

Національний аграрний університет

В.А.Копілевич, Р.В.Лаврик.

Методичні вказівки (рекомендації) для самостійної роботи
з біонеорганічної хімії для студентів напрямку
„Ветеринарна медицина”

2007

УДК 543

Викладені методичні вказівки (рекомендації) щодо вивчення дисципліни «Біонеорганічна хімія» та наведені завдання для самостійної підготовки студентів напрямку „Ветеринарна медицина„.

Рекомендовано Вченою радою природничо-гуманітарного ННІ для студентів спеціальностей напрямку “Ветеринарна медицина” (протокол № від р.)

Автори: д.х.н., проф. В.А. Копілевич, к.х.н., ас. Р.В. Лаврик.

Рецензенти :

- д.х.н., проф. Нагорний П.Г., Київський Національний університет ім. Тараса Шевченка.
- к.х.н., проф. Карнаухов О.І., Національний аграрний університет.

Навчальне видання

Методичні вказівки

до вивчення дисципліни та завдання до самостійної роботи
для студентів напрямку „Ветеринарна медицина”

Відповідальний за випуск: д.х.н., проф. В.А.Копілевич

Зав. видавничим центром А.П.Колесніков

Підписано до друку Формат 60x84 1/16

Ум. друк. арк. Обл. вид. арк. 5,1 Тираж . Зам. №

Видавничий відділ НАУ.

03041 Київ, вул. Героїв Оборони, 15.

Зміст

1. Розчинність неорганічних сполук та способи їх переведення в розчин	4
Завдання для самоконтролю	14
2. Хімічна рівновага в гетерогенних системах	15
1. Поняття про гомогенні та гетерогенні реакції, сильні малорозчинні електроліти	17
2. Закон діючих мас та межі його застосування для гетерогенних систем. Поняття добутку розчинності осадів	19
3. Поняття про активність іонів	23
Завдання для самоконтролю	31
3. Хімічна рівновага в гомогенних системах	32
1. Загальні поняття про гомогенні системи в хімічному аналізі	33
2. Закон діючих мас у застосуванні до процесу електролітичної дисоціації	33
3. Водневий та гідроксильний показники як одна з умов проведення аналітичних реакцій	37
4. Буферна дія електролітів та застосування буферних розчинів в хімічному аналізі	39
5. Гідроліз солі та кількісна оцінка цього процесу в хімічному аналізі	42
Завдання для самоконтролю	47
4. Розрахунок редокс потенціалу системи за величиною стандартного потенціалу. Поняття константи стійкості комплексних іонів та її використання у методі комплексонометрії	48
Завдання для самоконтролю	58
Список рекомендованої літератури	59
Додатки	60

Розчинність неорганічних сполук та способи їх переведення в розчин.

Що треба знати:

1. Які системи називаються розчинами?
2. В чому полягає відмінність розчинів від хімічних сполук?
3. Від яких факторів залежить розчинність сполук?
4. Теплові ефекти при розчиненні речовин.
5. Способи вираження концентрації розчинів.
6. Як визначають еквіваленти оксидів, кислот, основ, солей?

Що треба вміти:

Робити розрахунки кількості розчиненої речовини (наважки) та кількості розчинника для приготування розчинів різної концентрації.

Про що треба мати уявлення:

1. Водні розчини та їх значення в житті рослин і тварин.
2. Гідратна теорія розчинів Д.І.Менделєєва. Сольвати, гідрати, кристалогідрати.

Розчин – це гомогенна (однорідна) термодинамічно стійка дво- або багатокомпонентна суміш речовин – розчинника та розчинюваної речовини. **Розчинник** – речовина яка утворює розчин, не змінюючи свого агрегатного стану і, зазвичай, присутня в більшій кількості, ніж розчинювана речовина. В залежності від агрегатного стану розрізняють розчини: тверді (сплави металів), рідкі (водні, спиртові) та газоподібні (суміші газів, повітря). Найпоширенішим розчинником є вода, тому водні розчини найбільш розповсюджені.

Гомогенність (або однофазність) розчинів обумовлена природою утворення. Під час утворення розчину внаслідок взаємодії з розчинником розчинена речовина подрібнюється до молекулярного або атомного рівня (розміри часточок розчиненої речовини до 10^{-9} м). В залежності від розмірів часточок розчиненої речовини розрізняють розчини: істинні (до 10^{-9} м), колоїдні (від 10^{-7} до 10^{-8} м) та грубодисперсні (10^{-7} м).

В залежності від кількості розчиненої речовини розчини поділяють на **насичені, ненасичені та перенасичені**. Розчин, у якому речовина більше не розчиняється за даної температури називається **насиченим**. Тобто, в розчині встановилася термодинамічна рівновага між нерозчиненою речовиною (надлишок, який не розчиняється за даних умов) та речовиною в розчині – досягнута **межа насичення**.

Розчин, у якому речовина ще може розчинитися за даних умов називається **ненасиченим**.

Наприклад, якщо у воді масою 100 г розчинити NaCl масою 18 г при температурі 20°C , утворюється ненасичений розчин. У цьому ж об'ємі розчину за цих же умов можна ще розчинити NaCl масою 18 г.

Деякі речовини можуть утворювати **перенасичені розчини**, які при певній температурі містять більше розчиненої речовини, ніж це дозволено межею насичення. Розчинення хімічних сполук досить складний процес, який включає як фізичні явища (руйнування структури розчинюваної речовини та розчинника, взаємна дифузія часточок розчиненої речовини та розчинника), так і хімічні процеси (сольватація, у водних розчинах – гідратація). **Гідратація** – це процес приєднання молекул розчинника до часточок (молекул, іонів) розчиненої речовини з утворенням гідратів.

Наприклад, досить поширеними кристалогідратами є сполуки: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Утворення розчинів супроводжується різними **тепловими ефектами**. Так, при розчиненні у воді лугів або кислот теплота виділяється, або під час розчинення солей – поглинається.

Теплові (термічні) ефекти є сумою ефектів кожної із стадій процесу розчинення. Звичайно, найбільший внесок в термічну характеристику розчинення вносять стадії – руйнування кристалічної структури речовин (**ендотермічна стадія**) та хімічна взаємодія **розчинена речовина \Leftrightarrow розчинник (екзотермічна стадія)**.

Здатність речовини при змішуванні з іншою речовиною утворювати гомогенні системи називається розчинністю. **Коефіцієнт розчинності** – це маса розчиненої речовини, що за відповідної температури може розчинитися в певному об'ємі розчинника з утворенням насиченого розчину (позначення – k_s , одиниці вимірювання – $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$). Розчинність твердих та рідких речовин визначають масою речовини, яка може розчинитись в 100 г розчинника за відповідних температурних умов.

Розчинність неорганічних сполук залежить від їх природи і описується правилом – подібне розчиняється в подібному. Речовини іонної природи (NaOH , KCl , CaSO_4) або речовини, молекули яких полярні (HCl , HNO_3) добре розчиняються у полярних розчинниках (наприклад, у воді). Розчинність більшості кристалічних речовин при підвищенні температури підвищується. Наприклад, розчинність NaCl з підвищенням температури зростає незначно, MgSO_4 – більш помітно, а KNO_3 – значно (рис.1).

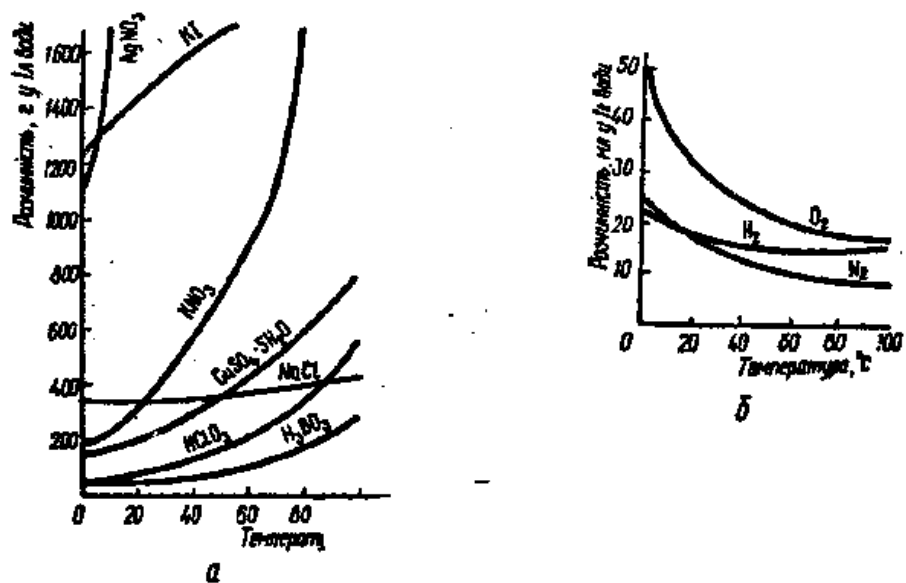


Рис. 1. Залежність розчинності сполук від температури:
а) твердих речовин; б) газів.

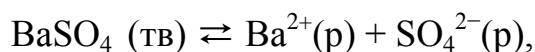
При контакті малорозчинної речовини A_xB_y з водою йони A^{y+} та B^{x-} , із яких складається кристалічна ґратка, гідратуються, тобто перетворюються у аквакомплекс і переходять у розчин. У стані рівноваги реакції розчинення малорозчинної речовини розчин вважають насиченим відносно твердої фази A_xB_y . Концентрацію такого насиченого розчину називають *розчинністю* (L) і її можна вимірювати в моль/л або в г/л.

Показники розчинності малорозчинних речовин необхідні у кількісному аналізі для оцінки процесів, де необхідно досягати повноти осадження, як, наприклад, ваговий аналіз. Такі ж розрахунки необхідні для оцінки екологічного впливу малорозчинних токсичних речовин або процесів зв'язування токсичних речовин у малорозчинні сполуки.

Наведемо приклад розрахунку розчинності малорозчинних сполук у воді. Оскільки розчинність малорозчинних солей виражається малими значеннями концентрацій їх насиченого розчину (як правило, менше 0,001 моль/л), то і коефіцієнт активності йонів у такому розчині близький до 1, а тому у розрахунках ним можна нехтувати.

Приклад 1. Добуток розчинності сульфату барію дорівнює $1,1 \cdot 10^{-10}$. Розрахувати концентрацію йонів барію і розчинність солі в молях та грамах на літр.

Розв'язання: Стан рівноваги у цій системі в насиченому розчині характеризується рівнянням:



де $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ і концентрація кожного йону дорівнює концентрації розчиненої солі BaSO_4 , а тому кожен із них можна позначити через x .

Рівняння добутку розчинності для такої системи матиме вигляд:

$$D_{\text{рBaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = [x] \cdot [x] = [x^2] = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Звідси, $[x] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Тобто концентрація йонів Ba^{2+} буде дорівнювати $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Оскільки концентрація йону барію в даному випадку відповідає концентрації розчину солі, то вона також буде $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Щоб виразити розчинність солі у грамах, треба знайдену величину розчинності помножити на молярну масу сульфату барію (233,4 г):

$$L = C_{\text{BaSO}_4} \cdot M_{\text{BaSO}_4} = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 233,4 = 0,00245 \text{ г/л}.$$

Отже, у 1 л води розчиняється 0,00245 г BaSO_4 .

Приклад 2. Розрахувати розчинність у моль/л та г/л $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при 25⁰ С, якщо для цієї сполуки $D_{\text{р}} = 3 \cdot 10^{-33}$.

Розв'язання: У розрахунках розчинності ця сіль відноситься до типу K_3A_2 або K_2A_3 , що відповідає наступній рівновазі: $Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$. Якщо концентрацію молекул у насиченому розчині позначити через x , то концентрації йонів будуть відповідно рівними: $[Ca^{2+}] = 3x$; $[PO_4^{3-}] = 2x$.

$$\text{Звідси } DP_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = [3x]^3 \cdot [2x]^2 = 108x^5.$$

$$108x^5 = 3 \cdot 10^{-33}.$$

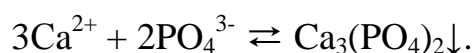
$$L_{Ca_3(PO_4)_2} = \sqrt[5]{\frac{DP_{Ca_3(PO_4)_2}}{108}} \approx 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Розчинність же цієї солі у воді в г/л буде складати:

$$L_{Ca_3(PO_4)_2} = C_{Ca_3(PO_4)_2} \cdot M = 1,2 \cdot 10^{-7} \cdot 310 = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ г/л.}$$

За такої малої розчинності $Ca_3(PO_4)_2$ у воді ($\sim 0,04$ мг/л) його можна характеризувати у ваговому аналізі як добре придатну **осаджувану форму** або у агрохімії як практично недоступний для рослин агро меліорант.

