Національний університет
водного господарства
та природокористування

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВІДОКРЕМЛЕНИЙ СТРУКТУРНИЙ ПІДРОЗДІЛ
«РІВНЕНСЬКИЙ ТЕХНІЧНИЙ ФАХОВИЙ КОЛЕДЖ
НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ВОДНОГО
ГОСПОДАРСТВА ТА ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ

Яцков М. В., Мисіна О. І., Васьковець Л. І., Бялік Л. О.

Лабораторний практикум з аналітичної хімії

Навчальний посібник

Рівне-2021

Національний університет
водного господарства
та природокористування

УДК 543(075.8)
Л12

Рецензенти:

Клименко М. О., Заслужений діяч науки і техніки України, академік Міжнародної академії наук екології та безпеки життєдіяльності (МАНЕБ) та Української екологічної академії наук (УЕАН), доктор сільськогосподарських наук, професор, завідувач кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства Національного університету водного господарства та природокористування;

Аксіментьєва О. І., головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії, доктор хімічних наук, ст. наук. співробітник Львівського національного університету ім. Івана Франка;

Мартинюк Г. В., кандидат хімічних наук, доцент кафедри екології, географії та туризму Рівненського державного гуманітарного університету.

Рекомендовано Педагогічною радою ВСП «Рівненський технічний фаховий коледж НУВГП».
Протокол № 9 від 07.05.2020 р.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Яцков М. В., Мисіна О. І., Васьковець Л. І., Бялік Л. О.
Л12 Лабораторний практикум з аналітичної хімії : навч. посіб. – Рівне : НУВГП, 2021. – 216 с.
ISBN 978-966-327-485-0

Навчальний посібник рекомендований для студентів НУВГП за спеціальностями 101 «Екологія», 183 «Технологія захисту навколишнього середовища» та студентів ВСП «Рівненський технічний фаховий коледж НУВГП» спеціальностей 161 «Хімічні технології та інженерія», 101 «Екологія», який відповідає робочим програмам нормативних навчальних дисциплін: «Хімія з основами біогеохімії» (де включений тематичний розділ «Аналітична хімія»); «Аналітична хімія» та «Аналітична хімія та інструментальні методи».

Зміст і обсяг навчального матеріалу та послідовність його викладу відповідають діючим стандартам освіти.

Містить лабораторні роботи, які повністю охоплюють тематику курсу. Практикум дає змогу опанувати теоретичний матеріал та підготуватись до експериментальних досліджень.

УДК 543(075.8)

ISBN 978-966-327-485-0

© М. В. Яцков, О. І. Мисіна,
Л. І. Васьковець, Л.О. Бялік, 2021
© Національний університет
водного господарства та
природокористування, 2021

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Зміст

ВСТУП. 6
1. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ…… 8
2. РОЗЧИНИ. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНІВ…….. 12
Розв’язування типових задач 16
Задачі для самостійної роботи 21
3. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РЕАКЦІЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЇ ВЗАЄМОДІЇ…… 26
3.1. Властивості води. Йонний добуток води. Водневий показник . . …… 26
3.2. Електролітична дисоціація. Розчини електролітів . 28
3.3. Процес гідролізу солей в хімічному аналізі 33
3.3.1. Гідроліз солі, утвореної одноосновною слабкою кислотою і сильною основою…… 33
3.3.2. Гідроліз солі, утвореної двоосновною слабкою кислотою і сильною основою…… 34
3.3.3. Гідроліз кислої солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою…… 36
3.3.4. Гідроліз солі, утвореної слабкою основою і сильною кислотою…… 37
3.3.5. Гідроліз солі, утвореної слабкою кислотою і слабкою основою…… 38
3.4. Буферні розчини 39
Розв’язування типових задач 40
Задачі для самостійної роботи 45
4. РІВНОВАГА В СИСТЕМАХ «ОСАД-РОЗЧИН», ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ…… 50
Розв’язування типових задач 52
Задачі для самостійної роботи 58

Національний університет
водного господарства
та природокористування

5. РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ І ОКИСНЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ……. . . . . ……. 63
Розв'язування типових задач . . . . . ……... 67
Задачі для самостійної роботи . . . . . ……. 72
6. МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ…….. . . . . … 78
7. ПРАВИЛА РОБОТИ І ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ В ЛАБОРАТОРІЇ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ……. 92
Лабораторна робота 1. Аналітична класифікація катіонів. Характерні реакції катіонів I та II аналітичних груп…….. 95
Лабораторна робота 2. Аналіз суміші катіонів I та II аналітичних груп. Характерні реакції катіонів III і IV груп…….. 104
Лабораторна робота 3. Характерні реакції на катіони V і VI аналітичних груп. Аналіз їх сумішей…….. 120
Лабораторна робота 4. Характерні реакції на аніони. Аналіз суміші аніонів усіх аналітичних груп…… 135
Лабораторна робота 5. Встановлення якісного складу невідомої речовини…… 148
Лабораторна робота № 6. Систематичний аналіз речовини…… 154
8. ГРАВІМЕТРІЯ……... 161
Лабораторна робота № 7. Методи кількісного аналізу і обладнання лабораторії. Математична обробка кількісних визначень…… 161
Лабораторна робота № 8. Гравіметричне визначення йонів Феруму(III)…….. 165
Лабораторна робота № 9. Вагове визначення йонів Барію……...…… 170
9. ОБ'ЄМНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ, МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ…… 176

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Лабораторна робота № 10. Приготування робочого титрованого розчину хлоридної кислоти……. 176
Лабораторна робота № 11. Визначення вмісту соди і карбонатної твердості води…… 182
Лабораторна робота № 12. Визначення кислотності рідких палив…… 186
10. ОБ'ЄМНІ МЕТОДИ РЕДОКС-МЕТРІЇ, ОСАДЖЕННЯ І КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЇ…… 189
Лабораторна робота № 13. Приготування робочого розчину калій перманганату і визначення його нормальності ……. 189
Лабораторна робота № 14. Перманганатометричне визначення Феруму(III) і гідроген пероксиду …… 193
Лабораторна робота № 15. Йодометричне визначення Купруму та Арсену…… 196
Лабораторна робота № 16. Аргентометричне і роданометричне визначення хлоридів……. 202
Лабораторна робота № 17. Комплексонометричне визначення Магнію і загальної твердості води ……. 205
ДОДАТКИ…….. 209
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ 215

Національний університет
водного господарства
та природокористування

ВСТУП

Хімічний аналіз є засобом аналітичного контролю виробництва і якості продукції в різних галузях народного господарства – хімічної, металургійної, гірничодобувної, нафтодобувної промисловості та інших видів індустрії. Від рівня аналітичного контролю, оснащеності лабораторій приладами, методами та реагентами залежить розвиток багатьох підприємств і науки.

Науковою основою аналітичного контролю є аналітична хімія, яка впродовж сторіч була основною частиною хімії. Останнім часом аналітична хімія суттєво змінилася, зросли її можливості, поширились області використання основних закономірностей аналітичної хімії.

Аналіз конкретних об'єктів виконується за допомогою технічного аналізу, який забезпечує контроль за ходом технологічного процесу, контроль якості готової продукції, напівфабрикатів, сировини, шлаків, газів, стічних вод, промислового пилу з метою охорони навколишнього середовища. Без аналітичного контролю неможлива успішна робота будь-якого виробництва.

Особливість даного навчального посібника полягає в органічному поєднанні теоретичних закономірностей аналітичної хімії з основними методами аналізу, розрізненими в окремих книгах з якісного та кількісного аналізу речовин.

При складанні посібника використані матеріали з підручників, задачників, монографій та довідників, які були перероблені у відповідності до сучасної хімічної термінології, позначень, одиниць вимірювання фізичних величин.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

У навчальному посібнику «Лабораторний практикум з аналітичної хімії» наведені основні теоретичні закономірності аналітичної хімії, метрологічні характеристики методів аналізу, хімічні, електрохімічні та оптичні методи аналізу. Велика увага приділяється теорії хімічних, фізико-хімічних та фізичних методів аналізу, яка базується на фундаментальних законах фізики та хімії. В першу чергу розглянута можливість їх використання в хіміко-аналітичних дослідженнях. Крім того, в навчальному посібнику велика увага приділяється практичному використанню різних методів аналізу, їх значенню, можливостям та обмеженням.

Після викладення теоретичного матеріалу та інструментального оформлення кожного з наведених методів, пропонуються приклади розв’язування типових задач та задачі для самостійної роботи студентів. Це має стимулювати до більш глибокого вивчення матеріалу.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Національний університет
водного господарства
та природокористування

1. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Хімічний аналіз – складний багатостадійний процес. При виконанні аналізу будь-якого об'єкта можна виділити наступні етапи: постановка задачі, вибір методу і схеми аналізу, відбір проби, підготовка проби до аналізу, вимірювання аналітичного сигналу, обробка результатів аналізу. Цей поділ умовний, бо кожний етап може бути доволі складним і включати в себе багато окремих стадій.

У залежності від поставленого завдання вибір методу аналізу ґрунтується на природі і аналітичних властивостях об'єкта, що аналізується, а також залежить від обладнання, яке є в лабораторії, витрат часу, необхідного для виконання аналізу, від точності і чутливості визначення. Усі методи хімічного аналізу базуються на взаємному зв'язку властивостей і складу речовини.

У залежності від мети аналізу розрізняють:

- *якісний аналіз*, який проводять з метою ідентифікації речовини – встановлюють, які саме елементи входять до складу речовини;
- *кількісний аналіз* – встановлюють кількісне співвідношення складових частин об'єкта, що аналізується;
- *фазовий аналіз* – визначають фазовий склад речовин, які знаходяться в матеріалі, що аналізується.

У залежності від природи аналітичного сигналу (наукова класифікація) розрізняють:

1. Хімічні методи аналізу

Склад речовини визначають за допомогою хімічної реакції. В якісному аналізі реакції повинні супроводжуватись зовнішнім ефектом: зміною забарвлення, появою чи розчинністю осаду, виділенням газу. В кількісному аналізі реакції повинні відбуватися

Національний університет
водного господарства
та природокористування
дуже швидко і кількісно, не повинні відбуватись побічні реакції, треба мати метод фіксації моменту, коли речовини прореагують в еквівалентній кількості. Загальні вимоги до реакцій: чутливість та вибірковість реакцій.

До хімічних методів відносяться гравіметричний, титриметричний, газооб'ємний методи. Чутливість цих методів складає $10^{-2} - 10^{-3}\%$.

2. Фізико-хімічні методи

Ці методи базуються на вимірюванні таких фізичних властивостей, які змінюються при перебігу реакції. До таких властивостей відносяться електродний потенціал, електрична провідність, кількість електрики, сила струму, оптична густина тощо. До фізико-хімічних методів належать потенціометрія, кондуктометрія, вольтамперометрія, фотометрія тощо. Ці методи дозволяють автоматизувати аналітичний контроль, їх чутливість дорівнює $10^{-4} - 10^{-6}\%$.

3. Фізичні методи

У цих методах за допомогою приладів вимірюють фізичні властивості хімічних речовин і визначають їх склад. При цьому хімічна реакція не використовується. До цієї групи методів відносяться атомно-абсорбційний аналіз, атомно-емісійний аналіз, ядерно-магнітний резонанс тощо. У фізичних методах використовують складні прилади, але вони дуже чутливі $10^{-6} - 10^{-11}\%$.

На виробництві прийнята класифікація методів, в основу якої покладене практичне значення цих методів. У відповідності до виробничої класифікації розрізняють:

1. Маркувальні методи

Ці методи використовують для визначення кількісного складу готової продукції або напівфабрикатів. Основною вимогою до цих методів є точність. Швидкість виконання аналізу – це другорядний чинник. Через це до

Національний університет
водного господарства
та природокористування
цієї групи методів відносяться хімічні і деякі фізико-хімічні методи, які мають високу точність.

2. Контрольні (арбітражні) методи

Ці методи використовують у випадку розбіжностей між постачальником і споживачем. Основна вимога до цих методів – висока точність. В якості арбітражних методів використовують ті ж самі методи, що й в маркувальних.

3. Експресні методи

Їх використовують для контролю за ходом технологічного процесу. Основна вимога до цих методів – висока швидкість. В якості експресних використовують інструментальні методи (фізичні і фізико-хімічні).

На точність отриманих у ході аналізу результатів впливає вірно вибрана маса проби матеріалу, що аналізується, і відповідно до неї метод аналізу. Класифікація методів здійснюється наступним чином, наведеним в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Класифікація методів у залежності від маси проби

Метод	Макро	Напів мікро	Мікро	Ультра мікро	Суб-мікро
Маса проби, г	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}

Усі методи хімічного аналізу базуються на отриманні й вимірюванні аналітичного сигналу, тобто будь-якого виявлення хімічної або фізичної властивості речовини, яку можна використати для встановлення якісного складу об’єкта, що аналізується, або для кількісного оцінювання компонента, який міститься в цьому об’єкті. Точне вимірювання аналітичного сигналу – головне завдання хімічного аналізу, без якого неможливе точне визначення кількісного складу речовини.

За своєю природою аналітичні сигнали специфічні, тобто властиві тільки даним конкретним атомам або

Національний університет
водного господарства
та природокористування

молекулам речовини. Ця властивість аналітичного сигналу і лежить в основі різних методів хімічного аналізу. Визначити аналітичний сигнал можна візуально або за допомогою приладів.

Таблиця 1.2

Типи аналітичних сигналів у залежності від методу аналізу

№	Метод	Аналітичний сигнал
1	Гравіметрія	маса гравіметричної форми
2	Титриметрія	об'єм реагенту, який витрачається на реакцію з речовиною, що аналізується
3	Потенціометрія	електродний потенціал
4	Полярографія	сила струму
5	Кулонометрія	кількість електрики
6	Кондуктометрія	електрична провідність
7	Електрогравіметрія	маса осаду на електроді
8	Фотометрія	оптична густина
9	Спектрометрія	відносна інтенсивність спектральних ліній

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2. РОЗЧИНИ. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНІВ

Розчинами називають термодинамічностійкі рівноважні системи змінного складу з двох або більше компонентів. Той компонент, що кількісно переважає і зберігає свій агрегативний стан під час утворення розчину, прийнято вважати розчинником, інші компоненти – розчиненими речовинами. Кількісний склад розчину визначає концентрація, яка показує кількість одиниць маси розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину або в одиниці маси розчинника (розчину).

У залежності від обраної одиниці виміру концентрації поділяють на об'ємні та масові.

Об'ємна концентрація – це кількість одиниць маси розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину. Ці концентрації дуже зручні при розрахунках, але залежать від температури.

У залежності від одиниць маси розчиненої речовини та одиниць об'ємів розчину розрізняють наступні концентрації:

1. Молярна концентрація (молярність) показує кількість молів розчиненої речовини, що міститься в одному літрі розчину. Розмірність: моль/л.

Молярна концентрація ($C_{\text{М}}$) розраховується за рівнянням

$$C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V}, \qquad (2.1)$$

де m – маса розчиненої речовини, г; M – молярна маса розчиненої речовини, г/моль; V – об'єм розчину, мл; *1000* – коефіцієнт переходу від мілілітрів до літрів.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2. Молярна концентрація еквівалента (нормальність) показує кількість моль-еквівалентів розчиненої речовини, що міститься в одному літрі розчину. Розмірність: моль-екв/л.

Молярна концентрація еквівалента (C_E) розраховується за рівнянням

$$C_E = \frac{m \cdot 1000}{M_E \cdot V}, \qquad (2.2)$$

$$M_E = \frac{M}{z},$$

де m – маса розчиненої речовини, г; M_E – молярна маса еквівалента речовини, г/моль-екв; V – об'єм розчину, мл; 1000 – коефіцієнт переходу від мілілітрів до літрів; z – еквівалентне число.

3. Титр розчину – відношення маси розчиненої речовини до об'єму розчину. Розмірність: г/мл.

Титр розчину (T) розраховується за рівняннями

$$T = \frac{m}{V}, \qquad (2.3)$$

де m – маса розчиненої речовини, г; V – об'єм розчину, мл;

$$T = \frac{C_E \cdot M_E}{1000}, \qquad (2.4)$$

де C_E – молярна концентрація еквівалента речовини, моль-екв/л; M_E – молярна маса еквівалента речовини, г/моль-екв.

В кількісному аналізі часто використовують поняття – титр розчину за речовиною, що визначається ($T_{B/A}$). Він показує масу речовини, що визначається, яка реагує з 1 мл титрованого розчину. Розраховується за рівнянням

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$T_{B/A} = \frac{m_B \cdot M_E(A)}{M_E(B) \cdot V}, \qquad (2.5)$$

де $T_{B/A}$ – титр розчину В за речовиною А, що визначається, г/мл; m – маса розчиненої речовини В, г; V – об'єм розчину, мл; $M_E(A)$ і $M_E(B)$ – молярні маси еквівалентів речовин А і В, г/моль-екв.

Якщо відома молярна концентрація еквіваленту титранту, використовують рівняння

$$T_{B/A} = \frac{C_E(B) \cdot M_E(A)}{1000}, \qquad (2.6)$$

де $C_E(B)$ – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину В, моль-екв/л; $M_E(A)$ – молярна маса еквівалента речовини А, г/моль-екв.

Масові концентрації – це кількість одиниць маси розчиненої речовини в одиниці маси розчинника (розчину). Ці концентрації не залежать від температури, але не дуже зручні у роботі, бо потребують тривалої операції зважування. Розрізняють:

1. Моляльна концентрація (моляльність) показує кількість моль розчиненої речовини, що міститься в 1 кг розчинника. Розмірність: моль/кг.

Моляльна концентрація (C_m) розраховується за рівнянням

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{P-ka}}, \qquad (2.7)$$

де m – маса розчиненої речовини, г; $m_{P\text{-}KA}$ – маса розчинника, кг; M – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

2. Мольна частка (X_i) показує, яку частину від загальної кількості молей розчину складає розчинена речовина або розчинник. Розраховується за рівнянням

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n}, \qquad (2.8)$$

де n_i – кількість молей і-го компонента в розчині, моль; $\sum n$ – сума молей усіх компонентів розчину, моль.

Для бінарних розчинів сума мольних часток розчинника (X_o) і розчиненої речовини (X_i) дорівнює одиниці.

$$X_i + X_o = 1. \qquad (2.9)$$

Мольні частки виражають у частинах від одиниці або у відсотках.

3. Масова частка у відсотках ($w,\%$) показує кількість грамів розчиненої речовини в 100 г розчину. Розраховується за рівнянням

$$w,\% = \frac{m \cdot 100\%}{m_{р-ну}}, \qquad (2.10)$$

де m – маса розчиненої речовини, г; $m_{р-ну}$ – маса розчину, г.

Розчин характеризується певною густиною ρ (г/мл або кг/дм^3), яку беруть до уваги під час переходу від масових концентрацій до об'ємних, і навпаки.

$$\rho = \frac{m_{р-ну}}{V}, \qquad (2.11)$$

де $m_{р-ну}$ – маса розчину, г; V – об'єм розчину, мл.

Рівняння, що пов'язують масову частку з молярністю, нормальністю та моляльністю розчинів, мають вигляд

$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot w,\%}{M}, \qquad (2.12)$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$C_E = \frac{10 \cdot \rho \cdot w,\%}{M_E}, \qquad (2.13)$$

$$C_m = \frac{1000 \cdot w,\%}{M \cdot (100 - w,\%)}. \qquad (2.14)$$

Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте молярну та моляльну концентрації 87,69%-го розчину сульфатної кислоти густиною ρ=1,86 г/мл.

Розв'язування. Розрахуємо молярну концентрацію H_2SO_4 за рівнянням (2.12)

$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot w,\%}{M},$$

де ρ – густина розчину, г/мл; $w,\%$ – масова частка розчину, %; M – молярна маса кислоти, г/моль.

$M_{H_2SO_4} = 98$ г/моль.

$$C_M = \frac{10 \cdot 1{,}86 \cdot 87{,}69}{98} = 16{,}64 \text{ моль/л}.$$

Моляльність розчину розрахуємо за рівнянням (2.14)

$$C_m = \frac{1000 \cdot w,\%}{M \cdot (100 - w,\%)} = \frac{1000 \cdot 87{,}69}{(100 - 87{,}69) \cdot 98} = 72{,}7 \text{ моль/кг}.$$

Задача 2. Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента та масову частку у відсотках розчину HCl, який утворюється при розчиненні 7,3 г HCl в 150 мл води. Густина отриманого розчину дорівнює 1,02 г/мл.

Розв'язування. Розрахуємо молярну концентрацію еквівалента розчину хлоридної кислоти за рівнянням (2.2)

$$C_E = \frac{m \cdot 1000}{M_E \cdot V}.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Об'єм розчину розрахуємо за рівнянням

$$V = \frac{m_{р-ну}}{\rho},$$

де $m_{р\text{-}ну}$ – маса розчину, г; ρ – густина розчину, г/мл.

Якщо густина води дорівнює 1 г/мл, то її об'єм можна прийняти рівним до маси. Тоді маса розчину становитиме

$$m = m_{H_2O} + m_{HCl} = 150 + 7{,}3 = 157{,}3 \text{ г}.$$

Знайдемо об'єм розчину

$$V = \frac{157{,}3}{1{,}02} = 154{,}2 \text{ мл}.$$

Молярну масу еквівалента HCl визначимо за рівнянням

$$M_{E,HCl} = \frac{M_{HCl}}{z_{H^+}} = \frac{36{,}5}{1} = 36{,}5 \text{ г/моль-екв}.$$

Молярна концентрація еквівалента розчину HCl дорівнюватиме

$$C_E = \frac{7{,}3 \cdot 1000}{36{,}5 \cdot 154{,}2} = 1{,}3 \text{ моль-екв/л}.$$

Масову частку HCl у відсотках розрахуємо за рівнянням (2.10)

$$w,\% = \frac{m_{HCl} \cdot 100}{m_{р-ну}} = \frac{7{,}3 \cdot 100}{157{,}3} = 4{,}64\%.$$

Задача 3. Визначте масову частку у відсотках, моляльність, титр розчину і мольну частку розчиненої речовини після розчинення 8 г натрій гідроксиду в 200 г води, ρ=1,01 г/мл.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Розв'язування. Масову частку NaOH у відсотках в отриманому розчині розрахуємо за рівнянням (2.10)

$$w_{NaOH},\% = \frac{m_{NaOH} \cdot 100\%}{m_{р-ну}}.$$

Маса розчину становитиме

$$m_{р-ну} = m_{H_2O} + m_{NaOH} = 200 + 8 = 208\,\text{г}.$$

Тоді

$$w,\% = \frac{8 \cdot 100\%}{208} = 3{,}85\%.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Моляльність розчину визначимо за рівнянням (2.7).

$$C_m = \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH} \cdot m_{H_2O}} = \frac{8}{40 \cdot 0{,}2} = 1\,\text{моль/кг}.$$

Знайдемо титр розчину за рівнянням (2.3)

$$T = \frac{m_{NaOH}}{V_{р-ну}}.$$

Оскільки густина розчину дорівнює 1,01 г/мл, то

$$V_{р-ну} = \frac{m_{р-ну}}{\rho} = \frac{208}{1{,}01} = 205{,}9\ \text{мл}.$$

Тоді

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$T = \frac{8}{205{,}9} = 0{,}03885 \text{ г/мл.}$$

Мольну частку NaOH у розчині розрахуємо за рівнянням (2.8)

$$X_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{n_{NaOH} + n_{H_2O}}.$$

Кількість моль NaOH дорівнює

$$n_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}},$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

де M_{NaOH} – молярна маса NaOH, г/моль.
M_{NaOH}=40 г/моль.

$$n_{NaOH} = \frac{8}{40} = 0{,}2 \text{ моль.}$$

Кількість моль H_2O дорівнює

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{200}{18} = 11{,}1 \text{ моль.}$$

Тоді $X_{NaOH} = \frac{0{,}2}{0{,}2 + 11{,}1} = 0{,}018.$

Задача 4. Обчисліть необхідну кількість силікованадію, який містить 48% Ванадію, для отримання 10 т сталі із вмістом Ванадію 1,5%.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Розв'язування. Розрахуємо кількість Ванадію, що міститься в 10 т сталі із вмістом Ванадію 1,5%, з відповідної пропорції

100 т сталі містить 1,5 т Ванадію,
10 т сталі містить X т Ванадію.

$$X = \frac{10 \cdot 1{,}5}{100} = 0{,}15 \text{ т} = 150 \text{ кг}.$$

Кількість силікованадію, що містить 150 кг Ванадію, знаходимо з наступної пропорції

100 кг силікованадію містить 48 кг Ванадію,
X кг силікованадію містить 150 кг Ванадію.

$$X = \frac{100 \cdot 150}{48} = 312{,}5 \text{ кг}.$$

Задача 5. Обчисліть масову частку (%) і моляльність розчину, отриманого шляхом змішування 200 мл 50%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,4 г/мл з 2 л 10,6%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,07 г/мл.

Розв'язування. Визначимо маси 50%-го і 10,6%-го розчинів H_2SO_4 за рівнянням $m_{р-ну} = V \cdot \rho$:

$$m_1 = 200 \cdot 1{,}4 = 280 \text{ г}; \quad m_2 = 2000 \cdot 1{,}07 = 2140 \text{ г}.$$

Тоді загальна маса отриманого розчину становитиме

$$m = m_1 + m_2 = 280 + 2140 = 2420 \text{ г}.$$

Розрахуємо вміст H_2SO_4 в 50%-му і 10,6%-му розчинах за рівняннями

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$m_{H_2SO_4} = \frac{w,\% \cdot m_{р-ну}}{100},$$

$$m_{1,H_2SO_4} = \frac{50 \cdot 280}{100} = 140\,\text{г},$$

$$m_{2,H_2SO_4} = \frac{10{,}60 \cdot 2140}{100} = 226{,}84\,\text{г}.$$

Загальна маса кислоти в отриманому розчині дорівнюватиме

$$m_{H_2SO_4} = m_{1,H_2SO_4} + m_{2,H_2SO_4} = 140 + 226{,}84 = 366{,}84 \text{ г}.$$

Масову частку H_2SO_4 у відсотках розрахуємо за рівнянням (2.10)

$$w,\% = \frac{m_{H_2SO_4} \cdot 100}{m_{р-ну}} = \frac{366{,}84 \cdot 100}{2420} = 15{,}16\%.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Для розрахунку моляльності отриманого розчину знайдемо масу води за рівнянням

$$m_{H_2O} = m_{р-ну} - m_{H_2SO_4} = 2420 - 366{,}84 = 2053{,}16\,\text{г} = 2{,}05\,\text{кг}.$$

Моляльність отриманого розчину обчислюємо за рівнянням (2.7)

$$C_m = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4} \cdot m_{H_2O}} = \frac{366{,}84}{98 \cdot 2{,}05} = 1{,}82 \text{ моль/кг}.$$

Задачі для самостійної роботи

1. Обчисліть, яка маса калій гідроксиду міститься у 200 мл 0,092 н розчину. M_{KOH}=56 г/моль.

Відповідь: 1,0304 г.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2. Визначте об’єм 56%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,46 г/мл, який потрібен для приготування 5 л 2 н розчину.

Відповідь: 599,32 мл.

3. Розрахуйте, який об’єм 2 н розчину натрій карбонату необхідно взяти для приготування 250 мл 0,35 н водного розчину Na_2CO_3.

Відповідь: 43,75 мл.

4. 1 л насиченого розчину $CaSO_4$ містить 2 г солі. Знайдіть молярну, моляльну концентрації та масову частку (%) розчину. Прийняти ρ=1 г/мл.

Відповідь: $7{,}1\cdot10^{-3}$ моль/л; $7{,}1\cdot10^{-3}$ моль/кг H_2O; 0,1%.

5. Визначте масу сульфатної кислоти в 100 мл 5М розчину.

Відповідь: 49 г.

6. Обчисліть масову частку (%) і мольну частку 5М розчину сульфатної кислоти з густиною 1,29 г/мл.

Відповідь: 37,98%; 0,1011.

7. Розрахуйте масову частку (%) розчину сульфатної кислоти, отриманого шляхом змішування 200 мл 5М розчину H_2SO_4 густиною 1,29 г/мл з 350 мл води.

Відповідь: 16,12%.

8. Визначте масову частку (%) і титр розчину після розчинення 100 мл 8,8М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,425 г/мл в 400 мл води.

Відповідь: 15,9%; 0,1725 г/мл.

9. Обчисліть моляльність і масову частку (%) 10М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,48 г/мл.

Відповідь: 20 моль/кг H_2O; 66,22%.

10. Розрахуйте нормальність і титр розчину, отриманого при розчиненні 14,6 г гідроген хлориду в 200 мл води за нормальних умов.

Відповідь: 2 г-екв/л; 0,073 г/мл.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

11. Визначте масову частку (%) і молярність розчину сульфатної кислоти, моляльність якої дорівнює 72,7 моль/кг. Густина розчину – 1,8 г/мл.

Відповідь: 87,69%; 16,11 моль/л.

12. Розрахуйте масову частку (%) і титр HCl за сріблом, якщо молярна концентрація хлоридної кислоти дорівнює 12,11 моль/л, а густина розчину – 1,185 г/мл.

Відповідь: 37,3%; 1,3079 г/мл.

13. Розрахуйте масову частку (%) розчину, отриманого шляхом змішування 40 мл 12,11М розчину хлоридної кислоти густиною 1,185 г/мл з 500 мл води.

Відповідь: 3,23%.

14. Обчисліть об'єм 10М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,485 г/мл, необхідну для одержання 3 л 10%-го розчину густиною 1,055 г/мл.

Відповідь: 323 мл.

15. Визначте масову частку (%) і моляльність 7М розчину хлорної кислоти густиною 1,41г/мл.

Відповідь: 49,9%; 9,9 моль/кг H_2O.

16. Визначте молярність і моляльність 45%-го розчину калій гідроксиду густиною 1,45 г/мл.

Відповідь: 11,65 моль/л; 14,61 моль/кг H_2O.

17. Розрахуйте молярність і титр розчину, отриманого шляхом змішування 20 мл 30%-го розчину натрій гідроксиду густиною 1,33 г/мл з 250 мл води.

Відповідь: 0,74 моль/л;

18. Обчисліть молярність і мольну частку 14%-го розчину натрій карбонату густиною 1,145 г/мл.

Відповідь: 1,51 моль/л; 0,027.

19. Визначте масу натрій хлориду і води, які необхідні для приготування 5 л фізіологічного розчину (3% розчин NaCI). ρ=1,05 г/мл.

Відповідь: 154,5 г.

20. Знайдіть масову частку (%) розчину, одержаного при змішуванні 70 мл 70%-го розчину нітратної кислоти

Національний університет
водного господарства
та природокористування
густиною 1,415 г/мл з 1000 мл 3%-го розчину нітратної кислоти густиною 1,1 г/мл.

Відповідь: 8,53%.

21. Розрахуйте необхідну кількість феромангану, який містить 35% Мангану, для одержання 100 т сталі з вмістом Мангану 2%.

Відповідь: 5,7 т.

22. Обчисліть масу $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, яку необхідно взяти для приготування 200 мл 0,5н розчину цинк сульфату.

Відповідь: 14,35 г.

23. Обчисліть масу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, яку потрібно взяти для приготування 10 л 3%-го розчину за Cu^{2+} (ρ=1,03 г/мл).

Відповідь: 1221,29 г.

24. Розрахуйте молярність і мольну частку розчину, одержаного при змішуванні 70 мл 70%-го розчину хлоридної кислоти густиною 1,671 г/мл з 1000 мл 3%-го розчину HNO_3 густиною 1,019 г/мл.

Відповідь: 1,05 моль/л; 0,0195.

25. Визначте титр і масову частку (%) 2,3М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,115 г/мл.

Відповідь: 0,2254 г/мл; 20,21%.

26. Визначте мольну частку і молярність 20,25%-го розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,115 г/мл.

Відповідь: 0,0447; 2,3 моль/л.

27. Обчисліть масову частку (%) розчину, одержаного в результаті розчинення 30 л SO_3 в 200 мл H_2O за нормальних умов.

Відповідь: 34,9%.

28. Розрахуйте молярність і масову частку (%) розчину, одержаного при розчиненні 44,8 л амоніаку за нормальних умов в 200 мл води.

Відповідь: 10 моль/л; 14,53%.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

29. Визначте молярність і масову частку (%) розчину, одержаного при розчиненні 34 г амоніаку за нормальних умов в 200 мл води.

Відповідь: 10 моль/л; 14,53%.

30. Розрахуйте, які об’єми 70%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,61 г/мл і 10,56%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,07 г/мл необхідно взяти для приготування 1,5 кг 25%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,178 г/мл.

Відповідь: 226,34 мл (70%); 1061,31 мл (10,56%).

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Національний університет
водного господарства
та природокористування

3. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РЕАКЦІЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

3.1. Властивості води. Йонний добуток води. Водневий показник

Реакції, що застосовують в аналітичній хімії, найчастіше відбуваються у водних розчинах. Вода є досить слабким електролітом, в результаті дисоціації якого у розчин надходять йони гідрогену та гідроксиду. Спрощено дисоціацію води без урахування стадії утворення йону гідроксонію H_3O^+ можна записати

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- .$$

Для стану рівноваги константа дисоціації води має вигляд

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$K = \frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}86\cdot 10^{-16} \text{ моль/л.} \qquad (3.1)$$

Оскільки в дисоційованій формі перебуває мізерна частина молекул води, то концентрацію її недисоційованих молекул вважають сталою величиною. Рівняння (3.1) можна записати

$$K[H_2O] = [H^+]\cdot[OH^-] = K_{H_2O}, \qquad (3.2)$$

де K_{H_2O} – йонний добуток води.

Як би не змінювались концентрації йонів H^+ або OH^-, їх добуток у будь-якому водному розчині є величиною сталою при кімнатній температурі. Йонний добуток води залежить лише від температури. З підвищенням температури збільшується йонний добуток

Національний університет
водного господарства
та природокористування

води. При $25^\circ C$ $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$, а концентрації йонів гідрогену та гідроксиду однакові: $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Співвідношення між концентраціями йонів гідрогену та гідроксиду справедливе не лише для чистої води, але й для будь-яких водних розчинів.

Від концентрації йонів H^+ та OH^- залежить кислотність середовища. Характеризуючи концентрацію йонів гідрогену в розчині, на практиці користуються водневим показником pH:

$$pH = -\lg[H^+]. \qquad (3.3)$$

Водневий показник – це від'ємний десятковий логарифм концентрації йонів гідрогену.

За аналогією використовують гідроксидний показник pOH

$$pOH = -\lg[OH^-]. \qquad (3.4)$$

Величини pH і pOH, як і концентрації відповідних йонів, залежать одна від одної. Прологарифмувавши рівняння $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, отримаємо

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = \lg 10^{-14};\ pH + pOH = 14. \qquad (3.5)$$

Для нейтрального розчину $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, $pH = pOH = 7$.

Для кислого розчину $[H^+] > 10^{-7}$, $pH < 7$, а $pOH > 7$.

Для лужного розчину $[H^+] < 10^{-7}$, $pH > 7$, а $pOH < 7$.

Величину pH можна визначити дослідним шляхом та потенціометричним методом за допомогою pH–метрів.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

3.2. Електролітична дисоціація. Розчини електролітів

Деякі розчини, що називаються **електролітами**, взаємодіючи з полярними молекулами розчинника, розпадаються на протилежно заряджені частинки - йони і утворюють розчини, що проводять електричний струм. Розщеплення розчиненої речовини на йони під дією молекул розчинника називають **електролітичною дисоціацією**. За рахунок йон – дипольної взаємодії молекул розчинника з йонами електроліту утворюються сольватовані (гідратовані) йони.

