i>	$9,0 \cdot 10^{-17}$	<i>Ni(OH)₂</i>	$8,7 \cdot 10^{-19}$
<i>CaCO₃</i>	$1,7 \cdot 10^{-8}$	<i>HgS</i>	$4,0 \cdot 10^{-53}$	<i>NiS</i>	$1,4 \cdot 10^{-24}$
<i>CaSO₄</i>	$6,29 \cdot 10^{-5}$	<i>Al(OH)₃</i>	$1,1 \cdot 10^{-15}$	<i>NiCO₃</i>	$1,35 \cdot 10^{-7}$

Константи нестійкості деяких комплексів

Таблиця 3

Формула комплексу	Константа нестійкості	Числова величина константи нестійкості
$Ag(NH_3)_2^+$	$\frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$Ag(SO_3)_2^{3-}$	$\frac{[Ag^+] \cdot [SO_3^{2-}]^2}{[Ag(SO_3)_2^{3-}]}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$\frac{[Ag^+] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2}{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}$	$3,5 \cdot 10^{-14}$
$Ag(CN)_2^-$	$\frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]}$	$8 \cdot 10^{-22}$
AlF_6^{3-}	$\frac{[Al^{3+}] \cdot [F^-]^6}{[AlF_6^{3-}]}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$\frac{[Cd^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$
CdI_4^{2-}	$\frac{[Cd^{2+}] \cdot [I^-]^4}{[CdI_4^{2-}]}$	$3 \cdot 10^{-7}$
$Cd(SCN)_4^{2-}$	$\frac{[Cd^{2+}] \cdot [SCN^-]^4}{[Cd(SCN)_4^{2-}]}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
$Cd(CN)_4^{2-}$	$\frac{[Cd^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[Cd(CN)_4^{2-}]}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$\frac{[Co^{3+}] \cdot [NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6^{3+}]}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$
$Co(SCN)_4^{2-}$	$\frac{[Co^{2+}] \cdot [SCN^-]^4}{[Co(SCN)_4^{2-}]}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$\frac{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$Cu(CN)_4^{3-}$	$\frac{[Cu^+] \cdot [CN^-]^4}{[Cu(CN)_4^{3-}]}$	$5 \cdot 10^{-32}$
FeF_3	$\frac{[Fe^{3+}] \cdot [F^-]^3}{[FeF_3]}$	$8,7 \cdot 10^{-13}$
$Fe(CN)_6^{4-}$	$\frac{[Fe^{2+}] \cdot [CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$	10^{-35}

$Fe(CN)_6^{3-}$	$\frac{[Fe^{3+}] \cdot [CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$	10^{-42}
HgI_4^{2-}	$\frac{[Hg^{2+}] \cdot [I^-]^4}{[HgI_4^{2-}]}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$Hg(SCN)_4^{2-}$	$\frac{[Hg^{2+}] \cdot [SCN^-]^4}{[Hg(SCN)_4^{2-}]}$	$5,9 \cdot 10^{-22}$
$HgCl_4^{2-}$	$\frac{[Hg^{2+}] \cdot [Cl^-]^4}{[HgCl_4^{2-}]}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
$Hg(CN)_4^{2-}$	$\frac{[Hg^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[Hg(CN)_4^{2-}]}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$HgBr_4^{2-}$	$\frac{[Hg^{2+}] \cdot [Br^-]^4}{[HgBr_4^{2-}]}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$\frac{[Ni^{2+}] \cdot [NH_3]^6}{[Ni(NH_3)_6^{2+}]}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$\frac{[Zn^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$