Часто реакції, що відбуваються у хімічному аналізі та навколишньому середовищі, спрямовані у бік утворення малорозчинних сполук або подавлення їх розчинності або зменшення концентрації окремих йонів у розчині. Прикладом може бути оцінка зміни концентрації йонів Ca^{2+} у ґрунтовому розчині під впливом фосфорних добрив. При цьому фосфат-йони виступають антагоністами йонів Ca^{2+} , зв'язуючи їх у малорозчинний фосфат кальцію, і цим спричиняють процес „ретроградації фосфатів” у ґрунті:



Приклад 3. Розрахувати у скільки разів зміниться концентрація йонів Ca^{2+} в розчині над осадом $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, якщо підвищити там концентрацію йонів PO_4^{3-} до 0,01 г-йон/л.

Розв'язання: 1) Виконаємо оцінку без врахування йонної сили розчину.

- із попереднього прикладу:

$$DP_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = [x]^3 [2x]^2 = 108x^5;$$

$$L_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x = 3 \cdot (1,2 \cdot 10^{-7}) = 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л};$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2x = 2 \cdot (1,2 \cdot 10^{-7}) = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

- після введення фосфатів у насичений розчин $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ концентрація фосфат-йонів досягла рівня 0,01 г-йон/л або 10^{-2} г-йон/л.
- із постійності ДР маємо:

$$DP_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = [x]^3 [10^{-2}]^2 = 27x^3 \cdot 10^{-4};$$

$$27x^3 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-33};$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{-33}}{27 \cdot 10^{-4}}} \approx 10^{-10};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x = 3 \cdot 10^{-10} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}.$$

- звідси можна розрахувати у скільки разів зміниться концентрація йонів Ca^{2+} у розчині над осадом:

$$L_{\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})} : L_{\text{Ca}^{2+}(0,01 \text{ г-йон } \text{PO}_4^{3-})} = \frac{3,6 \cdot 10^{-7}}{3 \cdot 10^{-10}} \approx 1200 \text{ разів}.$$

2) Виконаємо оцінку з врахуванням йонної сили розчину.

- після введення у насичений розчин $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ фосфат-йонів йонна сила розчину стане рівною: $\mu = \frac{1}{2}(3,6 \cdot 10^{-7} \cdot 2^2 + 10^{-2} \cdot 3^2) \approx 0,045$.

- з урахуванням йонної сили розчину $f_{Ca^{2+}} = 0,44$; $f_{PO_4^{3-}} = 0,15$.

$$\text{Тому: } DP_{Ca_3(PO_4)_2} = (3x)^3 \cdot 0,44^3 \cdot (2 \cdot 0,01)^2 \cdot 0,15^2 = 3 \cdot 10^{-33};$$

$$\text{або } (3x)^3 = \frac{3 \cdot 10^{-33}}{0,44^3 \cdot (2 \cdot 0,01)^2 \cdot 0,15^2}.$$

$$\text{Звідки } 3x_{Ca^{2+}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{-33}}{0,44^3 \cdot (2 \cdot 0,01)^2 \cdot 0,15^2}} \approx 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ г-йон/л.}$$

- звідси можна розрахувати у скільки разів зміниться концентрація йонів Ca^{2+} у розчині над осадом:

$$L_{Ca^{2+}(H_2O)} : L_{Ca^{2+}(0,01 \text{ г-йон } PO_4^{3-})} = \frac{3,6 \cdot 10^{-7}}{1,6 \cdot 10^{-9}} \approx 225 \text{ разів.}$$

Отже, розрахунки розчинності малорозчинних сполук з урахуванням йонної сили розчинів більш точні.

Введення до насиченого розчину малорозчинної солі одного з однойменних йонів призводить до різкого зменшення концентрації іншого йону внаслідок його осадження.

Існує також можливість збільшувати розчинність малорозчинних сполук. Зокрема розчинність осадів помітно збільшується у розчинах сильних електролітів-солей, які не містять однойменних з осадам йонів. Це явище можна використовувати на практиці, наприклад, для підвищення доступності для рослин ретроградованих фосфатів.

Приклад 4. Розрахувати розчинність $Ca_3(PO_4)_2$ у 0,01 молярному розчині KCl, який моделює внесення 60 кг KCl на 1 га у товщу ґрунту 10 см з 60%-ною його вологістю.

Розв'язання:

- після розчинення у ґрунтовому розчині КСl йонна сила розчину, що містить йони K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , PO_4^{3-} стане рівною:

$$\mu = \frac{1}{2}(3,6 \cdot 10^{-7} \cdot 2^2 + 2,4 \cdot 10^{-7} \cdot 3^2 + 10^{-2} \cdot 1^2 + 10^{-2} \cdot 1^2) \approx 0,01.$$

- з урахуванням йонної сили розчину $f_{Ca^{2+}} = 0,66$; $f_{PO_4^{3-}} = 0,39$.
- з урахуванням активності йонів Ca^{2+} та PO_4^{3-} у 0,01 М розчині КСl і за умови, що ДР є величиною постійною, маємо:

$$ДР_{Ca_3(PO_4)_2} = [x^3] f_{Ca^{2+}}^3 \cdot [x^2] f_{PO_4^{3-}}^2 = 27x^3 \cdot 0,66^3 \cdot 4x^2 \cdot 0,39^2;$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{3 \cdot 10^{-33}}{27 \cdot 0,66^3 \cdot 4 \cdot 0,39^2}} \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ г - моль / л.}$$

- звідси можна розрахувати у скільки разів зросте розчинність $Ca_3(PO_4)_2$ у 0,01 М розчині КСl:

$$L_{Ca_3(PO_4)_2(0,01 \text{ М КСl})} : L_{Ca_3(PO_4)_2(H_2O)} = \frac{4 \cdot 10^{-7}}{1,2 \cdot 10^{-7}} \approx 3,3 \text{ рази.}$$

Отже, при внесенні в ґрунт добре розчинних калійних та азотних добрив (КСl, KNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4Cl) розчинність ретроградованих фосфатів помітно зростає, тобто у ґрунтовому розчині збільшується концентрація йонів Ca^{2+} та PO_4^{3-} без будь-якого внесення фосфорних добрив.

Взаємна розчинність рідин зростає з підвищенням температури до досягнення значень, за яких рідини змішуються в будь-яких пропорціях. Розчинність газів зменшується при підвищенні температури, і, навпаки, зростає при пониженні температури. Тиск також впливає на розчинність газів. При збільшенні тиску розчинність газів зростає, при зменшенні – знижується.

Таблиця 1 – Співвідношення між одиницями концентрації

Типи концентрацій та одиниці вимірювання	M	N	T	P
Молярна (M), моль/л	$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$	$M = \frac{N \cdot E}{M_m}$	$M = \frac{T \cdot 1000}{M_m}$	$M = \frac{P \cdot 10d}{M_m}$
Нормальна (N), г-екв/л	$N = \frac{M \cdot M_m}{E}$	$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$	$N = \frac{T \cdot 1000}{E}$	$N = \frac{P \cdot 10d}{E}$
Титр (T), г/мл	$T = \frac{M \cdot M_m}{1000}$	$T = \frac{N \cdot E}{1000}$	$T_1 \cdot V_1 = T_2 \cdot V_2$	$T = \frac{P \cdot d}{100}$
Процентна (P), відсотки	$P = \frac{M \cdot M_m}{10d}$	$P = \frac{N \cdot E}{10d}$	$P = \frac{T \cdot 100}{d}$	За правилом хреста

Кількісно склад розчинів характеризують їх концентрацією. Основними одиницями концентрації є молярна, нормальна (еквівалентна), масова частка або процентна концентрація та титр розчинів. В основі цих одиниць концентрації покладено поняття **молю, еквіваленту, маси**, без розуміння яких не можна виконувати розрахунки складу розчинів. Для математичних розрахунків використовують формули переходу від однієї концентрації до іншої, які наведено у табл. 1. Наведемо приклад розрахункової задачі на способи вираження концентрації розчиненої речовини.

Приклад 5. Гідроксид натрію NaOH масою 5 г розчинили в 30 г води. Виразити масову концентрацію, молярність та нормальність утвореного розчину.

Розв'язання:

Обрахуємо масову концентрацію гідроксиду натрію:

$$W_{(\%)} = \frac{m_{\text{рр}}}{m_{\text{рр}} + m_{\text{води}}} \cdot 100 = \frac{5}{5 + 30} \cdot 100 = 14,28\%.$$

Нормальність одержаного розчину можна розрахувати за формулою:

$$m = N \cdot E \cdot V$$

$$m = N \cdot E \cdot V = N \cdot 40 \cdot 0,035.$$

Звідки

$$N = \frac{m}{E \cdot V} = \frac{5}{40 \cdot 0,035} = 3,57 \text{ г-екв/л.}$$

Молярність можна виразити, виходячи з формули:

$$m = M \cdot Mr \cdot V = M \cdot 40 \cdot 0,035. \quad \text{Звідки} \quad M = \frac{m}{Mr \cdot V} = 3,57 \text{ моль/л.}$$

Серед основних способів переведення неорганічних сполук в розчин можна виділити наступні:

1. розчинення в рідких розчинниках (при нагріванні – наприклад, NaNO_3 в воді).
2. розведення в рідких розчинниках (H_2SO_4 в воді).
3. сплавлення (при нагріванні до 650°C) – наприклад, 5% розчин оксиду NiO в розплавленому NaPO_3 .

Завдання для самоконтролю:

1. Що таке розчинювана речовина та розчинник ? Чи завжди речовина у рідкому стані виступає у ролі розчинника ?
2. Які процеси відбуваються при розчиненні хімічних сполук ? Наведіть приклади.
3. Назвіть основні способи вираження концентрації розчиненої речовини та дайте їх визначення.
4. Чи зміниться кількість молів розчиненої речовини при розведенні розчинів ? Поясніть відповідь.
5. Що таке розчинність сполук та коефіцієнт розчинності ?
6. Назвіть основні фактори, які впливають на розчинність неорганічних сполук.
7. Як впливає зменшення тиску та температури на розчинність газів ? Відповідь поясніть на прикладах.
8. Розрахувати масу хлориду калію та об'єм води, який треба взяти, щоб приготувати розчин хлориду калію масою 200 г з масовою часткою розчиненої речовини (солі) 5%.
9. Розчин об'ємом 0,5 л містить 4 г КОН. Розрахувати молярну, масову та нормальну концентрацію розчиненої речовини.
10. Яку масу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та води треба взяти, щоб приготувати розчин сульфату міді (II) масою 250 г з масовою часткою CuSO_4 7 %.

Хімічна рівновага в гетерогенних системах.

Що треба знати:

1. Чим відрізняються гомогенні та гетерогенні реакції? Наведіть приклади таких реакцій.
2. Що є характерним для гомогенних та гетерогенних реакцій?
3. Сформулюйте визначення сильних та слабких електролітів; добре розчинних та малорозчинних електролітів.
4. Як змінюється і від чого залежить швидкість хімічної реакції? Відповідь обґрунтувати з точки зору закону діючих мас.
5. Що таке константа рівноваги хімічної реакції? Наведіть приклади.
6. Від яких факторів залежить активність іонів?
7. Взаємозв'язок між іонною силою розчину та коефіцієнтом активності іонів електролітів.

Що треба вміти:

Проводити розрахунки по визначенні швидкості та константи хімічної рівноваги в хімічних реакціях. Використовувати закон діючих мас та добуток розчинності осадів в розрахунках типових задач.

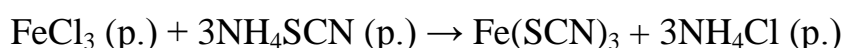
Про що треба мати уявлення:

Межі застосування поняття добутку розчинності, активності іонів та іонної сили розчинів електролітів.

1. Поняття про гомогенні та гетерогенні реакції, сильні малорозчинні електроліти.

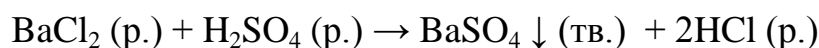
В хімічному аналізі використовують **два види реакцій**: 1) гомогенні; 2) гетерогенні. **Гомогенними** є реакції, в яких всі реагуючі речовини (компоненти) знаходяться в одному агрегатному стані і не відділені поверхнями фізичного типу.

Наприклад:



Гетерогенними є реакції, в яких хоч би один із компонентів до або після реакції відділений від інших фізичною поверхнею розділу.