Процес дисоціації є оборотним. Кількісною характеристикою повноти перебігу електролітичної дисоціації є **ступінь дисоціації** α – відношення числа молекул n_i, що розпалися на йони, до загального числа всіх молекул розчиненої речовини $\sum n_i$

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum n_i}. \qquad (3.6)$$

Залежно від ступеня дисоціації електроліти поділяють на сильні і слабкі. **Сильні електроліти** в розбавлених водних розчинах дисоціюють практично повністю, тобто необоротно. До них відносяться сильні кислоти, луги, а також усі розчинні солі. Слід зазначити, що яким би сильним не був електроліт, значення ступеня дисоціації може тільки наближатися до 100% (або до 1,0), але ніколи цієї межі досягти не може. **Слабкі електроліти** в розчинах дисоціюють частково, тобто процес їх дисоціації є оборотним. Для слабких електролітів $0 < \alpha << 1$.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Важливою характеристикою процесу дисоціації слабких електролітів є **константа дисоціації** $K_Д$. Для бінарного електроліту процес дисоціації можна записати

$$KA \rightleftarrows K^+ + A^-.$$

Тоді константа дисоціації цього електроліту матиме вигляд

$$K_Д = \frac{[K^+]\cdot[A^-]}{[KA]}.$$

Константа дисоціації слабких електролітів пов'язана зі ступенем дисоціації законом розведення Оствальда

$$K_Д = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1-\alpha}, \qquad (3.7)$$

де $C_м$ – молярна концентрація слабкого електроліту, моль/л.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Врахувавши, що для слабких електролітів ступінь дисоціації значно менший за одиницю ($\alpha << 1$), рівняння (3.7) можна спростити. Тоді закон розведення Оствальда матиме вигляд

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_д}{C_м}}. \qquad (3.8)$$

При розрахунках замість константи дисоціації, дуже часто користуються показником константи дисоціації pK, який визначається за рівнянням

$$pK = -\lg K_Д. \qquad (3.9)$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Розчини сильних електролітів навіть при дуже великому розведенні не відносяться до ідеальних. Це реальні розчини, де кожний йон взаємодіє з усіма оточуючими його йонами, що викликає відхилення властивостей сильних електролітів від властивостей ідеальних розчинів. Щоб врахувати відхилення властивостей сильних електролітів, ввели поняття активність a.

Активність – це функція концентрації, тиску та температури, підстановка якої в рівняння законів, дійсних для ідеальних систем, дозволяє застосовувати їх для розрахунків властивостей реальних систем. Активність пов'язана з концентрацією розчину через коефіцієнт активності

$$a = C_м \cdot \gamma , \qquad (3.10)$$

де $C_м$ – молярна концентрація електроліту, моль/л;

γ – коефіцієнт активності.

Для розрахунку коефіцієнта активності в дуже розведених розчинах використовують рівняння першого наближення теорії Дебая-Гюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -0{,}5 \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \sqrt{I} , \qquad (3.11)$$

де $Z_+ \cdot Z_-$ – добуток зарядів катіону і аніону;

I – йонна сила розчину, яку розраховують за рівнянням

$$I = \frac{1}{2} \sum \left(C_M \cdot Z_i^2 \right). \qquad (3.12)$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Рівняння (3.11) справедливе для розчинів з $I < 0{,}01$.

Якщо $0{,}01 < I < 0{,}5$, то коефіцієнт активності розраховують за рівнянням другого наближення теорії Дебая-Гюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0{,}5 \cdot Z_{+} \cdot Z_{-} \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \text{ звідки}$$

$$\lg \gamma_i = \frac{Z_i^2}{Z_{+} \cdot Z_{-}} \lg \gamma_{\pm}. \qquad (3.13)$$

При виконанні хімічного аналізу різних матеріалів важливу роль відіграє середовище, в якому відбувається та чи інша реакція. Оскільки кислотність розчину визначається концентрацією йонів гідрогену, то треба вміти розраховувати концентрацію цих йонів в розчинах сильних і слабких кислот та основ.

Для розчину одноосновної сильної кислоти концентрацію йонів гідрогену та її кислотність розраховують за рівняннями

$$\left[H^{+}\right] = C_{M(к-ти)}, \; pH = -\lg C_{M(к-ти)}, \qquad (3.14)$$

де $C_{M(к-ти)}$ – молярна концентрація одноосновної сильної кислоти, моль/л.

Для концентрованих розчинів розраховують водневий показник, виражений через активність йонів гідрогену

$$pH = -\lg a_{H^{+}} \qquad (3.15)$$

Для сильних однокислотних основ концентрація йонів H^{+} визначається за рівняннями

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$\left[H^+\right]=\frac{10^{-14}}{C_{мосн.}},\ pH=14+\lg C_{M(осн.)}, \tag{3.16}$$

де $C_{M(осн).}$ – молярна концентрація однокислотної сильної основи, моль/л.

Концентрацію йонів гідрогену в розчинах одноосновної слабкої кислоти розраховують за рівнянням

$$\left[H^+\right]=\sqrt{K_{Д,к-ти}\cdot C_{M(к-ти)}}, \tag{3.17}$$

де $K_{Д,к-ти}$ – константа дисоціації слабкої кислоти; $C_{M(к-ти)}$ – молярна концентрація слабкої кислоти, моль/л.

Водневий показник таких кислот визначається за рівнянням

$$pH=\frac{1}{2}pK_{Д,к-ти}-\frac{1}{2}\lg C_{M(к-ти)} \tag{3.18}$$

де $pK_{Д,к-ти}=-\lg K_{Д,к-ти}$.

Для слабких однокислотних основ

$$\left[H^+\right]=\frac{10^{-14}}{\sqrt{K_{Д,осн.}\cdot C_{M(осн.)}}}, \tag{3.19}$$

де $K_{Д,осн.}$ – константа дисоціації однокислотної слабкої основи; $C_{M(осн)}$ – молярна концентрація слабкої основи, моль/л.

Водневий показник слабких основ розраховується за рівнянням

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{Д,осн.} + \frac{1}{2} \lg C_{M(осн.)} \qquad (3.20)$$

де $pK_{Д,осн.} = -\lg K_{Д,осн.}$.

3.3. Процес гідролізу солей в хімічному аналізі

Водні розчини багатьох нормальних (середніх) солей не є нейтральними, що свідчить про взаємодію їх йонів із молекулами води. Причина такої взаємодії криється у можливості утворення під час хімічної реакції слабких електролітів.

Гідроліз – це процес взаємодії розчинених у воді солей з полярними молекулами води, що спричиняє утворення слабкого електроліту і при цьому змінюється pH розчину.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

До гідролізу схильні солі, що утворені слабкою кислотою і сильною основою, сильною кислотою і слабкою основою та слабкою кислотою і слабкою основою.

Кількісно гідроліз характеризують, як і процес дисоціації, двома величинами:

1) ступенем гідролізу $h_Г$, що показує, яка частина розчиненої солі прогідролізувала у стані рівноваги;

2) константою гідролізу $К_Г$, як оборотного процесу, в якому через деякий час настає рівновага.

3.3.1. Гідроліз солі, утвореної одноосновною слабкою кислотою і сильною основою

Гідроліз таких солей можна представити реакціями в молекулярній та йонно-молекулярній формах

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Константу і ступінь гідролізу солей цього типу розраховують за рівняннями:

$$K_Г = \frac{10^{-14}}{K_{Д,к-ти}}. \qquad (3.21)$$

$$h_Г = \sqrt{\frac{K_Г}{C_{M(солі)}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{Д,к-ти} \cdot C_{M(солі)}}}. \qquad (3.22)$$

В результаті гідролізу в розчині накопичуються йони OH^-, змінюючи кислотність середовища. При цьому

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{Д,к-ти}}{C_{M(солі)}}} \text{ або}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{Д,к-ти} + \frac{1}{2} \lg C_{M(солі)}. \qquad (3.23)$$

Таким чином, pH розчину зростає зі збільшенням концентрації солі та величини $pK_{Д,к-ти}$.

3.3.2. Гідроліз солі, утвореної двоосновною слабкою кислотою і сильною основою

Гідроліз солей дво- та багатоосновних кислот ускладнюється тим, що відповідно до ступінчастої дисоціації останніх процес гідролізу також проходить ступінчасто. Наприклад, гідроліз солі Na_2CO_3 відбувається

Національний університет
водного господарства
та природокористування

ступінчасто:

перший ступінь

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH\ ;$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-\ \ pH > 7\ ;$$

другий ступінь

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH\ ;$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-\ .$$

Солі цього типу гідролізують переважно за першим ступенем, що випливає з порівняння констант дисоціації кислоти за першим та другим ступенем. Гідроліз за другим ступенем майже не здійснюється, оскільки вже на першому ступені утворюється більш слабка кислота HCO_3^- порівняно з тією, яка утворюється за другим ступенем H_2CO_3.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+\ ,\ K_{Д,1} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}\ ;$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+\ , K_{Д,2} = 4{,}7 \cdot 10^{-11}\ .$$

$K_{Д,2} << K_{Д,1}$. Отже, перший ступінь гідролізу є найвірогіднішим і завершеним. Схематично гідроліз таких солей можна представити

$$A^{2-} + H_2O \rightleftarrows HA^- + OH^-\ .$$

Константу гідролізу солей цього типу розраховують за рівнянням

$$K_Г = \frac{10^{-14}}{K_{Д,HA^-}}\ , \qquad (3.24)$$

де $K_{Д,HA^-}$ – константа дисоціації слабкої кислоти за першим

Національний університет
водного господарства
та природокористування
ступенем.

Ступінь гідролізу визначають за рівнянням

$$h_Г = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{Д,HA^-} \cdot C_{M(солі)}}}\,. \qquad (3.25)$$

Кислотність розчину такої солі обчислюють за рівняннями

$$\left[H^+\right] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{Д,HA^-}}{C_{M(солі)}}} \text{ або}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{Д,HA^-}. + \frac{1}{2} \lg C_{M(солі)}\,. \qquad (3.26)$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

3.3.3. Гідроліз кислої солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою

Схема гідролізу

$$HA^- + H_2O \rightleftarrows H_2A + OH^-\,.$$

Константу та ступінь гідролізу цих солей розраховують за рівняннями:

$$K_Г = \frac{10^{-14}}{K_{Д,H_2A}}; \qquad (3.27)$$

$$h_Г = \frac{10^{-14}}{C_{солі} \cdot \sqrt{K_{Д,H_2A} \cdot K_{Д,HA^-}}}, \qquad (3.28)$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

де $K_{Д,H_2A}$ і $K_{Д,HA^-}$ – відповідно константи дисоціації кислоти за першим та другим ступенем.

Кислотність розчину солі визначають за рівняннями:

$$\left[H^+\right] = \sqrt{K_{Д,H_2A} \cdot K_{Д,HA^-}} \quad \text{або}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{Д,H_2A} + \frac{1}{2} pK_{Д,HA^-}. \qquad (3.29)$$

3.3.4. Гідроліз солі, утвореної слабкою основою і сильною кислотою

Гідроліз таких солей можна представити реакціями в молекулярній та йонно-молекулярній формах

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl\ ,$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+,\ pH < 7.$$

Схема гідролізу цих солей в загальному вигляді

$$Me^+ + H_2O \rightleftarrows MeOH + H^+.$$

У процесі гідролізу таких солей у розчині накопичуються йони гідрогену. Кислотність розчину розраховують за рівняннями

$$\left[H^+\right] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{м(солі)}}{K_{Д,осн.}}} \quad \text{або}$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{Д,осн.} - \frac{1}{2} \lg C_{м(солі)}. \qquad (3.30)$$

Константу та ступінь гідролізу визначають за рівняннями:

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$K_Г = \frac{10^{-14}}{K_{Д,осн.}}, \tag{3.31}$$

$$h_Г = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{Д,осн.} \cdot C_{м(солі)}}}. \tag{3.32}$$

3.3.5. Гідроліз солі, утвореної слабкою кислотою і слабкою основою

Гідроліз таких солей можна представити реакцією в молекулярній формі

$$NH_4CN + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCN .$$

Такі реакції є майже необоротними, оскільки під час їх перебігу утворюються два слабких електроліти.

Схема гідролізу

$$Me^+ + A^- + H_2O \rightleftarrows MeOH + HA .$$

Константа гідролізу такої солі дорівнює

$$K_Г = \frac{10^{-14}}{K_{Д,к-ти} \cdot K_{Д,осн.}}. \tag{3.33}$$

Ступінь гідролізу розраховують за рівнянням

$$h_Г = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{Д,к-ти} \cdot K_{Д,осн.}}}. \tag{3.34}$$

Водневий показник середовища визначають за рівняннями

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{Д,к-ти}}{K_{Д,осн.}}} \text{ або}$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{Д,осн.} + \frac{1}{2} \lg pK_{Д,к-ти}. \qquad (3.35)$$

3.4. Буферні розчини

Буферні розчини – це суміші концентрованих розчинів слабкої кислоти або основи та її солі, що утворена сильною основою або кислотою. Наприклад, суміші етанової кислоти та ацетату натрію (кислий буферний розчин), суміш гідроксиду та хлориду амонію (основний буферний розчин).

Значення цих розчинів у хімічному аналізі дуже велике, так як за допомогою цих розчинів можна виконувати аналіз матеріалів за контрольованих кислотних умов.

При введенні до буферної суміші розчину сильної кислоти або сильної основи змінюється концентрація слабкої кислоти або основи, проте pH буферного розчину практично не змінюється. Це пояснюється тим, що слабка кислота або слабка основа взагалі мало дисоціює, а при наявності однойменних йонів її солі дисоціація буде ще менш відчутною. Розведення розчину не впливає на його pH, оскільки водневий показник залежить лише від співвідношення концентрацій солі ($C_{м(солі)}$) та кислоти ($C_{м(к-ти)}$) і не залежить від ступеня розведення.

Для кислого буферного розчину, утвореного слабкою кислотою та її сіллю, кислотність обчислюють за рівняннями

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$\left[H^+\right] = K_{Д,к-ти}\frac{C_{м(к-ти)}}{C_{м(солі)}} \quad \text{або}$$

$$pH = pK_{к-ти} - \lg\frac{C_{м(к-ти)}}{C_{м(солі)}}. \qquad (3.36)$$

Для основного буферного розчину, утвореного слабкою основою та її сіллю, кислотність розраховують за рівняннями

$$\left[OH^-\right] = K_{Д,осн.}\frac{C_{м(осн.)}}{C_{м(солі)}} \quad \text{або}$$

$$pH = 14 - pK_{осн.} + \lg\frac{C_{м(осн.)}}{C_{м(солі)}}. \qquad (3.37)$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте pH і pa_{H^+} розчину, одержаного при розчиненні 10 мл 70%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,61 г/мл в 250 мл води.

Розв'язування. Маса 10 мл розчину H_2SO_4 дорівнює

$$m_{р-ну} = V \cdot \rho = 10 \cdot 1{,}61 = 16{,}1 \text{ г}.$$

Масу сульфатної кислоти в 10 мл 70%-го розчину знайдемо з наступної пропорції

100 г розчину містить 70 г H_2SO_4,
16,1 г розчину містить X г H_2SO_4,

$$X = \frac{16{,}1 \cdot 70}{100} = 11{,}27 \text{ г } H_2SO_4.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Кількість молей кислоти визначимо за рівнянням

$$n_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} = \frac{11{,}27}{98} = 0{,}115 \text{ моль}.$$

Тоді молярна концентрація розчину H_2SO_4, враховуючи, що об'єм одержаного розчину

$$V_p = V(H_2SO_4) + V(H_2O) = 10 + 250 = 260 \text{ мл},$$

становитиме

$$C_M = \frac{n_{H_2SO_4} \cdot 1000}{V_p} = \frac{0{,}115 \cdot 1000}{260} = 0{,}44 \text{ моль/л}.$$

Так як H_2SO_4 – двоосновна кислота, то концентрація йонів гідрогену в розчині, виходячи з рівняння дисоціації $H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$, буде в два рази більшою за концентрацію кислоти.

$$\left[H^+\right] = 2C_M = 2 \cdot 0{,}44 = 0{,}88 \text{ моль/л}.$$

Звідси водневий показник дорівнюватиме

$$pH = -\lg\left[H^+\right] = -\lg 0{,}88 = 0{,}055.$$

Для визначення водневого показника, вираженого через активність йонів гідрогену, розрахуємо йонну силу розчину за формулою (3.12)

$$I = \frac{1}{2}\sum\left(C_{H^+} \cdot Z_{H^+}^2 + C_{мSO_4^{2-}} \cdot Z_{SO_4^{2-}}^2\right) = \frac{1}{2}\left(0{,}88 \cdot 1^2 + 0{,}44 \cdot 2^2\right) = 1{,}32.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Знаючи йонну силу розчину, коефіцієнт активності визначимо за рівнянням (3.13)

$$\lg \gamma_+ = -\frac{0{,}5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{1{,}32}}{1+\sqrt{1{,}32}} = -0{,}27\,,\ \gamma_+ = 0{,}54\,.$$

Тоді активність йонів гідрогену за рівнянням (3.10) дорівнюватиме

$$a_{H^+} = C_{H^+} \cdot \gamma_+ = 0{,}88 \cdot 0{,}54 = 0{,}475 \text{ моль/л},$$

а водневий показник

$$pa_{H^+} = -\lg a_{H^+} = -\lg 0{,}475 = 0{,}32.$$

Задача 2. Розрахуйте концентрацію йонів гідрогену і ступінь гідролізу солі в 800 мл розчину, який містить 10,6 г натрій гідрогенкарбонату. Константи дисоціації карбонатної кислоти за ступенями відповідно дорівнюють $K_{Д,H_2CO_3} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$; $K_{Д,HCO_3^-} = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$.

Розв'язування. Для кислої солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою, концентрацію йонів гідрогену розрахуємо за рівнянням (3.29)

$$\left[H^+\right] = \sqrt{K_{Д,H_2CO_3} \cdot K_{Д,HCO_3^-}} = \sqrt{4{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot 4{,}8 \cdot 10^{-11}} =$$
$$= 4{,}65 \cdot 10^{-9}\ моль/л$$

Для розрахунку ступеня гідролізу треба знайти молярну концентрацію солі. Розрахуємо кількість моль розчиненої солі

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$n_{NaHCO_3} = \frac{m_{NaHCO_3}}{M_{NaHCO_3}} = \frac{10{,}6}{84} = 0{,}126 \text{ моль},$$

де M_{NaHCO_3} – молярна маса солі, г/моль. $M_{NaHCO_3} = 84$ г/моль.

Тоді молярну концентрацію солі визначимо з відповідної пропорції

800 мл розчину містить 0,126 моля $NaHCO_3$,

1000 мл розчину містить X моль $NaHCO_3$,

$$X = \frac{1000 \cdot 0{,}126}{800} = 0{,}16 \text{ моль/л}.$$

Ступінь гідролізу солі розрахуємо за рівнянням (3.28)

$$h_Г = \frac{10^{-14}}{C_{солі} \cdot \sqrt{K_{Д,H_2CO_3} \cdot K_{Д,HCO_3^-}}} =$$

$$= \frac{10^{-14}}{0{,}16 \cdot \sqrt{4{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot 4{,}8 \cdot 10^{-11}}} = 1{,}34 \cdot 10^{-5}.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Задача 3. Скільки грамів солі натрій ацетату треба додати до 500 мл 0,1М розчину етанової кислоти (CH_3COOH), щоб зменшити концентрацію йонів гідрогену в розчині у 1000 разів? $K_{Д,CH_3COOH} = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язування. Розрахуємо концентрацію йонів гідрогену в 0,1М розчині етанової кислоти за формулою (3.17)

$$\left[H^+\right] = \sqrt{K_{Д,к-ти} \cdot C_{м(к-ти)}} = \sqrt{1{,}74 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1} = 1{,}32 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}.$$

Суміш етанової кислоти з її сіллю – це кислий буферний розчин. Концентрація йонів гідрогену в буферному розчині визначається за рівнянням (3.36)

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$\left[H^+\right] = K_{Д,к-ти} \frac{C_{м(к-ти)}}{C_{м(солі)}}.$$

Звідки $C_{м(солі)} = K_{Д,к-ти} \frac{C_{м(к-ти)}}{\left[H^+\right]}$.

За умовою задачі концентрація йонів гідрогену повинна зменшитися у 1000 разів, тобто $\left[H^+\right] = 1{,}32 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Тоді $C_{м(CH_3COONa)} = 1{,}74 \cdot 10^{-5} \frac{0{,}1}{1{,}32 \cdot 10^{-6}} = 1{,}32$ моль/л.

Маса солі, яку треба додати до 1 л розчину, щоб зменшити концентрацію йонів гідрогену у 1000, дорівнюватиме

$$m_{CH_3COONa} = C_{м(CH_3COONa)} \cdot M_{CH_3COONa} = 1{,}32 \cdot 82 = 108{,}2 \text{ г/л}.$$

До 500 мл розчину треба додати у два рази менше солі, тобто 54,1 г натрій ацетату.

Задача 4. pH 0,2М розчину натрієвої солі слабкої одноосновної кислоти дорівнює 10. Розрахуйте константу і ступінь гідролізу солі.

Розв'язування. Щоб розрахувати константу і ступінь гідролізу солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою, треба визначити константу дисоціації кислоти за рівнянням (3.26)

$$\left[H^+\right] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{Д,HA^-}}{C_{м(солі)}}} \quad \text{і} \quad K_{Д,к-ти} = \frac{\left[H^+\right]^2 \cdot C_{м(солі)}}{10^{-14}}.$$

Оскільки pH=10, то $\left[H^+\right] = 10^{-10}$ моль/л.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Тоді $K_{Д,к-ти} = \frac{10^{-20} \cdot 0{,}2}{10^{-14}} = 2 \cdot 10^{-7}$.

Константу гідролізу розрахуємо за рівнянням (3.21)

$$K_Г = \frac{10^{-14}}{K_{Д,к-ти}} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-7}} = 5 \cdot 10^{-8}.$$

Ступінь гідролізу – за рівнянням (3.22)

$$h_Г = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{Д,к-ти} \cdot C_{м(солі)}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}2}} = 5 \cdot 10^{-4}.$$

Задачі для самостійної роботи

1. Визначте pH розчину, одержаного при розчиненні 1,12 л HCl в 500 мл води за нормальних умов.

Відповідь: 1.

2. Визначте pH розчину, одержаного при розчиненні 4 г натрій гідроксиду в 10 л води.

Відповідь: 12.

3. Розрахуйте pH розчину, отриманого при розведенні 50 мл 40,2%-го розчину етанової кислоти водою до 1000 мл. ρ=1,05 г/мл. $K_{Д,НА} = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: 2,6.

4. Обчисліть pH розчину, одержаного при розчиненні 2,24 л HCl в 6000 мл води за нормальних умов.

Відповідь: 1,8.

5. Розрахуйте pOH розчину, одержаного при розведенні 100 мл 10%-го розчину метанової кислоти водою до 1500 мл. $K_{Д,HCOOH}=1{,}8 \cdot 10^{-4}$. ρ=1,05 г/мл.

Відповідь: 11,23.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

6. Визначте концентрацію йонів гідрогену і гідроксиду в розчині, 250 мл якого містить 10,6 г Na_2CO_3. $K_{Д,HCO_3^-} = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$.

Відповідь: $6{,}9 \cdot 10^{-13}$; $1{,}45 \cdot 10^{-2}$.

7. Розрахуйте концентрацію йонів гідрогену, йонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі в розчині, 500 мл якого містить 8,2 г $NaCH_3COO$. $=1{,}74 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $5{,}8 \cdot 10^{-10}$; $1{,}22 \cdot 10^{-5}$; $3{,}4 \cdot 10^{-5}$.

8. Визначте концентрацію йонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі в розчині, 200 мл якого містить 1,06 г $NaHCO_3$. $K_{Д,H_2CO_3} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$. $K_{Д,HCO_3^-} = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$.

Відповідь: $1{,}075 \cdot 10^{-2}$; $5{,}7 \cdot 10^{-2}$.

9. Визначте концентрацію йонів гідрогену в розчинах: а) 0,5М розчин NaH_2PO_4; б) 0,3М розчин Na_2HPO_4. $pK_1=1{,}96$. $pK_2=6{,}76$. $pK_3=12{,}44$.

Відповідь: а) $4{,}36 \cdot 10^{-5}$; б) $2{,}5 \cdot 10^{-10}$.

10. Розрахуйте концентрацію йонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі амоній хлориду, отриманого при розчиненні 2,675 г NH_4Cl в 500 мл води. $K_{Д,NH_4OH} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $1{,}3 \cdot 10^{-9}$ г-йон/л; $2{,}3 \cdot 10^{-5}$.

11. Визначте концентрацію йонів гідрогену і гідроксиду в розчині NH_4CH_3COO, отриманого при розчиненні 3,85 г солі в 250 мл води. $=1{,}74 \cdot 10^{-5}$. $K_{Д,NH_4OH} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $1 \cdot 10^{-7}$ г-йон/л; $1 \cdot 10^{-7}$ г-йон/л.

12. Визначте концентрацію йонів гідрогену і водневий показник розчину, одержаного при розчиненні 6 г $NaCH_3COO$ та 12 г етанової кислоти в 1 л води. $=1{,}74 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $4{,}77 \cdot 10^{-5}$ г-йон/л; 3,32.

13. В 250 мл води розчинили 50 мл 40%-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,88 г/мл і 17,8 г амоній хлориду.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Визначте концентрацію йонів гідроксиду та водневий показник одержаного розчину. $K_{Д,NH_4OH} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $3{,}7 \cdot 10^{-10}$ г-йон/л; 9,43.

14. Визначте активність йонів гідрогену в розчині, отриманому при розчиненні 1,12 л гідроген хлориду в 500 мл води за нормальних умов.

Відповідь: 0,071 г-йон/л.

15. В 500 мл води розчинили 150 мл 40,2%-го розчину етанової кислоти густиною 1,05 г/мл. $К_{Д,\ CH_3COOH} = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$. Визначте активність йонів гідрогену та ступінь дисоціації кислоти в отриманому розчині.

Відповідь: $4{,}9 \cdot 10^{-3}$ г-йон/л; $3{,}27 \cdot 10^{-3}$.

16. Розрахуйте активність йонів гідрогену в розчині, який отримали шляхом змішування 50 мл 40%-го розчину H_2SO_4 густиною 1,3 г/мл і 300 мл води.

Відповідь: 0,23 г-йон/л.

17. Визначте активність йонів гідрогену в розчині, який отримали шляхом змішування 50 мл 40%-го розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,46 г/мл і 12,5 г натрій ортофосфату з 500 мл води, враховуючи тільки перший ступінь дисоціації кислоти. $K_{Д,H_3PO_4} = 7{,}6 \cdot 10^{-3}$.

Відповідь: $5{,}65 \cdot 10^{-3}$ г-йон/л.

18. Розрахуйте, у скільки разів зміниться концентрація йонів гідрогену, якщо в 500 мл 0,1М розчину метанової кислоти розчинити 13,6 г натрій форміату.

Відповідь: зменшиться у 100 разів.

19. Скільки грамів натрій ацетату необхідно додати до 400 мл 0,1М етанової кислоти, щоб зменшити концентрацію іонів гідрогену в розчині в 100 разів? $К_{Д,\ CH_3COOH} = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: 4,33 г.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

20. Скільки мілілітрів 30%-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,892 г/мл треба додати до розчину, який містить 10,7 г амоній хлориду в 500 мл розчину, щоб pH=9,5? $K_{Д,NH_4OH} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: 96 мл.

21. Визначте концентрацію і активність йонів гідрогену, pH розчину, одержаного при розчиненні 6,675 г алюміній хлориду в 500 мл розчину. Константа гідролізу солі дорівнює $1{,}35 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $8{,}6 \cdot 10^{-3}$ г-йон/л; $3{,}44 \cdot 10^{-3}$ г-йон/л.

22. Скільки грамів ферум(III) хлориду необхідно розчинити в 500 мл розчину, щоб pH=1,9? Константа гідролізу солі дорівнює $3{,}0 \cdot 10^{-3}$.

Відповідь: $4{,}39 \cdot 10^{-3}$ г.

23. Скільки грамів етандіонової кислоти треба розчинити в 100 мл розчину, щоб pH розчину дорівнював 8,5? $K_{H_2C_2O_4,1} = 5{,}6 \cdot 10^{-2}$; $K_{H_2C_2O_4,2} = 5{,}4 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $1{,}65 \cdot 10^{-2}$ г.

24. Визначте ступінь дисоціації і pH розчину, одержаного при розчиненні 50 мл 30%-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,892 г/мл в 200 мл води. $K_{Д,NH_4OH} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $3{,}3 \cdot 10^{-3}$; 11,72.

25. 500 мл розчину містить 4,3 г пропанової кислоти. Визначте концентрацію йонів гідрогену, pH розчину і ступінь дисоціації кислоти в цьому розчині. $K_{Д,CH_3CH_2COOH} = 1{,}35 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ г-йон/л; 2,9; $1{,}08 \cdot 10^{-2}$.

26. Скільки грамів амоній хлориду необхідно додати до 200 мл 0,1М розчину амоній гідроксиду, щоб зменшити концентрацію йонів гідроксиду в 100 разів? $K_{Д,NH_4OH} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: 1,44 г.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

27. 500 мл розчину містить 6,2 г ортоборатної кислоти. Як зміниться pH розчину, якщо додати 20,2 г натрій тетраборату? $K_{Д,H_3BO_3} = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$.

Відповідь: 9,24.

28. pH 0,1М розчину калієвої солі слабкої одноосновної кислоти дорівнює 9,07. Визначте константу і ступінь гідролізу цієї солі.

Відповідь: $1{,}4 \cdot 10^{-9}$; $1{,}2 \cdot 10^{-4}$.

29. До 30 мл води додали 5 мл 3М розчину KNO_2. Розрахуйте концентрацію йонів гідроксиду і pH отриманого розчину. $K_{Д,HNO_2} = 5{,}1 \cdot 10^{-4}$.

Відповідь: 10^{-5}; 9.

30. Скільки міліграмів калій ціаніду міститься в 100 мл розчину, pH якого дорівнює 10,46? $K_{Д,HCN} = 6{,}2 \cdot 10^{-10}$.

Відповідь: 16,8 мг.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Національний університет
водного господарства
та природокористування

4. РІВНОВАГА В СИСТЕМАХ «ОСАД- РОЗЧИН». ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ

В аналітичній практиці дуже широко використовують процеси утворення і розчинення осадів. Розчинність різних речовин в одному й тому ж розчиннику або однієї речовини в різних розчинниках може коливатися у широкому діапазоні. Кількісно розчинність визначають вмістом речовини (концентрацією) у насиченому розчині, тобто такому, який характеризується динамічною рівновагою за умови сталої температури:

нерозчинена речовина (осад) ↔ речовина у розчині.

Всі солі, зокрема й малорозчинні, відносять до сильних електролітів. Через це при осадженні чи розчиненні малорозчинної солі у водному розчині в рівновазі з осадом знаходяться тільки йони солі. Рівняння динамічної рівноваги має вигляд

$$MeA \rightleftarrows Me^{+} + A^{-}.$$

У стані рівноваги за умови сталої температури за одиницю часу в розчин переходить така кількість сполуки, яка за цей же період з розчину випадає в осад. Ця динамічна гетерогенна рівновага описується правилом добутку розчинності.

У насиченому розчині при сталій температурі добуток активностей йонів малорозчинного електроліту є сталою величиною й називається **добутком розчинності (ДР)**.

$$ДР = a_{Me^{+}} \cdot a_{A^{-}} \text{ або} \qquad (4.1)$$

$$ДР = \left[Me^{+} \right] \cdot \left[A^{-} \right] \cdot \gamma_{Me^{+}} \cdot \gamma_{A^{-}}, \qquad (4.2)$$

де $a_{Me^{+}}$ і $a_{A^{-}}$ відповідно активність катіонів та аніонів;

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$\left[Me^{+}\right]$ і $\left[A^{-}\right]$ – відповідно концентрації катіонів та аніонів; $\gamma_{Me^{+}}$ і $\gamma_{A^{-}}$ – коефіцієнти активностей катіонів та аніонів.

Оскільки розчинність малорозчинного електроліту у воді дуже мала, то й концентрація йонів у розчині буде малою, а йонна сила розчину буде близькою до нуля. Тому коефіцієнти активностей йонів в таких розчинах будуть дорівнювати одиниці або наближатимуться до неї. Через це у виразах добутків розчинності можна замість добутку активностей брати добуток концентрацій йонів.

$$ДР = \left[Me^{+}\right] \cdot \left[A^{-}\right]. \qquad (4.3)$$

Це значно спрощує розрахунки розчинності малорозчинних сполук.

Вираз добутку розчинності малорозчинної сполуки $Me_m A_n$, що дисоціює за рівнянням

$$Me_m A_n \rightleftarrows mMe^{n+} + nA^{m-},$$

матиме вигляд

$$ДР = \left[Me^{n+}\right]^m \cdot \left[A^{m-}\right]^n. \qquad (4.4)$$

Умови виділення та розчинення осаду електроліту:

- якщо $\left[Me^{n+}\right]^m \cdot \left[A^{m-}\right]^n > ДР$, то розчин пересичений, осад випадає;
- якщо $\left[Me^{n+}\right]^m \cdot \left[A^{m-}\right]^n = ДР$, то розчин насичений, система знаходиться у стані рівноваги;
- якщо $\left[Me^{n+}\right]^m \cdot \left[A^{m-}\right]^n < ДР$, то розчин ненасичений, осад розчиняється.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Осадження вважається повним, якщо концентрація йонів в розчині не перевищує 10^{-6} моль/л або 10^{-4} г/л (межа чутливості аналітичних терезів).

Величина добутку розчинності використовується не тільки при вирішенні різних питань, пов'язаних з осадженням йонів у вигляді малорозчинних сполук, але і при визначенні умов переведення малорозчинних осадів у розчин. Важливою характеристикою малорозчинних сполук є їх розчинність в різних розчинниках.

Для бінарної малорозчинної сполуки *MeA* розчинність розраховується за рівнянням

$$P_{MeA} = \sqrt{ДР_{MeA}}\,, \qquad (4.5)$$

для малорозчинних сполук типу Me_mA_n

$$P_{Me_mA_n} = \sqrt[m+n]{\frac{ДР_{Me_mA_n}}{m^m \cdot n^n}}\,. \qquad (4.6)$$

Для розчинення осаду треба зменшити концентрацію хоча б одного з йонів, що входить до складу малорозчинної сполуки. Це можливо внаслідок утворення слабкого електроліту, стійких комплексних йонів, зв'язування йонів у летку сполуку та зміни ступеня окиснення.

Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте масу йонів Ba^{2+} в 1 л насиченого розчину барій ортофосфату. Розрахуйте, як зміниться концентрація йонів Ba^{2+}, якщо в 1 л цього розчину

Національний університет
водного господарства
та природокористування

розчинити 16,4 г натрій ортофосфату. $ДР_{Ba_3(PO_4)_2} = 6{,}03 \cdot 10^{-39}$.

Розв'язування. $Ba_3(PO_4)_2$ – це малорозчинна сполука, яка дисоціює за рівнянням

$$Ba_3(PO_4)_2 \rightleftarrows 3Ba^{2+} + 2PO_4^{3-}.$$

Оскільки з однієї молекули солі $Ba_3(PO_4)_2$ утворюються 3 йони Ba^{2+} і 2 йони PO_4^{3-}, то позначивши концентрацію солі в розчині за X, отримаємо $[Ba^{2+}] = 3X$ і $[PO_4^{3-}] = 2X$. Тоді

$$ДР_{Ba_3(PO_4)_2} = [Ba^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (3X)^3 \cdot (2X)^2.$$

Розрахуємо розчинність цієї сполуки за рівнянням (4.6)

$$P_{Ba_3(PO_4)_2} = \sqrt[m+n]{\frac{ДР_{Me_mA_n}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3+2]{\frac{6{,}03 \cdot 10^{-39}}{3^3 \cdot 2^2}} = 8 \cdot 10^{-9}\ моль/л$$

Концентрація йонів Ba^{2+} у розчині дорівнює

$$[Ba^{2+}] = 3X = 3 \cdot 8 \cdot 10^{-9} = 24 \cdot 10^{-9}\ \text{моль/л},$$

$$m_{Ba^{2+}} = M_{Ba} \cdot [Ba^{2+}] = 137 \cdot 24 \cdot 10^{-9} = 3{,}29 \cdot 10^{-6}\ \text{г/л}.$$

При введенні в розчин солі Na_3PO_4 можна зазначити, що загальна концентрація йонів PO_4^{3-} в розчині дорівнюватиме концентрації цієї солі. Концентрацією йонів PO_4^{3-}, що утворюються при розчиненні $Ba_3(PO_4)_2$, можна знехтувати, оскільки розчинність цієї сполуки дуже мала.

Визначимо молярну концентрацію солі Na_3PO_4:

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$M_{Na_3PO_4} = 164$ г/моль; $C_M = \frac{16,4}{164} = 0,1$ моль/л;

$\left[PO_4^{3-}\right] = C_M = 0,1$ моль/л.

Вираз добутку розчинності $Ba_3(PO_4)_2$ після додавання у розчин солі Na_3PO_4 матиме вигляд

$ДР_{Ba_3(PO_4)_2} = \left[Ba^{2+}\right]^3 \cdot 0,1^2$.