Нормальні окиснювально-відновні потенціали

Таблиця 4

Символ елемента	Вищий ступінь окислення	+ne	Нижчий ступінь окислення	E° , у вольтах
Ag	Ag^{+}	+e	$Ag_{(мв)}$	+0,7995
Al	Al^{3+}	+3e	$Al_{(мв)}$	-1,67
As	$HAsO_{2(водн)} + 3H^{+}$	+3e	$As_{(мв)} + 2H_2O$	+2,475
	$AsO_{(мв)} + 3H^{+}$	+3e	$AsH_{(г)}$	-0,54
	$H_3AsO_4 + 2H^{+}$	+2e	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0,559
Bi	$BiO^{+} + 2H^{+}$	+3e	$Bi_{(мв)} + H_2O$	+0,32
	$NaBiO_{3(мв)}$	+2e	$BiO^{+} + Na^{+} + 2H_2O >$	+1,087
Br	$Br_{2(водн)}$	+2e	$2Br^{-}$	+1,087
	$HBrO + H^{+}$	+2e	$Br^{-} + H_2O$	+1,35
	$BrO_3^{-} + 6H^{+}$	+6e	$Br^{-} + 3H_2O$	+1,44
Cd	Cd^{2+}	+2e	$Cd_{(мв)}$	-0,402
Cl	$Cl_{2(г)}$	+2e	$2Cl^{-}$	+1,358
	$2HOCl + 2H^{+}$	+2e	$Cl_{2(г)} + 2H_2O$	+1,63
	$2ClO^{-} + 2H_2O$	+2e	$Cl_{2(г)} + 4OH^{-}$	+0,52
	$ClO_3^{-} + 6H^{+}$	+6e	$Cl^{-} + 3H_2O$	+1,45
Co	Co^{3+}	+e	Co^{2+}	+1,842
	Co^{3+}	+3e	$Co_{(мв)}$	+0,43
	Co^{2+}	+2e	$Co_{(мв)}$	-0,277
Cr	Cr^{3+}	+e	Cr^{2+}	-0,41
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O$	+3e	$Cr(OH)_3 + 5OH^{-}$	-0,12
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+}$	+6e	$Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
Cu	Cu^{2+}	+e	Cu^{+}	+0,167
	Cu^{2+}	+2e	$Cu_{(мв)}$	+0,3448
	Cu^{+}	+e	$Cu_{(мв)}$	+0,522
Fe	Fe^{3+}	+e	Fe^{2+}	+0,771
	Fe^{3+}	+3e	$Fe_{(мв)}$	-0,036
	Fe^{2+}	+2e	$Fe_{(мв)}$	-0,440
H	$2H^{+}$	+2e	$H_{2(г)}$	0,000
	$H_2O_2 + 2H^{+}$	+2e	$2H_2O$	+1,77
Hg	$2Hg^{2+}$	+2e	Hg_2^{2+}	+0,910
	Hg^{2+}	+2e	$Hg_{(р)}$	+0,854
	Hg_2^{2+}	+2e	$2Hg_{(р)}$	+0,7986

I	I_2	+2e	$2 I^-$	+0,5345
	$2HBrO+2H^+$	+2e	$I_{2(m\theta)}+2H_2O$	+1,45
	$IO_3^-+6H^+$	+6e	I^-+3H_2O	+1,085
K	K^+	+e	$K_{(m\theta)}$	-2,922
Mg	Mg^{2+}	+2e	$Mg_{(m\theta)}$	-2,34
Mn	Mn^{2+}	+2e	$Mn_{(m\theta)}$	-1,05
	$MnO_{2(m\theta)}+4H^+$	+2e	$Mn^{2+}+2H_2O$	+1,28
	$MnO_4^-+4H^+$	+3e	$MnO_{2(m\theta)}+2H_2O$	+1,67
	$MnO_4^-+8H^+$	+5e	$Mn^{2+}+4H_2O$	+1,52
N	HNO_2+H^+	+e	$NO_{(2)}+H_2O$	+0,99
	$NO_3^-+3H^+$	+2e	HNO_2+H_2O	+0,94
	$NO_3^-+2H^+$	+e	$NO_{2(2)}+H_2O$	+0,81
	$NO_3^-+4H^+$	+3e	$NO_{(2)}+2H_2O$	+0,96
	$NO_3^-+10H^+$	+8e	$NH_4^++3H_2O$	+0,87
Na	Na^+	+e	$Na_{(m\theta)}$	-2,712
Ni	Ni^{2+}	+2e	$Ni_{(m\theta)}$	-0,250
O	$O_{2(2)}+2H^+$	+2e	H_2O_2	+0,682
	$O_{2(2)}+4H^+$	+4e	$2H_2O$	+1,229
Pb	Pb^{2+}	+2e	$Pb_{(m\theta)}$	-0,126
	$PbO_{2(m\theta)}+4H^+$	+2e	$Pb^{2+}+2H_2O$	+1,456
S	$S_{(m\theta)}$	+2e	S^{2-}	-0,508
	$S_4O_6^{2-}$	+2e	$2S_2O_3^{2-}$	+0,15
	$SO_3^{2-}+3H_2O$	+4e	$S_{(m\theta)}+6OH^-$	-0,90
	$SO_4^{2-}+H_2O$	+2e	$SO_3^{2-}+2OH^-$	-0,90
	$S_2O_8^{2-}$	+2e	$2SO_4^{2-}$	+2,05
Sb	$Sb_{(m\theta)}+3H^+$	+3e	SbH_3	-0,51
	SbO^++2H^+	+3e	$Sb_{(m\theta)}+H_2O$	+0,212
Sn	Sn^{4+}	+2e	Sn^{2+}	+0,15
	Sn^{2+}	+2e	$Sn_{(m\theta)}$	-0,136
	Sn^{4+}	+4e	$Sn_{(m\theta)}$	+0,01
Ti	$TiO^{2+}+2H^+$	+e	$Ti^{3+}+H_2O$	+0,1
Zn	Zn^{2+}	+2e	$Zn_{(m\theta)}$	-0,7620