Наприклад:



Кожний компонент в гетерогенній системі, який має фізичну поверхню розділу з іншими компонентами, прийнято називати фазою. В наведених вище реакціях є рідкі, тверді та газоподібні фази.

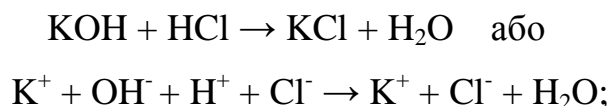
Спільним для гомогенних та гетерогенних реакцій в аналітичній хімії є те, що при їх проведенні відбувається взаємодія електролітів, тобто обмінні реакції між йонами.

На основі теорії електролітичної дисоціації С.Арреніуса та правил протікання хімічних реакцій Бертолле видатний хімік Я.І.Михайленко сформулював **правила**:

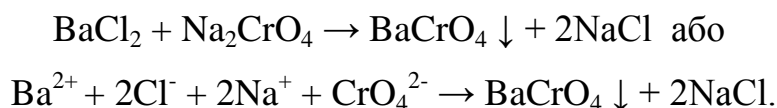
- 1) якщо з йонів, що контактують в розчині, не можуть утворюватися неелектроліти, то реакція не відбувається – в розчині знаходяться лише йони;

2) якщо з йонів, що контактують в розчині, утворюються неелектроліти, слабкі електроліти або малорозчинні речовини, то:

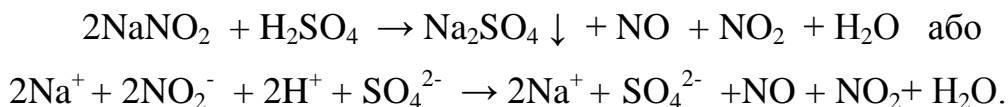
а) реакція іде в бік утворення дуже слабого електроліту практично до кінця, наприклад:



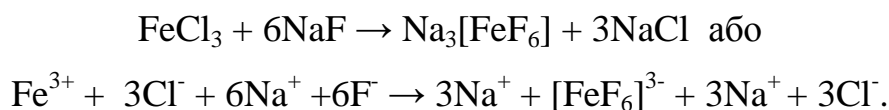
б) реакція іде в бік утворення малорозчинних сполук практично до кінця, наприклад:



в) реакція іде в бік утворення малорозчинного в воді газу, наприклад:



г) реакція іде в бік утворення слабодисоційованих комплексних йонів практично до кінця:



Враховуючи той факт, що аналітичні реакції здійснюються внаслідок взаємодії йонів сильних електролітів або малорозчинних речовин уточнимо **поняття сильних та слабких електролітів:**

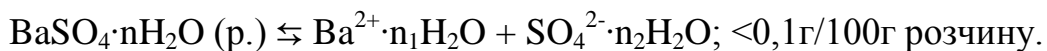
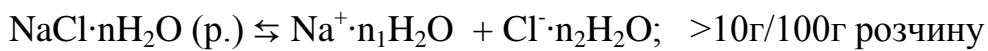
- в сильних електролітів молекули розчиненої речовини майже повністю дисоційовані, тому для них запис рівняння хімічної рівноваги умовний:



- в слабких електролітів існує рівновага між молекулами речовини та йонами, на які вони дисоціюють:



До **слабких електролітів** відносяться слабкі кислоти (CH_3COOH , H_2CO_3), слабкі основи (NH_4OH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$); деякі солі (HgCl_2 , CdI_2 , $\text{Fe}(\text{SCN})_3$). Більшість солей відносяться до сильних електролітів – у розчинному стані (в воді) їх молекули повністю дисоціюють на йони. При цьому розрізняють солі як добре розчинні сильні електроліти та малорозчинні сильні електроліти. В обох випадках (умовно) молекулярні структури сполук, що переходять із твердої солі в розчин, повністю дисоційовані:

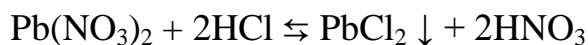


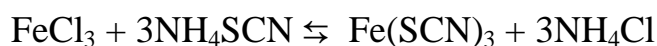
2. Закон діючих мас та межі його застосування для гетерогенних систем. Поняття добутку розчинності осадів.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин, запропонована вченими Гульдербергом та Вааге в 1867 році, одержала назву **закону діючих мас**, який можна сформулювати так:

Швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку молярних концентрацій реагуючих речовин, взятих в степенях, які відповідають коефіцієнтам при реагентах в рівнянні реакції.

Наприклад, якщо розглядати взаємодію між розчинами електролітів як взаємодію молекул, то будемо мати наступні системи:





Швидкість реакцій взаємодії FeCl_3 з NH_4SCN та $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ з HCl можна виразити таким рівнянням:

$$v_1 = k_1[\text{FeCl}_3] \cdot [\text{NH}_4\text{SCN}]^3; \quad v_1 = k_1[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] \cdot [\text{HCl}]^2$$

Якщо при цьому відбувається зворотня реакція, то можна скласти вираз і для її швидкості:

$$v_2 = k_2[\text{PbCl}_2] \cdot [\text{HNO}_3]^2; \quad v_2 = k_2[\text{Fe}(\text{SCN})_3] \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}]^3$$

По мірі накопичення продуктів в реакції швидкість прямої та зворотної реакції поступово зрівнюється. При цьому настає момент, коли концентрації вихідних та кінцевих продуктів реакції при даній температурі та тиску залишаються постійними, тобто швидкість прямої та зворотної реакції стає однаковою. Такий стан реакції прийнято називати **хімічною рівновагою**:

$$v_1 = v_2 \quad \text{або}$$

$$k_1[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] \cdot [\text{HCl}]^2 = k_2[\text{PbCl}_2] \cdot [\text{HNO}_3]^2;$$

$$k_1[\text{FeCl}_3] \cdot [\text{NH}_4\text{SCN}]^3 = k_2[\text{Fe}(\text{SCN})_3] \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}]^3.$$

Кількісним показником повноти проходження таких реакцій є **константа рівноваги**, яка є відношенням констант швидкості прямої та зворотної реакції:

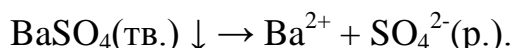
$$K_{\text{рівн}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3] \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}]^3}{[\text{FeCl}_3] \cdot [\text{NH}_4\text{SCN}]^3};$$

$$K_{\text{рівн}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{PbCl}_2] \cdot [\text{HNO}_3]^2}{[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] \cdot [\text{HCl}]^2}.$$

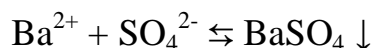
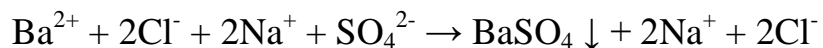
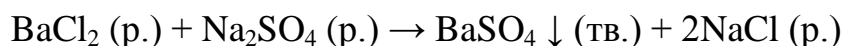
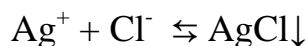
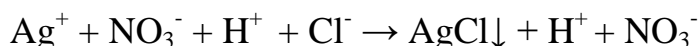
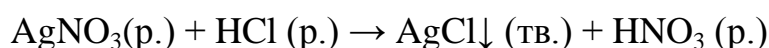
Якщо $K=1$, то $v_1=v_2$; якщо $K > 1$, то переважає пряма реакція і рівновага зміщується вправо. Якщо $K < 1$, то переважає зворотня реакція і рівновага зміщена вліво.

Поняття константи рівноваги та закону діючих мас може бути застосоване в класичній формі лише до розчинів неектролітів та слабких електролітів в досить розведених водних розчинах ($< 1M$).

До сильних електролітів поняття константи рівноваги в вищенаведеній класичній формі непридатне із-за майже повної дисоціації їх молекул на йони. Винятком є малорозчинні сильні електроліти, якщо розглядати їх стан в гетерогенній системі тверде тіло – розчин, як хімічну рівновагу:

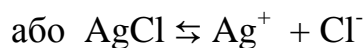


При цьому дані реакції являють собою зворотні реакції утворення осадів внаслідок взаємодії йонів в розчині:



В такому рівноважному стані концентрація йонів в розчині над осадом відповідає концентрації насиченого розчину і є постійною величиною при незмінній температурі.

Для стану гетерогенної рівноваги, що відповідає умовній реакції $A_x B_y \rightleftharpoons xA^{y+} + yB^{x-}$, згідно закону діючих мас можна також скласти вираз константи рівноваги:



$$K_{\text{рівн}} = \frac{[A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y}{[A_x B_y]} \text{ або}$$

$$K_{\text{рівн}} = \frac{[Ag^+]^x \cdot [Cl^-]^y}{[AgCl]},$$

де $[A^{y+}]$ та $[B^{x-}]$ – рівноважні концентрації йонів над осадом в г-йон/л, а $[A_x B_y]$ – концентрація речовин в твердій фазі, яка по фізичному змісту відповідає густині твердого тіла.

При даних умовах $[A_x B_y]$ є величиною постійною. Перетворюючи вираз константи рівноваги як $K_{\text{рівн}} \cdot [A_x B_y] = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y$, і враховуючи, що добуток двох постійних величин є також величиною постійною ($K_{\text{рівнов.}} \cdot [A_x B_y] = \text{const} = \text{ДР} A_x B_y$), одержимо:

$$K_{\text{рівнов.}} \cdot [AgCl] = [Ag^+] \cdot [Cl^-];$$

$$\text{ДР } A_x B_y = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y; \quad \text{ДР } AgCl = [Ag^+] \cdot [Cl^-].$$

Таким чином добуток концентрації іонів малорозчинного електроліту в його насиченому розчині при незмінній температурі є величина постійна, яка називається добутком розчинності.

Досвід свідчить, що до добре розчинних електролітів правило ДР кількісно не застосовується. Великою ДР прийнято користуватися лише по відношенню до електролітів, розчинність

яких у воді не перевищує 0,01 моль/л. Стосовно агрономічних об'єктів це можуть бути ґрунтові мінерали, фосфати, фосфорне та кісткове борошно. Із постійності ДР настає **важливий висновок:**

Якби не змінювались концентрації окремих іонів в насиченому розчині малорозчинної сполуки, добуток їх концентрацій при незмінній температурі залишається постійним.

Правило ДР дозволяє розрахувати:

- 1) зміну концентрації одних іонів при зміні концентрації інших;
- 2) розчинність осаду;
- 3) розчинність осаду в присутності електролітів з одноіменними іонами;
- 4) визначити умови збільшення осаджуваності або розчинності малорозчинних сполук.

Наприклад:



При наявності рівноваги цього процесу, згідно з принципом Ле-Шательє, збільшення концентрації іонів SO_4^{2-} призводить до більш повного осадження іонів Ba^{2+} і навпаки. Із добутку розчинності можна розрахувати концентрацію іонів Ba^{2+} , SO_4^{2-} та самого осаду BaSO_4 .

3. Поняття про активність іонів.

Для більш точного визначення ДР слід в розрахунках користуватися не загальними концентраціями іонів малорозчинного електроліту, а їх активностями. Під активностями іону розуміють ефективну, вдавану його концентрацію, відповідно якій іон діє в хімічній реакції. Ця величина введена для врахування взаємного

притягання іонів, взаємодії розчиненої речовини з розчинником і інших явищ, які змінюють рухливість іону і не враховуються теорією електролітичної дисоціації. Активність іону для безкінечно розведених розчинів рівна концентрації: $a = c$.

Щоб одержати значення активності іону, треба помножити його концентрацію на відповідні коефіцієнт активності (f):



$$a(\text{Ba}^{2+}) = f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}]; \quad a(\text{SO}_4^{2-}) = f_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}];$$

$$\text{ДР BaSO}_4 = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}).$$

Величина f залежить від величини іонної сили розчину (μ). Іонна сила розчину розраховується як півсума добутку концентрації кожного іону в розчині на квадрат його заряду:

$$\mu = 1/2 (c_1 \cdot Z_1^2 + c_2 \cdot Z_2^2 + c_N \cdot Z_N^2)$$

Зв'язок між іонною силою розчину та коефіцієнтами активності дуже складний і, як правило, визначається експериментально.

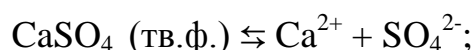
Іонна сила розчину (μ)	Коефіцієнт активності іонів (f)			
	однозарядні	двозарядні	тризарядні	чотиризарядні
0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,0001	0,99	0,95	0,90	0,83
0,001	0,97	0,87	0,73	0,56
0,002	0,95	0,82	0,64	0,45
0,005	0,93	0,74	0,51	0,30
0,01	0,90	0,66	0,39	0,19
0,02	0,87	0,57	0,28	0,10
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,76	0,33	0,08	0,01
0,2	0,70	0,24	0,04	0,003

Приклад 1.