Звідси

$$\left[Ba^{2+}\right] = \sqrt[3]{\frac{ДР_{Ba_3(PO_4)_2}}{0,1^2}} = \sqrt[3]{\frac{6,03 \cdot 10^{-39}}{10^{-2}}} = 8,45 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}.$$

Концентрація йонів Ba^{2+} після додавання до 1 л розчину 16,4 г Na_3PO_4 зменшилась у

$$\frac{24 \cdot 10^{-9}}{8,45 \cdot 10^{-13}} = 2,84 \cdot 10^4 \text{ разів}.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Задача 2. Визначте добуток розчинності стронцій карбонату, якщо його розчинність при 25°С дорівнює 0,001554 г/л. $M_{SrCO_3} = 148$ г/моль.

Розв'язування. Визначимо розчинність $SrCO_3$ в моль/л

$$P_{SrCO_3} = \frac{0,001554}{148} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Стронцій карбонат дисоціює за схемою

$$SrCO_3 \rightleftarrows Sr^{2+} + CO_3^{2-}.$$

Керуючись рівнянням дисоціації, одержуємо формулу добутку розчинності

$$ДР = \left[Sr^{2+}\right] \cdot \left[CO_3^{2-}\right] = \left(1,05 \cdot 10^{-5}\right)^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Задача 3. Розрахуйте величини pH, при яких починається і закінчується осадження кобальт(II) гідроксиду з 0,1М розчину кобальт(II) сульфату. $ДР_{Co(OH)_2} = 2{,}0 \cdot 10^{-15}$.

Розв'язування. У розчині $Co(OH)_2$ дисоціює за схемою

$$Co(OH)_2 \rightleftarrows Co^{2+} + 2OH^-.$$

Тоді добуток розчинності становитиме

$$ДР_{Co(OH)_2} = [Co^{2+}] \cdot [OH^-]^2.$$

Оскільки $CoSO_4$ – сильний електроліт і при дисоціації однієї молекули солі $CoSO_4$ утворюється один йон Co^{2+}, то $[Co^{2+}] = C_{м(солі)} = 0{,}1$ моль/л, а

$$ДР_{Co(OH)_2} = 0{,}1 \cdot [OH^-]^2.$$

Звідси

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{ДР_{Co(OH)_2}}{0{,}1}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-15}}{10^{-1}}} = 1{,}41 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Виходячи з йонного добутку води, маємо

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1{,}41 \cdot 10^{-7}} = 7{,}1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Водневий показник розчину на початку осадження $Co(OH)_2$ буде дорівнювати

$$pH = -lg[H^+] = -lg\, 7{,}1 \cdot 10^{-8} = 7{,}15.$$

В кінці осадження концентрація йонів Co^{2+} повинна дорівнювати 10^{-6} моль/л.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Тоді $\left[OH^-\right]=\sqrt{\frac{2\cdot10^{-15}}{10^{-6}}}=4{,}47\cdot10^{-5}$,

$$\left[H^+\right]=\frac{10^{-14}}{4{,}47\cdot10^{-5}}=2{,}24\cdot10^{-10},$$

а $pH=-\lg\left[H^+\right]=-\lg 2{,}24\cdot10^{-10}=9{,}65$.

Задача 4. Визначте, чи випаде осад нікель(II) сульфіду з 0,1М розчину нікель(II) сульфату, що містить 0,2М етанової кислоти, при насиченні розчину гідроген сульфідом за кімнатної температури.

$ДР_{NiS}=3{,}2\cdot10^{-19}$. $К_{Д,H_2S}=1{,}2\cdot10^{-20}$. $С_{нас,H_2S}=0{,}1М$. $К_{Д,\,CH_3COOH}=1{,}74\cdot10^{-5}$.

Розв'язування. Гідроген сульфід – слабка кислота, яка дисоціює за схемою

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-}.$$

Звідси

$$K_{Д,H_2S}=\frac{\left[H^+\right]^2\cdot\left[S^{2-}\right]}{\left[H_2S\right]},$$

$$\left[S^{2-}\right]=\frac{K_{Д,H_2S}\cdot\left[H_2S\right]}{\left[H^+\right]^2}.$$

Концентрацію йонів гідрогену в розчині слабкої етанової кислоти розрахуємо за рівнянням (3.17)

$$\left[H^+\right]=\sqrt{K_{Д,CH_3COOH}\cdot C_{CH_3COOH}}=\sqrt{1{,}74\cdot10^{-5}\cdot2\cdot10^{-1}}=1{,}87\cdot10^{-3}\ моль/л$$

Тоді

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$\left[S^{2-}\right]=\frac{1{,}2\cdot10^{-20}\cdot10^{-1}}{\left(1{,}87\cdot10^{-3}\right)^2}=3{,}4\cdot10^{-16}\text{ моль/л.}$$

Оскільки $NiSO_4$ – сильний електроліт, то $\left[Ni^{2+}\right]=C_{м(солі)}=0{,}1$ моль/л.

Осад малорозчинної сполуки буде випадати за умови, якщо $\left[Ni^{2+}\right]\cdot\left[S^{2-}\right]>ДР_{NiS}$.

$\left[Ni^{2+}\right]\cdot\left[S^{2-}\right]=10^{-1}\cdot3{,}4\cdot10^{-16}=3{,}4\cdot10^{-17}>3{,}2\cdot10^{-19}$.

Отже, за цих умов осад NiS буде випадати.

Задача 5. Як зміниться розчинність $Ba_3\left(AsO_4\right)_2$ при додаванні до його насиченого розчину 0,1М розчину барій хлориду. $ДР_{Ba_3(AsO_4)_2}=1{,}1\cdot10^{-13}$.

Розв'язування. В насиченому розчині осад $Ba_3\left(AsO_4\right)_2$ дисоціює за схемою

$$Ba_3(AsO_4)_2 \rightleftarrows 3Ba^{2+}+2AsO_4^{3-}.$$

Добуток розчинності становитиме

$$ДР_{Ba_3(AsO_4)_2}=\left[Ba^{2+}\right]^3\cdot\left[AsO_4^{3-}\right]^2.$$

Розчинність в насиченому розчині розрахуємо за рівнянням (4.6)

$$P_{Ba_3(AsO_4)_2}=\sqrt[m+n]{\frac{ДР_{Me_mA_n}}{m^m\cdot n^n}}=\sqrt[3+2]{\frac{1{,}1\cdot10^{-13}}{3^3\cdot2^2}}=1\cdot10^{-3}\,моль/л.$$

При додаванні 0,1М розчину $BaCl_2$ розчинність становитиме

$$P_{Ba_3(AsO_4)_2}=\sqrt{\frac{ДР}{\left[Ba^{2+}\right]^3}}=\sqrt[3+2]{\frac{1{,}1\cdot10^{-13}}{0{,}1^3}}=1{,}05\cdot10^{-5}\,моль/л.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Розчинність зменшилась

$$\frac{1\cdot10^{-3}}{1{,}05\cdot10^{-5}}\approx 100 \text{ разів.}$$

Задачі для самостійної роботи

1. Визначте розчинність ферум(III) гідроксиду і концентрацію йонів Fe^{3+} (г/л) в насиченому розчині. $ДР_{Fe(OH)_3}=3{,}2\cdot10^{-38}$.

Відповідь: $1{,}8\cdot10^{-10}$ г-йон/л; $2\cdot10^{-8}$ г/л.

2. Визначте добуток розчинності кальцій карбонату, якщо його розчинність дорівнює 0,00069 г/л при 25^{o} С.

Відповідь: $4{,}8\cdot10^{-9}$.

3. Розчинність кальцій карбонату при 25^{o} С дорівнює 0,00069 г/л. Визначте, у скільки разів зменшиться розчинність кальцій карбонату, якщо до 0,5 л цього розчину додати 10,6г Na_2CO_3. $ДР_{CaCO_3}=4{,}8\cdot10^{-9}$.

Відповідь: зменшиться приблизно у 10^{-6} разів.

4. Визначте, чи буде випадати осад плюмбум(II) хлориду при змішуванні 0,05н розчину плюмбум(II) нітрату з рівним об'ємом 0,05н розчину гідроген хлориду. $ДР_{PbCl_2}=1{,}6\cdot10^{-5}$.

Відповідь: осад не випадає.

5. Обчисліть, чи буде утворюватись осад стронцій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001М розчинів $SrCl_2$ і K_2SO_4. $ДР_{SrSO_4}=3{,}2\cdot10^{-7}$.

Відповідь: осад не випадає.

6. Визначте, чи буде випадати осад барій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001М розчинів $BaCl_2$ і K_2SO_4. $ДР_{BaSO_4}=1{,}1\cdot10^{-10}$.

Відповідь: осад випаде.

7. Концентрація йонів S^{2-} у водному розчині гідроген сульфіду дорівнює $1{,}2\cdot10^{-13}$ моль/л. Визначте, чи буде випадати осад плюмбум(II) сульфіду в насиченому розчині

Національний університет
водного господарства
та природокористування

плюмбум(II) хлориду. $ДР_{PbCl_2} = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$; $ДР_{PbS} = 2{,}5 \cdot 10^{-27}$.

Відповідь: осад випаде.

8. Розрахуйте, чи буде випадати осад плюмбум(II) сульфату, якщо змішати рівні об'єми 10^{-4}М розчину $Pb(NO_3)_2$ і 10^{-3}М розчину $Fe_2(SO_4)_3$. $ДР_{PbSO_4} = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$.

Відповідь: осад випаде.

9. Обчисліть величини pH, при яких починається і закінчується осадження алюміній гідроксиду, якщо $ДР_{Al(OH)_3} = 1 \cdot 10^{-32}$, а початкова концентрація йонів Al^{3+} в розчині – 0,1 моль/л.

Відповідь: початок осадження pH=3; кінець осадження pH=5,3.

10. Визначте масу йонів Au^{3+} в насиченому розчині $Au(OH)_3$. $ДР_{Au(OH)_3} = 10^{-53}$.

Відповідь: $4{,}75 \cdot 10^{-12}$ г/л.

11. Розрахуйте масу йонів Ca^{2+} в насиченому розчині кальцій ортоарсенату. $ДР_{Ca_3(AsO_4)_2} = 6{,}8 \cdot 10^{-19}$.

Відповідь: $3{,}64 \cdot 10^{-3}$ г/л.

12. Визначте масу йонів Fe^{3+} в насиченому розчині берлінської блакиті. $ДР_{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} = 3 \cdot 10^{-41}$.

Відповідь: $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ г/л.

13. Обчисліть величини pH, при яких починається і закінчується осадження кадмій сульфіду з 0,01М розчину кадмій сульфату при насиченні водного розчину гідроген сульфідом з концентрацією 0,1М. $ДР_{CdS} = 7{,}9 \cdot 10^{-27}$. $K_{Д,H_2S} = 1{,}2 \cdot 10^{-20}$.

Відповідь: початок осадження *pH=-1,59*; кінець осадження *pH=-0,41*.

14. Розрахуйте величини pH, при яких починається і закінчується осадження манган(II) сульфіду з 0,001М розчину манган(II) хлориду при насиченні водного

Національний університет
водного господарства
та природокористування
розчину гідроген сульфідом з концентрацією 0,1М. $ДР_{MnS} = 2{,}5 \cdot 10^{-13}$. $K_{Д,H_2S} = 1{,}2 \cdot 10^{-20}$.

Відповідь: початок осадження *pH=5,66*; кінець осадження *pH=7,16*.

15. Визначте величини pH, при яких починається і закінчується осадження ферум(II) гідроксиду і ферум(III) гідроксиду з 0,1М розчинів відповідних солей. Поясніть різницю в кислотності розчинів. $ДР_{Fe(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-15}$; $ДР_{Fe(OH)_3} = 3{,}2 \cdot 10^{-38}$.

Відповідь: початок осадження $Fe(OH)_2$ pH=7; кінець осадження pH=9,5. початок осадження $Fe(OH)_3$ pH=1,12; кінець осадження pH=3,5.

16. Обчисліть величину pH, при якій починається осадження хром(II) гідроксиду і хром(III) гідроксиду з 0,1М розчинів відповідних солей. Поясніть, якому ступеню окиснення хрому надають перевагу при його відділенні шляхом осадження розчином амоніяку. $ДР_{Cr(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-17}$. $ДР_{Cr(OH)_3} = 6{,}3 \cdot 10^{-31}$.

Відповідь: початок осадження $Cr(OH)_2$ pH=5; кінець осадження pH=8,5; початок осадження $Cr(OH)_3$ pH=4,4; кінець осадження pH=6,4.

17. Розрахуйте добуток розчинності барій пірофосфату, якщо в 100 мл розчину міститься $90{,}552 \cdot 10^{-4}$г $Ba_2P_2O_7$.

Відповідь: $3 \cdot 10^{-11}$.

18. Визначте, чи випаде осад $MgNH_4PO_4$, якщо змішати рівні об'єми 0,01М розчинів $MgCl_2$, NH_4OH і Na_2HPO_4. $ДР_{MgNH_4PO_4} = 2{,}5 \cdot 10^{-13}$. $K_{Д,NH_4OH} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$. $K_{Д,HPO_4^{2-}} = 4{,}4 \cdot 10^{-13}$.

Відповідь: осад випадає.

19. У 500 мл міститься 0,16 г бром-йону. Визначте об'єм 1М розчину плюмбум(II) нітрату, який потрібен для

Національний університет
водного господарства
та природокористування
осадження $PbBr_2$. $ДР_{PbBr_2} = 1{,}9 \cdot 10^{-6}$.

Відповідь: 100 мл.

20. Визначте, чи буде досягнуте повне осадження кобальт(II) сульфіду, якщо пропускати гідроген сульфід до насичення через 0,01М розчин кобальт(II) хлориду при pH=7. $ДР_{CoS} = 4 \cdot 10^{-21}$. $K_{Д,H_2S} = 1{,}2 \cdot 10^{-20}$. $C_{м,нас,H_2S} = 0{,}1М$.

Відповідь: відбувається повне осадження.

21. Чи можна вважати розчин аргентум ортофосфату насиченим, якщо концентрація йонів Ag^+ в цьому розчині дорівнює $9{,}6 \cdot 10^{-6}$ моль/л? $ДР_{Ag_3PO_4} = 1{,}3 \cdot 10^{-20}$

Відповідь: розчин насичений.

22. Розрахуйте, чи буде утворюватись осад магній гідроксиду з 0,02М розчину магній хлориду у присутності 0,02М розчину амоній хлориду. $ДР_{Mg(OH)_2} = 6 \cdot 10^{-10}$.

Відповідь: осад не утворюється.

23. Визначте концентрацію хромат-йонів на початку осадження плюмбум(II) хромату з 0,01М розчину плюмбум(II) нітрату. $ДР_{PbCrO_4} = 1{,}8 \cdot 10^{-14}$.

Відповідь: $1{,}8 \cdot 10^{-12}$ г-йон/л.

24. Чи можливе осадження цинк сульфіду з розчину, що містить 0,04 моль/л цинк сульфату і 0,4 моль/л амоній хлориду, насиченого гідроген сульфідом?

$ДР_{ZnS} = 1{,}6 \cdot 10^{-24}$. $K_{Д,H_2S} = 1{,}2 \cdot 10^{-20}$. $C_{м,нас,H_2S} = 0{,}1М$.

Відповідь: осадження можливе.

25. Визначте концентрацію амоній гідроксиду, при якій починається утворення осаду ферум(III) гідроксиду з 0,001М розчину ферум(III) хлориду. $ДР_{Fe(OH)_3} = 3{,}2 \cdot 10^{-38}$.

$K_{Д,NH_4OH} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $1 \cdot 10^{-18}$ г-йон/л.

26. Визначте концентрацію йонів Pb^{2+}: а) в насиченому розчині плюмбум(II) хромату; б) в насиченому розчині

Національний університет
водного господарства
та природокористування

плюмбум(II) хромату в присутності 0,01М розчину Na_2CrO_4; в) в насиченому розчині плюмбум(II) хромату в присутності 0,01М розчину $Pb(NO_3)_2$. $ДР_{PbCrO_4} = 1{,}8 \cdot 10^{-14}$.

Відповідь: а) $1{,}34 \cdot 10^{-7}$ г-йон/л; б) $1{,}8 \cdot 10^{-12}$ г-йон/л; в) 10^{-2} г-йон/л.

27. Розрахуйте, чи буде утворюватись осад манган(II) сульфіду при насиченні гідроген сульфідом розчину, що містить 0,01М $MnSO_4$, 0,1М NH_4CI і 0,01М NH_4OH. $ДР_{MnS} = 2{,}5 \cdot 10^{-10}$. $K_{Д,NH_4OH} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$. $K_{Д,H_2S} = 1{,}2 \cdot 10^{-20}$. $C_{м,нас,H_2S} = 0{,}1М$.

Відповідь: осад утворюється.

28. Визначте pH розчину, при якому з 0,01М ферум(II) сульфату не буде випадати осад ферум(II) сульфіду при насиченні цього розчину гідроген сульфідом. $ДР_{FeS} = 5 \cdot 10^{-18}$. $K_{Д,H_2S} = 1{,}2 \cdot 10^{-20}$. $C_{м,нас,H_2S} = 0{,}1М$.

Відповідь: 5,81.

29. Визначте добуток розчинності плюмбум(II) йодиду, якщо для розчинення 1,2 г цієї солі потрібно 4 л води.

Відповідь: $1{,}1 \cdot 10^{-9}$.

30. Визначте залишковий вміст йонів Ag^+ (г/л) при насиченні розчину гідроген сульфідом при pH=1. $K_{Д,H_2S} = 1{,}2 \cdot 10^{-20}$. $C_{м,нас,H_2S} = 0{,}1М$. $ДР_{Ag_2S} = 6{,}3 \cdot 10^{-50}$.

Відповідь: $7{,}8 \cdot 10^{-13}$ г/л.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

5. РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ І ОКИСНЕННЯ – ВІДНОВЛЕННЯ В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

Комплексні сполуки широко використовують як в якісному, так і в кількісному аналізі речовин. Найчастіше їх застосовують у гравіметричному, титриметричному, спектрофотометричному аналізі, при маскуванні сторонніх йонів та розчиненні осадів.

У молекулі комплексної сполуки центральне положення займає позитивно заряджений йон, який називається **комплексоутворювачем**. З ним зв'язані йони або молекули, які називають **лігандами**. Разом з центральним йоном ліганди утворюють внутрішню сферу комплексної сполуки, яку при написанні беруть у квадратні дужки. Йони, що розміщуються за внутрішньою сферою, утворюють зовнішню сферу комплексної сполуки.

У водних розчинах комплексні сполуки дисоціюють за типом сильного електроліту на прості та комплексні йони. Натомість, комплексні йони у водному розчині дисоціюють як слабкі електроліти:

$$\left[\left[MeL_m\right]^p\right] \rightleftarrows Me^{m+} + mL^- .$$

Міцність комплексних йонів характеризується константами нестійкості комплексу.

$$K_H = \frac{\left[Me^{m+}\right]\cdot\left[L^-\right]^m}{\left[\left[MeL_m\right]^p\right]}, \qquad (5.1)$$

де $\left[Me^{m+}\right]$ – рівноважна концентрація йонів комплексоутворювача; $\left[L^-\right]$ – рівноважна концентрація йонів ліганду в степені, що дорівнює координаційному

Національний університет
водного господарства
та природокористування

числу – m; $\left[\left[MeL_m\right]^p\right]$ – рівноважна концентрація комплексного йона в розчині; p – заряд комплексного йона.

Комплексний йон тим стійкіший, чим менша його константа нестійкості. Величини констант нестійкості залежать від природи комплексу і температури.

Реакції окиснення-відновлення також мають велике значення у хімічному аналізі. До них відносяться реакції, в яких відбувається перехід електронів від йонів або атомів одних речовин до інших.

Кількісною характеристикою реакцій окиснення-відновлення є окисно-відновний потенціал. На електродний потенціал окисно-відновної системи впливають активності (концентрації) окисненої і відновної форми, температура і, в багатьох випадках, pH середовища. Залежність електродного потенціалу (φ) від цих факторів виражає рівняння Нернста:

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{ок.}}{a_{відн.}}, \qquad (5.2)$$

де φ^o – стандартний окисно-відновний потенціал даної системи, В; F – стала Фарадея (96484 Кл/моль); R – універсальна газова стала (8,31 Дж/моль·К); n – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі; $a_{ок.}$ і $a_{відн.}$ – активності окисненої і відновної форм системи; T – абсолютна температура, К.

Якщо в рівнянні Нернста замість буквених позначень внести їх числові значення, взяти температуру 298К, замінити натуральний логарифм десятковим, то одержимо рівняння Нернста, зручне для розрахунків потенціалу окисно-відновної системи:

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$\varphi = \varphi^o + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{ок.}}{a_{відн.}}. \qquad (5.3)$$

Для розбавлених розчинів активність окисненої та відновної форм можна замінити їх рівноважними концентраціями. Тоді рівняння Нернста матиме вигляд:

$$\varphi = \varphi^o + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{C_{м,ок.}}{C_{м,відн.}}. \qquad (5.4)$$

Для металевих редокс-систем $Me^{n+} + n\bar{e} = Me^o$ розрахункова формула виглядає наступним чином:

$$\varphi = \varphi^o + \frac{0{,}059}{n} \lg a_{Me^{n+}} \text{ або } \varphi = \varphi^o + \frac{0{,}059}{n} \lg \left[Me^{n+}\right]. \qquad (5.5)$$

У випадках, коли оксигеновмісна окисна форма переходить у відновну за участю йонів гідрогену, треба при розрахунках потенціалу враховувати pH середовища:

$$\varphi = \varphi^o + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{ок.} \cdot a_{H^+}^m}{a_{відн.}} \text{ або}$$

$$\varphi = \varphi^o + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{C_{м,ок.} \cdot C_{м,H^+}^m}{C_{м,відн.}}, \qquad (5.6)$$

де $a_{ок.}$, $a_{відн.}$, $C_{м,ок.}$, $C_{м,відн.}$ – відповідно активності і концентрації окисненої та відновної форм системи; a_{H^+}, $C_{м,H^+}$ – відповідно активність і концентрація йонів гідрогену в розчині, m – число йонів гідрогену, що приймають участь у реакції.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Потенціал водневого електрода визначається за рівнянням:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0{,}059 \lg a_{H^+} = -0{,}059\, pa_{H^+} \text{ або}$$

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0{,}059 \lg\left[H^+\right] = -0{,}059\, pH, \qquad (5.7)$$

де a_{H^+}, $\left[H^+\right]$ – відповідно активність і концентрація йонів гідрогену в розчині; pa_{H^+}, pH – відповідно показник активності йонів гідрогену і водневий показник.

Електрорушійну силу гальванічного елемента можна обчислити за формулою:

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$E = \varphi_K - \varphi_A, \qquad (5.8)$$

де φ_K і φ_A – відповідно потенціал катода і анода, В.

Електрорушійну силу концентраційного елемента, що складається з двох однакових електродів, занурених у розчини одного й того ж електроліту різної концентрації, можна визначити за рівнянням:

$$E = \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_1}{a_2}, \qquad (5.9)$$

де a_1 і a_2 – активності йонів металу в розчинах за умови, що $a_1 > a_2$.

Константу рівноваги окисно-відновної реакції розраховують за рівнянням:

$$\lg K_{рівн.} = \frac{n\left(\varphi^o_{ок.} - \varphi^o_{відн.}\right)}{0{,}059}, \qquad (5.10)$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

де $\varphi^o_{ок.}$, $\varphi^o_{відн.}$ – стандартні потенціали окисника і відновника, В; n – кількість електронів, що приймає участь в окисно-відновній реакції.

Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте, як зміниться концентрація йонів Co^{2+} в 0,1М розчині $\left[Co\left(NH_3\right)_4\right]Cl_2$, якщо до нього додати 1М розчин амоніаку. $K_H = 8{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Розв'язування. Дисоціація комплексної сполуки $\left[Co\left(NH_3\right)_4\right]Cl_2$ відбувається за схемою:

$$\left[Co\left(NH_3\right)_4\right]Cl_2 \rightleftarrows \left[Co\left(NH_3\right)_4\right]^{2+} + 2Cl^-,$$

$$\left[Co\left(NH_3\right)_4\right]^{2+} \rightleftarrows Co^{2+} + 4NH_3.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Константа нестійкості комплексного йону має вигляд

$$K_H = \frac{\left[Co^{2+}\right] \cdot \left[NH_3\right]^4}{\left[\left[Co\left(NH_3\right)_4\right]^{2+}\right]}.$$

Якщо прийняти, що дисоціює x комплексних йонів $\left[Co\left(NH_3\right)_4\right]^{2+}$, то при цьому утворюється х йонів Co^{2+} і $4x$ NH_3. Оскільки ступінь дисоціації комплексу малий, то можна вважати, що $\left[\left[Co\left(NH_3\right)_4\right]^{2+}\right] = 0{,}1$ моль/л.

Тоді $$K_H = \frac{x \cdot (4x)^4}{0{,}1}.$$

Звідси

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$x = \left[Co^{2+}\right] = \sqrt[5]{\frac{K_H \cdot 0{,}1}{4^4}} = \sqrt[5]{\frac{8{,}5 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}1}{256}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Якщо до розчину комплексної сполуки додати 1М розчин амоніаку, то

$$K_H = \frac{\left[Co^{2+}\right] \cdot 1^4}{10^{-1}}, \text{ а}$$

$$\left[Co^{2+}\right] = \frac{K_H \cdot 10^{-1}}{1^4} = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-1}}{1} = 8{,}5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Після додавання до розчину комплексної сполуки 1М розчину амоніаку, дисоціація комплексного йону знизилась. Концентрація йонів Co^{2+} зменшилась у $\frac{2 \cdot 10^{-2}}{8{,}5 \cdot 10^{-7}} = 23530$ разів.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Задача 2. Визначте константу рівноваги та напрямок реакції

$$Hg_2\left(NO_3\right)_2 + 2Fe\left(NO_3\right)_2 \rightleftarrows 2Hg + 2Fe\left(NO_3\right)_3.$$

Розв'язування. В реакції приймають участь дві електрохімічні системи:

$$Hg_2^{2+} + 2\bar{e} = Hg, \quad \varphi^o_{Hg_2^{2+}/Hg} = 0{,}79B,$$

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + \bar{e}, \quad \varphi^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77B.$$

Константу рівноваги окисно-відновної реакції розрахуємо за рівнянням (5.10)

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$\lg K_{рівн.} = \frac{\left(\varphi^o_{ок.} - \varphi^o_{відн.}\right)\cdot n}{0{,}059} = \frac{(0{,}79 - 0{,}77)\cdot 2}{0{,}059} = 0{,}678\,.$$

Звідси $K_{рівн.} = 10^{0{,}678} = 4{,}76\,.$

Оскільки константа рівноваги незначно відрізняється від одиниці, то система знаходиться близько до стану рівноваги.

Задача 3. Визначте, чи буде утворюватись осад аргентум йодиду, якщо до 0,1М розчину $K\left[Ag(CN)_2\right]$ додати 16,6 г KJ ? $K_H = 1\cdot 10^{-21}$. $ДР_{AgJ} = 8{,}3\cdot 10^{-17}$.

Розв'язування. Комплексна сполука дисоціює за схемою:

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$K\left[Ag(CN)_2\right] \rightleftarrows K^+ + \left[Ag(CN)_2\right]^-,$$

$$\left[Ag(CN)_2\right]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-.$$

Константа нестійкості комплексного йону має вигляд

$$K_H = \frac{\left[Ag^+\right]\cdot\left[CN^-\right]^2}{\left[\left[Ag(CN)_2\right]^-\right]}.$$

Якщо дисоціює x комплексних йонів $\left[Ag(CN)_2\right]^-$, то утворюється x йонів Ag^+ і $2x$ йонів CN^-. Оскільки ступінь дисоціації комплексу малий, то можна вважати, що концентрація йонів $\left[\left[Ag(CN)_2\right]^-\right]$=0,1моль/л. Тоді

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$K_H = \frac{x \cdot (2x)^2}{0{,}1}.$$

Звідси

$$x = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{K_H \cdot 0{,}1}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-21} \cdot 10^{-1}}{4}} = 2{,}9 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Розрахуємо кількість молей доданої солі KJ

$$n_{KJ} = \frac{m_{KJ}}{M_{KJ}} = \frac{16{,}6}{166} = 0{,}1 моль.$$

Оскільки KJ – сильний електроліт, то $[J^-] = [KJ] = 0{,}1$ моль. Осад AgJ буде випадати, якщо $[Ag^+] \cdot [J^-] > ДР_{AgJ}$

$$[Ag^+] \cdot [J^-] = 2{,}9 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}1 = 2{,}9 \cdot 10^{-9} > 8{,}7 \cdot 10^{-17}.$$

Так як знайдена величина, більша за добуток розчинності AgJ, то осад утворюється.

Задача 4. Визначте потенціал окисно-відновної пари Ag^+ / Ag в насиченому розчині аргентум йодиду, а також після додавання в розчин 3,32 г/л калій йодиду. Поясніть причини зміни потенціалу. $ДР_{AgJ} = 8{,}3 \cdot 10^{-17}$; $\varphi^o_{Ag^+/Ag} = 0{,}799 B$.

Розв'язування. Потенціал срібного електрода, зануреного у насичений розчин аргентум йодиду, розрахуємо за рівнянням Нернста (5.5)

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi^o_{Ag^+/Ag} + 0{,}059 \lg[Ag^+].$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Концентрацію йонів Ag^+ у розчині розрахуємо, виходячи з добутку розчинності AgJ:

$$ДР_{AgJ} = \left[Ag^+\right] \cdot \left[J^-\right].$$

$AgJ = Ag^+ + J^-$, оскільки $\left[Ag^+\right] = \left[J^-\right]$, то

$$\left[Ag^+\right] = \sqrt{ДР_{AgJ}} = \sqrt{8{,}3 \cdot 10^{-17}} = 9{,}1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Тоді

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = 0{,}799 + 0{,}059 \lg 9{,}1 \cdot 10^{-9} = 0{,}325 \text{ В.}$$

Після додавання у розчин солі KJ концентрація йонів J^- буде дорівнювати концентрації розчиненої солі з однойменним аніоном, що становитиме

$$n_{KJ} = \frac{m_{KJ}}{M_{KJ}} = \frac{3{,}32}{166} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$$

З добутку розчинності AgJ знайдемо концентрацію йонів Ag^+

$$\left[Ag^+\right] = \frac{ДР_{AgJ}}{\left[J^-\right]} = \frac{8{,}3 \cdot 10^{-17}}{2 \cdot 10^{-2}} = 4{,}15 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.}$$

Тоді

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = 0{,}799 + 0{,}059 \lg 4{,}15 \cdot 10^{-15} = -0{,}0495 \text{ В.}$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Потенціал електрода різко зменшується, переходячи в негативну область, за рахунок зменшення ступеня дисоціації малорозчинної сполуки завдяки додаванню солі з однойменним йоном.

Задачі для самостійної роботи

1. Визначте концентрацію йонів Ni^{2+} в розчинах: а) 0,1M $NiCl_2$; б) 0,1M $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$; в) 0,1M $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ в присутності 1M розчину амоніаку. $K_H = 6 \cdot 10^{-9}$.

Відповідь: а) 10^{-1} моль/л; б) 10^{-2} моль/л; в) $6 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

2. Константа нестійкості йонів $[Ag(CN)_2]^-$ складає $1 \cdot 10^{-21}$. Визначте концентрацію йонів Ag^+ в $10^{-2}M$ розчині $[Ag(CN)_2]^-$, а також після додавання до цього розчину $10^{-2}M$ KCN. Поясніть різницю.

Відповідь: $2{,}3 \cdot 10^{-7}$ г-йон/л; 10^{-21} г-йон/л.

3. Розрахуйте константу нестійкості йонів $[Au(NH_3)_4]^{3+}$, якщо електрорушійна сила гальванічного елемента $Au / \left[Au(CNS)_4^- \right] 0{,}1M // 0{,}1M AuCl_3 / Au$ дорівнює 0,997В.

Відповідь: 10^{-42}.

4. Обчисліть концентрацію йонів Cd^{2+} в $10^{-2}M$ розчині $K_2[Cd(CN)_4]$ в присутності 6,5 г/л KCN. $K_H = 1{,}4 \cdot 10^{-17}$

Відповідь: $1{,}4 \cdot 10^{-12}$ г-йон/л.

5. Мідний електрод занурений в 0,1М розчини: а) $[Cu(NH_3)_2]Cl$; б) $K[Cu(CN)_2]$; в) $Na[CuCl_2]$. Константи нестійкості цих комплексних сполук відповідно дорівнюють $1{,}38 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-24}$, $4{,}47 \cdot 10^{-6}$. Визначте потенціал електрода в кожному розчині.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Відповідь: а) -0,37 В; б) -0,933 В; в) -0,019 В.

6. Визначте, чи буде утворюватись осад аргентум хлориду, якщо до 0,1M розчину $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ додати 0,1моль хлорид-йону. $ДР_{AgCl} = 1{,}78 \cdot 10^{-10}$, $K_H = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$.

Відповідь: осад утворюється.

7. Визначте, чи буде випадати осад $AgBr$, якщо до 0,1M розчину $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, який містить 0,1моль/л NH_3, додати 0,01моль/л KBr. $K_H = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$; $ДР_{AgBr} = 5{,}3 \cdot 10^{-13}$.

Відповідь: осад утворюється.

8. Визначте, чи випаде осад аргентум броміду, якщо до 0,01М розчину $[Ag(CN)_2]^-$ додати 0,1М KBr. $ДР_{AgBr} = 5{,}3 \cdot 10^{-13}$, $K_H = 1 \cdot 10^{-21}$.

Відповідь: осад утворюється.

9. Скільки моль амоніаку повинен містити 1 л 0,1М розчину $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, щоб при додаванні до цього розчину 0,645$г$ KCl не утворювався осад $AgCl$? $ДР_{AgCl} = 1{,}78 \cdot 10^{-10}$, $K_H = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$.

Відповідь: 0,825 моль/л.

10. Розрахуйте масу йонів Co^{2+}, що містить 1 л 0,1М розчину $[Co(NH_3)_6]Cl_2$. $K_H = 1{,}25 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: 2,48 г/л.

11. Розрахуйте константу рівноваги реакції при $pH = 1$ і $pH = 9$

$$J_2 + HAsO_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2HJ$$

та визначте, в який бік зсунута рівновага цієї реакції. Концентрації окисної та відновної форм однакові.

$$\varphi^0_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-} = 0{,}56B\,;\ \varphi^0_{J_2/2J^-} = 0{,}536B\,.$$

Відповідь: 15,27, рівновага; $3{,}1 \cdot 10^{15}$, на 100% праворуч.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

12. Розрахуйте потенціал напівреакції

$$H_3AsO_4 + 2H \rightleftarrows HAsO_2 + 2H_2O$$

при $pH = 1$, $[H_3AsO_4] = 10^{-2}$ *моль/л*; $[HAsO_2] = 10^{-1}$ *моль/л*. $\varphi^0_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-} = 0{,}56B$.

Відповідь: 0,53 В.

13. Розрахуйте потенціал напівреакції

$$AsO_4^{3-} + 2H_2O \rightleftarrows AsO_2^- + 4OH^-$$

при $pH = 9$, $[AsO_4^{3-}] = 10^{-2}$ *моль/л*; $[AsO_2^-] = 10^{-1}$ *моль/л* та визначте окисно-відновну здатність цієї системи. $\varphi^0_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-} = 0{,}56B$.

Відповідь: -0,0095В.

14. Напишіть йонно-електронне рівняння окисно-відновної пари MnO_4^-/Mn^{2+} та розрахуйте потенціал цієї пари при $pH = 1$, $[MnO_4^-] = 10^{-2}$ *моль/л*, $[Mn^{2+}] = 10^{-1}$ *моль/л*. Якими властивостями володіє дана система в окисно-відновних реакціях? $\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}54B$.

Відповідь: $MnO_4^{2-} = 5e + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$.
1,434 В, окисник.

15. Складіть йонно-електронне рівняння окисно-відновної пари MnO_4^-/MnO_2 та визначте потенціал цієї пари при $pH = 7$; $[MnO_4^-] = 10^{-1}$ *моль/л*; $\varphi^o_{MnO_4^-/MnO_2} = 0{,}6B$.

Відповідь: 0,03В.

16. Складіть йонно-електронне рівняння окисно-відновної пари $CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$ та визначте потенціал цієї пари при $pH = 9$, $[CrO_4^{2-}] = 10^{-1}$ *моль/л*; $\varphi^o_{CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3} = -0{,}13B$.

Відповідь: -1,03 В.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

17. Визначте добуток розчинності аргентум хлориду, якщо електрорушійна сила елемента $Pt, H_2 / H^+ (a = 10^{-1} M) // KCI, AgCl_{нас.} / Ag$ дорівнює 0,101 В. $\varphi^0_{AgCl/Ag} = 0{,}224B$.