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- А**
- Активність, 85
аналіз, 16
Аналіз
 гравіметричний, 106
 дробний, 21
 елементний, 16
 ізотопний, 16
 молекулярний, 16
 систематичний, 21
 фазовий, 17
 функціональний, 16
Аналітична форма, 13
Аналітична хімія, 11
Аналітичний процес, 14
Аналітичний реагент, 13
Аналітичний сигнал, 14
- В**
- Визначення
 NaOH і Na₂CO₃ у суміші, 171
 аскорбінової кислоти, 204
 ацетатної кислоти, 174
 бензойної кислоти, 175
 гідроген пероксиду, 199
 загальної твердості води, 229
 заліза, 117
 кальцій карбонату, 173, 227
 міді, 203
 нітритів, 27
 сульфатів, 115
 хлорид-іонів, 237
 цинку, 229
Відкритий мінімум, 20
Відтворюваність, 31, 69
Внутрішня сфера, 212
Водневий показник, 87
- Г**
- Гравіметрична форма, 107
- Д**
- Дифеніламін, 191
Добуток розчинності, 95
- Е**
- Еквівалент, 130
Екстрагент, 44
Екстрагент активний, 44
Екстракт, 44
Екстракційний реагент, 44
Екстракція, 44
Електроліти, 83
- сильні, 84
слабкі, 84
Ефективність колонки, 53
- З**
- Збіжність, 31, 69
Зовнішня сфера, 212
- І**
- Індикатори, 156
 інтервал переходу забарвлення, 158
 кисотно-основні, 157
 металоіндикатори, 224
 окисно-відновні, 190
Іонна сила, 85
Іонний добуток води, 87
- К**
- Комплексон, 220
Комплексонометрія, 219
Комплексоутворювач, 212
Константа
 кислотності, 144
 основності, 144
Концентрація
 відсоткова, 130
 еквівалентна, 130
 молярна, 130
 складний титр, 130
 титр, 130
Концентрування, 40
 абсолютне, 40
Крива титрування, 151
 комплексонометричного, 223
 окисно-відновного, 189
 осадового, 234
 протолітичного, 151
- Л**
- Ліганд, 212
- М**
- Маскування, 39
Межа визначення, 20
Межа виявлення, 77
Метод Мора, 235
Метод Фаянса, 236
Метод Фольгарда, 236
Методи аналізу, 12
Методика аналізу, 12
- Н**
- Неелектроліти, 83

О

Осадження, 41
Осаджувана форма, 106
Осаджувач, 109

П

Показник титрування, 159
Помилка титрування, 161
 індикаторна, 161
 крапельна, 161
Похибка, 67
 абсолютна, 67
 випадкова, 68, 70
 відносна, 67
 інструментальна, 68
 методична, 68
 систематична, 68, 69
 суб'єктивна, 68
Правильність, 31, 68
Принцип аналізу, 12
Проба для аналізу, 16
Пробовідбір, 32
Промах, 68
Промахи, 76