Добуток розчинності сульфату кальцію ДР $\text{CaSO}_4 = 6,4 \cdot 10^{-5}$.
Обчислити концентрацію іонів кальцію і розчинність солі в грамах на літр (г/л) у насиченому розчині.

Розв'язання:

Стан рівноваги системи в насиченому розчині характеризується рівнянням:



Рівняння добутку розчинності для такої системи матиме вигляд:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{ДР } \text{CaSO}_4 = 6,4 \cdot 10^{-5}.$$

З рівняння видно, що концентрація іонів Ca^{2+} та SO_4^{2-} в розчині однакова:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}].$$

Звідси, $[\text{Ca}^{2+}]^2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$; $[\text{Ca}^{2+}] \equiv \sqrt{6,4 \cdot 10^{-5}} = 8 \cdot 10^{-3}$ (моль/л).

Щоб виразити розчинність у грамах, треба знайдену величину помножити на молекулярну масу сульфату кальцію (136). Отже, в 1л води розчиняється $8 \cdot 10^{-3} \cdot 136 = 1,09$ г CaSO_4 .

Приклад 2.

Обрахувати розчинність CaC_2O_4 в 0,1 М розчині NaCl , якщо (ДР (CaC_2O_4))= $2 \cdot 10^{-9}$.

Розв'язання:

Хімічної взаємодії з утворенням нових малорозчинних або малодисоційованих сполук між CaC_2O_4 та NaCl немає. Але NaCl створює в розчині іонну силу $\mu=0,1$. Для двозарядних іонів при $\mu=0,1$ в табл. відповідає $f=0,33$.

Тому:

$$(DP (CaC_2O_4)) = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{C_2O_4^{2-}} = f [Ca^{2+}] \cdot f [C_2O_4^{2-}];$$

$$[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = \frac{DP(CaC_2O_4)}{f^2}$$

В насиченому розчині

$$C (CaC_2O_4) = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = x;$$

$$x^2 = \frac{DP(CaC_2O_4)}{f^2}$$

$$x = \frac{DP(CaC_2O_4)}{f^2} = 13,6 \cdot 10^{-5} \text{ (г \cdot моль/л)}$$

В аналітичній хімії досить важливу роль відіграє осадження іонів з розчину. Щоб одержати правильні результати аналізу в процесі роботи, треба врахувати ряд обставин, які можуть істотно впливати на кінцеві показники. Серед факторів, які впливають на повноту осадження іонів можна виділити наступні: вплив однойменних іонів, рН, наявність сторонніх малорозчинних солей та температура.

Вплив однойменних іонів. У розчині, звичайно, містяться різні іони, але адсорбція іонів (притягання частинок з розчину поверхнею осаду) визначається вибірністю. Осад краще адсорбує ті іони, які з іонами осаду утворюють нерозчинні або малодисоційовані сполуки. Зокрема, найбільше адсорбуються власні (однойменні) іони осаду, які містяться в розчині у надлишку. Наприклад, коли в розчині разом з осадом AgCl присутні аніони Cl⁻ та NO₃⁻, то більше адсорбуються іони Cl⁻. Коли разом з осадом AgCl в розчині містяться катіони Na⁺ та Ag⁺, то більше адсорбуються Ag⁺.

Температура. При осаджуванні кристалічних осадів з гарячих розчинів збільшується їх розчинність, а тому виникає менше центрів

кристалізації. Внаслідок цього створюються умови для утворення дещо більших кристалів.

При осаджуванні аморфних осадів нагрівання сприяє коагуляції колоїдних частинок і укрупненню зерен осаду. Погано розчинні осадки (наприклад $\text{Fe}(\text{OH})_3$), відфільтровують із гарячих розчинів і промивають гарячою водою. При цьому зменшується можливість переходу осаду в колоїдний стан (розчин значно швидше фільтрується). Добре розчинні осадки розчиняються навіть в холодній воді, (наприклад MgNH_4PO_4 , CaC_2O_4), тому відокремлюють фільтруванням тільки з холодного розчину. Такі осадки промивають холодною водою.

Концентрація водневих іонів (рН). Осад утворюється в результаті сполучення протилежно заряджених іонів, при чому продукт реакції являє собою важкорозчинну речовину. Отже, при переведенні в осад, наприклад іонів SO_4^{2-} у вигляді сульфату барію, роль осаджувача виконують катіони Ba^{2+} . Такі осаджувачі, як хлорид барію для осаджування іонів SO_4^{2-} , нітрат срібла для осаджування хлоридів є добре дисоційованими солями. У цих випадках кислотність розчину мало впливає на розчинність осаду. Але найчастіше в аналізі застосовують осаджувачі, які являють собою солі слабких кислот (оксалати, фосфати) або слабкі кислоти (сірководень). Концентрація цих осаджувачів, тобто їх аніонів, залежить від концентрації іонів водню в досліджуваному розчині. Розчинність відповідних осадків (фосфатів, сульфідів) значно збільшується при збільшенні концентрації водневих іонів. Тому важкорозчинні сполуки у вигляді солей слабких кислот (фосфатів, сульфідів) осаджують при певній концентрації іонів водню. Величина концентрації іонів водню повинна бути такою, при якій забезпечується достатня концентрація

іонів осаджувача (PO_4^{3-} , S^{2-}) для практично повного осадження визначуваних іонів. Потрібну концентрацію водневих іонів можна обчислити за формулою:

$$P(\text{розчинність}) = \sqrt{\frac{D_{\text{MeA}}}{K_{\text{HA}}} \cdot [\text{H}^+]}$$

Цю величину встановлюють практично, застосовуючи кольорові індикатори. Часто розчин спочатку підкислюють більш як треба, щоб при додаванні осаджувача осад не випадав, потім зменшують концентрацію іонів водню до потрібної величини, доливаючи гідроксид амонію. Так, для осадження кальцію у вигляді оксалату в розчин вводять кілька краплин метилоранжу, підкислюють соляною кислотою (розчин повинен стати червоним) і доливають розчин осаджувача – оксалату амонію. Потім повільно зменшують концентрацію іонів водню, добавляючи таку кількість гідроксиду амонію, при якій розчин забарвлюється в жовтий колір. Саме при цих умовах кислотності розчину кальцій осаджується практично повністю.

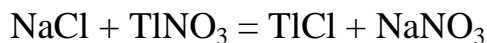
Наявність сторонніх малорозчинних солей. Адсорбція водневих або гідроксильних іонів сама собою не впливає на результати аналізу, тому що при прожарюванні осаду ці іони звітряються. Проте ці іони можуть притягувати протилежно заряджені іони і впливати на точність осадження. Наприклад, при осаджуванні заліза надлишком гідроксиду амонію осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ адсорбує гідроксильні іони, які в свою чергу можуть притягувати з розчину різні катіони (Ca^{2+} , Mg^{2+} тощо). Внаслідок цього процесу осад забруднюється домішками сторонніх катіонів. Осад гідроксиду заліза, що утворюється в

слабкокислому розчині (без надлишку NH_4OH), адсорбує іони H^+ . У таких умовах частинки осаду мають позитивний заряд через те, що мало адсорбують інші катіони. Тому при відокремленні заліза від кальцію та магнію краще не застосовувати надлишок гідроксиду амонію. При осаджуванні гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ із слабкокислого розчину адсорбуються аніони. Отже, для відокремлення заліза від іонів SO_4^{2-} краще застосувати надлишок гідроксиду амонію NH_4OH .

Наведемо приклад розрахункових задач:

Приклад 3. Чи утвориться осад, якщо змішати рівні об'єми розчинів NaCl та TlNO_3 , концентрація кожного з яких дорівнює $0,02$ моль/л? ($\text{ДР}(\text{TlCl}) = 1,7 \cdot 10^{-4}$)

Розв'язання:



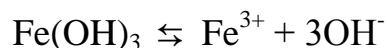
Під час зливання рівних об'ємів розчинів відбувається їхнє взаємне розбавлення вдвічі. Отже, у кінцевому розчині концентрації іонів складають:

$$[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ моль/л}, \quad [\text{Tl}^+] = 0,01 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Tl}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 0,01 \cdot 0,01 = 10^{-4} < \text{ДР}(\text{TlCl}) - \text{осад не утворюється.}$$

Приклад 4. При якому рН осадження Fe^{3+} у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$ буде практично повним? $\text{ДР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 3,8 \cdot 10^{-38}$

Розв'язання:



$$\text{ДР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 3,8 \cdot 10^{-38}$$

Повнота осадження буде досягнута при концентрації $[\text{Fe}^{3+}] 10^{-6}$ г-іон/л. З виразу для добутку розчинності знаходимо:

$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{\text{ДР}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{3,8 \cdot 10^{-38}}{10^{-6}} = 3,8 \cdot 10^{-32}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] \quad 10^{-6}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{3,8 \cdot 10^{-32}} = 3,4 \cdot 10^{-11} \text{ г-іон/л.}$$

Враховуючи іонний добуток води, знаходимо:

$$[\text{H}^+] = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{3,4 \cdot 10^{-11}} = 3 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 3 \cdot 10^{-4} = 3,5$$

Повнота осадження $[\text{Fe}^{3+}]$ досягається при $\text{pH} \geq 3,5$.

Завдання для самоконтролю:

1. Запишіть константу рівноваги для реакції $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 + Q$.
Поясніть, як впливає концентрація, температура та тиск реагуючих речовин на напрямок реакції.
2. Добуток розчинності сульфату кальцію $DP(CaSO_4) = 6,4 \cdot 10^{-5}$.
Обчислити концентрацію іонів кальцію і розчинність солі (в грамах на літр) у насиченому розчині.
3. Обчислити розчинність PbS у розчині нітрату натрію, коли $DP(PbSO_4) = 2 \cdot 10^{-8}$.
4. Написати вираз для швидкостей реакцій:
 1. $2NO + O_2 = 2NO_2$
 2. $H_2 + I_2 = 2HI$
 3. $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
5. Визначити число фаз і компонентів в системах:
 1. Лід, рідка вода, пара.
 2. $N_2(г.) + 3H_2(г.) = 2NH_3(г.)$
 3. $AgNO_3(р.) + KCl(р.) = AgCl(т.) + KNO_3(р.)$
6. Наведіть приклади сильних та слабких електролітів. Поясніть чим вони відрізняються.
7. Привести по два приклади оборотних та необоротних хімічних реакцій.
8. Чому аморфні осадки не рекомендується промивати гарячою водою?
9. При якому рН буде досягнуте кількісне осадження іонів Fe^{3+} у вигляді гідроксиду, якщо для $Fe(OH)_3$ $DP = 3,2 \cdot 10^{-38}$?
10. Вкажіть, при використанні якого розчину (KCl , H_2O , H_2SO_4) для промивання осаду будуть найбільші втрати і чому?

Хімічна рівновага в гомогенних системах.

Що треба знати:

1. Назвіть головні кількісні характеристики гомогенних систем.
2. Закон діючих мас та межі його застосування в аналітичній хімії.
3. Поняття константи та ступеня дисоціації слабких електролітів.
4. Залежність ступеня дисоціації від розведення розчинів.
5. Поняття іонного добутку води, рН та рОН?
6. Буферні розчини в аналітичній хімії, межі його застосування.
7. Як впливають одноіменні іони на розчини електролітів.
8. Гідроліз солей та його кількісні характеристики.

Що треба вміти:

Прогнозувати та розраховувати основні кількісні та якісні характеристики гомогенних реакцій в аналітичній хімії. Вміти застосовувати закон діючих мас до процесів в розведених розчинах електролітів.

Про що треба мати уявлення:

Межі застосування закону діючих мас в аналітичній хімії. Вплив одноіменних та різноіменних іонів на процеси в розчинах електролітів.

1. Загальні поняття про гомогенні системи в хімічному аналізі

Розчини солей, кислот, основ та інших речовин, суміші розчинних одна в одній рідин є *гомогенними системами*. *Кількісними характеристиками* таких систем вважається їх концентрація, рН, степінь дисоціації електролітів, константа рівноваги.

Оскільки хімічний аналіз побудований на реакціях між розчинами солей, кислот та основ, то їх і потрібно характеризувати за такими показниками, які характеризують стан електролітів.

Реакції, що відбуваються в гомогенних системах, можуть бути кількісно описані на основі *закону діючих мас*. Однак закон діючих мас строго застосовують лише до реакцій з участю неелектролітів та слабких електролітів у розведених водних розчинах.