Відповідь: $8{,}9 \cdot 10^{-10}$.

18. Розрахуйте добуток розчинності аргентум хлориду, якщо електрорушійна сила гальванічного елемента $Ag / AgCl_{нас.}, KCl // 0{,}1M, AgNO_3 / Ag$, дорівнює 0,808 В. $\varphi^0_{AgCl/Ag} = 0{,}224B$, $\varphi^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}799B$.

Відповідь: $1{,}74 \cdot 10^{-10}$.

19. Електрорушійна сила гальванічного елемента $Ni / NiSO_4 // H_2SO_4 / H_2, Pt$, дорівнює $0{,}309B$. Визначте активність йонів Ni^{2+}, якщо концентрація йонів H^+ становить 1 моль/л. $\varphi^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0{,}23B$.

Відповідь: $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ г-йон/л.

20. Визначте потенціал окисно-відновної пари MnO_4^- / Mn^{2+} при $pH = 7$, $a_{MnO_4^-} = 10^{-1}$ моль/л, $a_{Mn^{2+}} = 10^{-2}$моль/л, $\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}54B$.

Відповідь: 0,891В.

21. Визначте кислотність середовища, якщо потенціал окисно-відновної пари MnO_4^- / Mn^{2+} при $a_{Mn^{2+}} = 10^{-1}$моль/л; $a_{MnO_4^-} = 10^{-4}$моль/л, дорівнює $0{,}778B$. $\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}54B$.

Відповідь: $2{,}5 \cdot 10^{-8}$, лужне.

22. Розрахуйте потенціал срібного електрода, зануреного в насичений розчин AgJ, що містить йодид-йони, активність яких дорівнює 1 моль/л. $\varphi^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}799B$, $ДР_{AgJ} = 8{,}3 \cdot 10^{-17}$.

Відповідь: 0,086 В.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

23. Електрорушійна сила гальванічного елемента, що складається з платинового та насиченого каломельного електродів, занурених у розчин з йонами Fe^{2+} та Fe^{3+}, дорівнює $0{,}558B$. Знайдіть співвідношення $\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$.

$\varphi^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77B$, $\varphi^0_{кал.} = 0{,}2438B$.

Відповідь: 3,5.

24. Визначте, чи буде випадати осад аргентум йодиду, якщо до $0{,}1M$ розчину $K\left[Ag(CN)_2\right]$ додати 16,6 г KJ. $K_H = 1\cdot10^{-21}$, $ДР_{AgJ} = 8{,}3\cdot10^{-17}$.

Відповідь: осад випадає.

25. Розрахуйте електрорушійну силу і константу рівноваги реакції, що проходить в гальванічному елементі $Zn/Zn^{2+}(0{,}01M)//Sn^{2+}(0{,}01M)/Sn$. $\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763B$, $\varphi^0_{Sn^{2+}/Sn} = -0{,}140B$. Напишіть рівняння реакції.

Відповідь: $1{,}3\cdot10^{21}$.

26. Розрахуйте константу рівноваги реакцій, попередньо підібравши коефіцієнти:

а) $Fe^{2+} + O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O$, $\varphi^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77B$,

$\varphi^o_{O_2/H_2O} = 1{,}229B$;

б) $Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow MnO_4^- + SO_4^{2-} + H^+$,

$\varphi^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}54B$, $\varphi^o_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = 2{,}0B$.

Відповідь: а) $6{,}1\cdot10^{32}$; б) $9{,}2\cdot10^{77}$.

27. Для реакції

$$J_2 + HAsO_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2J^- + 2H^+$$

розрахуйте константу рівноваги при $pH = 2$ і $pH = 8$, прийнявши концентрації окисненої та відновної форм однаковими. Вкажіть напрям реакції за даних умов.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$\varphi^o_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-} = 0{,}56B$; $\varphi^o_{J_2/2J^-} = 0{,}536B$.

Відповідь: $1{,}5\cdot10^3$ праворуч; 10^{16} праворуч.

28. Для реакції

$$Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \rightleftarrows Br_2 + 3H_2O$$

розрахуйте константу рівноваги при $pH = 1$ і $pH = 10$, прийнявши концентрації окисненої та відновної форм однаковими. Вкажіть, в який бік зсунута рівновага цієї реакції за даних умов? $\varphi^o_{BrO_3^-/Br_2} = 1{,}52B$, $\varphi^o_{Br_2/2Br^-} = 1{,}087B$.

Відповідь: $4{,}8\cdot10^{30}$ праворуч; $9{,}6\cdot10^{53}$ праворуч.

29. Розрахуйте потенціал водневого електрода, зануреного: а) в чисту воду; б) в розчин з $pH = 3{,}5$; в) в розчин з $pH = 11$.

Відповідь: а) -0,413 В; б) -0,2065 В; в) -0,649 В.

30. Розрахуйте потенціал водневого електрода, зануреного: а) в $0{,}5M$ розчин етанової кислоти, $K_{Д,CH_3COOH} = 1{,}74\cdot10^{-5}$; б) в 10% розчин HCN, $K_{Д,HCN} = 6{,}2\cdot10^{-10}$; в) в розчин, $1л$ якого містить 5,6 г KOH.

Відповідь: а) -0,150 В; б) -0,255 В; в) -0,767 В.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

6. МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

Метрологія – це наука про вимірювання та оцінку похибок цих вимірювань.

Для вивчення основ статистичної обробки результатів аналізу слід засвоїти аналітичну і математичну термінологію в теорії похибок. Нижче даються основні визначення.

Одиничне визначення (окремий результат) – однократне проведення усієї послідовності операцій за методикою аналізу. Варіанта (X) – це числове значення одиничного визначення.

Паралельне визначення – отримання декількох результатів одиничних визначень для однієї проби за однакових умов.

Результат аналізу – середнє значення результатів паралельних визначень з указаним довірчим інтервалом.

Вибірка – сукупність результатів вимірювань аналітичних сигналів і концентрацій. Вибірка складається з варіант - визначених значень величин, що вимірюються. В аналітичній хімії число паралельних визначень є невеликою величиною і сукупність отриманих результатів називають **вибірною сукупністю** або **випадковою вибіркою**. Середнє значення результатів випадкової вибірки називають **вибірковим середнім**.

Середнє значення – оцінка положення центру розсіяння варіант, які складають вибірку, – середнє арифметичне або медіана. Воно визначається як сума варіант, поділена на число варіант ($\overline{X}$). Середнє арифметичне отриманих величин, що вимірюються, називають **генеральним середнім**.

Довірчий інтервал – інтервал концентрацій або

Національний університет
водного господарства
та природокористування

кількості речовини, в якому із заданою довірчою вірогідністю міститься середнє значення результату.

Правила поводження зі значущими цифрами

Щоб підрахувати число значущих цифр, відкидають всі нулі зліва від першої цифри. Нулі праворуч входять у число значущих цифр, тому що вони характеризують точність. Наприклад, числа 0,247; 247 і 0,00247 мають три значущі цифри. Але число 24700 має п'ять значущих цифр.

Основними правилами поводження зі значущими цифрами є:

1. Число, яким виражають результат аналізу або іншого вимірювання, повинно характеризувати не тільки числове значення результату, а й відтворюваність методу. Для цього в результаті треба писати стільки значущих цифр, щоб остання цифра була сумнівною, а передостання – вірогідною. Наприклад, є різниця між позначенням величини наважки 0,1000 г і 0,10 г. Перше число означає, що наважку в одну десяту частку грама брали на аналітичних терезах з точністю до однієї десятитисячної грама, а друге – що ту саму наважку брали на технічних терезах з точністю близько однієї сотої грама. Якщо виміряли 25 $см^3$ розчину мірним циліндром (що може дати похибку ±1 $см^3$), то слід писати, що взято 25 $см^3$, бо останній знак числа є сумнівним. Якщо ж виміряли 25 $см^3$ розчину добре перевіреною піпеткою з ціною поділки 0,01 $см^3$, тоді результат вимірювання можна записати цифрою 25,00 $см^3$.

2. Ніякі арифметичні дії з результатами спостережень не можуть збільшити точність цих спостережень і точність кінцевого результату. Тому, якщо в ланцюгу обчислень (або вимірювань) є будь-яке не дуже надійне число, то точність кінцевого результату не може бути більшою, ніж точність найменш надійної ланки. З цього загального

Національний університет
водного господарства
та природокористування

правила можна вивести такі конкретні часткові правила:

а) при додаванні і відніманні величин слід зберігати в кінцевому результаті (як і в додатках) не більше цифр після коми, ніж їх є в найменш вірогідному числі. Наприклад, при визначенні молярної маси ферум(III) оксиду неправильним буде обчислення

$$55{,}847 \times 2 + 15{,}9994 \times 3 = 159{,}6922 \text{ г/моль},$$

а правильним –

$$55{,}847 \times 2 + 15{,}999 \times 3 = 159{,}691 \text{ г/моль}.$$

б) при множенні і діленні величин слід зберігати в кінцевому результаті (і в проміжних обчисленнях) не більше значущих цифр, ніж їх є в найменш вірогідному числі.

Приклад. Наважку 1,0009 г сплаву, що містить сірку, обробили певним чином і одержали 0,0118 *г* прожареного осаду $BaSO_4$. Загальна формула для обчислення вмісту сірки має вигляд:

$$S(\%) = \frac{\textit{маса } BaSO_4 \times \textit{молярна маса } S \times 100}{\textit{маса наважки} \times \textit{молярна маса } BaSO_4}.$$

Невірним буде запис для обчислення

$$S(\%) = \frac{0{,}0118 \times 32{,}064 \times 100}{1{,}0009 \times 233{,}402}.$$

Дійсно, найменш вірогідним числом у цьому випадку є маса осаду $BaSO_4$, що містить три значущих цифри.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Тому треба і в решті чисел, а також у результаті обчислення, залишити тільки три значущі цифри

$$S(\%) = \frac{0{,}0118 \times 32{,}1 \times 100}{1{,}00 \times 233} = 0{,}163 .$$

Класифікація похибок аналізу

Як і в будь-якому вимірюванні, у результатах аналітичних визначень завжди міститься певна похибка. Оцінка похибки результату є частиною аналізу, а сама похибка – його важливою характеристикою.

Похибкою вимірювання називають відхилення результату вимірювання від дійсного значення величини, що вимірюється.

Абсолютна похибка аналізу (ΔX_i) – це різниця між отриманим результатом і дійсним. Вона дорівнює:

$$\Delta X_i = X_{од.} - X_{дійсн.}, \qquad (6.1)$$

де $X_{од.}$ – одержаний результат аналізу; $X_{дійсн.}$ – дійсний вміст компонента, що аналізується.

Відносною похибкою (δ) називають відношення абсолютної похибки до дійсного значення вимірюваної величини. Звичайно відносну похибку виражають у відсотках:

$$\delta(\%) = \frac{\Delta X_i}{X_{дійсн.}} \times 100 = \frac{X_{од.} - X_{дійсн.}}{X_{дійсн.}} \times 100 . \qquad (6.2)$$

Розрізняють систематичні та випадкові похибки.

Систематичною називають похибку вимірювання, що при повторних вимірюваннях лишається сталою за величиною і знаком або змінюється закономірно.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Джерелом систематичних похибок можуть бути недосконаліть методу аналізу, забруднені реактиви, не точні вимірювальні прилади, індивідуальні властивості аналітика тощо. Найважливішими методами встановлення наявності систематичних похибок є виконання аналізу принципово різними методами, застосування методу додатків, аналіз стандартних зразків. Визначивши причину систематичної похибки, її усувають або вводять поправочний коефіцієнт.

Випадковою похибкою називають похибку вимірювання, що при повторних вимірюваннях змінюється випадково (може змінюватися не тільки величина похибки, але і її знак). Поява випадкових похибок розглядається як випадкове явище, їх не можна спрогнозувати і усунути. Зменшення впливу випадкових похибок на результати аналізу досягається проведенням декількох паралельних визначень та обробкою їх результатів методами математичної статистики.

Якщо один (чи декілька) з паралельних результатів значно відрізняється від інших, то його вважають грубою випадковою похибкою (промахом). Встановивши наявність грубої похибки, цей результат відкидають і повторюють статистичну обробку.

Статистична обробка результатів аналізу

Основними характеристиками надійності результатів хімічного аналізу будь-якого об'єкта є їх правильність та точність (відтворюваність).

Завдяки похибкам замість істинного значення величини, що вимірюється, ми отримуємо наближені значення. Точність аналізу – дуже важлива метрологічна характеристика методу, що показує наближеність до нуля всіх видів похибок. Точність аналізу має дві сторони: правильність і відтворюваність.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Правильність характеризує відповідність результату аналізу дійсному вмісту компонента в об'єкті, що аналізується. Вона пов’язана з систематичними похибками.

Відтворюваність характеризує розкиданість окремих результатів. Її оцінюють відносно середнього або дійсного значення. Якщо кілька паралельних визначень дають мале відхилення від середнього результату, це характеризує високу відтворюваність роботи. Отже, відтворюваність є важливою характеристикою методу аналізу і техніки його виконання. Вона пов’язана з наявністю випадкових похибок. Але, при наявності систематичних похибок висока відтворюваність результатів не свідчить про їх правильність.

Відтворюваність результатів аналізу залежить від багатьох чинників. В фізико-хімічних методах таких чинників більше, ніж в хімічних, що пов’язано з використанням складних приладів та графічних методів розрахунків результатів аналізу. Через це точність фізико – хімічних методів менша, ніж у хімічних. Найбільш відтворюваним і точним є гравіметричний метод.

Відтворюваність встановлюється математичною обробкою результатів. Виявити похибки, що виникли при виконанні аналізу, можна шляхом використання статистичних методів перевірки, які ґрунтуються на законі розподілу випадкових похибок, розробленому Гаусом.

При одиничному визначенні може бути відхилення від істинного значення в будь-який бік. Якщо визначення повторюються багаторазово, то отримують результати з різними за абсолютною величиною і знаком величинами випадкових похибок. Якщо число дослідів $n \to \infty$, то отримується генеральна сукупність результатів вимірів із середньою квадратичною похибкою $S_{\overline{X}}$, що описується функцією Гауса (рис. 6.1).

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Аналіз експериментальних даних показує, що великі похибки спостерігаються набагато рідше за невеликі. Можна зазначити, що при великому числі визначень однакові похибки різного знаку зустрічаються однаково часто. Ці і деякі інші властивості випадкових похибок описуються нормальним розподілом. Крива нормального розподілу наведена на рис. 6.1, з якого видно, що чим більше стандартне відхилення окремого результату S, тим більше пологою є крива (крива 3).

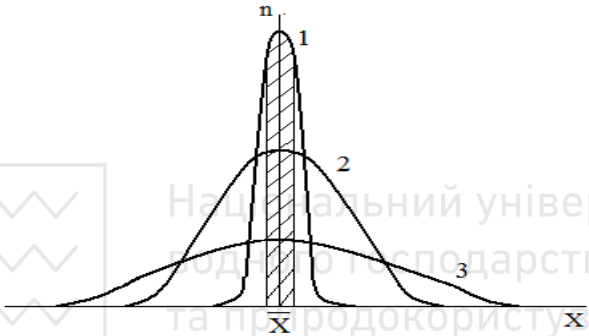


Рис. 6.1. Розподіл випадкових похибок за законом Гауса

При відсутності систематичних похибок середнє значення $\overline{X}$ відповідає дійсному вмісту компонента, який визначається в пробі, що аналізується. Тоді величина $S_{\overline{X}}$ характеризує випадкову похибку. Всередині фігури, що знаходиться між кривою Гауса та віссю абсцис, можна виділити площину (заштрихована на рис. 6.1), в яку попадають 100P% від усіх результатів визначень. Для одиничного визначення величина P є вірогідністю, з якою значення X_i, що знаходиться у заштрихованій площині, відрізняється від істинного значення $\overline{X}$ внаслідок випадкової похибки. Чим більша заштрихована площина, тим менша вірогідність похибки.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

По осі абсцис заштрихована площина кривої Гауса обмежує довірчий інтервал, в якому із заданою довірчою вірогідністю знаходиться середнє значення величини, що визначається.

При виконанні n паралельних визначень отримують X_1, X_2, … , X_n число результатів, які представляють собою вибірку з генеральної сукупності. Тому середній результат паралельних визначень вважають правильним. Це стосується лише генерального середнього, одержаного з великої кількості паралельних аналізів. Класична теорія похибок, що базується на нормальному законі розподілу випадкових похибок, виявилась недостатньо ефективною при обробці даних хімічного аналізу, бо спричиняла заниження значень похибок. Це пов'язано з тим, що при нормальному розподілі поява великих похибок менш вірогідна, ніж малих. При зменшенні числа паралельних проб вірогідність появи великих похибок зменшується. Ця ненадійність, що пов'язана з числом паралельних проб, враховується t-розподілом Стьюдента, в якому передбачається більша вірогідність появи великих похибок, а малих менша, ніж у нормальному розподілі. При визначенні певного компонента у цьому випадку виконують не більше 4-5 паралельних аналізів, тому що їх збільшення мало впливає на критерій Стьюдента і точність аналізу. Розглянемо саме цей варіант статистичної обробки результатів аналізу.

У першу чергу визначають середнє арифметичне значення результатів аналізу $(\overline{X})$ за формулою

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2 + ... + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n}, \qquad (6.3)$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

де $X_1, X_2, X_3, \ldots, X_n$ – результати паралельних аналізів; n – число паралельних аналізів.

Потім обчислюють середню квадратичну похибку (стандартне відхилення окремого результату) за формулою

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(X_i - \overline{X}\right)^2}{n-1}}. \tag{6.4}$$

Далі розраховують стандартне відхилення середнього результату

$$S_{\overline{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \tag{6.5}$$

і найбільш імовірну похибку аналізу за рівнянням

$$\delta = t_{p,f} \cdot S_{\overline{X}}, \tag{6.6}$$

де $t_{p,f}$ – критерій (коефіцієнт) Стьюдента, що враховує різницю між нормальним та t-розподілом. Критерій Стьюдента залежить від довірчої імовірності (Р) і числа ступенів вільності f $\left(f = n-1\right)$. Числові значення критерію Стьюдента наведені у табл. 6.1.

Точність (відтворюваність) аналізу характеризують величиною довірчого інтервалу середнього значення, який визначають за формулою $\overline{X} \pm \delta$. Довірчий інтервал результату аналізу звичайно визначають для довірчої імовірності 0,95 (95%).

Національний університет
водного господарства
та природокористування

З формули (6.4) випливає, що результат одиничного вимірювання є статистично недостовірним, тому що при $n=1$ стандартне відхилення S і імовірна похибка аналізу δ приймають нескінченно велику величину.

Також важливо визначити статистичну достовірність середнього значення $\overline{X}$, тобто переконатися в тому, що при виконанні паралельних аналізів не було допущено випадкової грубої похибки. При невеликих значеннях n випадкові грубі похибки знаходять за допомогою розмаху варіювання. Для цього розраховують відношення

$$Q = \frac{X_1 - X_2}{X_{\max} - X_{\min}} = \frac{X_1 - X_2}{R}, \qquad (6.7)$$

де X_1 – значення, що викликає сумнів; X_2 – сусіднє значення; R – розмах варіювання, це різниця між максимальним ($X_{\max}$) і мінімальним ($X_{\min}$) значеннями виміру.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Розраховану величину Q порівнюють із значеннями $Q_{(p,n)}$, наведеними в табл. 6.2. Якщо $Q > Q_{(p,n)}$, то це вказує на наявність грубої похибки. В такому разі відповідний результат одиничного вимірювання (X_1) відкидають. Результати аналізу, що лишились, знов обробляють статистично.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Таблиця 6.1

Залежність t-розподілу (коефіцієнт Стьюдента) від кількості паралельних аналізів (n) для різних значень імовірностей (P)

n	$t_{p,f}$		
	$P = 0{,}90$	$P = 0{,}95$	$P = 0{,}99$
2	6,31	12,7	63,7
3	2,92	4,30	9,92
4	2,35	3,18	5,84
5	2,13	2,78	4,60
6	2,01	2,57	4,03
7	1,94	2,45	3,71
8	1,89	2,36	3,50
9	1,86	2,31	3,36
10	1,83	2,26	3,25
120	1,66	1,98	2,62
∞	1,64	1,96	2,58

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Таблиця 6.2

Залежність числових значень $Q_{(p,n)}$ від кількості паралельних аналізів (n) для різних значень імовірності (P)

n	$Q_{(p,n)}$		
	$P = 0{,}90$	$P = 0{,}95$	$P = 0{,}99$
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Наявність грубих похибок серед результатів аналізу можна визначити за допомогою наближеного методу. До грубих похибок відносяться такі значення, у яких абсолютне відхилення від середнього значення буде більшим за потрійну величину стандартного відхилення середнього результату, тобто

$$X_i - \overline{X} > 3S_{\overline{X}}, \tag{6.8}$$

де X_i – значення, що викликає сумнів; $\overline{X}$ – середнє арифметичне значення отриманих результатів; $S_{\overline{X}}$ – стандартне відхилення середнього результату.

Приклад. При визначенні процентного вмісту хрому у сталі було проведено 5 паралельних визначень і одержані такі результати: 5,87; 5,90; 5,91; 5,91; 5,95. Зробимо статистичну обробку результатів аналізу.

Середнє арифметичне значення результатів аналізу буде

$$\overline{X} = \frac{5{,}87 + 5{,}90 + 5{,}91 + 5{,}91 + 5{,}95}{5} = 5{,}91.$$

Середня квадратична похибка становить

$$S = \sqrt{\frac{(5{,}87-5{,}91)^2 + (5{,}90-5{,}91)^2 + 2\cdot(5{,}91-5{,}91)^2 + (5{,}95-5{,}91)^2}{5-1}} =$$

$$= 0{,}0287 = 2{,}87\cdot 10^{-2}.$$

Критерій Стьюдента при довірчій імовірності 0,95 і п'яти паралельних визначеннях дорівнює 2,78, а імовірна похибка аналізу має значення

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$\delta = 2{,}78 \cdot \frac{2{,}87 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{5}} = 0{,}0357 = 0{,}04 .$$

Довірчий інтервал середнього значення вмісту хрому в сталі буде знаходитись у межах $5{,}91 \pm 0{,}04$ (тобто від 5,87 до 5,95%) і можна стверджувати, що довірча імовірність одержання результату аналізу хрому в сталі в цих межах становить 95%.

Визначимо, чи не є результат 5,95 грубою похибкою і чи не варто його вилучити з розрахунків.

$$Q = \frac{5{,}95 - 5{,}92}{5{,}95 - 5{,}87} = 0{,}50 .$$

З табл. 6.2. $Q_{(0{,}95;\,5)} = 0{,}64$. Таким чином, маємо $Q < Q_{(p,\,n)}$, що вказує на відсутність грубої похибки і на статистичну достовірність середнього результату.

Статистичну обробку отриманих результатів аналізу можна зробити за допомогою спеціально розроблених комп'ютерних програм. Усі програми статистичної обробки даних можна поділити на професійні, популярні та спеціалізовані. Статистичні програми відносяться до наукового програмного забезпечення, ціна їх дуже часто недосяжна для індивідуального споживача. Професійні пакети мають велику кількість методів аналізу, популярні пакети – кількість функцій, достатню для універсального використання. Спеціалізовані пакети орієнтовані на вузьке коло аналізу даних. Відсутність у більшості дослідників вільного часу для засвоєння декількох програм робить складним їх вибір.

Найбільш поширеним для статистичної обробки даних є додаток MS Excel з пакета офісних програм MS Office. Причиною широкого використання цього

Національний університет
водного господарства
та природокористування

програмного забезпечення є наявність російськомовної версії, тісної інтеграції з MS Word і Power Point. Але MS Excel – це електронна таблиця з достатньо потужними математичними можливостями, де деякі статистичні функції є просто додатковими вбудованими формулами. Також в MS Excel неможливо побудувати якісні графіки. Безумовно, що MS Excel добре підходить для накопичення даних, проміжної обробки, попередніх статистичних розрахунків, для побудови деяких типів діаграм.

Серед російськомовних програм статистичної обробки даних можна рекомендувати програми SPSS і STATISTICA.

SPSS – це потужний, загальновизнаний пакет з простим і зрозумілим інтерфейсом навіть для користувачів – початківців.

STATISTICA – це пакет для початківців і професіоналів, яким потрібна підказка та розгорнута документація, потужний додаток з професійними можливостями.

Для користувачів, які обмежуються в своїх дослідах стандартними статистичними методами, можна рекомендувати англомовну програму Prist.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

7. ПРАВИЛА РОБОТИ І ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ В ЛАБОРАТОРІЇ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

1. Перед виконанням роботи варто (за допомогою конспекту лекцій та рекомендованої літератури відповідно до завдань для домашньої підготовки, наведених на початку кожної роботи) опанувати необхідний теоретичний матеріал. Потім в окремому зошиті треба розв'язати задачі і відповісти на запитання, що відносяться до даної роботи. Нарешті, варто заповнити у лабораторному журналі частину протоколу, яка стосується методики виконання дослідів. Лише за умови виконання цих трьох вимог і після правильних відповідей на контрольні запитання, студент допускається до експериментальної роботи.

2. Виконання дослідів необхідно проводити суворо у відповідності з методиками і правилами роботи та техніки безпеки у хімічних лабораторіях. Одночасно з проведенням (а не після закінчення роботи) необхідно робити у лабораторному журналі запис спостережень і висновків, складати рівняння хімічних реакцій. Після остаточного оформлення протоколу та відповідей на запитання викладача, робота зараховується. Це відбувається, зазвичай, у день проведення заняття.

3. Протоколи лабораторних робіт з якісного аналізу варто оформляти в окремому журналі так, як це показано на зразку (рис. 7.1).

4. Робоче місце підтримувати в чистоті. Реактиви, випадково вилиті чи розсипані на лабораторний стіл або підлогу, потрібно негайно прибрати. Після закінчення роботи варто вимити посуд.

5. В лабораторії забороняється голосно розмовляти, вживати їжу, пересуватися без необхідності. Папери,

Національний університет
водного господарства
та природокористування

розбите скло, використані сірники викидати лише у відро для сміття.

Лабораторна робота 1.1. II група катіонів

Методика проведення роботи	Рівняння реакцій	Спостереження
Реакції катіону Ag^+		
3.1.1. Хлоридна кислота та її солі у водних розчинах утворюють з Ag^+ осад ……. Напишіть рівняння реакцій у молекулярному та йонному вигляді.	$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$ $Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$	Випав білий драглистий осад

Рис. 7.1. Зразок оформлення протоколу лабораторної роботи з якісного аналізу

6. Дбайливо поводитися з приладами, хімічним посудом, економно витрачати реактиви. Якщо реактив випадково взято в надлишку або повністю не витрачено, категорично забороняється повертати його у склянку.

7. Після використання реактиву банку або склянку зразу ж закрити корком і поставити на місце.

8. Категорично забороняється проводити дослід, який не відноситься до даної роботи, без узгодження з викладачем.

9. Розчини, які містять сполуки меркурію та аргентуму, кислоти необхідно зливати у спеціально призначені для цього склянки.

10. Користуватися тільки тими реактивами, які

Національний університет
водного господарства
та природокористування
знаходяться в склянках і банках з етикетками. Сухі речовини слід відбирати шпателем, рідини – піпетками або за допомогою бюреток. При відборі аліквотних частин розчину піпетками користуватися гумовими грушами.

11. Неприпустимо перевіряти речовини і їх розчини на смак. Гази, що виділяються у результаті реакцій, варто нюхати, направляючи рукою потік повітря від посуду до себе.

12. Уникати контакту реактивів, особливо концентрованих кислот, лугів, сильних окисників, зі шкірою. Якщо ж на обличчя або руки потрапили бризки кислоти, їх необхідно змити великою кількістю води, промити уражене місце слабким розчином (2%) соди або амоніаку, а потім знову змити водою. Місце на тілі, вражене концентрованим лугом, спочатку промити великою кількістю води, а потім розведеним розчином (5%) ацетатної або борної кислоти. При попаданні реактивів в очі, їх негайно варто промити великою кількістю води і звернутися до лікаря.

13. У випадку термічного опіку змочити обпечене місце міцним розчином калій перманганату.

14. При нагріванні пробірки з реакційною сумішшю користуватися пробіркотримачем, направляти її отвором від себе і від людей, які знаходяться поруч.

15. При розведенні концентрованих кислот, особливо сульфатної, потрібно приливати кислоту у воду (а не навпаки!) тонкою цівкою, постійно перемішуючи розчин.

16. Усі досліди, пов’язані з виділенням отруйних або легкозаймистих газів і парів, проводити під витяжною шафою.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Лабораторна робота 1
Аналітична класифікація катіонів. Характерні реакції I та II аналітичних груп

Мета роботи – ознайомитись з обладнанням лабораторії якісного аналізу, реактивами, що застосовуються, умовами роботи і правилами техніки безпеки в ній. Освоїти методи якісного аналізу. Оволодіти кислотно-основною класифікацією катіонів. Закріпити знання про I і II групу катіонів та характерні реакції для їх ідентифікації. Пов`язати аналітичні характеристики катіонів з розчинністю їх сполук, теорією електролітичної дисоціації, їх комплексоутворюючою здатністю. Засвоїти основні вимоги до якісних аналітичних реакцій.

Основні теоретичні відомості

Предметом аналітичної хімії є теорії і практика аналізу, тобто встановлення складу різноманітних речовин. В залежності від мети проведення аналізу розрізняють якісний та кількісний аналіз. Ті розділи аналітичної хімії, які передбачають використання фізичних та фізико-хімічних методів і відповідно застосування складного обладнання, виокремилися у інструментальні методи аналізу.

Для недопущення впливу домішок на результати в хімічному аналізі використовуються реактиви лише марок «чистий для аналізу» (ч.д.а) та «хімічно чистий» (х.ч), іноді «особливої чистоти» (о.с.ч.). Використання реактивів марок «технічний» та «чистий» неприпустиме.

Аналітичні реакції найчастіше проводять у розчинах (аналіз «мокрим шляхом»). В деяких випадках речовини аналізують без переведення їх у розчин (аналіз «сухим шляхом»). Серед останніх розрізняють: нагрівання в калильній трубці, забарвлення полум’я газового пальника,

Національний університет
водного господарства
та природокористування

одержання забарвлених перлин шляхом зтоплення, розтирання порошків у ступці.

За масою, взятої на аналіз речовини згідно рекомендації ІЮПАК, розрізняють макроаналіз (>10^{-1} г), напівмікроаналіз (10^{-2}-10^{-1} г), мікроаналіз (<10^{-2} г), субмікроаналіз (10^{-3}-10^{-4} г), ультрамікроаналіз (<10^{-4} г). В лабораторії аналітичної хімії НАУ застосовується напівмікрометод, в якому на аналіз беруть 2-3 краплі досліджуваної речовини й стільки ж крапель реагенту.

Кислотно-основна класифікація катіонів передбачає розбивку їх на шість аналітичних груп. Основою такої класифікації є розчинність хлоридів, сульфатів, гідроксидів та амінокомплексів у воді, а також водних розчинах кислот, лугів й амоніаку. Така важлива характеристика речовин як їх розчинність, її залежність від температури, широко використовується для розділення йонів та їх остаточної ідентифікації. Багато аналітичних реакцій відбувається в розчинах між йонами, йонами і молекулами або кристалами. Тому ці процеси варто зображати за допомогою йонно-молекулярних рівнянь реакцій, написання яких базується на теорії електролітичної дисоціації.

Велику роль в розділенні та ідентифікації катіонів практично усіх аналітичних груп, а також маскуванні деяких йонів відіграють комплексні сполуки. Найважливішою їх характеристикою є константа стійкості. Наприклад, для амінокомплексу аргентуму константа стійкості має вигляд:

$$Ag(NH_3)_2^+ \leftrightarrows Ag^+ + 2NH_3,$$

$$K_{стійк} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]\,[NH_3]^2}.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Не будь-яка хімічна реакція може застосовуватися як якісна аналітична реакція. Останній повинні відповідати наступні вимоги:

- під дією відповідного реактиву (або температури чи інших факторів) супроводжуватися певним аналітичним сигналом – випадінням осаду, зміною забарвлення реакційної суміші, виділенням газу;
- відбуватись швидко, практично миттєво;
- бути практично необоротною;
- бути максимально специфічною;
- вирізнятися високою чутливістю.

Специфічність – це така ознака аналітичної реакції, яка характеризує можливість відкривати одні речовини в присутності інших за допомогою характерного аналітичного сигналу. Чим більший перелік таких сторонніх речовин не заважає визначити певний компонент системи, тим специфічнішою є аналітична реакція і більш цінною.

Чутливість аналітичної реакції – це найменша кількість аналізуємої речовини, що може бути виявлена у певному об'ємі розчину. Чутливість реакції виражають за допомогою таких взаємно пов'язаних величин як мінімум, що відкривається, мінімальна (гранична) концентрація розчину й граничне розведення. Відкриваємий мінімум виражають у мікрограмах (γ) речовини в 1 мм^3 розчину. Мінімальна або гранична концентрація показує, за якої найменшої концентрації речовини у розчині вона ще може бути виявлена. Граничне розведення визначається числом мілілітрів розчину, що містить грам речовини, яку можна відкрити за допомогою даного реактиву. Граничне розведення є величиною зворотною граничній концентрації. Аналітична реакція тим чутливіша, чим менший відкриваємий мінімум, чим нижча гранична

Національний університет
водного господарства
та природокористування
концентрація і чим більше граничне розведення.

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи
І група катіонів

1. Реакції катіонів K^+

1.1.Натрій гідротартрат $NaHC_4H_4O_6$ утворює із солями калію дрібнокристалічний осад, розчинний у гарячій воді, сильних кислотах і лугах, але нерозчинний в ацетатній кислоті.

1.2. Натрій гексанітрокобальтат(III) виділяє з розчинів солей K^+ кристалічний осад подвійної солі:

$$2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] = K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2NaCl\ .$$

Зафіксуйте колір осаду і складіть йонне рівняння реакції.

Наведена реакція є чутливою (межа розведення 11300:), проте реактив у лужному й дуже кислому середовищах нестійкий, тому цю характерну реакцію на йони K^+ слід проводити у нейтральному або слабко кислому середовищі та за відсутністю йонів амонію ($pH = 4 - 5$ створюють ацетатною буферною сумішшю).

1.3. Леткі солі калію забарвлюють безбарвне полум'я пальника у блідо-фіалковий колір.

2. Реакції катіонів Na^+

2.1. Калій гексагідроксостибіат осаджує з розчинів солей натрію осад білого кольору. Складіть молекулярне та йонне рівняння реакції. Реакцію можна виконувати лише у нейтральному середовищі, оскільки у кислому середовищі реактив перетворюється у стибіатну кислоту $H[Sb(OH)_6]$, яка випадає в осад, а у лужному – осад розчиняється з утворенням $NaSbO_4$. Складіть рівняння відповідних реакцій.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2.2. Найчутливішою на катіони Na^+ є реакція з цинкуранілацетатом у середовищі етанової кислоти (мінімальна концентрація йонів Na^+, що може бути визначена, дорівнює 0,01γ):

$$NaCl + Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8 + CH_3COOK = \\ =NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9\downarrow + KCl\ .$$

Зафіксуйте колір осаду, що утворився.

2.3. Всі леткі солі натрію забарвлюють полум'я газового пальника в інтенсивно-жовтий колір.

3. Реакції катіонів NH_4^+

3.1. Луги виділяють з розчинів солей амонію при нагріванні амоніак, який можна виявити біля отвору пробірки за запахом або за зміною забарвлення вологого червоного лакмусового папірця. Запишіть рівняння розкладу амоній хлориду лугом і процесів, які відбуваються на лакмусовому папірці. Ця характерна реакція цінна тим, що дозволяє визначити NH_4^+ у присутності будь-яких катіонів усіх аналітичних груп.

3.2. Реактив Несслера утворює з солями амонію характерний осад:

$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH = [NH_2Hg_2OI_2]I\downarrow + 7KI + KCl + \\ +3H_2O\ .$$

Зафіксуйте колір осаду. Реакція дуже чутлива, проте виявленню йонів амонію заважають катіони Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} та деякі інші. Їх можна замаскувати за допомогою тартрату калію-натрію, який з наведеними катіонами утворює безбарвні комплекси.

3.3. Видалення катіонів амонію, що заважають визначенню K^+, грунтується на леткості його солей.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Прогрійте на електричній плитці фарфоровий тигель з амоній хлоридом. Запишіть спостереження й поясніть їх за допомогою рівняння хімічної рівноваги.