Р

Реакції
 конкуруючі, 95
Реакція
 комплексоутворення, 212
 конкуруюча, 216
 окисно-відновна, 185
 селективна, 21
 специфічна, 21
Реекстракція, 44
Рівняння Нернста, 186
Розділення, 40
Розчин
 буферний, 149
 вихідний, 133
 стандартизований, 133
Розчинник, 145
 амфоліт, 145
 кислотний, 145
 основний, 145

С

Селективність, 31
Сорбент, 54
Сорбція, 43, 54
Співосадження, 42
Способи маскування, 39
Стрибок титрування, 151
Ступінь вилучення, 41

Ступінь дисоціації, 83, 86
Ступінь розділення, 41

Т

Теоретична тарілка, 53
Теорія індикаторів, 156
 іонна, 156
 хромофорна, 156
Тест-метод, 24
Титрант, 126
Титриметрія, 126
Титрування, 126
 аргентометрія, 234
 броматометрія, 194
 зворотне, 129
 іодометрія, 194
 меркурометрія, 237
 метод заміщення, 128
 неводне, 163
 нітритометрія, 195
 перманганатометрія, 192
 протолітичне, 143
 пряме, 128
 хроматометрія, 193
Точка еквівалентності, 126
 способи фіксації, 126
Точність, 31, 68

У

Усереднення проб, 34
 метод квартування, 35
 метод конверта, 35

Ф

Фенілантранілова кислота, 191

Х

Хроматографія, 48
 абсорбційна, 50
 витискуюча, 51
 газова, 56
 елюентна, 51
 іонна, 61
 іонообмінна, 50, 59
 колоночна, 50
 осадова, 50
 площинна, 50, 57
 проникна, 50
 рідинна, 55
 рідинно-газова, 55
 розподільна, 50
 ситова, 56
 тонкошарова, 58
 фронтальна, 50
 час утримання, 52

Рекомендована література

1. Основы аналитической химии, под редакцией Золотова Ю. А. –М.: Высшая школа, 1999. - Т.1, 351 с. - Т.2, 494 с.
2. Пилипенко А. Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. Т.1,2.–К.: 1998. - 845 с.
3. Васильев В. П. Аналитическая химия. Т.1.–М.: Высшая школа, 1989. - 350 с.
4. Скуг Д., Уест Д. Основы аналитической химии. Т.1.–М.: Мир, 1979.- 480 с.
5. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия. –М.: Мир, 1984.- 480 с.
6. Тулюпа Ф. М., Панченко І. С. Аналітична хімія. –Дн-ск: ВПК УДХТУ, 2002. - 657 с.
7. Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. – М.: Химия, 1978.- 239 с.
8. Цыганок Л. П., Чмиленко Ф. А. Протолитические равновесия в аналитической химии. –Днепропетровск: ДГУ, 1985. - 62 с.
9. Цыганок Л. П., Ткач В. І. Хіміко-аналітичні властивості іонів, їх сполук та основні параметри елементів. – Дніпропетровськ: ДДУ, 1996. – 51 с.
10. Основы аналитической химии. Практическое руководство под ред. Золотова Ю. А. –М.: 2УП «Высшая школа», 2001. - 463 с.
11. Данцер К., Тан Э, Мольх Д. Аналітика. –М.: Химия, 1981. - 278 с.
12. Лурье Ю. Справочник по аналитической химии. –М.: Химия, 1981. - 480 с.
13. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое распределение и определение. Теория и практика аналитической химии. В 2кн. –М.: Химия, 1978. – 460 с.
14. Золотов Ю. А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. –М.: Наука, 1992. - 463 с.
15. Дёрфель К. Статистика в аналитической химии. –М.: Мир, 1994. - 195 с.
16. Дорохова Є. М., Прохорова Г. В. Задачі та запитання з аналітичної хімії. –К.: „Київський університет”, 2001. - 281 с.

Підписано до друку 26.06.14. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.
Наклад 100 прим. Зам. №160.

Віддруковано на базі поліграфічно – видавничого
центру «Адверта»
49018, м. Дніпропетровськ - 18, а/я № 1212
тел.066-55-312-55, 798-47-22
www.isbn.com.ua
www.adverta.com.ua
www.vk.com/izdatelstvo_adverta
www.facebook.com/adverta.Izdatelstvo