Вважають, що сильні електроліти в розчині повністю або майже повністю дисоційовані. Тому для них поняття константи дисоціації (константи рівноваги реакції дисоціації) не може бути застосоване за математичними правилами:



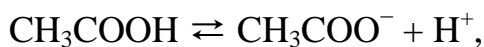
$$\text{оскільки } [KA] \approx 0, \text{ то } K_{\text{дис.}} = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{0} \neq$$

Тому для характеристики сильних електролітів застосовують інші показники як рН та рОН.

2. Закон діючих мас у застосуванні до процесу електролітичної дисоціації

Закон діючих мас кількісно описує реакції електролітичної дисоціації слабких електролітів, які для них є оборотним і завжди

досягають стану рівноваги: $K_n A_m \rightleftharpoons nK^{m+} + mA^{n-}$ або



Цей стан характеризується константою рівноваги або константою

дисоціації електроліту: $K_{\text{рівн.}} = K_{\text{дис.}} = \frac{[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[K_n A_m]}$ або

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

де $[K^+]$ та $[A^-]$ концентрація йонів, $[KA]$ – концентрація недисоційованих молекул.

Одночасно стан слабких електролітів може характеризуватись не тільки константою дисоціації, а й ступенем дисоціації (α), під яким розуміють відношення концентрації йонів в розчині електроліту до загальної концентрації молекул розчиненої речовини: $\alpha = \frac{C_{\text{йону}}}{C_{\text{заг.}}}$.

$$\alpha = \frac{C_{\text{йону}}}{C_{\text{заг.}}}$$

Наприклад : Для реакції дисоціації $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ будемо мати:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

де $C_{\text{заг.}} \approx [\text{NH}_4\text{OH}]$; $C_{\text{йонів}} = [\text{NH}_4^+]$ або $[\text{OH}^-]$.

Звідси $[\text{NH}_4^+]$ або $[\text{OH}^-] = C_{\text{заг.}} \cdot \alpha$; тоді $[\text{NH}_4\text{OH}] = (1 - \alpha) \cdot C_{\text{заг.}}$.

Підставляючи ці величини у вираз $K_{\text{дис.}}$ будемо мати:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{C_{\text{заг.}} \cdot \alpha \cdot C_{\text{заг.}} \cdot \alpha}{(1 - \alpha) \cdot C_{\text{заг.}}} = \frac{\alpha^2 \cdot C_{\text{заг.}}}{1 - \alpha}$$

Оскільки для слабких електролітів $\alpha \ll 1$ (наприклад, для 0,1N NH_4OH , CH_3COOH $\alpha \approx 0,01$), то $1 - \alpha \ll 1$.

$$\text{Тоді } K_{\text{дис.}} \approx \alpha^2 \cdot C_{\text{заг.}}, \text{ тобто } \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис.}}}{C_{\text{заг.}}}}.$$

Наведені вище закономірності дозволяють розрахувати ступені дисоціації в залежності від концентрації електролітів, що важливо для оцінки стану їх середовища та реакційної активності.

Наприклад : Розрахувати α 0,01М та 1М розчинів CH_3COOH та концентрації іонів $[\text{H}^+]$ в них, якщо $K_{\text{дис.}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис.}}}{C_{\text{заг.}}}}.$$

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 4,17 \cdot 10^{-2} = 4,17\%;$$

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{1}} = 4,17 \cdot 10^{-3} = 0,417\%.$$

За розрахунками видно, що із розведенням електроліту α зростає.

Для реакції $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ можна записати:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = C_{\text{заг.}} \cdot \alpha.$$

$$\text{Звідси маємо: } [\text{H}^+]_1 = 0,01 \cdot 4,17 \cdot 10^{-2} = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ г-йон/л};$$

$$[\text{H}^+]_2 = 1 \cdot 4,17 \cdot 10^{-3} = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ г-йон/л}.$$

За розрахунками видно, що із зменшенням концентрації електроліту від 1 молярної до 0,01 молярної (у 100 разів), загальна концентрація йонів водню у розчині зменшується лише у 10 разів.

Для електролітів з багатозарядними йонами для визначення їх концентрації (частинок) користуються лише приблизними розрахунками. При цьому виходять з того, що основна кількість йонів утворюється на першій стадії дисоціації.

Наприклад: Розрахувати концентрацію йонів $[\text{H}^+]$ в 0,025М розчині H_2S , якщо $K_1 = 5,17 \cdot 10^{-8}$, а $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$.

Сірководнева кислота, як слабкий електроліт, дисоціює за двома стадіями, для яких $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$; $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$; $K_1 \gg K_2$, тому

можна стверджувати, що в цілому $K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$.

Оскільки $[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-] = x$, то можна записати $K_1 = x^2 : 0,025$.

Звідки $x = \sqrt{K_1 \cdot 0,025} = \sqrt{5,17 \cdot 10^{-8} \cdot 0,025} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ з-йон/л}$.

Ступінь електролітичної дисоціації слабких електролітів можна змінювати шляхом зміни їх концентрації або додаванням до реакції інших електролітів.

Відомо, що ступінь електролітичної дисоціації збільшується при розведенні електроліту. Додавання ж сильного електроліту до розчину слабого електроліту завжди призводить до зниження його ступеню дисоціації.

Наприклад: Для реакції $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$;

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{ де } K_{\text{дис.}} = \text{const.}$$

При додаванні до розчину CH_3COOH розчину HCl маємо додатково:

$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Концентрація йонів H^+ у суміші значно збільшується, але оскільки $K_{\text{дис.}} = \text{const}$, то $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ зростає за рахунок зменшення $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, тобто зв'язування його в молекулу CH_3COOH .

Цю закономірність використовують в аналітичній хімії для досягнення повноти осадження йонів, зменшення ступеня дисоціації певних сполук.

3. Водневий та гідроксильний показники як одна з умов проведення аналітичних реакцій

Відомо, що для води та водних розчинів кислот, основ та солей при постійній температурі добуток активної концентрації йонів H^+ та OH^- є величиною постійною: $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{H_2O}$.

K_{H_2O} називається **йонним добутком води** і при $22^\circ C$ дорівнює 10^{-14} . Із вищенаведеного рівняння слідує, що a_{H^+} та a_{OH^-} ніколи не можуть дорівнювати 0, бо при цьому активність протилежного йону повинна бути безкінечно великою, що немає ніякого фізичного змісту для реальних систем.

При підвищенні температури величина K_{H_2O} збільшується так:
 $0^\circ C - K_{H_2O} = 10^{-14,89}$; $22^\circ C - K_{H_2O} = 10^{-14}$; $100^\circ C - K_{H_2O} = 10^{-12,13}$.

Враховуючи, що при дисоціації молекули H_2O завжди утворюється один йон водню та один йон гідроксилу, то $[H^+] = [OH^-]$ і для води справедливо:

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г-йон/л.}$$

Оскільки прийнято вважати, що водне середовище є **нейтральним**, то збільшення концентрації йонів $[H^+]$ в кислоті ($a_{H^+} > 10^{-7}$ г-йон/л), свідчить про **кисле середовище**, а збільшення концентрації $[OH^-]$ ($a_{OH^-} > 10^{-7}$ г-йон/л) свідчить про **лужне середовище**.

На практиці замість активної концентрації H^+ та OH^- застосовують значення їх від'ємних логарифмів, які називають відповідно водневим (**pH**) та гідроксильним (**pOH**) показниками:

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

Тоді $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Таким чином, середовище розчинів електролітів характеризують так:

нейтральне середовище: $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ г-йон/л}$ - $\text{pH} = 7$;

кисле середовище: $10^{-7} \text{ г-йон/л} \leq a_{\text{H}^+} \geq a_{\text{OH}^-}$ - $\text{pH} < 7$ (pH від 0 - 6,9);

лужне середовище: $10^{-7} \text{ г-йон/л} \geq a_{\text{H}^+} \leq a_{\text{OH}^-}$ - $\text{pH} > 7$ (pH 7,1 - 14).

Теоретично pH може бути також менше 0 та більше 14. Це відноситься до концентрованих розчинів, якщо припускати, що вони повністю дисоційовані. Так, наприклад, pH 10М розчину одноосновної кислоти повинен дорівнювати -1 , а 10М розчину лугу: $\text{pH} = -\lg [10] = -1$; $\text{pOH} = 14 - (-1) = 15$.

Однак на практиці треба враховувати, що в концентрованих розчинах активна концентрація йонів $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$ менша величина відносно загальної концентрації сполук. Якщо концентрації йонів $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$ в розчині низькі (наприклад, чисельно менші за 10^{-3}), то розраховувати pH можна, виходячи із загальної концентрації йонів в розчині, оскільки в цьому випадку коефіцієнт активності йонів близький до 1. В протилежному випадку треба вводити активність йонів.

Наприклад : Визначити pH 0,2 н. розчину HCl при 22°C .

Розрахуємо pH без врахування активності йонів H^+ :

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg [0,2] = -\lg [2 \cdot 10^{-1}] = 0,70.$$

Тепер розрахуємо pH з врахуванням йонної сили розчину:

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

тому $f_{\text{H}^+} = 0,70$, а активна концентрація йонів водню буде рівною

$$a_{\text{H}^+} = 0,2 \cdot 0,7 = 0,14.$$

Звідси $pH = -\lg [0,14] = 0,85$; $\Delta pH = [0,85 - 0,70] = 0,15$.

Наприклад : Розрахувати pH 0,001н. розчину H_2SO_4 .

Оскільки $[H^+] = 0,001$ г-йон/л можна не враховувати йонну силу розчину і тоді маємо: $pH = -\lg[0,001] = 3$.

Наприклад: Розрахувати молярну концентрацію розчину H_2SO_4 , якщо його pH 3.

У даному випадку $pH = -\lg[H^+]$. Звідси $[H^+] = 10^{-pH}$. Тобто $[H^+] = 10^{-3}$ г-йон/л.

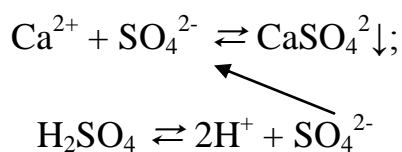
$$M = \frac{N \cdot E}{M_r} = \frac{10^{-3} \cdot 49}{98} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Величину pH розчинів треба враховувати при виконанні операцій осадження та розчинення осадів. Якісно реакцію середовища розчину визначають за допомогою індикаторів (реактивів, забарвлення яких змінюється в залежності від концентрації водневих іонів), а кількісно за допомогою спеціальних приладів pH-метрів або методом кислотно-основного титрування.

4. Буферна дія електролітів та застосування буферних розчинів в хімічному аналізі

Ступінь електролітичної дисоціації речовини залежить не тільки від її концентрації в розчині, але й від додавання в розчин інших електролітів. Йони, що вводяться в розчин, можуть як підвищувати, так і знижувати ступінь дисоціації (α) електролітів. Існує правило: **„Ступінь дисоціації слабого електроліту знижується при введенні в розчин будь-якого сильного електроліту з однойменним іоном”**.

В якісному аналізі катіонів користуються цим правилом, щоб забезпечити повноту осадження Ca^{2+} та Sr^{2+} надлишком H_2SO_4 :



Підтвердженням такої дії може також бути збільшення інтенсивності забарвлення роданідного комплексу (внаслідок зменшення його дисоціації) при введенні в розчин солі кобальту концентрованого роданіду амонію:



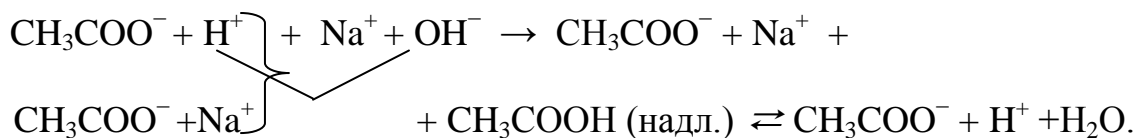
Специфічною особливістю розчинів, що складаються із суміші слабкої кислоти або основи та їх добре дисоційованої солі, є здатність утримувати постійне значення рН. Властивість таких розчинів зберігати практично постійну концентрацію $[\text{H}^+]$ при розведенні та додаванні невеликої кількості сильної кислоти або лугу називають **буферною дією**, а самі розчини називають **буферними**.

Наприклад, ацетатний буферний розчин: CH_3COOH та CH_3COONa .