II група катіонів

1. Реакції катіонів Ag^+

1.1. Хлоридна кислота та її солі у водних розчинах утворюють з йонами Ag^+ білий драглистий осад, який розчиняється в амоніаку з утворенням диамінокомплексу; останній легко руйнується нітратною кислотою. Виконайте ці реакції, що є характерними для визначення йонів Ag^+, напишіть рівняння реакції у молекулярному та йонному вигляді.

1.2. Їдкі луги утворюють з катіонами Ag^+ осад Ag_2O, нерозчинний у надлишку лугу, але добре розчинний в нітратній кислоті і надлишку амоніаку. Зафіксуйте колір осаду та напишіть рівняння реакцій утворення осаду і його розчинення.

1.3. Калій хромат утворює з йонами Ag^+ осад, випадінню якого перешкоджає наявність у розчині амоніаку сильних кислот. За допомогою рівнянь реакцій поясніть причину цього явища. Катіони Pb^{2+}, Ba^{2+} та деякі інші заважають проведенню реакції, утворюючи осади іншого забарвлення. Який колір має арґентум хромат?

1.4. Калій бромід та йодид осаджують йони Ag^+ у вигляді блідо-жовтого і жовтого осадів відповідно, що розчиняються у калій ціаніді та натрій тіосульфаті, утворюючи комплекси аргентуму. Напишіть відповідні рівняння реакцій.

1.5. Натрій гідрогенфосфат Na_2HPO_4 осаджує йони Ag^+ у вигляді середньої солі, розчинної в амоніаку, амонійних солях і сильних кислотах. Який колір має осад?

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Поясніть за допомогою рівнянь реакцій, чим зумовлено розчинення арґентум ортофосфату.

2. Реакції катіонів Hg_2^{2+}

2.1. Груповий реактив утворює з катіонами Hg_2^{2+} осад білого кольору. Напишіть рівняння реакції в йонному вигляді. Цей осад взаємодіє з розчином амоніаку згідно рівняння реакції:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_4OH = [NH_2Hg]Cl\downarrow + Hg\downarrow + NH_4Cl + 2H_2O\ .$$

Що спостерігається? Чому наведена реакція є характерною на йони Hg_2^{2+}?

2.2. Луги взаємодіють з катіонами Hg_2^{2+} з утворенням осаду меркурій(I) оксиду. Напишіть йонне рівняння реакції та визначте колір осаду. Чому, як і у випадку аргентуму, луги осаджують оксид, а не меркурій(I) гідроксид?

2.3. Калій хромат утворює з катіонами Hg_2^{2+} осад, нерозчинний у лугах й розведеній нітратній кислоті. Напишіть йонне рівняння реакції осадження, зафіксуйте колір осаду.

2.4. Станум(II) хлорид утворює з Hg_2^{2+} білий осад, який з часом темніє внаслідок відновлення ртуті:

$$Hg_2Cl_2 + Sn^{2+} = 2Hg\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-\ .$$

Напишіть рівняння реакції осадження.

2.5. Металічна мідь відновлює йони до вільного стану. Напишіть рівняння реакції. Чому ця та попередня реакції відбуваються?

3. Реакції катіонів Pb^{2+}

3.1. Груповий реактив та розчинні хлориди утворюють з катіонами Pb^{2+} білий осад. Напишіть йонне рівняння реакції. Дослідіть розчинність осаду в гарячій

Національний університет
водного господарства
та природокористування

воді та поясніть, як цією властивістю $PbCl_2$ можна скористатись для відокремлення Pb^{2+} від інших катіонів II групи.

3.2. Луги осаджують Pb^{2+} у вигляді білого гідроксиду. Експериментально доведіть амфотерність плюмбум(II) гідроксиду та складіть рівняння відповідних реакцій. Чому $Pb(OH)_2$ не розчиняється у надлишку амоніаку?

3.3. Калій йодид утворює з розчинними солями плюмбуму жовтий осад. Для проведення характерної на йони Pb^{2+} реакції, відомої під назвою "реакції золотого дощу", у пробірку, яка містить суміш плюмбум(II) нітрату і калій йодиду, додайте дистильованої води та нагрійте майже до кипіння. Потім розчин охолодіть під струменем холодної води. Опишіть спостереження і поясніть їх.

3.4. Калій хромат взаємодіє з йонами Pb^{2+} з утворенням осаду, розчинного у лугах і 3н розчині нітратної кислоти. Хлоридна кислота руйнує осад плюмбум(II) хромату. Чи це підтверджується візуальними спостереженнями? Складіть рівняння всіх зазначених реакцій. Порівняйте кольори осадів хроматів аргентуму, меркурію(I) і плюмбуму(II).

3.5. Сульфатна кислота та її розчинні солі осаджують катіони Pb^{2+} у вигляді білого сульфату. При нагріванні останніх з розчинами лугів утворюються розчинні плюмбіти. Складіть рівняння реакцій.

Контрольні питання, запитання та завдання

1. У чому полягає завдання та особливість основних розділів аналітичної хімії?

2. Охарактеризуйте найважливіші методи якісного аналізу.

3. Які основні вимоги висуваються до якісних аналітичних реакцій?

Національний університет
водного господарства
та природокористування

4. Дайте пояснення поняттю «специфічність аналітичної реакції».

5. Чим відрізняються реакції розділення, відокремлення і відкриття йонів?

6. Складіть таблицю кислотно-основної класифікації катіонів.

7. При температурі 25º С розчинність натрій хлориду дорівнює 36,0 г в 100 г води. Чому дорівнює масова частка NaCl у насиченому розчині?

8. Ступінь дисоціації карбонатної кислоти в 0,1 н розчині становить $2{,}11 \cdot 10^{-3}$. Чому дорівнює константа дисоціації?

9. Чому катіони амонію заважають визначенню саме катіонів калію? Обґрунтуйте відповідь за допомогою рівнянь реакцій.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

10. Чому I аналітична група катіонів не має групового реактиву?

11. Складіть рівняння розчинення калій гідротартрату у сильній кислоті та лузі.

12. Напишіть рівняння розкладу натрій гексанітрокобальтату(III) у лужному середовищі.

13. Складіть рівняння термічного розкладу таких амонійних солей: $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3, NH_4NO_2.

14. Мінімальна концентрація визначення йонів K^+ у вигляді $K_2[PtCl_6]$ дорівнює 1 г у 10000 $см^3$. Знайдіть значення меж розведення розчину і мінімальної концентрації йонів K^+, що може бути визначена.

15. Випишіть формули та дайте назви подвійним солям і комплексним сполукам, які застосовуються при аналізі катіонів I та II груп.

16. Напишіть вирази констант стійкості для таких комплексних йонів: $[Pd(NH_3)_2(H_2O)Cl]^+$, $[Co(CN)_6]^{4-}$,

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$[Au(CN)_2Br_2]^-$. Чому дорівнює координаційне число і заряд центральних атомів?

17. Константа стійкості комплексу $[Ag(NH_3)_2]^+$ становить $1{,}4 \cdot 10^7$. Чому дорівнює концентрація йонів аргентуму у 0,01 М розчині аргентум аміакату?

18. Чому дорівнює валентність і ступінь окиснення меркурію у катіоні Hg_2^{2+}?

Лабораторна робота 2
Аналіз суміші катіонів I та II аналітичних груп. Характерні реакції катіонів III і IV груп

Мета роботи – на прикладі аналізу суміші катіонів I та II аналітичних груп закріпити знання про систематичний і дробний методи аналізу. Розширити відомості про III групу катіонів та характерні реакції для їх ідентифікації. Освоїти прийоми застосування добутку розчинності у практиці хімічного аналізу. Закріпити знання про IV групу катіонів та характерні реакції для їх ідентифікації. Узагальнити знання про вплив кислотності середовища на перебіг аналітичних реакцій і усвідомити роль амфотерності у розділенні катіонів.

Основні теоретичні відомості

Аналітичні реакції, які дозволяють відкривати індивідуальні йони в окремих порціях складних сумішей називають **дробними реакціями**. Метод якісного аналізу, який базується на застосуванні таких реакцій називається **дробним**. При дробному методі застосовують найбільш специфічні реакції. Цей метод дає можливість відкривати обмежене число (до п’яти) йонів за їх спільної присутності. Повний аналіз багатокомпонентної суміші можна провести, якщо застосовувати систематичний хід аналізу. У цьому випадку дотримуються певного порядку і послідовності проведення аналізу. Спочатку за допомогою

Національний університет
водного господарства
та природокористування

групових реактивів проводять реакції розділення йонів і лише потім за допомогою характерних реакцій відкривають окремі йони.

З усіх гетерогенних систем в аналітичній хімії найбільше значення мають системи «тверда фаза (осад) - рідка фаза (розчин)». З такого роду системами доводиться зустрічатися у процесах осадження, відділення, розчинення і промивання осадів.

Важливою кількісною характеристикою осадів є їх добуток розчинності (ДР). **Добуток розчинності** є добутком молярних концентрацій йонів електроліту в його насиченому розчині за певної температури. Так, для електроліту A_xB_y, який дисоціює за рівнянням:

$$A_xB_y \rightleftarrows xA^{y+} + yB^{x-},$$
$$ДР_{AxBy} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y .$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Для практики аналізу важливим є правило постійності добутку розчинності: за умови встановлення рівноваги у насиченому розчині малорозчинного електроліту за певної температури, незалежно від зміни концентрацій окремих йонів, величина ДР залишається незмінною. З цього правила можна вивести дуже важливий для аналізу висновок: додавання у розчин однойменного з осадом йона призводить до зменшення концентрації у розчині другого йона. Проте, збільшуючи концентрацію осаджувача, варто остерігатися можливості комплексоутворення і досягнення протилежного, бажаному, ефекта – збільшення розчинності осаду.

Добуток розчинності обчислюють за даними розчинності електроліту, одержаними експериментально. Табличні дані ДР дають можливість обчислити розчинність того чи іншого електроліту, а також об’єм

Національний університет
водного господарства
та природокористування
розчинника, необхідного для переведення у розчин певної кількості речовини. За допомогою ДР можна визначити концентраційні умови утворення та розчинення осадів: якщо добуток концентрацій йонів у розчині більший за ДР, осад утворюється, якщо менший – розчиняється.

При проведенні аналітичних реакцій варто підтримувати певну кислотність розчину. Так, наприклад, реакція відкриття йонів натрію за допомогою калій гексагідростибіату можлива лише у нейтральному середовищі, а реакція ідентифікації катіонів барію у вигляді хромату повноцінно відбувається в оцтовокислому середовищі. Кількісно кислотність розчинів характеризується величиною водневого показника pH, який виводиться з йонного добутку води. Останній за 20° С дорівнює $[H^+][OH^-]=10^{-14}$. Звідси $[H^+]=[OH^-]=10^{-7}$моль/дм^3, а $pH=-\lg[H^+]= -\lg10^{-7}=7$. У кислому середовищі $[H^+]>10^{-7}$, а $pH<7$, у лужному $[H^+]<10^{-7}$, а $pH>7$. Експериментально pH визначають за допомогою рідких індикаторів або індикаторного паперу, більш точно – за допомогою pH-метра.

Важливою властивістю катіонів IV групи є те, що відповідні гідроксиди є амфотерними, тобто вони розчиняються як у кислотах, так і у надлишку лугів. Остання дозволяє відділяти ці катіони від катіонів інших п’яти груп у ході систематичного аналізу.

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи
Хід аналізу суміші катіонів I та II аналітичних груп

1. Знаходження йонів NH_4^+

Частину розчину (5-6 краплин), одержаного для дослідження, перенесіть у чисту пробірку, додайте 5-6 краплин 2н розчину NaOH або KOH і нагрійте. Присутність йона NH_4^+ визначають за характерним

Національний університет
водного господарства
та природокористування
запахом амоніаку, або за посинінням вологого лакмусового папірця, піднесеного до отвору пробірки.

2. Відокремлення катіонів II групи

У чисту пробірку відлийте 1/3 частину розчину, одержаного для дослідження і, перемішуючи, додайте 2н розчин хлоридної кислоти (без великого надлишку). Осад хлоридів катіонів II групи відокремте від катіонів I групи фільтруванням. Фільтрат збережіть для визначення катіонів I групи.

3. Видалення амонійних солей з розчину катіонів I групи

Фільтрат з катіонами I групи перенесіть у чисту фарфорову чашку, нейтралізуйте його 2н розчином амоніаку до pH≈7 за універсальним індикаторним папірцем. Розчин випаруйте. Одержаний сухий залишок солей розчиніть у невеликому об'ємі води. Візьміть в окрему пробірку невелику порцію цього розчину і за допомогою реактиву Несслера переконайтесь у відсутності у ньому йонів амонію.

4. Відкриття йонів Na^+

Частину розчину після видалення амонійних солей перенесіть у чисту пробірку, додайте 4-5 краплин розчину цинкуранілацетату і дайте постояти. У випадку наявності йонів Na^+ утворюються кристали зеленувато-жовтого кольору.

Йони Na^+ можна відкрити також за допомогою калій гексагідроксостибіату.

5. Відкриття йонів K^+

Другу частину розчину після видалення солей амонію використайте для проведення реакції з натрій гексанітрокобальтатом(III). Наявність йонів K^+ визначається не за жовтим забарвленням розчину (таке

Національний університет
водного господарства
та природокористування
забарвлення характерне для самого реактиву), а за випадінням жовтих кристалів.

6. Відокремлення і відкриття йонів Pb^{2+}

Лійку з осадом хлоридів катіонів II групи вставте у чисту пробірку і обробіть осад на фільтрі гарячою дистильованою водою. Завдяки значному підвищенню розчинності $PbCl_2$ йони плюмбуму(II) переходять у розчин і проходять через фільтр. У розчині відкрийте катіони плюмбуму(II) за допомогою реакції "золотого дощу". У випадку, коли катіон Pb^{2+} присутній, для повного видалення $PbCl_2$ з осаду на фільтр, його ще раз обробіть гарячою водою; промивні води відкиньте.

7. Відкриття йонів Hg_2^{2+}

Обробіть 25%-вим розчином амоніаку осад на фільтрі, після видалення Pb^{2+}. Почорніння осаду свідчить про наявність у розчині, що досліджується, йонів Hg_2^{2+}.

8. Відкриття йонів Ag^{+}

Якщо на фільтрі знаходився аргентум хлорид, то після обробки концентрованим розчином амоніаку йони аргентуму у вигляді аміакату перейшли у розчин і зосередились у фільтраті. Тому фільтрат необхідно підкислити 2 н розчином нітратної кислоти до кислої реакції (проба з універсальним індикатором). Утворення білого драглистого осаду свідчить про наявність у розчині, що досліджувався, катіонів аргентуму. Запишіть всі спостереження і складіть рівняння реакцій відділення й відкриття йонів, які були у розчині, взятому на дослідження.

III група катіонів

1. Реакції катіонів Ba^{2+}

1.1. Сульфатна кислота і сульфати з солями барію утворюють білий осад, нерозчинний у кислотах, окрім концентрованої сульфатної кислоти, яка перетворює $BaSO_4$

Національний університет
водного господарства
та природокористування
у розчинну кислу сіль. Напишіть рівняння реакції.

1.2. Проведіть реакцію солі барію з гіпсовою водою. Поясніть факт утворення осаду порівнянням значень добутків розчинності кальцій і барій сульфатів.

1.3. Натрій гідрогенфосфат осаджує Ba^{2+} відповідно до рівняння реакції:

$$Ba^{2+} + HPO_4^{2-} = BaHPO_4\downarrow .$$

Осад, що утворюється, розчиняється у хлоридній, нітратній і ацетатній кислотах. Складіть рівняння реакцій.

1.4. Амоній оксалат виділяє з розчинів солей Ba^{2+} осад барій оксалату. Він розчиняється у хлоридній, нітратній, а при нагріванні також в ацетатній кислотах. Складіть рівняння реакцій.

1.5. Амоній карбонат утворює з солями барію осад, розчинний у хлоридній, нітратній і ацетатній кислотах. Складіть рівняння реакцій. Яке забарвлення має осад у кожному випадку? Порівняйте його колір з кольорами осадів, одержаних у попередніх реакціях катіонів Ba^{2+}.

1.6. Характерна реакція на катіони Ba^{2+} полягає в осадженні його калій дихроматом у присутності натрій ацетату за рівнянням:

$$2BaCl_2+K_2Cr_2O_7+2CH_3COONa+H_2O = 2BaCrO_4\downarrow + \\ +2KCl+2NaCl+CH_3COOH .$$

Якого кольору осад? Напишіть йонне рівняння реакції.

Реакція застосовується не лише для відкриття йонів Ba^{2+}, але й для відокремлення їх від йонів Ca^{2+} і Sr^{2+}.

1.7. Проведіть пробу на забарвлення полум'я. Леткі солі барію забарвлюють полум'я газового пальника у жовто-зелений колір.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2. Реакції катіонів Ca^{2+}

2.1. Сульфатна кислота і сульфати лужних металів осаджують з концентрованих розчинів білий осад кальцій сульфату. Чому треба брати концентрований розчин? Напишіть рівняння реакції.

2.2. Насичений розчин амоній сульфату утворює з солями кальцію розчинну у воді комплексну сполуку $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$. Цією реакцією користуються для відокремлення йонів Ca^{2+} від йонів Sr^{2+}. Складіть рівняння реакцій.

2.3. Амоній карбонат осаджує з розчинів солей кальцію білий аморфний осад, який при нагріванні кристалізується. Осад розчиняється в ацетатній та мінеральних кислотах, а також у концентрованих розчинах солей амонію, в результаті чого утворюється кальцій і амоній гідрогенкарбонати. Складіть відповідні рівняння реакцій.

2.4. Реакція з амоній оксалатом використовується для визначення йонів Ca^{2+} у розчинах невідомого складу за умови, що катіони Ba^{2+} і Sr^{2+} виділені з розчину. Реакція дуже чутлива: мінімальна кількість, що може бути визначена, дорівнює 1 мкг кальцію, межа розведення – 1:50000. Складіть рівняння реакції.

2.5. Проведіть пробу на забарвлення полум'я. Леткі солі кальцію забарвлюють полум'я пальника у цегляно-червоний колір.

3. Реакції катіонів Sr^{2+}

3.1. Сульфатна кислота та її солі утворюють осад, який більш розчинний у воді порівняно із барій сульфатом. Сильні кислоти (HCl, HNO_3) помітно розчиняють стронцій сульфат з утворенням стронцій гідрогенсульфату. Складіть відповідні рівняння реакцій.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

3.2. Амоній карбонат діє на йони Sr^{2+} так само, як і на йони Ba^{2+}, а осад, що утворюється, має подібні властивості. Напишіть рівняння реакцій.

3.3. Калій хромат утворює осад, розчинний у хлоридній та нітратній кислотах і, на відміну від барій хромату, в ацетатній кислоті. Складіть рівняння реакцій й відзначте колір осаду.

3.4. Амоній оксалат при взаємодії з йонами Sr^{2+} утворює осад стронцій оксалату, розчинний у мінеральних кислотах, але нерозчинний в ацетатній кислоті. Складіть рівняння реакцій.

3.5. Характерним реактивом на катіони Sr^{2+} є гіпсова вода. У присутності йонів барію їх попередньо осаджують калій дихроматом. Реакція відбувається або при нагріванні, або на холоді при довгому стоянні. Напишіть рівняння реакції.

3.6. Проведіть пробу на забарвлення полум'я. Леткі солі стронцію забарвлюють полум'я пальника у характерний карміново-червоний колір.

4. Хід аналізу суміші катіонів III групи

4.1. Відкриття йонів Ba^{2+}

У пробірку відлийте 2-3 краплини розчину, взятого для дослідження, і додайте таку ж кількість розчинів калій дихромату і ацетатної кислоти. Утворення осаду свідчить про присутність йонів Ba^{2+}. У випадку знаходження барію видаліть його, додавши надлишок калій дихромату до забарвлення розчину над осадом в оранжевий колір. Відокремте осад, а фільтрат використайте для відкриття катіонів Sr^{2+}.

4.2. Відкриття йонів Sr^{2+}

До частини фільтрату після відокремлення йонів Ba^{2+} додайте гіпсову воду і нагрійте. Утворення білого

Національний університет
водного господарства
та природокористування
осаду свідчить про присутність у розчині йонів Sr^{2+}.

4.3. Відкриття йонів Ca^{2+} при відсутності стронцію

Шукати йони Ca^{2+} у розчині після додавання гіпсової води із зрозумілих причин неможливо. Тому відберіть у пробірку частину фільтрату, після відокремлення йонів Ba^{2+} за допомогою калій дихромату, і додайте розчин амоній оксалату. У присутності йонів Ca^{2+} випадає білий осад кальцій оксалату.

4.4. Відкриття йонів Ca^{2+} у присутності стронцію

Частину розчину, після відокремлення йонів барію, перенесіть в окрему пробірку і додайте насичений розчин амоній сульфату. Йони кальцію залишаються у розчині, а йони стронцію випадають у вигляді стронцій сульфату. Осад відфільтруйте. До фільтрату додайте амоній оксалат. Поява осаду свідчить про присутність йонів Ca^{2+}. Напишіть рівняння реакції відокремлення й відкриття знайдених катіонів.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

IV група катіонів

1. Реакції катіонів Cr^{3+}

1.1. Їдкі луги осаджують йони Cr^{3+} у вигляді гідроксиду сіро-зеленого кольору, що розчиняється у кислотах і надлишку лугів. Зафіксуйте забарвлення розчинів й напишіть рівняння реакцій.

1.2. Амоній гідроксид осаджує хром(III) гідроксид, який розчиняється у надлишку реактиву з утворенням гексаамінохрому(III). Складіть рівняння реакції розчинення.

1.3. Натрій гідрогенфосфат утворює з катіонами Cr^{3+} осад хром(III) фосфату. Який колір осаду? Складіть рівняння реакції. Напишіть рівняння реакцій розчинення хром(III) фосфату у кислоті та лузі.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

1.4. Характерною реакцією на йони Cr^{3+} є окиснення їх до CrO_4^{2-}. До 3-5 краплин розчину солі хрому(III) прилийте надлишок лугу до розчинення осаду, що спочатку утворився. Потім до розчину додайте 6-8 краплин 6%-ого розчину гідроген пероксиду і нагрівайте його до зміни забарвлення. Що спостерігається? Складіть рівняння реакції окиснення. Що відбудеться, якщо окиснення проводити в кислому середовищі?

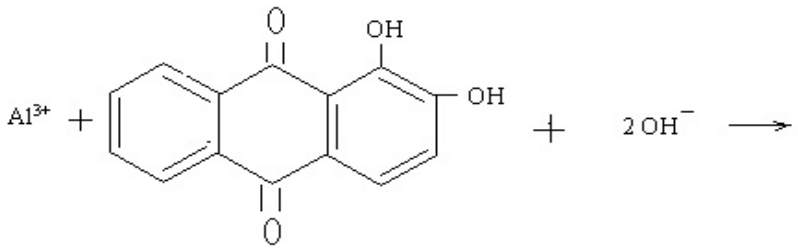
2. Реакції катіонів Al^{3+}

2.1. Їдкі луги, амоній гідроксид, натрій гідрогенфосфат взаємодіють з солями алюмінію подібно до солей хрому(III). У чому полягає різниця? Складіть рівняння відповідних реакцій і запишіть спостереження.

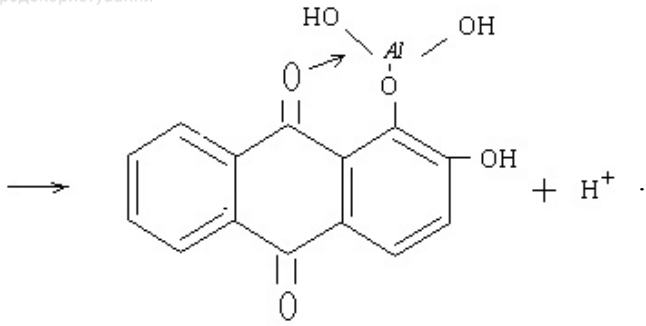
2.2. Гідроліз солей алюмінію.

Візьміть шпателем невелику кількість алюміній нітрату або сульфату, перенесіть у пробірку і додайте декілька краплин води. За допомогою універсального індикаторного паперу визначте pH розчину. Напишіть рівняння гідролізу. Поясніть, чому при взаємодії солі алюмінію з солями амонію (а також хрому(III)) утворюється не сульфід, а гідроксид і гідрогенсульфід.

2.3. Характерна реакція на йони Al^{3+} з алізарином (1,2 – діоксоантрахіноном – $C_{14}H_6O_2(OH)_2$):



Національний університет
водного господарства
та природокористування



Реакцію проводять у присутності амоній гідроксиду. Для виконання якісної реакції до солі алюмінію додайте 3-4 краплини розчину амоній гідроксиду до отримання лужної реакції за індикаторним папірцем. До одержаного осаду додайте декілька краплин розчину алізарину. Утворюється внутрішньокомплексна сіль оранжево-червоного кольору, яку називають алізарин-алюмінієвим лаком.

3. Реакції катіонів Zn^{2+}

3.1. Їдкі луги утворюють з катіонами Zn^{2+} осад, розчинний у кислотах і надлишку лугу, а також у розчині амоніаку. Складіть відповідні рівняння.

3.2. Калій гексаціаноферат(II) вступає в обмінну реакцію з солями цинку:

$$3ZnSO_4 + 2K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 3K_2SO_4 .$$

Складіть йонне рівняння цієї реакції. Який вигляд має осад? Чому ця реакція дозволяє розрізнити катіони Zn^{2+} і Al^{3+}?

3.3. Реакція з кобальт(II) нітратом

На шматочок фільтрувального паперу нанесіть розчини цинк і кобальт(II) нітратів. Папір спаліть. Зола, що утворюється, забарвлена в зелений колір (зелень Рінмана):

$$Zn(NO_3)_2 + Co(NO_3)_2 = CoZnO_2 + 4NO_2 + O_2 .$$

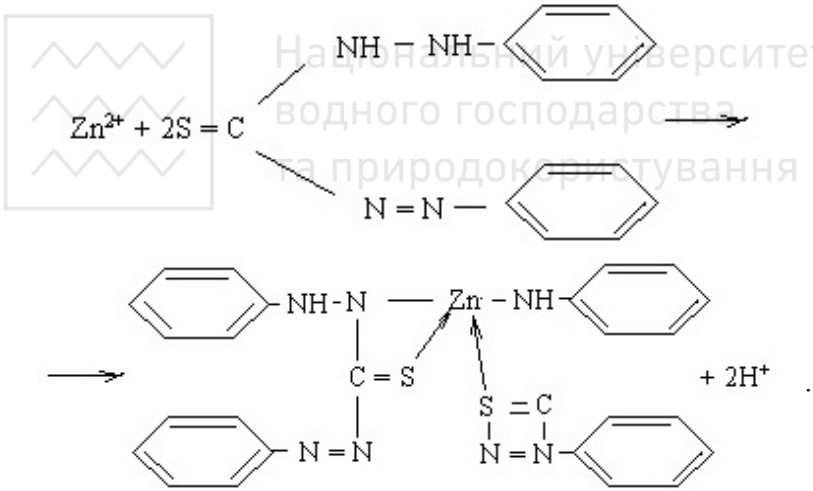
Національний університет
водного господарства
та природокористування

3.4. Реакція з дитизоном (дифенілтіокарбазоном) є характерною на йони Zn^{2+}.

При додаванні хлороформного розчину дитизону до водного розчину солі цинку утворюється цинк дитизонат, що забарвлює і хлороформний, і водний шар у червоний колір. Проте забарвлення лише органічного шару ще не є доказом присутності йонів Zn^{2+}.

Для виконання реакції внесіть у пробірку 2-3 краплини розчину солі цинку, сюди ж додайте 5 краплин 2н розчину натрій гідроксиду і 2-3 краплини розчину дитизону. Ретельно перемішайте розчин скляною паличкою.

Реакція відбувається за схемою:



4. Реакції катіонів Sn^{2+}

4.1. Їдкі луги з катіонами Sn^{2+} реагують подібно катіонам Zn^{2+}. Складіть рівняння реакцій утворення і розчинення осаду станум(II) гідроксиду у кислотах та у надлишку лугу.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

4.2. Амоній гідроксид утворює з катіонами Sn^{2+} осад, нерозчинний у надлишку осаджувача. Зробіть порівняння з катіонами Zn^{2+}?

4.3. Сполуки стануму(II) мають різко виражені відновні властивості та здатні відновлювати вільні метали з солей меркурію, аргентуму, купруму, плюмбуму, ауруму, платини та інших. Виконайте реакцію:

$$SnCl_2 + HgCl_2 = Hg\downarrow + SnCl_4 .$$

Що спостерігається?

4.4. Характерною реакцією на йони Sn^{2+} є взаємодія з розчином солі бісмуту(III). До 0,5-1 $см^3$ розчину солі стануму(II) додайте подвійний об'єм 2 н розчину натрій гідроксиду і обережно перемішайте. Потім по стінці пробірки додайте 2-3 краплини розчину солі бісмуту(III). У місці контакту розчинів утворюється чорний вінчик металевого бісмуту. Складіть рівняння реакцій одержання натрій станіту і взаємодії його з сіллю бісмуту(III) у лужному середовищі.

5. Реакції йонів Sn(IV)

5.1. Їдкі луги, амоній гідроксид та карбонати лужних металів утворюють з йонами стануму(IV) білий драглистий осад станум(IV) гідроксиду, який ще має назву α-олов'яної кислоти:

$$[SnCl_6]^{2-} + 4OH^- = Sn(OH)_4\downarrow + 6Cl^-.$$

Запишіть рівняння реакцій розчинення α-олов'яної кислоти у кислоті та лузі.

5.2. Гідроліз солей Sn(IV).

Гідроліз солей Sn(IV) відбувається при pH=1,5 за схемою:

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$H_2SnCl_6 + 2H_2O = SnO_2\downarrow + 6HCl\ .$$

5.3. Йони стануму(IV) не мають характерних реакцій, тому вони виявляються за допомогою характерної реакції йонів Sn^{2+} після попереднього відновлення, наприклад, за схемою:

$$H_2[SnCl_6] + Fe = SnCl_2 + FeCl_2 + 2HCl\ ,$$
$$SnCl_2 + 4NaOH = Na_2SnO_2 + 2NaCl + 2H_2O\ ,$$
$$FeCl_2 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + 2NaCl\ .$$

Осад $Fe(OH)_2$ відфільтруйте і у фільтраті визначте йони Sn^{2+} за реакцією з солями Bi(III) (див. п. 4.4).

6. Реакції йонів As(III) і As(V)

У ході аналізу As(III) і As(V) розглядають як катіони, хоча арсен насправді знаходиться у складі аніонів AsO_3^{3-} і AsO_4^{3-} або ацидокомплексів.

6.1. Аргентум нітрат утворює з солями As(III) жовтий осад аргентум ортоарсеніту, розчинного в нітратній кислоті і амоній гідроксиді. Складіть рівняння відповідних реакцій.

6.2. Розчин йоду у слабколужному середовищі (натрій гідрогенкарбонат) окиснює йони AsO_3^{3-}:

$$Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O = Na_3AsO_4 + 2HI\ .$$

Що спостерігається при поступовому додаванні йоду?

6.3. Аргентум нітрат утворює з солями As(V) осад ортоарсенату, розчинний в HNO_3 і NH_4OH. Складіть рівняння реакцій. Чи відрізняється за кольором цей осад від Ag_3AsO_3?

6.4. При взаємодії калій йодиду з йонами AsO_4^{3-} у кислому середовищі відбувається реакція, зворотня

Національний університет
водного господарства
та природокористування

реакції, наведеній у п. 6.2. Складіть її рівняння й запишіть спостереження.

6.5. Магнезіальна суміш ($MgCl_2$ +NH_4Cl + NH_4OH) утворює з йонами AsO_4^{3-} осад, розчинний у кислотах:

$$Na_3AsO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = MgNH_4AsO_4\downarrow + 2NaCl + \\ +NaOH\ .$$

Який вигляд має цей осад?

6.6. Характерною на йони AsO_4^{3-} є реакція з молібденовою рідиною:

$$(NH_4)_3AsO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 24HNO_3 = \\ =(NH_4)_3[As(Mo_3O_{10})_4]\downarrow + 24NH_4NO_3 + 12H_2O.$$

Зафіксуйте колір осаду. Складіть йонне рівняння реакції.

Контрольні питання, запитання та завдання

1. Складіть схему систематичного аналізу суміші катіонів I та II аналітичних груп.

2. Чому йони амонію слід визначити першими, а потім їх видаляти з суміші, що аналізується?

3. Чому для відкриття йонів Na^+ краще застосовувати цинкуранілацетат?

4. Яка властивість хлориду та плюмбум(II) йодиду дозволяє виділити з суміші і виявити катіон Pb^{2+}?

5. Чим зумовлено почорніння осаду при визначенні катіонів Hg_2^{2+}? Поясніть за допомогою рівняння реакції.

6. У чому полягає роль амоніаку та нітратної кислоти при визначенні катіонів аргентуму? Складіть рівняння відповідних реакцій.

7. Чому дорівнює добуток розчинності кальцій карбонату, якщо відомо, що розчинність цієї солі становить 0,013 г/дм^3?

Національний університет
водного господарства
та природокористування

8. Чому дорівнює розчинність магній гідроксиду (у моль/дм^3 і г/дм^3) при температурі 25°С, якщо його добуток розчинності становить $5 \cdot 10^{-12}$?

9. Чи випаде осад стронцій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001 М розчинів стронцій хлориду і калій сульфату, якщо добуток розчинності стронцій сульфату становить $2{,}8 \cdot 10^{-7}$?

10. В якій послідовності будуть осаджуватись йони Ba^{2+}, Ca^{2+} та Sr^{2+} під дією амоній карбонату, якщо їх концентрації у розчині однакові?

11. Чому арґентум хлорид розчиняється, а арґентум йодид не розчиняється у концентрованому розчині амоніаку? Висновок зробіть, користуючись значеннями добутків розчинності і константами нестійкості комплексу.

12. Чим можна пояснити, що гіпсова вода осаджує йони стронцію? Чому при їх визначенні необхідно попередньо осадити Ba^{2+} у вигляді хромату?

13. При визначенні катіонів Ba^{2+} додають натрій ацетат. Поясніть необхідність цього за допомогою рівняння реакції.

14. В які кольори забарвлюють полум'я газового пальника леткі сполуки, що містять катіони III групи? Складіть таблицю.

15. Визначте концентрацію йонів гідрогену у розчині, pH якого становить 4,6. Чому дорівнює концентрація гідроксид-йонів у цьому розчині?

16. Як зміниться pH 2 М розчину хлоридної кислоти, якщо його вдвічі розвести водою?

17. Наведіть декілька прикладів із попередніх робіт, які підтверджують вплив значень pH на перебіг аналітичних реакцій у необхідному напрямку.

18. За допомогою двох рівнянь реакцій, складених у молекулярному та йонному вигляді, доведіть амфотерність

Національний університет
водного господарства
та природокористування
станум(II) гідроксиду.

19. При розділенні та відкритті яких катіонів використовують амфотерність їх гідроксидів?

20. Чому катіон Pb^{2+} належить до II, а не до IV групи, хоча його гідроксид амфотерний?

21. Записи – Sn^{4+} і As^{5+} – не є правильними та іноді вживаються лише умовно. Поясніть чому.

Лабораторна робота 3
Характерні реакції на катіони V і VI аналітичних груп. Аналіз їх сумішей

Мета роботи – закріпити знання про V і VI групи катіонів та характерні реакції їх відкриття. Зафіксувати випадки використання явища гідролізу в якісному аналізі. Пов'язати окисно-відновні характеристики йонів з відповідними редокс-реакціями для їх визначення. Освоїти дробний хід аналізу суміші катіонів V і VI груп.

Основні теоретичні відомості

При аналізі катіонів використовується явище гідролізу. **Гідроліз солей** – це розклад їх водою, завдяки зміщенню рівноваги її дисоціації вправо. Відомі три типи гідролізу. Це гідроліз:

- по аніону, наприклад:

$CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^-$ (лужне середовище, pH>7);

- по катіону, наприклад:

$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+$ (кисле середовище, pH<7);

- гідроліз по катіону та аніону, наприклад:

$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 \cdot H_2O + CH_3COOH$.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

В цьому випадку pH лише несуттєво відрізняється від 7 в той чи інший бік.

Солі, які утворенні багатоосновними кислотами або багатокислотними основами, гідролізують ступінчасто. При цьому константа гідролізу кожної наступної стадії на порядок нижча від попередньої. Тому на практиці зважають лише на першу стадію гідролізу.