1) Якщо до ацетатного буферного розчину додавати NaOH , то відбудеться реакція нейтралізації частини оцтової кислоти за схемою:



або в йонному вигляді:



Доки буде надлишок CH_3COOH по відношенню до лугу, що додається, рН розчину практично не буде змінюватися і визначатиметься концентрацією кислоти.

Наприклад: Розрахувати рН оцтово-ацетатного буферного розчину, який є 0,1М за CH_3COOH та 0,01М за CH_3COONa , якщо $pK_{\text{к-ти}} = 4,8$.

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Оскільки оцтова кислота є слабким

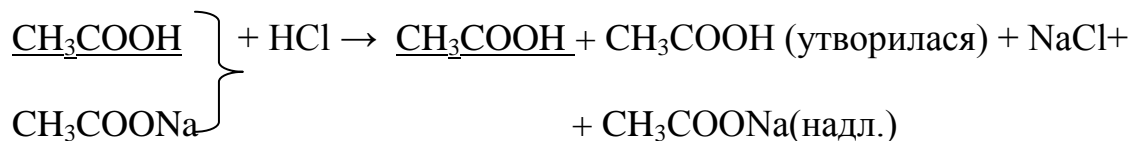
електролітом, то її рівноважна концентрація в розчині приблизно рівна загальній: $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{к-ти}}$, а концентрація ацетат-йонів визначається концентрацією солі, яка дисоційована повністю: $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{солі}}$.

Звідси маємо: $K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_{\text{солі}}}{C_{\text{к-ти}}}$. Тому $[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{дис.}} \cdot C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}}}$.

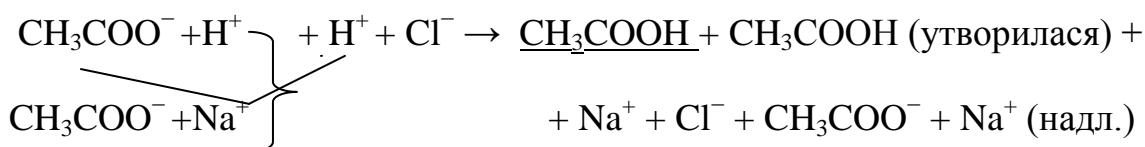
$$\begin{aligned} pH &= -\lg [\text{H}^+] = -\lg \frac{K_{\text{дис.}} \cdot C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}}} = -\lg K_{\text{дис.}} - \lg C_{\text{к-ти}} + \lg C_{\text{солі}} = \\ &= pK_{\text{к-ти}} + \lg \frac{C_{\text{солі}}}{C_{\text{к-ти}}}. \end{aligned}$$

$$pH = 4,8 + \lg \frac{0,01}{0,1} = 4,8 + \lg 0,1 = 4,8 - 1 = 3,8.$$

2) Якщо до ацетатного буферного розчину додати деяку кількість сильної кислоти, то відбудуться такі взаємодії:



або в йонному вигляді:

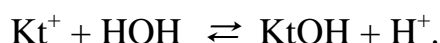
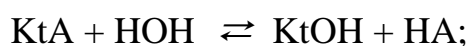


Доки буде надлишок CH_3COONa по відношенні до доданої HCl , йони водню цієї сильної кислоти будуть зв'язуватись, переходячи в слабку оцтову кислоту і рН розчину практично не зміниться.

5. Гідроліз солі та кількісна оцінка цього процесу в хімічному аналізі

У водних розчинах більшість солей гідролізується, що супроводжується утворенням слабких основ і кислот та зміною рН розчину. Це можна використати для кількісної оцінки процесу, його глибини.

Оскільки реакції гідролізу солей відносяться до оборотних процесів, кількісним показником інтенсивності гідролізу є константа реакції:



$$K_p = \frac{[KtOH] \cdot [H^+]}{[Kt^+] \cdot [H_2O]}$$

Оскільки частка води у процесі гідролізу

практично не змінюється, бо вона знаходиться у надлишку, то можна записати:

$$K_p \cdot [H_2O] = \text{const} = K_{\text{гидр.}}$$

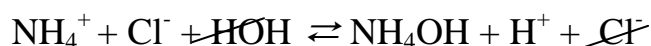
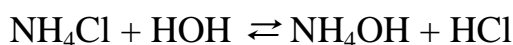
Тобто, константа гідролізу солі буде рівною: $K_2 = \frac{[KtOH] \cdot [H^+]}{[Kt^+]}$

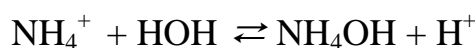
В цьому виразі найбільш інформативною складовою є $[H^+]$, яка залишається невизначеною через невизначеності $K_{\text{гидр.}}$ та $[KtOH]$.

Тому застосовують непрямі методи розрахунків.

Наприклад:

1 – тип гідролізу – сіль утворена слабкою основою і сильною кислотою як NH_4Cl .





$$K_p = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{HOH}]}$$

$$K_p \cdot [\text{HOH}] = \text{const} = K_{\text{гiдр.}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Оскільки $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+]$, а $[\text{NH}_4^+] \approx C_{\text{соли}}$, то можна записати:

$$K_{\text{гiдр.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}^+]}{C_{\text{соли}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{соли}}}$$

Вираз $K_{\text{гiдр.}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^]}$ можна математично змінити так:

$$K_{\text{гiдр.}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}, \text{ помноживши і поділивши на таку}$$

концентрацію йонів OH^- , щоб $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$.

$$\text{Тоді } K_{\text{гiдр.}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}$$

Оскільки $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, то $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$, а

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

$$\text{Тоді } K_{\text{гiдр.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \text{ або } \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{соли}}}$$

$$\text{Звідси } [\text{H}^+]^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}, \text{ а } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}}$$

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

$$\text{Тоді } \text{pH} = -\lg \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

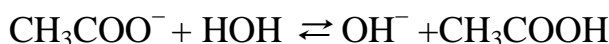
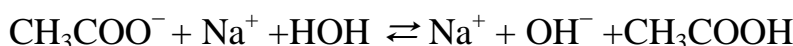
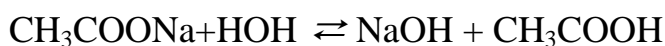
Оскільки $-\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}$, а $-\lg K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}}$ будемо мати для розрахунку рН реакції гідролізу солі, утвореної слабкою основою та сильною кислотою, наступний вираз:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}$$

Приклад 1. Розрахувати рН 0,01М NH_4Cl , якщо $\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,75$.

$$\text{pH} = 1/2 \cdot 14 - 1/2 \cdot 4,75 - 1/2 \lg 0,01 = 5,6$$

2 – тип гідролізу - сіль утворена сильною основою і слабкою кислотою як CH_3COONa .



$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}; \quad K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]; \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{солі}}$$

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{C_{\text{солі}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{солі}}}$$

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{солі}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{солі}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \text{ а } [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{солі}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}; \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

Тоді для розрахунку рН реакції гідролізу солі, утвореної сильною основою та слабкою кислотою, маємо наступний вираз:

$$pH = 14 + \lg \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{\text{солі}}}{K_{CH_3COOH}}}$$

$$pH = 14 + 1/2 \lg K_{H_2O} + 1/2 \lg C_{\text{солі}} - 1/2 \lg K_{CH_3COOH}$$

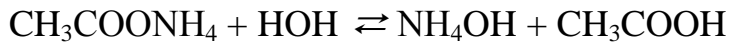
$$-\lg K_{H_2O} = pK_{H_2O}; \quad -\lg K_{CH_3COOH} = pK_{CH_3COOH}$$

$$pH = 14 - 1/2 pK_{H_2O} + 1/2 pK_{CH_3COOH} + 1/2 \lg C_{\text{солі}}$$

Приклад 2. Розрахувати pH 0,1М CH₃COONa, якщо pK_{CH₃COOH} = 4,8.

$$pH = 14 - 7 + 1/2 \cdot 4,8 - 1/2 \lg 0,1 = 9,9$$

3 – тип гідролізу – сіль утворена слабкою основою і слабкою кислотою, як CH₃COONH₄.



$$K_p = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NH_4OH]}{[CH_3COO^-] \cdot [NH_4^+] \cdot [H_2O]}; \quad K_{\text{гідр.}} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NH_4OH]}{[CH_3COO^-] \cdot [NH_4^+]}$$

$$[CH_3COO^-] = [NH_4^+]; \quad [NH_4OH] = [CH_3COOH]$$

$$\text{Тоді маємо рівність: } K_{\text{гідр.}} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-] \cdot [CH_3COO^-]} = \frac{[CH_3COOH]^2}{[CH_3COO^-]^2}$$

Помноживши у виразі K_{гідр.} чисельник і знаменник на добуток

[H⁺]·[OH⁻], будемо мати:

$$K_{\text{гідр.}} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NH_4OH] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [NH_4^+] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}, \text{ де}$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}, \quad a \quad \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]} = \frac{1}{K_{\text{к-ти}}} \quad \text{та}$$

$$\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+] \cdot [OH^-]} = \frac{1}{K_{\text{осн.}}}$$

$$\text{Тоді } K_{\text{гідр.}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}}, \text{ а звідси } \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}} = \frac{[CH_3COOH]^2}{[CH_3COO^-]^2}$$

Оскільки існує рівновага $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, яка математично описується константою рівноваги

$$K_{\text{к-ти}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{ то звідси концентрацію кислоти можна}$$

виразити через $K_{\text{к-ти}}$:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_{\text{к-ти}}}$$

$$\text{Тоді } \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{к-ти}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{к-ти}}^2}$$

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{к-ти}}^2}$$

$$\text{Звідси } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{к-ти}}^2}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{к-ти}}^2}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}}} \cdot \text{pH} = -\lg \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{к-ти}}^2}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}}}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \lg K_{\text{к-ти}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн.}} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{к-ти}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}}$$

Приклад 3. Розрахувати pH розчину $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, якщо $\text{p}K_{\text{к-ти}} = 4,8$, а $\text{p}K_{\text{осн.}} = 4,75$.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 14 + \frac{1}{2} \cdot 4,8 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 = 7,02.$$

Завдання для самоконтролю:

1. Дайте визначення поняттю гомогенна система.
2. Розрахуйте ступінь дисоціації 0,02 М та 3 М розчинів оцтової кислоти, якщо $K_{\text{дис.}} = 1,74$. Розрахуйте концентрацію іонів $[\text{H}^+]$.
3. Як зміниться ступінь дисоціації α з розведенням розчину електроліту.
4. Що таке рН розчину та способи визначення цього показника?
5. Визначити рН 0,02н. розчину H_2SO_4 при температурі 20°C .
6. Як розрахувати рН буферного розчину з NH_4OH (0,2 моль/л) та NH_4Cl (0,2 моль/л), якщо $\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,75$.
7. Розрахувати рН 0,02 М розчину NH_4OH .

Розрахунок редокс потенціалу системи за величиною стандартного потенціалу. Поняття константи стійкості комплексних іонів та її використання у методі комплексометрії.

Що треба знати:

1. Що таке нормальний (стандартний) електродний потенціал?
2. Рівняння Нернста – основне рівняння потенціометрії. Взаємозв'язок окиснювально-відновного потенціалу (при будь-якій концентрації окисненої та відновленої форми) з нормальним окиснювально-відновного потенціалом.
3. Що таке окиснювально-відновні системи? Від яких факторів залежить електродний потенціал металу в таких системах?
4. Які сполуки називають комплексами? Основні поняття та визначення в координаційній хімії.
5. Як залежить напрямок хімічної реакції від величини окисно-відновного потенціалу?
6. Дисоціація комплексного іону, константи стійкості та нестійкості комплексних іонів.
7. Зв'язок величин K та β . Поняття стійкості та нестійкості комплексних сполук.

Що треба вміти:

Прогнозувати напрямок хімічних реакцій, базуючись на значеннях величин окисно-відновних потенціалів окисно-відновних систем. Визначати і записувати константи стійкості та нестійкості комплексних іонів.

Про що треба мати уявлення:

1. Окисно-відновні системи та перебіг електрохімічних процесів в таких об'єктах.
2. Роль комплексних сполук та їх застосування в аналітичній хімії.

Потенціометричні методи базуються на вимірюванні електрорушійних сил (Е.Р.С.). Потенціал електрода (E) пов'язаний з активністю і концентрацією речовин, які беруть участь в електрохімічному процесі, **рівнянням Нернста:**

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]\gamma_{\text{ox}}}{[\text{red}]\gamma_{\text{red}}},$$

де E^0 – стандартний потенціал редокс-системи (окислювально-відновний потенціал); R – універсальна газова стала – 8,321 Дж/(моль·К); T – абсолютна температура, К; F – стала Фарадея, дорівнює 96500 Кл/моль; n – число електронів, які беруть участь в окисно-відновній реакції; a_{ox} та a_{red} – активності відповідно окисненої та відновленої форм редокс-системи; $[\text{ox}]$ та $[\text{red}]$ – їх молярні концентрації; γ_{red} , γ_{ox} – коефіцієнти активності.