Прикладом використання явища гідролізу в аналізі є характерна реакція на Bi^{3+}. При розведенні розчину солі вісмуту(III) випадає білий осад завдяки перебігу реакції:

$$Bi^{3+} + Cl^- + H_2O \leftrightarrows BiOCl\downarrow + 2H^+.$$

Розчинення деяких гідрооксидів металів під дією солей амонію пояснюється гідролізом останніх:

$$2NH_4^+ + 2H_2O \leftrightarrows 2NH_3 \cdot H_2O + 2H^+,$$
$$Mg(OH)_2\downarrow + 2H^+ \leftrightarrows Mg^{2+} + 2H_2O,$$

$$Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \leftrightarrows Mg^{2+} + 2NH_3 \cdot 2H_2O.$$

В якісному аналізі широко застосовуються окисно-відновні реакції усіх трьох типів: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні та диспропорціонування. При цьому частіш за все вони застосовуються для визначення елементів, що мають змінні ступені окиснення. В цьому можна переконатися з табл. 7.1.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Таблиця 7.1

Окисно-відновні властивості катіонів IV групи

Елемент	Ступені окиснення	Окисно-відновні властивості	Редокс-реакції визначення йонів
Al	0, +3	Al° – відновник	—
Cr	0, +2, +3, +6	Cr^{3+} – відновник у лужному середовищі, $Cr_2O_7^{2-}$ – окисник у кислому середовищі	$2Cr^{3+} + 3H_2O_2 + 10OH^- = 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$
Zn	0, +2	Zn° – відновник	—
Sn	0, +2, +4	Sn^{2+} – сильний відновник у лужному середовищі	$3Sn^{2+} + 2BiO_3^{3-} + 6OH^- + 6H_2O = 3[Sn(OH)_6]^{2+} + 2Bi$
As	0, +3, +5	AsO_3^{-3} – відновник у слабколужному середовищі AsO_4^{3-} – окисник у кислому середовищі	$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O = AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$ $AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ = AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи
V група катіонів

1. Реакції катіонів Fe^{2+}

1.1. Луги осаджують катіони Fe^{2+} у вигляді ферум(II) гідроксиду. При стоянні на повітрі осад швидко змінює свій колір. Як саме і чому? Ферум(II) гідроксид розчиняється у кислотах, проте не розчиняється у лугах. Складіть рівняння реакцій.

1.2. Розчин амоніаку утворює з солями феруму(II) осад. Присутність солей амонію у розчині заважає утворенню осаду. Складіть йонне рівняння реакції.

1.3. Нітратна кислота у присутності сульфатної кислоти окиснює йони Fe^{2+} у Fe^{3+} при нагріванні. Гідроген пероксид у лужному середовищі спричиняє утворення осаду $Fe(OH)_3$. Зафіксуйте кольори розчинів і осаду та напишіть рівняння реакцій.

1.4. Характерною реакцією на катіони Fe^{2+} (її проведенню не заважають інші катіони V групи) є реакція з калій гексаціанофератом(III) (червона кров'яна сіль). При pH~3 утворюється осад турбулевої сині:

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 3FeCl_2 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6KCl\ .$$

Запишіть цю реакцію в йонному вигляді.

2. Реакції катіонів Fe^{3+}

2.1. Усі луги утворюють з катіонами Fe^{3+} осад, який не розчиняється у присутності солей амонію. Поясніть чому добуток розчинності ферум(III) гідроксиду дорівнює $3{,}2\cdot10^{-38}$? Складіть рівняння реакцій утворення і розчинення ферум(III) гідроксиду.

2.2. Калій гексаціанофераат(II) (жовта кров'яна сіль) у слабкокислому середовищі утворює з катіонами Fe^{3+} осад складу $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (берлінська лазур). Відзначте колір

Національний університет
водного господарства
та природокористування
осаду і складіть молекулярне та йонне рівняння цієї характерної реакції.

2.3. Калій (натрій, амоній) роданід утворює розчинний нейтральний комплекс $Fe(SCN)_3$. Відзначте характерний колір сполуки і складіть молекулярне та йонне рівняння реакції.

Ця реакція дуже чутлива, інші катіони не заважають її перебігу. Вона є характерною на катіони Fe^{3+}, відкриттю яких заважають аніони фосфатної, фторидної та деяких інших кислот, що утворюють з йонами Fe^{3+} стійкі комплекси.

3. Реакції катіонів Mn^{2+}

3.1. Гідроксиди лужних металів і амонію осаджують $Mn(OH)_2$, розчинний у кислотах, але нерозчинний у надлишку лугу. Осадження катіону мангану(II) амоніаком у присутності солей амонію не відбувається. Поясніть чому. Осад на повітрі змінює своє забарвлення. Поясніть це явище за допомогою рівняння реакції.

3.2. Характерною реакцією на катіони Mn^{2+} є його окиснення до аніона MnO_4^-, забарвленого у малиновий колір. У якості окисників можна використовувати натрій бісмутат і плюмбум(II) оксид у середовищі нітратної кислоти, амоній персульфат та інші окисники.

Окиснення натрій бісмутатом зручне тим, що перебігає без нагрівання. Для здійснення реакції до 2-3 краплин розчину солі мангану(II) додайте ~5 $см^3$ концентрованої нітратної кислоти і декілька кристаликів натрій бісмутату.

Йони Cl^- та інші відновники повинні бути відсутніми. Реакція відбувається за схемою:

$$2Mn(NO_3)_2+5NaBiO_3+16HNO_3 =$$
$$=2HMnO_4+5Bi(NO_3)_3+5NaNO_3+H_2O\ .$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Окиснення йонів Mn^{2+} плюмбум(II) оксидом відбувається також у присутності нітратної кислоти, але при нагріванні.

Зафіксуйте колір розчину і складіть рівняння реакції.

4. Реакції катіонів Bi^{3+}

4.1. Їдкі луги утворюють з катіонами Bi^{3+} осад, який не розчиняється в надлишку лугу, але розчинний в кислотах. Складіть рівняння реакцій і запишіть спостереження.

4.2. Гідроліз – одна з характерних реакцій на йони Bi^{3+}. При сильному розведенні розчину водою утворюється осад бісмуту(III) оксохлориду:

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl\downarrow + 2HCl\ .$$

Який колір має осад? Складіть йонне рівняння реакції.

4.3. Іншою характерною реакцією на йони Bi^{3+} є його відновлення до металевого стану. Відновником у цій реакції є солі стануму(II). Для виконання реакції візьміть 3 краплини розчину станум(II) хлориду, додайте надлишок їдкого натру так, щоб осад $Sn(OH)_2$, який випав спочатку, розчинився. До одержаного лужного розчину прилийте 2 краплини розчину солі бісмуту(III). Що спостерігається? Складіть рівняння реакції, що відбулася. Зважте на те, що в останній реакції окрім металічного бісмуту утворюється натрій станат.

5. Реакції катіонів Mg^{2+}

5.1. Їдкі луги утворюють з катіонами Mg^{2+} осад, розчинний у кислотах і солях амонію. Який вигляд має цей осад? Складіть рівняння реакцій.

5.2. Катіони Mg^{2+} визначають за допомогою натрій гідрогенфосфату, який у присутності NH_4Cl і NH_4OH утворює осад подвійної солі:

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH = MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O\ .$$

Чим цей осад відрізняється від магній гідроксиду? Складіть молекулярне рівняння реакції. Для виконання реакції до 2-3 краплин солі магнію додавайте амоніак до помутніння розчину та 2-3 краплини розчину амоній хлориду, а потім 3-4 краплини розчину натрій гідрогенфосфату.

6. Реакції катіонів Sb^{3+}

6.1. Їдкі луги утворюють з катіонами Sb^{3+} гідроксид, який існує лише у контакті з розчином. При стоянні він перетворюється на Sb_2O_3. Стибій(III) гідроксид розчиняється як у кислотах, так і у лугах. Складіть рівняння реакцій.

6.2. Гідроліз солей стибію(III) відбувається за тією ж схемою, що і солей бісмуту(III), але дещо інтенсивніше. Складіть молекулярне та йонне рівняння реакцій, зафіксуйте колір осаду.

6.3. Гідрогенсульфід утворює з йонами Sb^{3+} у кислому середовищі осад сульфіду, який розчиняється у концентрованих хлоридній і нітратній кислотах, у сульфідах і полісульфідах. Перебіг реакцій взаємодії з останніми сполуками відбувається за схемами:

$$Sb_2S_3 + Na_2S = 2NaSbS_2\ ,$$
$$Sb_2S_3 + Na_2S_2 = 2Na_3SbS_3 + 3S\ .$$

Складіть рівняння інших можливих перетворень, запишіть спостереження.

6.4. Метали алюміній, цинк, станум та інші здатні відновлювати у кислому розчині йони Sb^{3+} до вільного стану. Наприклад:

$$2SbCl_3 + 3Sn = 2Sb + 3SnCl_2\ .$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Виконайте подібну реакцію із цинком. Що спостерігається? Напишіть рівняння реакції.

7. Реакції йонів Sb(V)

У водних розчинах стибій(V) зазвичай входить до складу комплексних аніонів, наприклад $[SbCl_6]^-$, $[Sb(OH)_6]^-$ та інших.

7.1. Гідроксиди лужних металів утворюють осад полімерної метастибіатної (β-стибіатної) кислоти:

$$[SbCl_6]^- + 5OH^- = HSbO_3\downarrow + 6Cl^- + 2H_2O\ .$$

Який колір має осад? Складіть молекулярне рівняння реакції.

7.2. Гідроліз солей стибію(V) відбувається настільки сильно, що 0,25 М розчин його солі має pH менший за 1:

$$[SbCl_6]^- + 2H_2O = SbO_2Cl\downarrow + 5Cl^- + 4H^+.$$

Зробіть висновок відносно того, в якому розчині варто зберігати солі стибію?

7.3. Гідрогенсульфід осаджує з кислих розчинів оранжево-червоний осад Sb_2S_5, який розчиняється у концентрованих хлоридній і нітратній кислотах, їдких лугах, сульфідах і полісульфідах за аналогією з реакціями, наведеними у п. 6.3. Складіть рівняння відповідних реакцій.

8. Хід аналізу суміші катіонів V аналітичної групи

У ході систематичного аналізу катіонів V групи враховуються деякі особливості їх сполук: схильність йонів бісмуту і стибію до гідролізу, низька розчинність манган(IV) оксиду у розведеній нітратній кислоті, розчинність магній гідроксиду у присутності амоній хлориду.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

8.1. Відкриття катіонів Fe^{2+} і Fe^{3+} виконайте в окремих порціях розчину суміші за допомогою $K_3[Fe(CN)_6]$ та $K_4[Fe(CN)_6]$ і KSCN відповідно.

8.2. Для відкриття катіонів Bi^{3+} частину розчину, виданого на аналіз, розведіть у 5 разів дистильованою водою. Осад основних солей, що утворилися, відфільтруйте, після чого промийте його на фільтрі дистильованою водою і розчиніть у концентрованій хлоридній кислоті. Катіони Bi^{3+} відкрийте за реакцією з станум(II) хлоридом.

8.3. Для відкриття катіонів Mg^{2+} до фільтрату, що утворився після відокремлення йонів Bi^{3+}, додайте розчин натрій гідроксиду до випадіння осаду, а потім додайте 3-5 $см^3$ 6%-го розчину гідроген пероксиду, нагрійте і осад відфільтруйте. Одержаний осад, що є сумішшю манган(IV) оксиду, магній гідроксиду та ферум(III) гідроксиду, обробіть на фільтрі розчином амоній хлориду для розчинення магній гідроксиду. Розчин, що пройшов через фільтр, зберіть в окрему пробірку і перевірте на наявність у ньому йонів Mg^{2+} дією натрій гідрогенфосфату.

8.4. Осад на фільтрі, що можливо містить манган(IV) оксид і ферум(III) гідроксид, обробіть розведеною нітратною кислотою, при цьому розчиниться лише ферум(III) гідроксид. Манган(IV) оксид розчиніть у сульфатній кислоті, у фільтраті визначте йони Mn^{2+} дією натрій бісмутату.

VI група катіонів

1. Реакції катіонів Ni^{2+}

1.1. Їдкі луги при дії на солі нікелю утворюють осад гідроксиду, розчинного у кислотах, гідроксиді і солях амонію. Запишіть спостереження й складіть рівняння проведених реакцій.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

1.2. Гідроксид амонію при дії на йони Ni^{2+} спочатку осаджує основну сіль, яка потім розчиняється у надлишку реагенту:

$$NiCl_2 + NH_4OH = NiOHCl\downarrow + NH_4Cl,$$
$$NiOHCl + 7NH_4OH = [Ni(NH_3)_6](OH)_2 + NH_4Cl + 6H_2O.$$

Назвіть сполуки, які утворюються, і зафіксуйте їх колір.

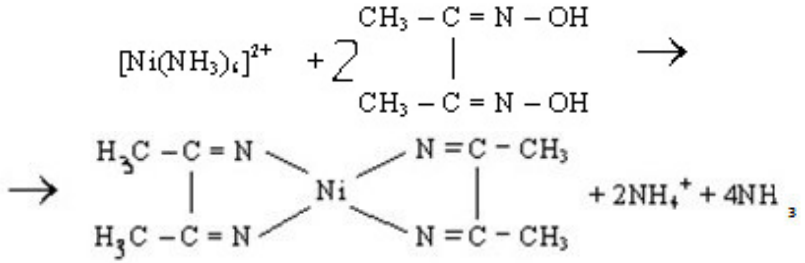
1.3. Натрій гідрогенфосфат утворює з йонами Ni^{2+} осад нікель(II) ортофосфату, розчинний у кислотах та надлишку амоніаку:

$$3NiCl_2 + 4Na_2HPO_4 = Ni_3(PO_4)_2\downarrow + 2NaH_2PO_4 + 6NaCl\ .$$

Який колір осаду? Який висновок можна зробити при порівнянні кольорів нерозчинних сполук і розчинів солей нікелю?

1.4. Реакція Чугаєва.

Диметилгліоксим $(CH_3CNOH)_2$ (реактив Чугаєва) взаємодіє з амоніачним розчином солей Ni^{2+}, утворюючи яскраво-червоний осад внутрішньокомплексної солі:



Це характерна якісна реакція на йони Ni^{2+}. Визначенню заважає катіон Fe^{2+}, який утворює з реактивом Чугаєва сполуку червоного забарвлення.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Для виконання реакції до 2-3 краплин розчину, який аналізується, додайте 3-5 краплин амоніаку і 2-3 краплини спиртового розчину диметилгліоксиму.

2. Реакції катіонів Co^{2+}

2.1. Їдкі луги і амоніак виділяють з розчинів солей кобальту(II) осад основної солі CoOHCl (напишіть рівняння реакцій), який розчиняється у кислотах і надлишку амоніаку:

$$CoOHCl + 7NH_4OH = [Co(NH_3)_6](OH)_2 + NH_4Cl + 6H_2O .$$

Який колір має розчин? При стоянні осад змінює свій колір. Поясніть чому.

2.2. Натрій гідрогенфосфат реагує з катіонами Co^{2+} подібно йонам Ni^{2+}. Зафіксуйте колір осаду та складіть рівняння реакції.

2.3. Характерною на катіони Co^{2+} є реакція «синього кільця». До розчину солі кобальту(II) додайте невелику кількість кристалів калій (натрій, амоній) роданіду й перемішайте. Утворюється роданідний комплекс:

$$CoCl_2 + 4NH_4SCN = (NH_4)_2[Co(SCN)_4] + 2NH_4Cl .$$

Додайте до розчину ізоаміловий спирт, який утворить на поверхні водного розчину органічний шар (кільце), забарвлений у синій колір. Виконанню реакції заважають катіони Fe^{3+}, Cu^{2+}, Hg_2^{2+} тощо. Катіони Fe^{3+} маскують додаванням сухого натрій фториду, а інші йони – розчином натрій тіосульфату. При цьому утворюються безбарвні комплекси.

3. Реакції катіонів Cu^{2+}

3.1. Їдкі луги утворюють з йонами Cu^{2+} аморфний осад, який розчиняється в кислотах. Складіть рівняння реакцій і запишіть спостереження.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

3.2. Амоній гідроксид осаджує катіони Cu^{2+} у вигляді основної солі:

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH = (CuOH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4 .$$

Який колір має осад?

При додаванні надлишку амоніаку осад розчиняється за реакцією:

$$(CuOH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_4OH = \\ = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 8H_2O$$

з утворенням яскраво-синього купрум(II) амоніакату. Чому при підкисленні розчину змінюється його забарвлення? Складіть рівняння реакції. Реакцію з надлишком амоніаку можна розглядати як характерну на катіони Cu^{2+} . Проте варто зважати на те, що за умови присутності катіонів Ni^{2+} вони також утворюють подібний, хоча менш інтенсивно забарвлений комплекс.

3.3. Метали, які у ряду напруг знаходяться до Гідрогену (наприклад, Al, Fe, Zn), відновлюють йони Cu^{2+} до вільного стану. При цьому метали вкриваються шаром міді. Запишіть рівняння реакції.

3.4. Калій гексаціаноферат(II) утворює з катіонами Cu^{2+} червоно-бурий осад. Складіть рівняння реакції, які застосовують як характерну для визначення Cu^{2+} у розчинах. Амоній гідроксид розчиняє купрум(II) гексаціаноферат. Складіть рівняння реакції.

4. Реакції катіонів Cd^{2+}

4.1. Їдкі луги і амоній гідроксид утворюють з катіонами Cd^{2+} осад гідроксиду (якого кольору?). Напишіть рівняння реакцій утворення кадмій гідроксиду і його

Національний університет
водного господарства
та природокористування

розчинення у кислотах. Надлишок амоній гідроксиду розчиняє кадмій гідроксид. Який колір має розчин? Складіть рівняння реакції.

4.2. Гідрогенсульфід утворює з катіонами Cd^{2+} жовтий осад кадмій сульфіду. Ця реакція є характерною для катіонів кадмію. Складіть рівняння реакції у молекулярному та йонному вигляді.

5. Реакції катіонів Hg^{2+}

5.1. Їдкі луги осаджують з розчинів солей меркурію(II) меркурій(II) оксид (меркурій(II) гідроксид нестійкий). Який колір має осад? У чому він розчиняється? Напишіть рівняння реакцій.

5.2. Амоній гідроксид осаджує з розчинів солей меркурію(II) осад амідної сполуки (який колір він має?):

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$Hg(NO_3)_2 + 2NH_4OH = [HgNH_2]NO_3\downarrow + NH_4NO_3 + 2H_2O\ .$$

Осад розчиняється в кислотах та концентрованому розчині амоніаку:

$$[NH_2Hg]NO_3\downarrow + 2NH_4OH + NH_4NO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow [Hg(NH_3)_4](NO_3)_2 + 2H_2O\ .$$

Рівновага зміщується вправо при додаванні надлишку амонійних солей.

5.3. Калій йодид утворює з катіонами Hg^{2+} яскраво-червоний осад меркурій йодиду, розчинний у надлишку реактиву. Складіть рівняння реакції, яка є характерною на катіони Hg^{2+}. Вона дозволяє відкрити катіони Hg^{2+} у присутності всіх інших катіонів, крім Ag^+ і Pb^{2+}.

5.4. Відновники ($SnCl_2$, метали, включно з міддю) відновлюють йони Hg^{2+} до Hg_2^{2+}, а потім до металічної ртуті. Складіть відповідні рівняння реакцій.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

5.5. Гідрогенсульфід і натрій тіосульфат у кислому середовищі при нагріванні з солями меркурію(II) утворюють чорний осад меркурій(II) сульфіду, нерозчинний в нітратній кислоті, але розчинний у «царській горілці». Складіть рівняння реакцій.

6. Хід аналізу суміші катіонів VI аналітичної групи

Аналіз суміші катіонів VI групи можна виконати дробним методом, тобто за допомогою характерних реакцій з окремих проб.

6.1. Відкриття катіонів Cu^{2+}

До 2-3 краплин розчину додайте 5-6 краплин концентрованого розчину амоніаку. За наявності йонів купруму(II) розчин забарвлюється в інтенсивно-синій колір. Щоб помилково не прийняти нікель(II) амоніакат (теж синього кольору) за купрум(II) амоніакат, зробіть з окремої проби перевірочну реакцію на Cu^{2+} з калій гексаціанофератом(II).

6.2. Відкриття катіонів Hg^{2+}

До 2-3 краплин розчину додавайте краплями розчин калій йодиду. Поява червоного осаду меркурій(II) йодиду свідчить про присутність у розчині йонів Hg^{2+}.

6.3. Відкриття катіонів Co^{2+}

До 2-3 краплин розчину додайте декілька кристаликів амоній (або калій) роданіду, 0,1 $см^3$ ізоамілового спирту, суміш збовтайте. У присутності йонів Co^{2+} органічне кільце забарвлюється у синій колір. Якщо кільце має брудно-жовтий колір, варто додати декілька кристаликів натрій тіосульфату і розчин збовтати.

6.4. Відкриття катіонів Ni^{2+}

До 2-3 краплин розчину додайте 3-5 краплин розчину амоніаку і 2-3 краплини спиртового розчину реактиву Чугаєва. Поява малинового забарвлення свідчить про наявність йонів Ni^{2+}.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

6.5. Відкриття катіонів Cd^{2+}

Його можна здійснити лише після відокремлення йонів Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+} і Co^{2+} у вигляді сульфідів, які осаджуються з 1 н розчину хлоридної кислоти. Осад кадмій сульфіду за такої кислотності не утворюється, його появу фіксуємо лише після розведення розчину до необхідної кислотності. До 3 $см^3$ розчину, що аналізується, додайте такий самий об'єм 2 н хлоридної кислоти, а потім гідрогенсульфідної води. Осад, який випав, відфільтруйте, до фільтрату додайте нову порцію гідрогенсульфідної води. Якщо розчин чорніє, осад знову відфільтруйте. Після цього розчин розведіть водою вдвічі і спостерігайте за появою жовтого осаду.

Контрольні питання, запитання та завдання

1. Закінчіть рівняння наступних реакцій:

$Fe_3O_4 + NO_3^- =$

$FeAsS + NO_3^- =$

$FeCl_3 + Na_2S_2O_3 =$

2. Які з катіонів V групи відкриваються за допомогою реакцій гідролізу? Наведіть рівняння цих реакцій.

3. Запропонуйте можливі способи перетворення у водному розчині йонів Fe^{2+} в йони Fe^{3+}.

4. Магній гідроксид розчиняється у кислотах та у розчинах солей амонію. Складіть відповідні рівняння, вкажіть ознаки, характерні для обох реакцій. Чи буде кальцій гідроксид поводити себе аналогічно?

5. Які особливості катіонів V групи враховуються при систематичному аналізі їх суміші?

6. Чи можуть існувати у розчині катіони Sn^{4+}, As^{5+}, Sb^{6+}? Відповідь обґрунтуйте.

7. Яка характерна реакція використовується при аналізі катіонів як IV, так і V аналітичної групи?

Національний університет
водного господарства
та природокористування

8. До складу гексаціанофератів входять ціанід-йони. Чому ці солі не отруйні?

9. Використовуючи таблицю стандартних електродних потенціалів (додаток В), визначте напрями перебігу наступних реакцій:

$Mn^{2+} + Cl_2 + H_2O \rightarrow MnO_4^- + Cl^- + H^+$,

$MnO_4^- + Bi^{3+} + H_2O \rightarrow Mn^{2+} + BiO_3^- + H^+$,

$Fe^{3+} + I^- + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + IO_3^- + H^+$.

10. Запишіть рівняння відкриття йонів V і VI груп, в яких відбуваються окисно-відновні перетворення.

11. На прикладі реакції «синього кільця» поясніть суть процесу екстракції.

12. Як здійснюється маскування катіонів, які заважають визначенню катіону Co^{2+}?

13. Складіть перелік забарвлених осадів, які використовуються при визначенні катіонів VI групи.

14. Які способи видалення йонів, що заважають відкриттю інших йонів, використовують в аналізі? Наведіть конкретні приклади і складіть рівняння відповідних реакцій.

Лабораторна робота 4
Характерні реакції на аніони. Аналіз суміші аніонів усіх аналітичних груп

Мета роботи – ознайомитись з аналітичною класифікацією аніонів, закріпити знання про реакції їх ідентифікації. Опанувати методику аналізу суміші аніонів усіх аналітичних груп. Зафіксувати випадки використання реактивів органічного походження у неорганічному аналізі. Усвідомити роль екстракції та колоїдних розчинів у якісному аналізі.

Основні теоретичні відомості

Аналіз аніонів відрізняється від аналізу катіонів. У більшості випадків аніони виявляють дробним методом,

Національний університет
водного господарства
та природокористування
тобто за допомогою окремих реакцій. Аніони розділяють тільки тоді, коли виявленню одного заважає інший.

Аніони поділяють на аналітичні групи. Групові реактиви використовуються не для відокремлення групи аніонів, а для того, щоб зробити висновок: чи варто далі проводити реакції для виявлення кожного з йонів даної групи.

В основу класифікації аніонів покладена різна розчинність солей барію і аргентуму. Усі аніони можна поділити на три аналітичні групи.

До першої аналітичної групи належать аніони, які з катіонами барію утворюють практично нерозчинні у воді солі. Це такі аніони: SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, BO_2^-, AsO_4^{3-}, AsO_2^-, $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, F^-, MnO_4^- тощо.

До другої аналітичної групи належать аніони, які з катіонами аргентуму утворюють солі, що погано розчиняються у воді і в розбавленій нітратній кислоті. Це такі аніони: S^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-.

До третьої аналітичної групи належать аніони, які не утворюють важкорозчинних солей з йонами барію і аргентуму. Сюди відносять аніони, які виявляють окиснювальні властивості: NO_3^-, NO_2^-, ClO_3^- і ацетат-йон, який не є окисником. Такі аніони, як CrO_4^2, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- належать до першої аналітичної групи.

Третя аналітична група аніонів не має групового реактиву. Щоб прискорити процес виявлення аніонів третьої групи, до невеликого об'єму досліджуваного розчину добавляють краплями розчин дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті. За наявності аніонів-окисників у досліджуваному розчині з'являється інтенсивне синє забарвлення. Якщо такого забарвлення немає, то за відсутності хромат-йонів можна зробити висновок, що всі аніони третьої аналітичної групи, крім

Національний університет
водного господарства
та природокористування
ацетат-аніонів, відсутні.

За наявності в досліджуваному розчині хромат-аніонів перед дослідом з дифеніламіном хромат-йони треба відокремити (барій хлоридом).

Як при аналізі аніонів, так і при аналізі катіонів помітну роль відіграють органічні сполуки. Достатньо згадати характерні реакції на катіони Zn^{2+} з дитизоном, Al^{3+} з алізарином, Ni^{2+} з диметилгліоксимом тощо. Цінною для якісного аналізу властивістю цих та інших органічних реактивів є їхня здатність виступати в ролі лігандів у специфічно забарвлених координаційних сполуках з металами. Ще одна позитивна якість органічних рідин полягає у здатності останніх екстрагувати певні катіони і аніони з водних розчинів. Екстракція поряд з осадженням є методом фазового розділення речовин. Фазами у даному випадку є дві рідини, зазвичай водний розчин та органічний розчинник, які практично не змішуються між собою. Завдяки кращій розчинності речовини в органічному шарі, вона, у відповідності до коефіцієнту розподілу, переходить в органічний шар (екстрагент). В аналізі екстракцію здебільшого проводять з метою розділення елементів. Проте непоодинокими є випадки, коли одночасно з розділенням йонів відбувається і їх ідентифікація. Прикладами можуть бути реакція «синього кільця» для визначення Co^{2+} (екстрагент ізоаміловий спирт) і реакції ідентифікації Br^- і I^- за допомогою хлорної води і бензолу.

При осадженні багатьох катіонів та аніонів у вигляді гідроксидів, сульфідів, силікатних кислот, а також при проведенні інших аналітичних операцій, часто утворюються колоїдні розчини або золі. Колоїдні розчини, на відміну від дійсних розчинів, не є гомогенними системами, а являють собою високодисперсні

Національний університет
водного господарства
та природокористування

мікрогетерогенні системи. Колоїдні частинки не осаджуються, проходять через найщільніші фільтри, що суттєво ускладнює хід аналізу. Утворенню крупніших частинок перешкоджає наявність у колоїдів електричних зарядів, що спричиняє їх взаємовідштовхування. Проте заряджені колоїдні частинки, використовуючи спеціальні прийоми, можна з'єднати в крупніші агрегати. Цей процес носить назву коагуляції. Так, стійкість золей можна понизити і перевести їх в осади (гелі) додаванням в розчин електролітів-коагулянтів. В якісному аналізі з цією метою застосовують леткі кислоти або амонійні солі, які можуть бути легко видалені й не заважатимуть подальшому ходу аналізу.

При промиванні або тривалому стоянні осадів у контакті з розчином іноді спостерігається явище, протилежне коагуляції, тобто перехід гелю в золь. Для попередження цього негативного як для якісного, так особливо кількісного аналізу явища, осади слід промивати не чистою водою, а розчинами відповідних електролітів, наприклад, AgCl – нітратною кислотою, NiS і $Fe(OH)_3$ – розчином амоній нітрату.

Під час аналізу суміші аніонів використовують не систематичний хід аналізу, а розділення їх на аналітичні групи, щоб зробити висновок про наявність тієї чи іншої групи аніонів. Після цього за допомогою окремих реакцій виявляють усі аніони. Крім групових реактивів, є ряд спроб, за допомогою яких можна зробити висновок про відсутність або наявність тих чи інших аніонів. Отже, спочатку проводять попередні дослідження.

Випробування реакції досліджуваного розчину. Залежно від реакції розчину можна зробити висновки про наявність чи відсутність багатьох йонів. Якщо реакція досліджуваного розчину кисла, то в розчині немає аніонів,

Національний університет
водного господарства
та природокористування

солі яких розкладаються кислотами, тобто CO_3^{2-}, NO_2^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$.

Якщо реакція розчину лужна, то виявляють аніони летких кислот. Для цього у пробірку вносять кілька крапель досліджуваного розчину, 0,5 мл 2 н розчину сульфатної кислоти і суміш перемішують, нагрівають. Виділення газу свідчить про наявність одного або кількох аніонів: CO_3^{2-}, NO_2^-, SO_3^{2-}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$. За запахом і кольором газів, що виділяються, виявляють окремі аніони. Якщо при добавлянні сульфатної кислоти гази не виділяються, то це свідчить про відсутність аніонів CO_3^{2-}, NO_2^-, SO_3^{2-}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$.

Виявлення аніонів-окисників. Якщо досліджуваний розчин безбарвний, то в ньому відсутні йони MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}. У пробірку вміщують 0,25-0,5 мл досліджуваного розчину, підкислюють 2н розчином сульфатної кислоти, добавляють 2-3 краплі 1%-вого розчину крохмалю і 0,25 мл розчину калій йодиду. Посиніння розчину свідчить про наявність аніонів-окисників (NO_2^-, AsO_4^{3-}).

Виявлення аніонів-відновників. До 0,25-0,5 мл досліджуваного розчину добавляють 2н розчин сульфатної кислоти до нейтральної реакції. Потім добавляють ще 0,5 мл надлишку і краплями 0,1 н розчин калій перманганату. Знебарвлення розчину перманганату свідчить про наявність аніонів-відновників (S^{2-}, CO_3^{2-}, NO_2^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$); якщо ж знебарвлення відбувається лише під час нагрівання, то наявні оксалат-аніони.

Виявлення аніонів першої аналітичної групи. До 0,25-0,5 мл нейтрального досліджуваного розчину добавляють 0,25-0,5 мл розчину барій хлориду. Утворення осаду свідчить про наявність аніонів першої аналітичної групи. У цьому випадку проводять характерні реакції на

Національний університет
водного господарства
та природокористування
виявлення кожного аніона цієї групи.

Виявлення аніонів другої аналітичної групи. До 0,25-0,5 мл досліджуваного розчину добавляють кілька крапель нітратної кислоти і 0,25-0,5 мл розчину аргентум нітрату. Утворення осаду свідчить про наявність аніонів другої аналітичної групи; в окремих пробах проводять характерні реакції на виявлення кожного аніона цієї групи.

Порядок та рекомендації щодо виконання роботи
І група аніонів

1. Реакції сульфат-йонів SO_4^{2-}

1.1. Барій хлорид утворює з аніоном SO_4^{2-} осад, нерозчинний у сильних кислотах, окрім концентрованої сульфатної кислоти. Запишіть спостереження і рівняння реакції. Вказана реакція, поряд з груповою, одночасно є характерною на йони SO_4^{2-}. Поясніть чому?

1.2. Солі плюмбуму(II) осаджують SO_4^{2-} у вигляді білого кристалічного сульфату, нерозчинного у мінеральних кислотах, але розчинного в лугах. Поясніть чому? Складіть рівняння реакцій.

2. Реакції карбонат-йонів CO_3^{2-}

2.1. Барій хлорид осаджує аніон CO_3^{2-}. Осад розчинний у мінеральних і ацетатній кислотах. Що відбувається при дії сульфатної кислоти на осад? Запишіть спостереження і складіть рівняння реакцій.

2.2. Аргентум нітрат осаджує аніони CO_3^{2-}. Осад розчинний в усіх кислотах, окрім хлоридної кислоти. Чому? Запишіть спостереження і складіть рівняння реакцій.

2.3. При дії кислот на розчинні і нерозчинні карбонати виділяється вуглекислий газ, бульбашки якого можна спостерігати візуально. Більш надійно вуглекислий газ визначають за помутнінням вапняної води. Ці реакції є

Національний університет
водного господарства
та природокористування

характерними і застосовуються для відкриття аніонів CO_3^{2-}. Складіть рівняння реакцій. Чому аніони CO_3^{2-} заважають визначенню? Якщо аніони CO_3^{2-} присутні в розчині, їх попередньо треба окиснити до $C_2O_4^{2-}$ гідроген пероксидом.

3. Реакції фосфат-йонів PO_4^{3-}

3.1. Барій хлорид утворює з PO_4^{3-} осад фосфату, який розчиняється у мінеральних кислотах, окрім сульфатної кислоти. Поясніть чому? Складіть рівняння реакцій.

3.2. Аргентум нітрат з аніоном PO_4^{3-} утворює осад арґентум фосфату, розчинний в нітратній кислоті. Який колір має осад? Складіть рівняння реакцій.

3.3. Магнезіальна суміш (див. лабораторну роботу 2) утворює з аніоном PO_4^{3-} осад подвійної солі. Який вигляд має осад? Складіть молекулярне та йонне рівняння реакції.

3.4. Молібденова рідина (див. лабораторну роботу 2) при нагріванні з аніоном PO_4^{3-} утворює, подібно йонам AsO_4^{3-}, жовтий кристалічний осад. Ця реакція є характерною для йонів PO_4^{3-}. Складіть рівняння реакції у молекулярному та йонному вигляді.

4. Реакції силікат-йонів SiO_3^{2-}

4.1. Барій хлорид утворює з аніонами SiO_3^{2-} осад барій метасилікату. Кислоти розкладають цей осад з виділенням осаду силікатних кислот. У чому різниця у вигляді цих осадів? Складіть рівняння реакцій.

4.2. Розведені кислоти з концентрованим розчином натрій силікату утворюють гель силікатних кислот. При дії надлишку кислоти на розведений розчин натрій силікату утворюється колоїдний розчин силікатних кислот, не завжди помітний візуально. Тому реакції з кислотами не можуть застосовуватись для надійного визначення йонів SiO_3^{2-}. Складіть рівняння реакцій. Що треба зробити для переведення золю у гель?

Національний університет
водного господарства
та природокористування

4.3. Солі амонію виділяють із розчинів силікатів білий лапатий осад:

$$Na_2SiO_3 + 2NH_4Cl + 2H_2O = H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl + NH_4OH.$$

Цю реакцію застосовують як характерну на йони SiO_3^{2-}. До розчину, який містить йони SiO_3^{2-}, додайте кристалічний амоній хлорид і нагрійте. Що спостерігається? Напишіть йонне рівняння реакції і поясніть механізм її перебігу.

4.4. Аргентум нітрат взаємодіє у розчині з силікатами з утворенням осаду, розчинного в нітратній кислоті. Складіть рівняння реакції і охарактеризуйте осад.

II група аніонів

5. Реакції хлорид-йонів Cl^-

5.1. Аргентум нітрат реагує з аніонами Cl^-. Ця реакція, а також реакції розчинення аргентум хлориду у концентрованому амоніаку і розкладу аміакату нітратною кислотою описані у лабораторній роботі 3. Обидві вони є характерними для визначення йонів Cl^-. Складіть рівняння цих реакцій й зафіксуйте спостереження.

5.2. Сильні окисники у кислому середовищі окиснюють йони Cl^- до вільного хлору. Газоподібний хлор виявляють за кольором або запахом, а також за забарвленням йод-крохмального паперу. Виконайте реакції взаємодії концентрованої хлоридної кислоти з калій перманганатом та калій дихроматом. Складіть рівняння реакцій і запишіть спостереження.

6. Реакції бромід-йонів Br^-

6.1. Аргентум нітрат утворює з аніонами Br^- осад (порівняйте його колір з AgCl), який не розчиняється в нітратній кислоті і погано розчиняється в амоніаку. Поясніть чому. Складіть рівняння реакцій.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

6.2. Сильні окисники ($KMnO_4$, MnO_2, $K_2Cr_2O_7$) окиснюють йон Br^- у середовищі сульфатної кислоти до вільного брому. Складіть рівняння наведених реакцій і виконайте їх:

$KBr + KMnO_4 + H_2SO_4 =$
$KBr + MnO_2 + H_2SO_4 =$
$KBr + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$
$KBr + H_2SO_{4(конц.)} =$

Особливо зручно використовувати як окисник в аналізі хлорну воду:

$$2NaBr + Cl_2 = Br_2 + 2NaCl\ .$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Для виконання цієї реакції, яка є характерною, 2-3 краплини розчину натрій броміду підкисліть декількома краплинами 2н сульфатної кислоти, додайте 2-3 краплини свіжоприготовленої хлорної води і 2-3 краплини бензену. Стряхніть суміш. При цьому бензен, в якому бром розчиняється краще, ніж у воді, забарвлюється у жовтий колір.

7. Реакції йодид-йонів I

7.1. Аргентум нітрат з йонами I^- утворює осад, нерозчинний в нітратній кислоті і амоній гідроксиді. Порівняйте властивості осаду з властивостями арґентум хлориду та броміду. Аргентум йодид легко розчиняється у присутності натрій тіосульфату:

$$AgI + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaI\ .$$

7.2. Катіони плюмбуму Pb^{2+} утворюють золотистий осад плюмбум(II) йодиду. Виконайте цю реакцію, дотримуючись умов, описаних у лабораторній роботі 3. Яку назву вона має?

Національний університет
водного господарства
та природокористування

7.3. Реакція з хлорною водою для аніонів I^-, як і для Br^-, є характерною і виконується аналогічно. Бензеновий шар забарвлюється у фіалковий колір. За умови надлишку хлорної води фіалкове забарвлення бензену зникає внаслідок подальшого окиснення вільного йоду:

$$5Cl_2 + I_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl\ .$$

Тому застосування хлору, як окисника, дозволяє відкрити йони Br^- і I^- за умови їх спільної присутності.

7.4. Йони I^- окиснюються легше порівняно з йонами Br^- і, тим більше, йонами Cl^-. Навіть такі слабкі окисники, як йони Fe^{3+} і Cu^{2+}, виділяють вільний йод з йодидів. Переконайтесь у цьому на досліді. Виконайте реакції взаємодії натрій йодиду з ферум(III) хлоридом та з купрум(II) сульфатом. Складіть рівняння реакцій.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

III група аніонів

8. Реакції нітрат-йонів NO_3^-

8.1. Аніон NO_3^- відновлюється металічною міддю у присутності сульфатної кислоти до нітроген(II) оксиду, який, у свою чергу, окиснюється киснем повітря до нітроген(IV) оксиду:

$$8NaNO_3 + 3Cu + 4H_2SO_4 = 2NO + 3Cu(NO_3)_2 + 4Na_2SO_4 + \\ +4H_2O\ ,$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2\ .$$

Для виконання реакції до 2-3 краплин розчину нітрату додайте 1-2 краплини концентрованої сульфатної кислоти, шматочок міді та нагрійте на водяній бані. Буре забарвлення нітроген(IV) оксиду, що виділяється, добре помітне на білому фоні.

8.2. Дифеніламін $(C_6H_5)_2NH$ з йонами NO_3^- утворює сполуку інтенсивно-синього кольору. Для виконання

Національний університет
водного господарства
та природокористування
реакції, яка є характерною на аніони NO_3^-, внесіть у чисту пробірку 4-5 краплин дифеніламіну, а потім за допомогою піпетки або скляної палички одну краплину розчину, що аналізується. Зафіксуйте ефект реакції.

9. Хід аналізу суміші аніонів

На відміну від катіонів, аніони зазвичай не заважають визначенню один одного. Тому більшість з них відкривається дробним методом з окремих проб розчину, що піддається аналізу. Групові реактиви використовуються лише для відкриття тієї чи іншої групи аніонів. Це значно спрощує роботу, оскільки відсутність у розчині аніонів хоча б однієї з груп дозволяє не проводити реакції на аніони, які до неї належать.

9.1. Для здійснення проби на присутність аніонів I групи до 4-5 краплин нейтрального або слабколужного розчину додайте стільки ж розчину барій хлориду. Утворення осаду свідчить про присутність аніонів I групи. У цьому випадку виконайте характерні реакції на кожний аніон.

9.2. Для знаходження йонів SO_4^{2-} до осаду, одержаного згідно з п.9.1, додайте надлишок 2н хлоридної кислоти. Нерозчинність осаду в кислоті є ознакою присутності йонів SO_4^{2-}.

9.3. Визначення йонів CO_3^{2-} здійснюється додаванням до частини розчину, що виданий для аналізу, будь-якої мінеральної кислоти. Виділення бульбашок вуглекислого газу свідчить про присутність йонів CO_3^{2-}.

9.4. Для відкриття і видалення йонів SiO_3^{2-} до 5-6 краплин розчину, що виданий для аналізу, додайте декілька кристаликів амоній хлориду, розчин нагрійте. У випадку присутності йонів SiO_3^{2-} випаде осад полісилікатних кислот. Оскільки йони SiO_3^{2-} заважають

Національний університет
водного господарства
та природокористування

визначенню йонів PO_4^{3-}, то осад полісилікатних кислот відфільтруйте.

9.5. У фільтраті (якщо присутні йони SiO_3^{2-}) або в окремій порції розчину, виданій для аналізу, відкрийте йони PO_4^{3-} за реакцією з молібденовою рідиною.

9.6. Для проведення проби на присутність аніонів II групи до 4-5 краплин розчину додайте декілька краплин нітратної кислоти і 4-5 краплин арґентум нітрату. Утворення осаду свідчить про присутність у розчині аніонів II групи.

9.7. Для відкриття йонів Cl^- осад, одержаний згідно з п. 9.6, відфільтруйте, промийте на фільтрі дистильованою водою і обробіть розчином амоніаку. При цьому йони Cl^- у вигляді амінокомплексу перейдуть у розчин, який зберіть в окрему пробірку. Фільтрат підкисліть нітратною кислотою. Поява високодисперсного осаду свідчить про присутність у розчині йонів Cl^-.

9.8. Відкриття йонів I^- проведіть із окремої проби за допомогою свіжеприготованої хлорної води і бензену. Попередньо розчин підкисліть декількома краплинами 2н сульфатної кислоти. У випадку присутності йонів I^- бензеновий шар після струшування забарвлюється у фіалковий колір.

9.9. Відкриття йонів Br^- проведіть аналогічно попередньому досліду. Бензеновий шар при цьому забарвлюється у жовтий колір. За умови одночасної присутності йонів I^- та Br^- хлорна вода спочатку окиснює йони I^-. Наступне додавання хлорної води призводить до знебарвлення органічного шару, оскільки йод окиснюється до йодатної кислоти. Після цього починається утворення вільного брому, що є причиною забарвлення бензенового шару у жовтий колір.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

9.10. Визначення йонів NO_3^- проведіть за реакцією з дифеніламіном, як це описано у розділі 8.

Контрольні питання, запитання та завдання

1. При аналізі якого аніону можна спостерігати утворення золю і гелю? У чому полягає небезпека утворення золів в аналізі?

2. Яким способом можна розділити аніони PO_4^{3-}, SiO_3^{2-} і SO_3^{2-}? Напишіть відповідні рівняння реакцій.

3. Який реактив використовується для розчинення солей аргентуму і аніонів II аналітичної групи? Напишіть рівняння реакцій.

4. Чому осадження аніонів I групи необхідно проводити у нейтральному або слабколужному середовищі, а осадження аніонів II групи — у середовищі нітратної кислоти?

5. Які реактиви застосовуються як при аналізі аніонів I групи, так і при визначенні катіонів IV групи?

6. Наведіть рівняння реакцій утворення подвійних солей і комплексних сполук при аналізі аніонів.

7. Закінчіть йонні і складіть молекулярні рівняння наступних реакцій:

$MnO_4^- + NO_2^- + H^+ \rightarrow$

$SO_3^{2-} + J_2 + H_2O \rightarrow$

$Cr_2O_7^{2-} + Cl^- + H^+ \rightarrow$

8. Складіть таблицю за формою:

Назва органічного реактиву	Формула	Для визначення якого катіону або аніону застосовується

9. Назвіть забарвлені аніони.

10. У чому різниця поведінки ферум(III) сульфату у розчинах, які містять аніони I^- та Br^-?

Національний університет
водного господарства
та природокористування

11. Складіть рівняння гідролізу натрій силікату за умови, що продуктом реакції є натрій дисилікат.

12. Чому при аналізі суміші аніонів трьох груп можна застосувати дробний метод? Яку роль у цьому випадку відіграють групові реагенти?

13. Для визначення яких аніонів застосовується екстракція? У чому полягає її сутність і значення?

14. Що дозволяє визначити йони Br^- та I^- за спільної їх присутності у розчині?

Лабораторна робота 5
Встановлення якісного складу невідомої речовини

Мета роботи – застосовувати знання та вміння, набуті під час виконання практикуму з якісного аналізу, для здійснення важливого для практики аналізу конденсату авіаційного палива. Встановлення складу невідомої твердої речовини.

Основні теоретичні відомості

Визначення якісного складу речовини, якщо вона тверда (сіль, метал, сплав, гірська порода тощо) завжди починається з її підготовки до аналізу. Ці речовини подрібнюються до порошкуватого стану, після чого відбирається середня проба шляхом квартування. У випадку рідини (рідкі речовини та розчини) і газоподібних речовин проблем з відбором проб не виникає, оскільки вони є однофазними гомогенними системами. Визначається лише об’єм рідини або газу, який слід взяти на аналіз.

Для переведення середньої проби речовини у розчин наважку її послідовно обробляють холодною і гарячою водою, хлоридною, нітратною, сульфатною, перхлоратною кислотами, звичайною або плавиковою, «царською горілкою», розчинами лугів, органічними розчинниками.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

При цьому складна речовина може розчинятися частково, тоді аналізують окремо так звані витяжки. Іноді доводиться вдаватися до сплавлення речовини з дисульфатами, содою, бурою тощо, з наступним розчиненням плаву.

Потім проводять попередні дослідження. Основними їх операціями є візуальний огляд, нагрівання в калильній трубці, проба на забарвлення полум'я газового пальника, одержання забарвлених перлин, випробуваня реакції водного розчину, дії окисників і відновників. У якості останніх використовують відповідно суміші $KMnO_4 - H_2SO_4$ і $KI - H_2SO_4$.

Якщо попередні дослідження дають достатньо інформації про якісний склад речовини, то аналіз закінчують проведенням контрольних характерних реакцій. Як правило, це можливо лише при аналізі простих систем, наприклад, індивідуальних сполук. У більш складних випадках проводять повний аналіз, використовуючи систематичний хід аналізу.

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

1. Аналіз твердої речовини (солі)

1.1. Перевід речовини в розчин

Для аналізу відберіть 0,1-0,3 г твердої речовини і спробуйте розчинити її спочатку у холодній, а потім, якщо вона не розчиняється, у гарячій воді. Якщо ж речовина не розчиняється і в гарячій воді, послідовно спробуйте розчинити її у 2н ацетатній, а потім в 2н хлоридній кислоті.

1.2. Попередні дослідження

Перш ніж приступати до аналізу одержаного розчину, зверніть увагу на його забарвлення, це дає попередню інформацію про його склад. Сіль, або її розчин

Національний університет
водного господарства
та природокористування
у хлоридній кислоті, внесіть у полум'я газового пальника; за характерним забарвленням полум'я можна зробити висновки про наявність у складі речовини катіонів лужних або лужноземельних металів, а також міді. Якщо попередні дослідження солі не дозволяють зробити остаточний висновок про її склад, проведіть систематичне визначення катіону і аніону, що входять до її складу.

1.3. Відкриття катіонів I групи

До 3-5 краплин розчину солі додайте 2-3 краплини розчину натрій карбонату. Якщо осад не випадає, то у розчині присутні тільки катіони I групи. В окремих порціях розчину відкрийте за допомогою характерних реакцій йони NH_4^+, K^+ або Na^+.

1.4. Відкриття катіонів II групи

Якщо у попередньому досліді спостерігається утворення осаду, візьміть нову порцію розчину і додайте 2н розчин хлоридної кислоти. Якщо випав осад хлоридів, то проаналізуйте розчин на катіони Pb^{2+}, Hg_2^{2+} і Ag^+, як це описано у лабораторній роботі 2.

1.5. Відкриття катіонів III групи

До 2-3 краплин розчину солі додайте таку саму кількість 2н сульфатної кислоти, розчин нагрійте. Випадіння осаду свідчить про присутність у складі солі катіонів III групи. У випадку наявності солі кальцію осад з розведеного розчину може не випасти, що зумовлено порівняно великим значенням добутку розчинності кальцій сульфату. З урахуванням цього проведіть додаткову реакцію у новій порції розчину з концентрованою сульфатною кислотою. Якщо після додавання сульфатної кислоти осад сульфатів випав, в окремих порціях розчину виконайте характерні реакції на катіони III групи у такій послідовності: спочатку визначте йони Ba^{2+}, потім йони Sr^{2+} і, нарешті, йони Ca^{2+}, як це вказано в роботі 2.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

1.6. Відкриття катіонів IV групи

Якщо при дії групових реактивів на катіони II і III груп осади не випали, то до 2-3 краплин розчину, що аналізується, по краплинах додайте розчин натрій гідроксиду. Розчинення осаду, що спочатку утворився у надлишку натрій гідроксиду, свідчить про присутність одного з катіонів IV групи. В окремій пробі розчину шляхом систематичного аналізу, як це описано у лабораторній роботі 2, відкрийте катіони IV групи.

1.7. Відкриття катіонів V і VI груп

Якщо при дії надлишку натрій гідроксиду осад не розчиняється, то в ньому присутні катіони V або VI групи. Візьміть нову порцію розчину солі і подійте на нього надлишком концентрованого розчину амоніаку. Якщо осад, що утворився, не розчиняється, то це є свідченням присутності катіонів V групи. Якщо осад розчиняється, то у розчині присутні катіони VI групи. Виконайте характерні реакції на відповідні катіони.

1.8. Відкриття аніонів

Визначення аніона солі, що аналізується, проводиться за методикою аналізу суміші аніонів. Якщо при дії групового реактиву на розчин солі, що аналізується, осад не випадає, характерні реакції на аніони відповідної групи не проводять. Якщо осад не випав при дії барій хлориду, а також при дії арґентум нітрату, проведіть реакцію на йон NO_3^- з дифеніламіном.

Після визначення катіона і аніона складіть формулу солі, що була видана на аналіз. Якщо маєте сумнів, виконайте перевірочні реакції на аніони і катіони.

2. Дробний аналіз

Аналіз ґрунтується на методиках визначення окремих катіонів та їх сумішей, викладених у попередніх роботах.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2.1. Візуально визначте забарвлення і прозорість. Наявність того чи іншого забарвлення вказує на можливу присутність у ньому таких катіонів як Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} та деяких інших.

2.2. Важливою характеристикою є його кислотність, яку визначте наближено за допомогою універсального індикаторного папірця.

2.3. Йони NH_4^+ визначте в окремій порції за запахом амоніаку, який виділяється при дії лугу та нагріванні. Для ідентифікації амоніаку можна скористатись також вологим лакмусовим папірцем.

2.4. Для визначення катіонів Na^+ до 1 $см^3$ конденсату додайте надлишок розчину калій карбонату. Суміш розділіть фільтруванням, фільтрат підкисліть ацетатною кислотою до припинення виділення вуглекислого газу. До кількох краплин нейтралізованого фільтрату додайте стільки ж краплин цинкуранілацетату і потріть стінки пробірки скляною паличкою. Утворення жовто-зелених кристалів свідчить про присутність у розчині катіонів натрію.

2.5. Катіони Zn^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+} і Cr^{3+} виділяють з проби, що аналізується, осадженням натрій гідрогенфосфатом і наступним (після фільтрування або центрифугування) розчиненням фосфатів у надлишку лугу. Розчин підкислюють нітратною кислотою, а потім в окремих порціях визначають катіони за допомогою специфічних реакцій: Zn^{2+} – реакцією з дитизоном; Pb^{2+} – реакцією «золотого дощу» або осадженням у вигляді сульфату; Al^{3+} – реакцією утворення алюміній-алізаринового лаку; Cr^{3+} – окисненням персульфатом з утворенням оранжевого розчину йонів $Cr_2O_7^{2-}$ за реакцією:

$$2Cr^{3+} + 3S_2O_8^{2-} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 6SO_4^{2-} + 14H^+.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2.6. Для визначення катіонів Fe^{3+} до 2-3 краплин додайте 1-2 краплини 2н розчину хлоридної кислоти і 1-2 краплини розчину калій гексаціаноферату(II). При наявності у розчині йонів Fe^{3+} випадає темно-синій осад берлінської лазурі.

2.7. Для визначення катіонів Fe^{2+} до 2-3 краплин конденсату додайте 2-3 краплини 2н хлоридної кислоти і 2-3 краплини розчину калій гексаціаноферату(III). При наявності у розчині йонів Fe^{2+} одразу ж випадає темно-синій осад турнбулевої сині.

2.8. Катіони Mn^{2+} визначте за допомогою окиснення їх до MnO_4^- у середовищі нітратної кислоти, використовуючи як окисник сухий натрій бісмутат або амоній персульфат. Ознакою присутності Mn^{2+} у конденсаті є забарвлення його у червоно-фіолетовий колір.

2.9. Катіони Mg^{2+} відкрийте у сильно амоніачному середовищі осадженням натрій гідрогенфосфатом. Поява білого осаду (помутніння розчину) $MgNH_4PO_4$, при потиранні стінок пробірки скляною паличкою, свідчить про наявність йонів Mg^{2+}.

2.10. Катіони Cu^{2+} виділіть з окремої проби конденсату осадженням натрій гідрогенфосфатом з наступним розчиненням осаду у надлишку концентрованого розчину амоніаку. Забарвлення розчину в інтенсивно-синій колір, внаслідок утворення купрум(II) амоніакату, свідчить про наявність катіонів Cu^{2+}.

2.11. Йони Co^{2+} відкрийте за допомогою реакції “синього кільця”. Катіони, що заважають їх визначенню (Fe^{3+}, Cu^{2+}), маскуйте додаванням натрій тіосульфату, який зв'язує вказані йони у стійкі безбарвні тіосульфатні комплекси.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Лабораторна робота № 6
Систематичний аналіз речовини

Аналіз невідомої речовини дає можливість виявити, які катіони та аніони входять до її складу, і встановити хімічну формулу цієї речовини.

Спочатку уважно розглядають зразок, звертаючи увагу на колір проби та її кристалічну структуру. Розглядаючи речовину під мікроскопом, можна зробити висновок про те, що являє собою досліджувана речовина – індивідуальну хімічну сполуку чи суміш речовин.

Потім досліджуваний зразок речовини подрібнюють у фарфоровій ступці (проба повинна бути однорідною), ділять його на три частини: першу частину використовують для попередніх дослідів, другу – для виявлення катіонів і аніонів, третю – для повторного дослідження.

Із сухим зразком проби можна проробити такі попередні реакції.

1. Забарвлення полум'я. Платинову дротинку після очищення занурюють у концентровану хлоридну кислоту і прожарюють у полум'ї газового пальника. Нагріту дротинку вміщують у порошок проби і знову вносять у верхню частину полум’я. Жовте забарвлення свідчить про наявність у пробі Натрію, фіолетове – Калію, карміново-червоне – Стронцію, цеглисто-червоне – Кальцію, жовто-зелене – Барію, зелене – Купруму. Треба пам'ятати, що полум'я забарвлюється тільки під час нагрівання летких хлоридів металів і з попередніх досліджень не можна робити остаточних висновків.

2. Забарвлення перлів бури. Платинову дротинку розжарюють у полум'ї пальника, вміщують у порошок бури $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ і знову вносять у полум’я, поки не утвориться на кінці дротинки прозоре скельце. Дротинку

Національний університет
водного господарства
та природокористування
вміщують у порошок проби, а потім – у нижню частину полум'я. Спостерігають колір перлів: Хром дає зелене забарвлення, Кобальт і Купрум – синє, Ферум – зеленувато-жовте, Нікол – червоно-буре (в окиснювальній частині полум'я). У відновному полум'ї перли забарвлюються у такі кольори: Купрумом – у червоно-бурий, Хромом – у зелений, Ферумом – у бурувато-зелений, Ніколем – у сірий з червоним відтінком.

3. Дослідження на розчинність. Аналіз речовини починають з дослідження на розчинність у різних розчинниках. Для цього розчиняють 0,5-1 г проби в 20-25 мл дистильованої води; якщо речовина не розчиняється, то нагрівають суміш на водяній бані. Після повного розчинення лакмусом визначають реакцію утвореного розчину. Якщо реакція кисла, то можна зробити висновок про наявність вільних кислот, кислих солей (NaH_2PO_4) або солей слабких основ і сильних кислот, які гідролізують. Лужна реакція свідчить про наявність вільного лугу, середніх та кислих солей ($NaHCO_3$), солей слабких кислот і сильних основ.

Крім цього, треба звернути увагу на колір утвореного розчину; за кольором можна зробити попередні висновки про наявність чи відсутність таких йонів, як Cu^{2+},Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ тощо.

4. Якщо речовина не розчиняється у воді, то (0,5-1 г) проби обробляють 20 мл 2н розчину хлоридної кислоти і, якщо потрібно, обробляють концентрованою хлоридною кислотою за кімнатної температури і під час нагрівання. Стежать за явищами, що відбуваються під час розчинення. Гази, які виділяються при цьому, дають змогу зробити висновок про склад речовини. У хлоридній кислоті розчиняються не всі сполуки. Тому другу частину проби речовини, незалежно від дослідів із хлоридною кислотою, розчиняють у нітратній кислоті. Якщо речовина не

Національний університет
водного господарства
та природокористування
розчиняється і в нітратній кислоті, її розчиняють у «царській водці». Залежно від розчинності досліджуваної речовини розрізняють 2 випадки аналізу: аналіз речовини, розчинної у воді, та аналіз речовини, нерозчинної у воді.

Аналіз речовини, розчинної у воді. 0,5-1 г досліджуваної речовини розчиняють у 20 мл дистильованої води, якщо потрібно – під час нагрівання. Перед тим, як проробити повний аналіз на виявлення катіонів і аніонів, лакмусовим папірцем визначають реакцію утвореного розчину і роблять попередні висновки про наявність або відсутність тих чи інших йонів.

Із окремих проб розчину за допомогою групових реактивів визначають, катіони яких аналітичних груп наявні.

Дослідження на катіони першої аналітичної групи. До 0,5 мл досліджуваного розчину приливають 0,5 мл розчину натрій карбонату. Якщо осад не випав, то в розчині наявні тільки катіони першої аналітичної групи (NH_4^+, K^+, Na^+), тому що всі інші катіони утворюють осади з натрій карбонатом. Із нової проби виявляють катіони першої аналітичної групи.

Дослідження на катіони другої аналітичної групи. Якщо під час дії натрій карбонату на досліджуваний розчин випадає осад, то на нову порцію розчину діють 2н розчином хлоридної кислоти. Осад, що утворився, відокремлюють центрифугуванням, промивають водою і виявляють у ньому катіони другої аналітичної групи.

Дослідження на катіони третьої аналітичної групи. До 0,5 мл досліджуваного розчину приливають 2н розчин сульфатної кислоти і нагрівають. Якщо осад випав, то це свідчить про наявність катіонів третьої аналітичної групи (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}), які виявляють за допомогою характерних реакцій.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Дослідження на катіони четвертої аналітичної групи. Якщо під час дії хлоридної та сульфатної кислот осад не утворюється, то до 0,5 мл досліджуваного розчину добавляють надлишок натрій гідроксиду. Розчинення осаду, що утворився від добавляння перших крапель лугу, в надлишку лугу свідчить про наявність катіонів четвертої аналітичної групи.

Дослідження на катіони п'ятої аналітичної групи. Якщо під час дії натрій гідроксиду на досліджуваний розчин утворюється осад, який не розчиняється у надлишку лугу, то це свідчить про наявність катіонів п'ятої аналітичної групи

Дослідження на катіони шостої аналітичної групи. До 0,5 мл досліджуваного розчину добавляють краплями розчин амоніаку. Якщо утворюється осад, який розчиняється у надлишку амоніаку, то це свідчить про наявність катіонів шостої аналітичної групи.

Виявлення аніонів. Виявлення тих чи інших катіонів у досліджуваному розчині значно полегшує виявлення аніонів. Користуючись таблицею розчинності, можна зробити деякі висновки про наявність окремих аніонів у розчині. Так, наприклад, якщо досліджувана сіль добре розчиняється у воді і в нейтральному середовищі виявлено катіон Ba^{2+}, то цей розчин не може містити аніони SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}. Наявність окремих аналітичних груп аніонів виявляють відповідними груповими реактивами й характерними для них реакціями.

Дослідження на аніони першої аналітичної групи. До 0,5 мл нейтрального або слабколужного розчину добавляють 0,5 мл барій хлориду. Якщо осад випадає, то це свідчить про наявність аніонів першої аналітичної групи.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Дослідження на аніони другої аналітичної групи. До 0,5 мл досліджуваного розчину приливають 0,5 мл 2н розчину нітратної кислоти і краплями добавляють розчин аргентум нітрату. Випадання осаду свідчить про наявність аніонів другої аналітичної групи.

Дослідження на аніони третьої аналітичної групи. Якщо від дії барій хлориду та аргентум нітрату осади не випали, то, можливо, наявні аніони третьої аналітичної групи, які виявляють характерними реакціями.

Аналіз речовини, нерозчинної у воді. За таблицею розчинності роблять висновок, що досліджувана речовина не може містити катіонів першої аналітичної групи, бо утворені ними солі добре розчиняються у воді.

Кілька крупинок досліджуваної речовини обробляють 2н розчином хлоридної кислоти і нагрівають. Якщо речовина не розчиняється у розбавленій хлоридній кислоті, пробують розчинити її в 2н розчинах нітратної та сульфатної кислот. Нові порції речовини намагаються розчинити в концентрованих нітратній і сульфатній кислотах під час нагрівання. Якщо речовина розчиняється, утворений розчин обережно випарюють досуха, стежачи за тим, щоб сухий залишок не піддавався дії високої температури. Сухий залишок розчиняють у 2н розчині хлоридної кислоти. Добуті кислі розчини нейтралізують і аналізують за схемою аналізу речовин, розчинних у воді.

Якщо речовина розчиняється в хлоридній кислоті, то відсутні катіони Pb^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}; якщо в сульфатній – відсутні катіони третьої аналітичної групи (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}). Виділення газів під час розчинення речовини у кислотах свідчить про те, що речовина є сіллю летких кислот.

Якщо речовина не розчиняється у воді, кислотах і в «царській водці», вона може складатися з аргентум

Національний університет
водного господарства
та природокористування

галогенідів, сульфатів барію, стронцію і плюмбуму, природних та прожарених оксидів алюмінію, феруму, хрому, титану, силіцій(IV) оксиду, деяких природних силікатів.

Щоб розчинити аргентум галогеніди, речовину обробляють розведеною сульфатною кислотою за наявності металічного цинку. Відновлене металічне срібло відфільтровують та розчиняють у нітратній кислоті, у розчині виявляють катіони Ag^+, у фільтраті – аніони I^-, Br^-, Cl^-.

Барію і стронцію сульфати переводять у карбонати кип'ятінням з концентрованим розчином натрій карбонату, розчиняють їх у 2н хлоридній кислоті й виявляють катіони Ba^{2+} і Sr^{2+} характерними реакціями.

Нерозчинні алюміній, ферум і титан оксиди змішують з надлишком калій гідрогенсульфату, нагрівають суміш до 500-600° С у фарфоровому тиглі до утворення прозорого сплаву. Сплав розчиняють у гарячій воді і проводять реакції на виявлення катіонів Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti(IV).

Для виявлення силіцій(IV) оксиду і силікатів, які в кислотах не розчиняються, порцію речовини, що аналізують, сплавляють із содою у співвідношенні (1:6) або із сумішшю натрій і калій карбонатів.

Реакція відбувається за таким рівнянням:

$$CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2 + Na_2CO_3 =$$
$$=6Na_2SiO_3+CaCO_3+2NaAlO_2+6CO_2\uparrow.$$

4. Сплав охолоджують, обробляють концентрованою хлоридною кислотою і розчин випарюють досуха. Сухий залишок розчиняють у 2н хлоридній кислоті, відфільтровують осад силікатної кислоти, а в розчині виявляють катіони, які входили до складу силікатів.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Контрольні питання, запитання та завдання

1. У чому полягає призначення попередніх досліджень в якісному аналізі?

2. Яку роль відіграє сода в аналізі суміші катіонів?

3. Чому при відкритті катіонів II групи не варто брати надлишок хлоридної кислоти, а при аналізі катіонів III групи треба використовувати концентрований розчин сульфатної кислоти?

4. Чим зумовлена необхідність потирання стінок пробірки скляною паличкою при одержанні деяких осадів?

5. У чому полягає попередня підготовка речовини для аналізу, і в яких випадках вона потрібна?

6. Які операції необхідно виконати під час попередніх випробувань невідомої твердої речовини.

7. Складіть таблицю забарвлення катіонів за зразком:

Аналітична група, до якої входить забарвлений катіон	Катіон	Колір відповідної солі
IV	Cr^{3+}	Зелений

8. Які методи застосовуються з метою переведення речовини, що аналізується, у розчин?

9. Як пояснити застосування натрій карбонату для визначення належності катіону солі до першої аналітичної групи?

10. Складіть схеми ідентифікації наступних солей: натрій сульфат, бісмут(IV) нітрат, кадмій хлорид, кальцій карбонат.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

8. ГРАВІМЕТРІЯ

Лабораторна робота № 7

Методи кількісного аналізу і обладнання лабораторії Математична обробка кількісних визначень

Мета роботи – закріпити знання про методи кількісного аналізу. Ознайомитись з посудом, обладнанням і реактивами, які використовуються в ході гравіметричних й титриметричних визначень.

Закріпити знання про такі характеристики кількісного аналізу, як абсолютна і відносна похибки, чутливість і точність, відтворюваність і правильність результатів. Оволодіти вмінням правильно записувати результати аналізу, вибираючи необхідну кількість значущих цифр.

Основні теоретичні відомості

Кількісний хімічний аналіз поділяється на загальний (елементний) й фазовий. Метою першого є встановлення загального вмісту елементів, йонів або найбільш простих сполук (наприклад оксидів), які входять до складу речовини. Однак для оцінки хімічного складу речовини і характеристики його властивостей не завжди достатньо знання загального вмісту елементів, оскільки кожний з них може входити до різних сполук (фаз). Тому часто необхідно вияснити, у складі яких сполук, фракцій чи мінералів знаходяться ті чи інші елементи. Відповідь на ці запитання є завданням фазового аналізу.

В основі хімічних (класичних) методів як кількісного, так і якісного аналізу лежать хімічні реакції. Взявши певну наважку речовини g і перевівши її у розчин, шляхом хімічного аналізу визначають масу m_x компоненту X. Після цього обчислюють масову частку ω_x, %:

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$\omega_x = \frac{m_x}{g} \cdot 100.$$

Представниками хімічних методів аналізу є гравіметрія і титриметрія.

У фізичних методах аналізу хімічні реакції не відбуваються, або мають другорядне значення. У більшості фізичних методів немає потреби брати наважку речовини, оскільки вимірюють властивості систем, які безпосередньо залежать від концентрації компонента в розчині, суміші, руді, сплаві тощо. Серед фізичних методів аналізу слід відмітити денситометрію, емісійну спектроскопію, рефрактометрію, мас-спектроскопію та багато інших.

Фізико-хімічні методи аналізу займають проміжне місце між методами, описаними вище. Принциповою ознакою їх є те, що компонент, який аналізується, вступає в хімічну, часто електрохімічну реакцію, а її ефект визначається фізичними методами за допомогою достатньо складних приладів.

Важливими характеристиками будь-якого методу аналізу є його чутливість й точність визначення. Під чутливістю методу розуміють мінімальну кількість компоненту, яка може бути визначена в одиниці маси чи об'єму речовини за допомогою цього методу. Точність аналізу зазвичай виражається величинами абсолютної та відносної похибок:

$$\Delta = x_i - \mu ,$$

$$D, \% = \frac{xi - \mu}{\mu} 100,$$

де Δ – абсолютна похибка (в тих самих одиницях, що й величина, яка визначається); D – відносна похибка, %; x_i – одиничний вимір; μ – дійсне значення.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Для оцінки точності методів кількісного аналізу розрізняють дві сторони цього поняття: правильність і відтворюваність. Правильність характеризує відповідність результатів аналізу й дійсного вмісту компонента. Відтворюваність характеризує розкид окремих результатів відносно середньої (або дійсної) величини. Хороша відтворюваність свідчить про низький рівень випадкових похибок, проте не виключає можливість суттєвих систематичних помилок.

Серед різних методів оцінки відтворюваності результатів частіш за все використовують відхилення від середнього $\overline{d}$:

$$\overline{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} |x_i - \overline{x}|}{n},$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$\overline{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \cdot x_i}{n},$$

де n – кількість вимірів; і стандартне відхилення виборки (середня квадратична помилка) S:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x})^2}{n-1}}.$$

Експериментальні результати, як і результати розрахунків, варто виражати тільки значущими цифрами. Значущими називаються усі достовірно відомі цифри плюс перша з недостовірних. Отже, всі результати слід округляти до першої недостовірної цифри. Нуль в цифрі може бути значущим і незначущим. Нулі, які стоять на початку числа, завжди незначущі (число 0,01, наприклад, містить одну значущу цифру). Нулі, які стоять між

Національний університет
водного господарства
та природокористування

цифрами, завжди значущі. Наприклад, в числі 0,508 три значущі цифри. Щодо нулів, які стоять у числі після коми, вони можуть бути значущими та незначущими. Рекомендується у таких випадках привести число до нормального виду. Число 200 можна записати як $2 \cdot 10^2$, $2{,}0 \cdot 10^2$ і $2{,}00 \cdot 10^2$. У першому випадку число має 1, у другому – 2, у третьому – 3 значущі цифри.

При округленні чисел слід залишати таку кількість значущих цифр, які є в доданку, від'ємнику або добутку найменшими. Приклади:

$$50{,}1 + 2 + 0{,}55 = 53;\ 4 \cdot 10^{-5} + 3{,}00 \cdot 10^{-2} + 1{,}5 \cdot 10^{-4} = 0{,}004 \cdot 10^{-2}$$
$$+3{,}00 \cdot 10^{-2} + 0{,}015 \cdot 10^{-2} = 3{,}019 \cdot 10^{-2} = 3{,}02 \cdot 10^{-2};$$
$$1{,}5 \cdot 2{,}35 = 3{,}525 = 3{,}5.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Рекомендується заокруглювати кінцевий результат після виконання усіх арифметичних дій.

Контрольні питання, запитання та завдання

1. При гравіметричному визначенні барію студент загубив при перенесенні на фільтр 2,1 мг осаду барій сульфату. Знайдіть абсолютну і відносну похибки, якщо вихідна проба містила 0,3400 г барію.

2. Втрата кальцію за рахунок розчинності при гравіметричному визначенні у вигляді оксалату складає 1,2 мг. Чому дорівнює відносна похибка визначення кальцію у вапняку з вмістом 51,5% CaO, якщо маса проби, взятої для аналізу, складала 0,5500 г?

3. При виплавці легованої сталі визначали вміст вуглецю в окремих пробах і одержали наступні результати (%): 0,42; 0,44; 0,47; 0,41; 0,44; 0,43; 0,40; 0,43. Знайдіть відхилення від середнього і стандартне відхилення.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

4. Студент одержав наступні результати при титруванні розчину соди хлоридною кислотою ($см^3$): 10,3; 10,3; 10,2; 10,5; 10,4. Знайдіть відхилення від середнього і стандартне відхилення виборки.