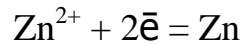
Визначення поняття стандартного електродного потенціалу можна також сформулювати таким чином – **різниця потенціалів металу, зануреного в розчин його солі з молярною концентрацією 1 моль/л, і водневим електродом називається нормальним (стандартним електродним потенціалом).**

У випадку, коли в рівнянні Нернста $E = E^0$ при $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}} = 1$, при чому мається на увазі гіпотетично стандартний 1 М розчин, в якому коефіцієнт активності дорівнює 1, а температура $T=298$ К, тоді рівняння набуде вигляду:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{nF} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^0 + \frac{0,059}{nF} \lg \frac{[\text{ox}]\gamma_{\text{ox}}}{[\text{red}]\gamma_{\text{red}}}.$$

Окиснювально-відновну систему являють метали (Ag, Zn, Sn, Pb, Cd, Hg і т.д.) занурені в розчини їх солей.

Наприклад, металічний цинк в розчині:



Електродний потенціал металу в такій системі також підкоряється рівнянню Нернста:

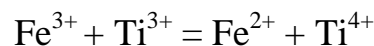
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}$$

Активність вільного металу постійна, вона приймається рівною 1, тому рівняння набуває вигляду:

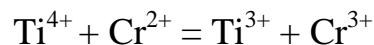
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Zn}^{2+}}$$

Наведемо деякі значення нормальних (стандартних) окислювально-відновних потенціалів деяких систем (рис. 2).

Дані на рисунку дають можливість встановити в кожному випадку напрям окисно-відновних реакції. Окислювально-відновний потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ дорівнює + 0,10В і є вищий, ніж окислювально-відновний потенціал системи $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$. Тому Fe (III) є окислювачем відносно Ti (III) і реакція відбувається зліва направо:



Нормальний окислювально-відновний потенціал системи $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ системи дорівнює - 0,41В. Отже, хром (III) буде відновником відносно титану (IV), який, навпаки, виявлятиме в цьому випадку властивості окисника:



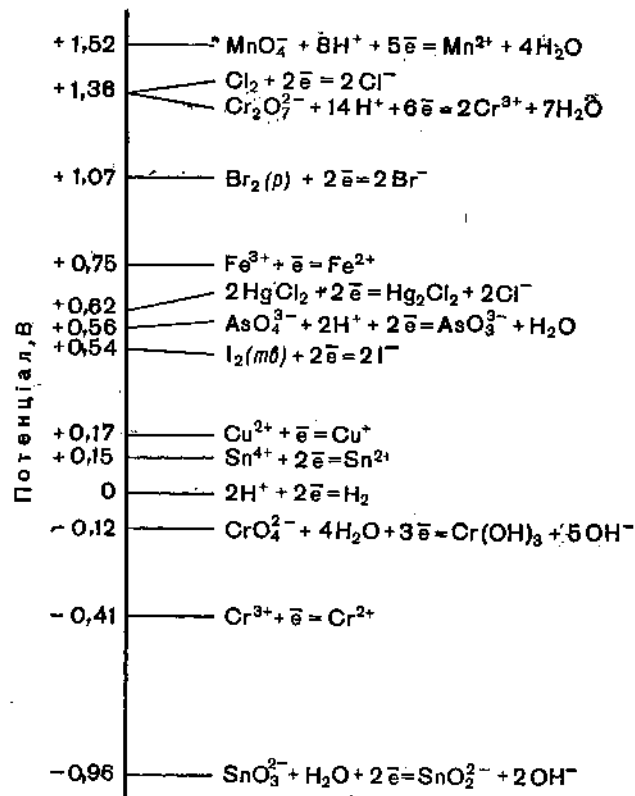
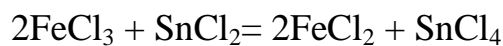


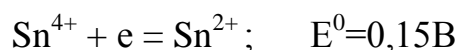
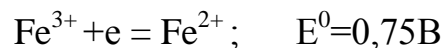
Рис. 2. Нормальні окислювально-відновні потенціали деяких систем.

Наведемо кілька прикладів типових задач по розрахунку окисно-відновних потенціалів:

Приклад 1. Визначте можливість перебігу окисно-відновної реакції:



Розв'язання:



$$0,75 - 0,15 = 0,6\text{ В}$$

Оскільки різниця електродних потенціалів велика, то реакція відбувається.

Приклад 2. Обчислити потенціал срібного електрода в насиченому розчині AgCl (ДР=1,8·10⁻¹⁰).

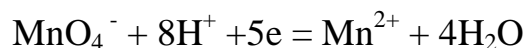
Розв'язання:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{N} \lg a$$

$$a_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+];$$

$$E = 0,80 + 0,059 \lg (1,34 \cdot 10^{-5}) = 0,80 + 0,059(-4,873) = 0,80 - 0,29 = 0,51 \text{ В.}$$

Приклад 3. Обчислити електродний потенціал системи при рН=0,1.



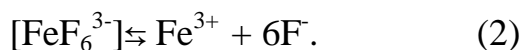
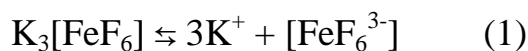
Розв'язання:

$$E = 1,52 + 0,059/5 \lg (1 \cdot 10^{-8}) = 1,52 + 0,059/5 \cdot (-8) = 1,43 \text{ В.}$$

Комплексними називають складні сполуки, які утворені з двох або більше іонів чи молекул (наприклад: $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$). Атом металу, який приєднує до себе протилежно заряджені іони або нейтральні молекули, називається **центральним атомом** (Fe^{3+} , Zn^{2+} , Pt^{4+} , Co^{2+}). Іони або молекули, пов'язані з центральним атомом називаються **лігандами** (F^- , NH_3 , Cl^- , SCN^-); а число таких іонів або нейтральних молекул, які приєднані до центрального атома називається **координаційне число центрального атома** (6, 4, 6, 4).

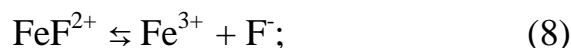
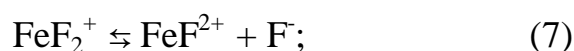
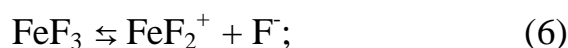
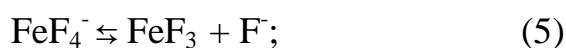
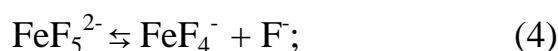
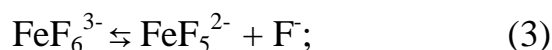
Центральний атом комплексу і координовані групи (або ліганди) утворюють **внутрішню сферу** ($[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$), а протиіони комплексу **зовнішню сферу** (K^+ , Cl^- , K^+ , Na^+). Щоб відрізнити **прості іони від комплексних** (внутрішньої

сфери), їх записують в квадратних дужках. У водних розчинах комплексної сполуки дисоціюють на прості і комплексні іони.



Дисоціація комплексного іону відбувається поступово

(ступінчасто) :



Кожному рівнянню (3-8) відповідає певна **константа дисоціації (нестійкості) комплексу**. **Ступінчасті константи нестійкості** позначають через $K_1, K_2 \dots K_n$, а **ступінчасті константи стійкості (утворення) комплексу** через $k_1, k_2 \dots k_n$. Тоді рівнянню (6) відповідають відповідні константи нестійкості та стійкості комплексного іону $[FeF_6]^{3-}$:

$$K_1 = \frac{[Fe^{3+}] \cdot [F^-]}{[FeF^{2+}]} \quad \text{і} \quad k_1 = \frac{[FeF^{2+}]}{[Fe^{3+}] \cdot [F^-]} \quad (9)$$

Ступінчасті константи, які відповідають рівнянням (1-5), записують так:

$$K_2 = \frac{[FeF_2^+] \cdot [F^-]}{[FeF_3]} \quad \text{і} \quad k_2 = \frac{[FeF_3]}{[FeF_2^+] \cdot [F^-]} \quad (10)$$

$$K_3 = \frac{[\text{FeF}_2^+][\text{F}^-]}{[\text{FeF}_3]} \quad \text{і} \quad k_3 = \frac{[\text{FeF}_3]}{[\text{FeF}_2^+][\text{F}^-]} \quad (11)$$

$$K_4 = \frac{[\text{FeF}_3][\text{F}^-]}{[\text{FeF}_4^-]} \quad \text{і} \quad k_4 = \frac{[\text{FeF}_4^-]}{[\text{FeF}_3][\text{F}^-]} \quad (12)$$

$$K_5 = \frac{[\text{FeF}_4^-][\text{F}^-]}{[\text{FeF}_5^{2-}]} \quad \text{і} \quad k_5 = \frac{[\text{FeF}_5^{2-}]}{[\text{FeF}_4^-][\text{F}^-]} \quad (13)$$

$$K_6 = \frac{[\text{FeF}_5^{2-}][\text{F}^-]}{[\text{FeF}_6^{3-}]} \quad \text{і} \quad k_6 = \frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{FeF}_5^{2-}][\text{F}^-]} \quad (14)$$

Як правило, $K_1 < K_2 < K_3 < K_4 < K_5 < K_6$ або $k_1 > k_2 > k_3 > k_4 > k_5 > k_6$, тобто перший іон F^- (рівняння 3) відділяється від комплексних іонів найлегше, другий (рівняння 4), а останній – найважче (рівняння 8).

Це пояснюється тим, що хоч всі ліганди з однаковою силою притягуються центральним атомом, крім сил притягання діють також сили відштовхування однойменно заряджених лігандів. Чим більше лігандів, тим сильніше один з них відштовхується і, таким чином, легше відбувається дисоціація.

Константа дисоціації (нестійкості) комплексу, виражена рівнянням (2), дорівнює добутку всіх ступінчастих констант:

$$K_{\text{дис.}} [\text{FeF}_6^{3-}] = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6. \quad (15)$$

Відповідно **константа утворення (стійкості)**, є константою утворення комплексного іону $[\text{FeF}_6^{3-}]$ і дорівнює добутку всіх ступінчастих констант:

$$\beta = \beta_6 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 \cdot k_5 \cdot k_6.$$

Отже, через константу β визначають загальну константу утворення комплексу, тобто:

$$\beta_1 = k_1 = \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]} ; \quad (16)$$

$$\beta_2 = k_1 \cdot k_2 = \frac{[\text{FeF}^+]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^2} ; \quad (17)$$

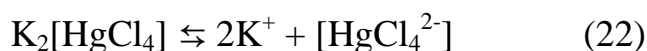
$$\beta_3 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 = \frac{[\text{FeF}_3]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^3} ; \quad (18)$$

$$\beta_4 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 = \frac{[\text{FeF}_4^-]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^4} ; \quad (19)$$

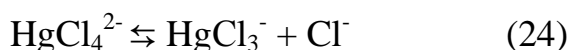
$$\beta_5 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 \cdot k_5 = \frac{[\text{FeF}_5^{2-}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^5} ; \quad (20)$$

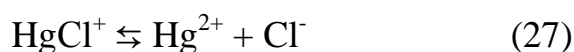
$$\beta_6 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 \cdot k_5 \cdot k_6 = \beta = \frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^6}. \quad (21)$$

Наведемо приклади запису констант дисоціації та утворення комплексного аніону в сполучі $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$:



Дисоціація комплексного аніону HgCl_4^{2-} відбувається ступінчасто:





Ступінчасті константи дисоціації, які відповідають рівнянням (24-27), записують так:

$$K_1 = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HgCl}^+]} \quad \text{і} \quad k_1 = \frac{[\text{HgCl}^+]}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]} \quad (28)$$

$$K_2 = \frac{[\text{HgCl}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HgCl}_2]} \quad \text{і} \quad k_2 = \frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{HgCl}^+] \cdot [\text{Cl}^-]} \quad (29)$$

$$K_3 = \frac{[\text{HgCl}_2] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HgCl}_3^-]} \quad \text{і} \quad k_3 = \frac{[\text{HgCl}_3^-]}{[\text{HgCl}_2] \cdot [\text{Cl}^-]} \quad (30)$$

$$K_4 = \frac{[\text{HgCl}_3^-] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HgCl}_4^{2-}]} \quad \text{і} \quad k_4 = \frac{[\text{HgCl}_4^{2-}]}{[\text{HgCl}_3^-] \cdot [\text{Cl}^-]} \quad (31)$$

Загальна константа дисоціації дорівнює $K_{\text{дис.}}[\text{HgCl}_4^{2-}] = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$. Відповідно константа утворення (стійкості), є константою утворення комплексного іону $[\text{HgCl}_4^{2-}]$ і дорівнює добутку всіх ступінчастих констант:

$$\beta = \beta_4 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4.$$

Величини K та β називають термодинамічними константами, вони залежать від природи комплексу і температури. При постійній температурі ці величини сталі для даної сполуки і не залежать від концентрації. З рівнянь (2) та (23) видно, що чим менша величина константи нестійкості комплексу, тим менше буде у водних розчинах простих іонів, які утворюють комплексну сполуку. Отже, чим більша

величина константи нестійкості комплексу, тим більше цей комплекс розпадається на іони у водних розчинах. І навпаки, чим більша величина константи утворення (стійкості) комплексу, тим стійкіший комплекс, а, отже, тим менше іонів утворюється при дисоціації комплексу, і чим менша величина константи утворення β (стійкості), тим краще комплекс дисоціює і тим більше вільних іонів буде в розчині. Таким чином, константа дисоціації (нестійкості) K пов'язана з константою стійкості (утворення) комплексу рівнянням:

$$K = \frac{1}{\beta} ; \quad \beta = \frac{1}{K} . \quad (32)$$

Стойкі комплекси характеризуються незначною величиною константи нестійкості (10^{-5} і менше) або великим значенням константи утворення (стійкості) (10^5 і більше); комплекси з константами нестійкості 10^{-1} - 10^{-5} (константи утворення 10 - 10^5) можна віднести до комплексів проміжної стійкості, а комплекси з константою нестійкості понад 10^{-1} (константи утворення менше 10) – малостійкі.

Завдання для самоконтролю:

1. Зв'язок потенціалу електрода з активністю і концентрацією речовин в рівнянні Нернста.
2. Чому дорівнює електродний потенціал в окислювально-відновних системах метал (Ag^+ , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) - розчин їх солі.
3. В якому напрямку буде проходити реакція між сполуками заліза (III) та міді (II), коли окислювально-відновний потенціал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ дорівнює +0,75В, а $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ дорівнює +0,17В.
4. Визначити окисник та відновник в електрохімічному рівнянні з попереднього завдання (3).
5. Вкажіть комплексні іони в ряді сполук: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$.
6. Наведіть приклади комплексних сполук з різними лігандами, в яких центральні атоми мають різні координаційні числа.
7. Запишіть як ступінчасто дисоціюють сполуки: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$.
8. Запишіть ступінчасті константи стійкості та нестійкості вище наведених сполук (завдання 8).
9. Наведіть приклади стійких та малостійких комплексів, базуючись на значеннях величини константи нестійкості сполук.
10. Розрахувати величину редокspotенціалу системи, якщо у розчині (pH=3) концентрація KMnO_4 та MnSO_4 складає відповідно 1,0 та 0,1 г-моль/л, $E=+1,52\text{В}$.

Список рекомендованої літератури:

- В.А.Копілевич, В.Є.Косматий, Л.В.Войтенко, Л.М.Абарбарчук, Т.К.Панчук, Л.В.Гаєвська, А.П.Попель, К.О.Чеботько, В.В.Трачевський. Аналітична хімія. (для аграрних спеціальностей).- м.Київ - 2003-300с.
- В.В.Сухан, Т.В.Табенська, А.Й.Капустян, В.Ф.Горlach. Хімія (посібник для вступників до вищих навчальних закладів).- м.Київ-1996-440с.
- В.Є.Косматий, В.А.Копілевич, Л.В.Войтенко, Л.М.Абарбарчук, Т.К.Панчук, Л.В.Гаєвська. Лабораторний практикум з неорганічної хімії.-м.Київ-2001-154с.
- О.І.Карнаухов, Д.О.Мельничук, К.О.Чеботько, В.А.Копілевич. Загальна та біонеорганічна хімія.- м.Київ-2001-578с.
- С.А.Неділько, П.П.Попель. Загальна й неорганічна хімія. (Задачі і вправи).-м.Київ-2001-328с.
- П.Г.Нагорний, О.В.Петренко. Хімія (Посібник для студентів факультетів нехімічних спеціальностей). - м.Київ-2004-128с.

ДОДАТКИ

Додаток №1

Добуток розчинності деяких малорозчинних сполук біометалів при 18-25⁰ С

Речовина	ДР	Речовина	ДР
Ca(OH) ₂ (Ca ²⁺ , 2OH ⁻)	5,5 · 10 ⁻⁶	Mn ₂ [Fe(CN) ₆]	7,9 · 10 ⁻¹³
CaCO ₃	3,8 · 10 ⁻⁹	MnNH ₄ PO ₄	1,0 · 10 ⁻¹²
CaC ₂ O ₄	2,3 · 10 ⁻⁹	MnS тілесний	2,5 · 10 ⁻¹⁰
CaC ₄ H ₄ O ₆	7,7 · 10 ⁻⁷	MnS зелений	2,5 · 10 ⁻¹³
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	6,8 · 10 ⁻¹⁹	Mn(OH) ₃	1,0 · 10 ⁻³⁶
CaCrO ₄	7,1 · 10 ⁻⁴	Mn(OH) ₄	1,0 · 10 ⁻⁵⁶
CaF ₂	4,0 · 10 ⁻¹¹	Fe(OH) ₂	8 · 10 ⁻¹⁶
CaHPO ₄ (Ca ²⁺ , HPO ₄ ²⁻)	2,7 · 10 ⁻⁷	(Fe ²⁺ , 2OH ⁻)	
Ca(HPO ₄) ₂ (Ca, 2H ₂ PO ₄ ⁻)	1 · 10 ⁻³	FeCO ₃	3,5 · 10 ¹¹
Ca(IO ₃) ₂	7,0 · 10 ⁻⁷	FeC ₂ O ₄	2,0 · 10 ⁻⁷
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,0 · 10 ⁻²⁹	FeS	5 · 10 ⁻¹⁸
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	1,6 · 10 ⁻⁵⁸	FeS ₂ (Fe ²⁺ , S ₂ ²⁻)	6,3 · 10 ³¹
CaSO ₃	3,2 · 10 ⁻⁷	Fe ₄ [Fe(CN) ₆]	3,0 · 10 ⁻⁴¹
CaSO ₄	2,5 · 10 ⁻⁵	Fe(OH) ₃ (свіж.)	6,3 · 10 ⁻³⁸
CaWO ₄	9,0 · 10 ⁻⁹	FeAsO ₄	5,8 · 10 ⁻²¹
Mg(OH) ₂	6,0 · 10 ⁻¹⁰	FePO ₄	1,3 · 10 ⁻²²
MgCO ₃	2,1 · 10 ⁻⁵	Fe ₂ (SeO ₃) ₃	2,0 · 10 ⁻³¹
MgC ₂ O ₄	8,5 · 10 ⁻⁵	Co(OH) ₂	2,0 · 10 ⁻¹⁶
Mg ₃ (AsO ₄) ₂	2,1 · 10 ⁻²⁰	CoCO ₃	1,05 · 10 ⁻¹⁰
MgF ₂	6,5 · 10 ⁻⁹	Co ₃ (AsO ₄) ₂	7,6 · 10 ⁻²⁹
Mg(IO ₃) ₂	3 · 10 ⁻³	CoC ₂ O ₄	6,3 · 10 ⁻⁸
Mg ₃ (PO ₄) ₂	1 · 10 ⁻¹³	Co(IO ₃) ₂	1,0 · 10 ⁻⁴
MgSO ₃	3 · 10 ⁻³	Co ₂ [Fe(CN) ₆]	4,8 · 10 ⁻³⁸
Zn(OH) ₂ (Zn ²⁺ , 2OH ⁻)	1,2 · 10 ⁻¹⁷	CoS-α	4,0 · 10 ⁻²¹
ZnCO ₃	1,45 · 10 ⁻¹¹	CoS-β	2,0 · 10 ⁻²⁵
ZnCN ₂	2,6 · 10 ⁻¹³	CoSeO ₃	1,6 · 10 ⁻⁷
Zn ₃ (AsO ₄) ₂	3 · 10 ⁻³	Cu(OH) ₂ (Cu ²⁺ , 2OH ⁻)	2,2 · 10 ⁻²⁰
ZnC ₂ O ₄	1,3 · 10 ⁻²⁷	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	1,7 · 10 ⁻³⁴
Zn ₂ [Fe(CN) ₆]	2,75 · 10 ⁻⁸	CuCO ₃	2,5 · 10 ⁻¹⁰
Zn(IO ₃) ₂	2,1 · 10 ⁻¹⁶	CuC ₂ O ₄	3,0 · 10 ⁻⁸
Zn ₃ (PO ₄) ₂	2,0 · 10 ⁻⁸	CuCrO ₄	3,6 · 10 ⁻⁶
ZnS-α	9,1 · 10 ⁻³³	Cu ₂ IO ₃	7,4 · 10 ⁻⁸
ZnS-β	1,6 · 10 ⁻²⁴	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	1,3 · 10 ⁻¹⁶
Mn(OH) ₂ (Mn ²⁺ , 2OH ⁻)	2,5 · 10 ⁻²²	Cu ₂ P ₂ O ₇	8,3 · 10 ⁻¹⁶
MnCO ₃	1,9 · 10 ⁻²³	CuS	6,3 · 10 ⁻³⁶
Mn ₃ (AsO ₄) ₂	1,8 · 10 ⁻¹¹	Cu ₂ O	1,0 · 10 ⁻¹⁴
MnC ₂ O ₄	1,9 · 10 ⁻²⁹	(2Cu ⁺ , OH ⁻)	1,2 · 10 ⁻⁶
	5 · 10 ⁻⁶	CuCl	5,2 · 10 ⁻⁹
		CuBr	1,1 · 10 ⁻¹²
		CuI	3,2 · 10 ⁻²⁰
		CuCN	

Співвідношення для розрахунку розчинності і добутку розчинності малорозчинних електролітів у воді

Тип електроліту	ДР	Розчинність г/л	ДР за розчинністю
BA	$ДР_{BA}=[B^{n+}][A^{n-}]$	$P_{BA} = \sqrt{ДР_{BA} \cdot M_{BA}}$	$ДР_{BA} = \left(\frac{P_{BA}}{M_{BA}}\right)^2$
BA ₂	$ДР_{BA_2}=[B^{2+}][A^{-}]^2$	$P_{BA_2} = \sqrt[3]{\frac{ДР_{BA_2}}{4} M_{BA_2}}$	$ДР_{BA_2} = 4 \left(\frac{P_{BA_2}}{M_{BA_2}}\right)^3$
B ₂ A	$ДР_{B_2A}=[B^{+}]^2[A^{2-}]$	$P_{B_2A} = \sqrt[3]{\frac{ДР_{B_2A}}{4} M_{B_2A}}$	$ДР_{B_2A} = 4 \left(\frac{P_{B_2A}}{M_{B_2A}}\right)^3$
B ₃ A	$ДР_{B_3A}=[B^{+}]^3[A^{3-}]$	$P_{B_3A} = \sqrt[4]{\frac{ДР_{B_3A}}{27} M_{B_3A}}$	$ДР_{B_3A} = 27 \left(\frac{P_{B_3A}}{M_{B_3A}}\right)^4$
BA ₃	$ДР_{BA_3}=[B^{3+}][A^{2-}]^3$	$P_{BA_3} = \sqrt[4]{\frac{ДР_{BA_3}}{27} M_{BA_3}}$	$ДР_{BA_3} = 27 \left(\frac{P_{BA_3}}{M_{BA_3}}\right)^4$
B ₂ A ₃	$ДР_{B_2A_3}=[B^{3+}]^2[A^{2-}]^3$	$P_{B_2A_3} = \sqrt[5]{\frac{ДР_{B_2A_3}}{108} M_{B_2A_3}}$	$ДР_{B_2A_3} = 108 \left(\frac{P_{B_2A_3}}{M_{B_2A_3}}\right)^5$
B ₃ A ₂	$ДР_{B_3A_2}=[B^{2+}]^3[A^{3-}]^2$	$P_{B_3A_2} = \sqrt[5]{\frac{ДР_{B_3A_2}}{108} M_{B_3A_2}}$	$ДР_{B_3A_2} = 108 \left(\frac{P_{B_3A_2}}{M_{B_3A_2}}\right)^5$