5. Скільки значущих цифр міститься в числах 125,4; 0,012; 904; $2 \cdot 10^{-2}$; $3{,}51 \cdot 10^{3}$; $3{,}00 \cdot 10^{-4}$?

6. Представте у нормальному вигляді числа 10000 і 1200, зважаючи на те, що недостовірною є четверта значуща цифра.

7. Знайдіть суми чисел (результат заокругліть):

а) 6,75 + 0,443 + 15,28;

б) 0,10 + 0,1 + 10;

в) 1,153 + 2,127 + 3,150;

г) $4{,}183 \cdot 10^{-2} + 3{,}1 \cdot 10^{-3} + 5{,}13 \cdot 10^{-5}$.

8. Знайдіть різниці чисел (результат заокругліть):

а) 9,4514 – 9,0012;

б) 1,1315 – 0,8355;

в) 10,1412 – 10,0.

9. Чому дорівнює концентрація хлорид – йонів у розчині, який одержаний зливанням рівних об'ємів розчинів $2 \cdot 10^{-5}$ М NaCl, $0{,}33 \cdot 10^{-4}$ М KCl і $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ М HCl?

10. При визначенні міді у сплаві йодометричним методом на титрування аліквоти 10,00 $см^3$ розчину, який одержано розчиненням наважки 0,2000 г в об'ємі 100,0 $см^3$, витрачено 8,53 $см^3$ 0,0100 М розчину тіосульфату натрію. Обчисліть вміст міді в сплаві (молярна маса еквіваленту міді 63,54 г/моль).

Лабораторна робота № 8
Гравіметричне визначення йонів Феруму(III)

Мета роботи – на прикладі вагового визначення феруму(III) освоїти основні операції цього методу та навчитись проводити відповідні розрахунки. Зафіксувати

Національний університет
водного господарства
та природокористування
особливості роботи з аморфними осадами.

Основні теоретичні відомості

Найбільш поширений різновид гравіметрії полягає у виділенні компонента, що визначається, з розчину в осад, відділення його від маточного розчину, переведення у стехіометричну (вагову) форму і зважування. За масою осаду P, який утворився під дією осаджувача R, розраховують масу речовини, що визначається:

$$X + R \leftrightarrows P\downarrow,$$

наприклад

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4\downarrow .$$

У гравіметрії, окрім осадження з розчинів, застосовуються й інші методи фазового розділення елементів, наприклад, виділення їх у газову фазу:

$$SiO_2 + 2H_2F_2 = SiF_4\uparrow + 2H_2O .$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

В цих методах вміст компонента, що аналізується (у наведеному прикладі SiO_2), обчислюють за зменшенням маси зразка.

До осадів у гравіметрії висуваються більш жорсткі вимоги, ніж в якісному аналізі. Найважливішим з них є низький рівень розчинності, яка за правилом Тананаєва не повинна перевищувати 10^{-6} моль/дм^3. Окрім того, осад повинен легко відділятись від розчину фільтруванням і промиванням, треба щоб склад його після висушування або прожарювання відповідав певній формулі, а молекулярна маса його повинна по можливості бути високою.

З правила постійності добутку розчинності можна зробити висновок, що для досягнення допустимої межі розчинності осадів іноді треба вводити в розчин надлишок

Національний університет
водного господарства
та природокористування

осаджувача, а для пригнічення їх розчинення при промиванні – невелику кількість його у промивний розчин.

У гравіметрії розрізняють два типи осадів – аморфні і кристалічні. У першому випадку при додаванні осаджувача утворюється велика кількість центрів кристалізації, які, або їх невеликі агрегати, сполучаються в більш крупні частинки й випадають в осад. По суті відбувається коагуляція колоїдних розчинів. Найбільш суттєвою ознакою аморфних осадів є їх велика загальна поверхня, та, як наслідок, на ній відбувається адсорбція сторонніх йонів. При промиванні такі осади схильні до пептизації і можуть проходити через найщільніші фільтри.

У випадку кристалічних осадів утворюється відносно невелика кількість центрів кристалізації, які ростуть за рахунок пересиченого розчину. Забруднення кристалічних осадів відбувається завдяки співосадженню сторонніх йонів.

Природа осадів визначає правила роботи з ними, які наведені в табл. 8.1.

Таблиця 8.1

Умови одержання кристалічних і аморфних осадів

Параметр	Кристалічні осади	Аморфні осади гідрофільного характеру
Наважка, моль-екв	0,01	0,005
Кількість осаджувача	В 1,5 раза більше теоретично необхідної кількості	
Об’єм розчину, $см^3$	100	10
Об’єм осаджувача, $см^3$	50	1-5

Національний університет
водного господарства
та природокористування

продовження табл. 8.1

Температура, °С	100	100
Швидкість зливання розчинів	Повільно	Швидко
Початок фільтрування	Через декілька годин	Через 3-7 хвилин
Фільтри	З синьою стрічкою	З червоною стрічкою
Розчин для промивання	З додаванням осаджувача	З додаванням електроліту (1-3% NH_4NO_3)

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

1. Одержання осаду

Розчин ферум(III) хлориду перенесіть у хімічний стакан, додайте 3-5 мл 2 н розчину нітратної кислоти і обережно нагрійте його на електричній плиті до 70-90° С. До гарячого розчину повільно, краплями, при постійному помішуванні додайте 10%-вий розчин амоніаку до відчутного його запаху. Потім суміш розведіть гарячою дистильованою водою до об'єму 100–150 $см^3$ і перемішайте. Дайте осаду відстоятись впродовж декількох хвилин і проведіть перевірку на повноту осадження.

2. Фільтрування і промивка осаду

Осад відфільтруйте через беззольний фільтр «червона стрічка». Для цього більшу частину освітленого розчину злийте (декантуйте) на фільтр, потім осад промийте 2-3 рази гарячим 2%-вим розчином амоній нітрату з добавкою невеликої кількості концентрованого розчину амоніаку. Кількісно за допомогою шматочка фільтрувального паперу і невеликих об′ємів промивного розчину перенесіть осад на фільтр. Промивайте осад на

Національний університет
водного господарства
та природокористування

фільтрі до повного видалення хлорид-йонів, що визначається якісною реакцією на йони Cl^- у промивних водах за допомогою розчину арґентум нітрату.

3. Одержання вагової форми осаду

Фільтр з промитим осадом підсушіть у повітряному термостаті при температурі 110-115° С й помістіть у заздалегідь доведений до постійної маси порцеляновий тигель. Тигель перенесіть в муфельну піч, спочатку спаліть фільтр, а потім прожарте осад до постійної маси (що визначається шляхом двох-трьох послідовних прожарювань і зважувань). Перед зважуванням тигель з осадом необхідно охолодити до кімнатної температури в ексикаторі над кальцій хлоридом. Маса тигля визначається спочатку на технічних терезах, а потім уточнюється на аналітичних.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

4. Виміри і розрахунки

Маса порожнього тигля (m_1), г —

Маса тигля з осадом (m_2), г —

І зважування —

ІІ зважування —

Маса осаду ($m = m_2 – m_1$), г —

Маса феруму m_{Fe} у пробі, що аналізувалась, визначається за формулою:

$$m_{Fe} = \frac{m \cdot 2 \cdot 55,8}{159,7},$$

де 55,8 – молярна маса заліза, г/моль;
159,7 – молярна маса Fe_2O_3, г/моль.

Контрольні питання, запитання та завдання

1. Сформулюйте найважливіші вимоги до осадів, які застосовуються у гравіметрії.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2. Наведіть декілька прикладів кристалічних та аморфних осадів. Чим вони відрізняються?

3. Чим пояснюється забруднення домішками аморфних і кристалічних осадів?

4. Наведіть розрахунок максимально можливої розчинності осадів за Тананаєвим.

5. Які фактори впливають на розчинність осадів у гравіметричному аналізі?

6. Чи утвориться осад, якщо до 0,02 моль/дм^3 розчину $AgNO_3$ додати такий самий об'єм 0,05 моль/дм^3 розчину H_2SO_4 ($ДР_{Ag_2SO_4} = 2 \cdot 10^{-5}$)?

7. До насиченого розчину кальцій оксалату (ДР = $1{,}6 \cdot 10^{-9}$) додали амоній оксалату стільки, що його концентрація досягла 0,01 моль/дм^3. У скільки разів змінилась концентрація йонів Ca^{2+} у розчині?

8. Яку концентрацію йонів Ba^{2+} у розчині треба створити для повного (з позицій гравіметрії) осадження сульфат-йонів?

9. Обчисліть розчинність ферум(III) гідроксиду при pH=7.

10. Для промивки осаду ферум(III) гідроксиду надані такі розчини: а) суміш амоній нітрату і гідроксиду; б) ферум(III) нітрату; в) дистильована вода; г) їдкого лугу; д) амоній нітрату; є) амоній гідроксиду. Який з них слід застосувати? Відповідь мотивуйте.

Лабораторна робота № 9
Вагове визначення йонів Барію

Мета роботи – закріпити знання і навички щодо вагового методу аналізу на прикладі визначення барію.

Основні теоретичні відомості

Після осадження, фільтрування і промивки осад необхідно перевести в так звану вагову форму. Для цього

Національний університет
водного господарства
та природокористування
варто виділити воду, спочатку ту, що змочує осад, потім кристалізаційну і воду гідроксогруп, а також складові промивної рідини – амонійні солі, леткі кислоти тощо.

Одержують вагову форму (в залежності від природи осаду) декількома способами:

1. Висушування осадів без нагрівання застосовують у випадку утворення стехіометричних, але нетермостійких осадів, наприклад, при визначенні натрію у вигляді $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$. Для цього осад спочатку промивають спиртом, потім ефіром і, нарешті, пропускають через фільтр сухе повітря для видалення ефіру.

2. Висушування осадів при слабкому нагріванні застосовують, коли треба видалити хімічно незв'язану воду. Цей спосіб часто застосовують для осадів, одержаних дією органічних осаджувачів, наприклад, при визначенні нікелю у вигляді диметилгліоксимату або алюмінію у вигляді оксихінолінату. Ці осади висушують при температурі 110-120° С.

У перших двох випадках застосовувати паперові фільтри неможливо. Тому фільтрування, промивку, наступні висушування і зважування здійснюють у скляних, фарфорових або пластмасових фільтрах, а також в тиглях з фільтруючим дном.

3. Найбільш загальний спосіб одержання вагової форми полягає у прожарюванні осадів при температурах 500-1100°С. Температуру, а також час прожарювання вибирають, зважаючи на склад осаду. Якщо хімічний склад осаду не змінюється при його переході у вагову форму ($BaSO_4$, $PbSO_4$, AgCl), то прожарювання його проводять при відносно невеликих температурах (500-600°С). Такого нагрівання достатньо для того, щоб спалити паперовий беззольний фільтр і видалити воду з поверхні та тріщин

Національний університет
водного господарства
та природокористування
кристалів. У тих випадках, коли перетворення осаду у вагову форму пов'язано зі зміною його хімічного складу, потрібна більш висока температура. Наприклад, при визначенні фосфору у вигляді магній дифосфату реакція відбувається при t=900^o C:

$$2MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3\uparrow + 7H_2O\uparrow.$$

Під час прожарювання осадів можуть відбуватися небажані побічні процеси, які впливають на точність результатів. Це, по-перше, звітрення осаду, якщо не витримувати потрібний температурний режим, наприклад:

$$BaSO_4 \rightarrow BaO + SO_3\uparrow.$$

По-друге, відновлення речовини осаду при неповному згоранні паперових фільтрів, наприклад:

$$Fe_2O_3 + C \rightarrow 2FeO + CO\ ,$$
$$BaSO_4 + 2C \rightarrow BaS + 2CO_2\ .$$

Отже, процес прожарювання варто проводити в окиснювальній атмосфері.

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

1. Осадження барій сульфату

Розчин солі барію розведіть дистильованою водою у хімічному стакані приблизно до 100 см^3. Підкисліть розчин 3-5 см^3 2 М HCl та нагрійте його до кипіння; одночасно в інший стакан налийте 5-7 см^3 1 М розчину сульфатної кислоти, розведіть розчин водою до 30-40 см^3 і також дайте закипіти. Потім до гарячого розчину солі барію повільно, краплинами, при постійному перемішуванні прилийте

Національний університет
водного господарства
та природокористування
розчин осаджувача з другої склянки. Коли весь розчин сульфатної кислоти буде доданий, осаду, що утворився, дають можливість відстоятись. Після цього до освітленого розчину, з метою перевірки повноти осадження, додайте 2-3 краплі розчину сульфатної кислоти. Якщо розчин залишиться прозорим, то осадження можна вважати повним. Якщо буде спостерігатись помутніння розчину, то до нього знову необхідно прилити 2-3 $см^3$ 1 М сульфатної кислоти. Для "старіння" розчин з осадом залишіть до наступного заняття.

2. Фільтрування і промивка осаду

Перед фільтруванням варто ще раз перевірити повноту осадження барію. Потім осад $BaSO_4$ відфільтруйте через цупкий фільтр «синя стрічка» методом декантації, а осад, що залишився в склянці, 3-4 рази обробіть промивною рідиною (250 $см^3$ води і 3-4 $см^3$ 1 М розчину сульфатної кислоти). Після промивки осад кількісно перенесіть на фільтр за допомогою промивної рідини, скляної палички і шматочка фільтрувального паперу та промийте його невеликими порціями холодної дистильованої води до повного видалення хлорид-йонів.

3. Одержання вагової форми

Промитий осад разом з лійкою помістіть у повітряний термостат і висушіть при температурі 110-150° С впродовж 30 хв. Потім фільтр з осадом перенесіть у заздалегідь зважений порцеляновий тигель. Фільтр необхідно спочатку озолити, а потім осад прожарити у муфельній печі при температурі 700-750° С. Охолоджений в ексикаторі над $CaCl_2$ тигель з осадом зважте на аналітичних терезах. Операції «прожарення-охолодження-зважування» повторіть до збігу результатів двох послідовних зважувань (різниця не повинна перевищувати 0,0002 г).

Національний університет
водного господарства
та природокористування

4. Виміри і розрахунки

Маса порожнього тиглю (m_1), г —

Маса тигля з осадом (m_2), г —

І зважування —

ІІ зважування —

Маса барій сульфату ($m = m_2 - m_1$), г —

Маса барію у пробі (m_{Ba}), г —

$$m_{Ba} = \frac{m \cdot 137{,}34}{233{,}42},$$

де 137,33 – молярна маса Ba, г/моль; 233,42 – молярна маса $BaSO_4$, г/моль.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Контрольні питання, запитання та завдання

1. Охарактеризуйте основні методи фазового розділення елементів, які застосовуються в кількісному аналізі.

2. Опишіть призначення та можливості технічних, хіміко-аналітичних терезів і електронних ваг.

3. Яку наважку $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ необхідно взяти для визначення вмісту феруму у даній сполуці? Наведіть розрахунок необхідного для осадження феруму об'єму 10%-ого розчину амоніаку.

4. Перед визначенням сульфат-аніонів осадженням барій хлоридом розчин не підкислили. Чи позначиться це на результаті аналізу?

5. Що може відбуватися, якщо спалювання фільтру з осадом $PbSO_4$ проводити в щільно закритому муфелі?

6. Фосфат магнію-амонію $MgNH_4PO_4$ (ДР = $2{,}5 \cdot 10^{-13}$) осаджують з розчину, в якому концентрація йонів амонію дорівнює 0,05 моль/дм^3. Якою повинна бути концентрація

Національний університет
водного господарства
та природокористування
йонів PO_4^{3-}, щоб вона була достатньою для кількісного осадження магнію?

7. Чим визначається температура і час нагрівання осадів у гравіметрії? Наведіть приклади.

8. В яких випадках у ваговому аналізі можна обходитись без нагрівання осадів?

9. У чому недоліки паперових фільтрів при проведенні вагових визначень без прожарювання осадів? Які фільтри доцільно використовувати в цих випадках?

10. Які речовини застосовуються у гравіметрії для зменшення гігроскопічності осадів?

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Національний університет
водного господарства
та природокористування

9. ОБ'ЄМНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ, МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

Лабораторна робота № 10

Приготування робочого титрованого розчину хлоридної кислоти

Мета роботи – ознайомитись з обладнанням і методикою виконання титриметричних аналізів, зокрема методу кислотно-основного титрування. Навчитись готувати робочі титровані розчини, освоїти методику титрування та виконувати відповідні розрахунки.

Основні теоретичні відомості

Титриметричні методи аналізу передбачають вимірювання кількості реактиву R, який витрачається на реакцію з компонентом, що визначається:

$$X + R \rightleftarrows P.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Реактив зручніше застосовувати у вигляді розчину точної концентрації, який називають **робочим титрованим розчином**. Концентрацію розчинів в об'ємному аналізі зазвичай виражають кількістю молярних мас еквівалентів в 1 літрі розчину (так звана нормальність C_E). Це пов'язане з тим, що між нормальностями робочих і аналізованих розчинів ($C_{E(R)}$ і $C_{E(X)}$ відповідно) та їх об'ємами (V_R і V_X) існує залежність:

$$C_{E(x)} \cdot V_x = C_{E(R)} \cdot V_R$$

звідки

$$C_{E(x)} = \frac{C_{E(R)} \cdot V_R}{V_x},$$

V_R визначають експериментально, шляхом титрування аліквотної частини V_X аналізованого розчину.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Вищенаведене співвідношення дійсне лише при досягненні точки еквівалентності. Остання визначається графічно як точка перегину на кривій титрування, а експериментально – за допомогою кольорових індикаторів і фізико-хімічних методів.

Методи об'ємного аналізу класифікуються за двома ознаками. За типом аналітичної реакції розрізняють:

- методи кислотно-основного титрування (нейтралізації);
- методи окиснення-відновлення (редокс-метрії);
- методи комплексоутворення;
- об'ємні методи осадження.

За способом титрування розрізняють методи прямого титрування, зворотнього титрування і метод витіснення (титрування замісника).

Однією з важливих операцій об'ємного методу аналізу є приготування та визначення нормальності робочих титрованих розчинів. Простіш за все приготувати робочий розчин шляхом взяття точної наважки чистого препарату і розчинення її у певному об'ємі (мірній колбі). Проте така можливість випадає досить рідко ($K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, NaCl), оскільки обмежене число сполук мають властивості стандартних речовин.

Другий спосіб полягає у приготуванні спочатку розчину приблизної концентрації і наступного її уточнення (стандартизації) за допомогою вихідної або стандартної речовини. Саме так готується робочий розчин хлоридної кислоти. Стандартною речовиною у цьому випадку є натрій тетраборат (бура).

Третій спосіб полягає у приготуванні робочих розчинів із стандарт-титрів (фіксаналів).

Обчислення в об'ємних методах аналізу ведуть наступним чином. Спочатку визначають нормальність

Національний університет
водного господарства
та природокористування

аналізованого розчину $C_{E(x)}$ за допомогою вищенаведеної формули.

Потім визначають масу речовини m_X у всьому розчині $V_{заг}$:

$$m_x = 0{,}001 \cdot C_{E(x)} \cdot M_{E(x)} \cdot V_{заг},$$

де $M_{E(x)}$ – молярна маса еквіваленту, г/моль-екв.

Масову частку цієї речовини ω_x у взятій на аналіз наважці g визначають за формулою:

$$\omega_x = \frac{m_x}{g} \cdot 100, \%,$$

або за допомогою зведеної формули:

$$\omega_x = \frac{0{,}001 \cdot C_{E(R)} \cdot V_R \cdot V_x \cdot V_{заг}}{V_x \cdot g} \cdot 100 = \frac{C_{E(R)} \cdot V_R \cdot M_{E(x)} \cdot V_{заг}}{V_x \cdot 10g}.$$

При титруванні за методом залишків наведені формули дещо ускладнюються та будуть наведені у відповідній лабораторній роботі.

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

1. Приготування робочого розчину хлоридної кислоти

За допомогою ареометра визначить густину концентрованої хлоридної кислоти ρ_{HCl}. За таблицею (додаток А) знайдіть масову частку HCl у цьому розчині ω_{HCl}. Обчисліть масу HCl m_{HCl}, необхідну для приготування 500 $см^3$ 0,1 н розчину хлоридної кислоти. Вирахуйте масу концентрованої хлоридної кислоти $m_{концHCl}$. Проте зважувати таку летку кислоту, якою є

Національний університет
водного господарства
та природокористування

концентрована HCl, незручно, тому необхідно перевести її масу в об'єм $V_{концHCl}$.

Відміряйте знайдений об'єм концентрованої хлоридної кислоти за допомогою бюретки або невеликої мензурки і додайте дистильовану воду до 500 см^3. Не забудьте ретельно перемішати одержаний розчин.

Виміри і розрахунки

$\rho_{HCl} =$ $\omega_{HCl} =$

$$m_{HCl} = \frac{C_{E,HCl} \cdot V_{HCl} \cdot M_{E\,HCl}}{1000} =$$

$$m_{концHCl} = \frac{100 \cdot m_{HCl}}{\omega_{HCl}} =$$

$$V_{концHCl} = \frac{m_{конц} \cdot HCl}{\rho_{HCl}} =$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2. Приготування 0,1 н стандартного розчину натрій тетраборату

Вихідною речовиною, найзручнішою для встановлення точної концентрації хлоридної кислоти, є натрій тетраборат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура). Водний розчин його має, завдяки гідролізу, лужну реакцію:

$$Na_2B_4O_7 + 5H_2O + 2HCl = 2NaCl + 4H_3BO_3 .$$

Розрахуйте і візьміть наважку бури, яка відповідає 250 см^3 0,1 н її розчину.

Бура погано розчиняється у холодній воді, тому до наважки у стакан приливайте гарячу дистильовану воду порціями, кожного разу перемішуючи скляною паличкою і переносячи розчин у мірну колбу місткістю 250 см^3. Після повного розчинення дайте розчину охолонути, потім об'єм

Національний університет
водного господарства
та природокористування

його доведіть до риски мірної колби й ретельно перемішайте.

Виміри і розрахунки

$$m_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = \frac{C_{E,\,Na_2B_4O_7} \cdot M_{E,\,Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} \cdot V_{колби}}{1000},$$

$$M_{E,\,Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} =$$

3. Встановлення нормальності розчину хлоридної кислоти за натрій тетраборатом

Ретельно вимиту бюретку сполосніть невеликими порціями робочого розчину хлоридної кислоти з метою видалення залишків води. Користуючись лійкою, заповніть бюретку хлоридною кислотою, включно з її нижньою частиною, витиснувши з неї бульбашки повітря. Потім зніміть лійку та встановіть нижній край меніску на нульовій позначці.

За допомогою чистої піпетки відберіть аліквотну частину розчину натрій тетраборату і перенесіть її у конічну колбу для титрування. Додайте у колбу 2-3 краплини метилоранжу.

Під колбу з розчином підкладіть листок білого паперу та приступайте до титрування. У точці еквівалентності спостерігається перехід забарвлення з жовтого у рожевий. Кількість титрувань повинна бути такою, щоб різниця між трьома результатами не перевищувала 0,1 $см^3$.

З цих вимірів візьміть середнє арифметичне і підрахуйте нормальність розчину хлоридної кислоти.

Виміри і розрахунки

На титрування об'єму $V_{Na_2B_4O_7}$ пішло хлоридної кислоти:

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$V_1 =$ $V_2 =$ $V_3 =$

$$V_{HCl} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} =$$

$$C_{E,\,HCl} = \frac{C_{E,\,Na_2B_4O_7} \cdot V_{Na_2B_4O_7}}{V_{HCl}} =$$

Методики взяття наважок, приготування розчинів, титрування, проведення вимірів і розрахунків, які описані у даній роботі, є типовими й застосовуються в інших титриметричних визначеннях.

Контрольні питання, запитання та завдання

1. Назвіть основні методи титриметрії.
2. Яке обладнання необхідне для здійснення титриметричних аналізів?
3. У чому полягають переваги об'ємного методу аналізу перед ваговим?
4. Які способи застосовуються для приготування робочих розчинів титриметрії?
5. Чому дорівнює нормальна концентрація розчину барій гідроксиду, який містить 1,0625 г речовини в 250 $см^3$ розчину?
6. Яку масу кальцій оксиду можна нейтралізувати 10 $см^3$ 0,2 н розчину хлоридної кислоти?
7. Наважку каустичної соди масою 1,1013 г розчинили у 250 $см^3$ води. На титрування 25,0 $см^3$ цього розчину витрачено 25,9 $см^3$ 0,1 н сульфатної кислоти. Чому дорівнює масова частка натрій гідроксиду у пробі?
8. Який об'єм концентрованої хлоридної кислоти (ρ = 1,19 г/$см^3$), що містить 38% HCl, треба взяти для приготування 1 $дм^3$ 2 н розчину?

Національний університет
водного господарства
та природокористування

9. Який об'єм 10%-вої сульфатної кислоти витратиться на нейтралізацію розчину, що містить 16,0 г натрій гідроксиду?

10. Який об'єм 0,2 н розчину лугу знадобиться для осадження у вигляді $Fe(OH)_3$ всього феруму, що міститься в 10 $см^3$ 0,5 н розчину ферум(III) хлориду?

Лабораторна робота № 11
Визначення вмісту соди і карбонатної твердості води

Мета роботи – застосувати одержані знання та вміння для виконання практично важливих задач, а саме кількісного визначення соди і карбонатної твердості води.

Основні теоретичні відомості

Сутність методу нейтралізації полягає у титруванні об'єкту, що визначається робочими розчинами кислот або лугів. Окрім кислот та основ за допомогою цього методу можна визначати солі, що піддаються гідролізу.

Точку еквівалентності під час титрування визначають за допомогою кольорових кислотно-основних індикаторів, які здебільшого є органічними кислотами і змінюють своє забарвлення при зміщенні рівноваги:

$$HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^-$$

в одну із сторін. При цьому молекулярна (кислотна) форма HInd відрізняється за кольором від йонної (сольової) форми Ind^- (наприклад, для метилового оранжевого ці кольори червоний і жовтий відповідно). Основні характеристики індикаторів, інтервал переходу pH і показник титрування pT пов'язані константою дисоціації

$$K_{дис} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування
наступним чином:

$$pH = -lgK_{дис} \pm 1 = pK_{інд} \pm 1 ,$$
$$pT = pK_{Інд} \qquad pH = pT_{інд} \pm 1 .$$

Вибір індикатора для певного титрування здійснюється порівнянням табличних значень pH і pT з обчисленим значенням pH точки еквівалентності. Останнє може бути знайдено графічно шляхом побудови кривої титрування.

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

Визначення вмісту Na_2CO_3 в соді можна здійснити, використовуючи у якості індикатора метилоранж або фенолфталеїн. При титруванні з метилоранжем сода нейтралізується за реакцією:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = CO_2 + H_2O + 2NaCl .$$

При цьому молярна маса еквівалента соди дорівнює:

$$M_{E,\,Na_2CO_3} = \frac{M}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль-екв.}$$

При титруванні з фенолфталеїном реакція перебігає за рівнянням:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl .$$

Еквівалентна маса соди дорівнює:

$$M_{E,\,Na_2CO_3} = \frac{M}{1} = 106 \text{ г/моль-екв.}$$

Виконайте титрування з обома індикаторами,

Національний університет
водного господарства
та природокористування
використовуючи робочий розчин хлоридної кислоти, приготовлений під час попередньої лабораторної роботи.

1. Визначення соди титруванням у присутності метилоранжу

Аліквотну частину розчину перенесіть у конічну колбу і додайте одну-дві краплі метилоранжу. Титруйте робочим розчином хлоридної кислоти до переходу жовтого кольору розчину у блідо-рожевий. За результатами трьох титрувань обрахуйте середнє значення V_{HCl}.

2. Визначення соди титруванням у присутності фенолфталеїну

Виконання роботи подібне до попереднього. Введення 4-5 краплин фенолфталеїну в розчин забарвлює його в малиновий колір. Титрування хлоридною кислотою призводить до знебарвлення розчину, яке остаточно відбувається при додаванні однієї надлишкової краплини кислоти.

Розрахунок вмісту (маси) соди здійснюється аналогічно попередньому, при цьому відрізняються лише величини об′єму кислоти і молярної маси еквіваленту соди. Порівняйте результати обох визначень.

Виміри і розрахунки

Порядок запису вимірів та проведення розрахунків аналогічний описаному в розділі 3 лабораторної роботи 3.1.

3. Визначення карбонатної твердості води

Карбонатна або тимчасова твердість води зумовлена наявністю у ній такої кількості йонів Ca^{2+} і Mg^{2+}, яка еквімолярна кількості йонів HCO_3^-. Тому для її визначення гідрогенкарбонат-йони титрують хлоридною кислотою відповідно до реакції:

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$HCO_3^- + H^+ = CO_2 + H_2O\,.$$

Згідно із сучасними стандартами, твердість води виражають у міліграм-еквівалентах розчинених солей кальцію та магнію, тобто фактично обчислюють нормальність за цими йонами і збільшують її у 1000 разів.

Для аналізу відберіть мірним циліндром 100 $см^3$ води, прилийте до неї 2-3 краплини метилоранжу і титруйте воду робочим розчином хлоридної кислоти до переходу забарвлення розчину з жовтого у рожевий. Зафіксуйте об'єм хлоридної кислоти V_{HCl}, який пішов на титрування.

Виміри і розрахунки

V_{HCl} =

Розрахунок твердості води T_{H_2O} проведіть за формулою:

$$T_{H_2O} = \frac{C_{E,HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 1000}{100} = \quad , \text{ мг-екв/дм}^3.$$

Контрольні питання, запитання та завдання

1. Складіть таблицю, що відображатиме такі дані: забарвлення індикаторів лакмусу, метилоранжу, метилового червоного та фенолфталеїну у кислому, нейтральному та лужному середовищах, інтервали їх переходу і показники титрування.

2. Які, окрім використання кольорових індикаторів, існують методи визначення точки еквівалентності?

3. Побудуйте криву титрування сильної основи сильною кислотою.

4. Чому робочий розчин лугу не повинен містити карбонат-йони? Назвіть способи приготування розчину

Національний університет
водного господарства
та природокористування
лугу, який не містить карбонат-йонів?

5. Назвіть способи вираження концентрації розчинів.

6. Обчисліть pH і pOH 0,1 н і 10 н розчинів хлоридної кислоти і натрій гідроксиду, враховуючи що ступінь електролітичної дисоціації $\alpha = 1$.

7. Складіть рівняння гідролізу алюміній хлориду і калій сульфіду та запропонуйте спосіб їх визначення методом нейтралізації.

8. Чому дорівнює pH розчину, що містить 0,1 г етановової кислоти у 500 см^3 розчину ($pK_{CH_3COOH} = 4{,}75$)?

9. Яку нормальність повинен мати розчин хлоридної кислоти, щоб 1 см^3 його міг нейтралізувати 0,0625 г натрій гідрогенкарбонату?

10. Чому дорівнює pH 0,15%-вого розчину їдкого калі? Густину розчину прийміть рівною 1 г/см^3.

Лабораторна робота № 12
Визначення кислотності рідких палив

Мета роботи – застосувати надбані в двох попередніх роботах знання та вміння для визначення важливого показника якості вуглеводневих палив – їх кислотності.

Основні теоретичні відомості

В методі нейтралізації у якості робочих титрованих розчинів застосовують хлоридну, сульфатну або нітратну кислоти. Проте найбільш придатною є хлоридна кислота. Це пов'язано з силою цієї кислоти, що позитивно відбивається на чіткості переходу кольору індикатора. Зазвичай зі зберіганням робочих титрованих розчинів проблем не виникає.

Їдкі луги не мають властивостей вихідних речовин: вони гігроскопічні і легко реагують з вуглекислим газом повітря. Тому спочатку готують приблизно 0,1 н чи 0,05 н

Національний університет
водного господарства
та природокористування
розчин NaOH або KOH, а точну концентрацію встановлюють за стандартними речовинами, якими можуть бути оксалатна кислота або титрований розчин HCl (вторинний стандарт). Під час приготування та зберігання розчинів лугів варто запобігати утворенню карбонатів внаслідок поглинання CO_2 повітря. Відповідні заходи полягають у використанні дистильованої води, вільної від CO_2 (вміст не більше $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3) і захист розчинів за допомогою хлоркальцієвих трубок, заповнених натронним вапном (суміш NaOH +$Ca(OH)_2$).

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

1. Встановлення титру спиртового розчину калій гідроксиду

У конічну колбу місткістю 100-150 см^3 внесіть 0,05-0,07 г янтарної кислоти або калій дифталату і розчиніть наважку в 50 см^3 дистильованої води. До розчину додайте 3-4 краплини фенолфталеїну і титруйте його 0,05 н розчином калій гідроксиду до появи стійкого рожевого забарвлення.

2. Методика аналізу

Перед проведенням титрування пробу палива перемішуйте протягом 5 хв. У конічну колбу налийте 50 см^3 85%-вого етанолу та прокип'ятіть його зі зворотним холодильником протягом 5 хв. У гарячий етанол додайте 8-10 краплин індикатора нітрозинового жовтого і титруйте робочим розчином калій гідроксиду до переходу забарвлення розчину з жовтого у зелений.

У колбу з нейтралізованим етанолом долийте 50 см^3 палива, що аналізується. Суміш знову прокип′ятіть 5 хв., використовуючи зворотний холодильник. Далі титруйте гарячу суміш робочим розчином калій гідроксиду до переходу жовтого кольору у зелений.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Виміри і розрахунки

Титр розчину калій гідроксиду Т (мг КОН/см^3) обчисліть за формулою

$$T = \frac{56{,}11 \cdot m}{M_E \cdot V},$$

де m – маса янтарної кислоти або калій дифталату, г;

M_E – молярна маса еквівалента янтарної кислоти або калій дифталату, г/моль;

V – об′єм 0,05 н розчину калій гідроксиду, см^3.

Кислотність проби палива (К) обчисліть за формулою

$$K = \frac{V \cdot T \cdot 100}{50}.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Контрольні питання, запитання та завдання

1. Назвіть вторинні стандартні розчини, які застосовуються у методі кислотно-основного титрування.

2. Чому розчин лугу не повинен містити карбонат-йони? Назвіть способи приготування розчинів лугу, позбавлених карбонат-йонів.

3. Дайте характеристику індикаторів фенолфталеїну і метилового червоного (інтервал переходу забарвлення, кольори, показник титрування).

4. З якою метою використовують змішані розчинники при титруванні?

5. Розрахуйте молярні маси еквіваленту кальцій карбонату, натрій оксалату, янтарної кислоти, бензойної кислоти, калій дифталату.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

10. ОБ'ЄМНІ МЕТОДИ РЕДОКС-МЕТРІЇ, ОСАДЖЕННЯ І КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЇ

Лабораторна робота № 13
Приготування робочого розчину калій перманганату і визначення його нормальності

Мета роботи – усвідомити специфіку методів редокс-метрії, зокрема перманганатометрії. Закріпити вміння готувати титровані розчини і встановлювати їх нормальність.

Основні теоретичні відомості

Редокс-метрія – розділ об'ємного методу аналізу, який базується на використанні окисно-відновних реакцій. Робочими речовинами редокс-метрії є окисники, рідше – відновники. Сила окисника визначається величиною редокс-потенціалу, який відноситься до певного переходу – окиснена форма/відновлена форма. Редокс-потенціал, виміряний по відношенню до нормального водневого електроду при одномолярних концентраціях йонів гідрогену, окисненої та відновленої форм і температурі 298К, називається **стандартним редокс-потенціалом (Е°)**.

При перебігу окисно-відновної реакції змінюються умови, за яких вона відбувається, відповідно змінюються і редокс-потенціали. Залежність величин поточного потенціалу E_x від температури Т, кількості електронів n, що беруть участь у реакції, концентрації окисненої та відновленої форм $[A_{ок}]$ і $[A_{відн}]$ описує рівняння, виведене В. Нернстом:

$$E_x = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{ок}]}{[A_{відн}]},$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

де R – універсальна газова стала,

F – число Фарадея.

На практиці зручніше користуватися спрощеною формулою Нернста при Т = 303К

$$E_x = E^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A_{ок}]}{[A_{відн}]}.$$

У випадках, коли реакція йде з безпосередньою участю йонів гідрогену, концентрація останніх також фігурує у рівнянні Нернста. Це стосується і процесу відновлення перманганату до мангану(II), ця реакція є основною в методі перманганатометрії

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O \ (E^\circ = +1,52В),$$

$$E_x = +1,52 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

1. Приготування робочого розчину калій перманганату

Калій перманганат не відповідає вимогам, які висуваються до стандартних речовин, тому спочатку готують його розчин приблизної концентрації, а потім її уточнюють за допомогою стандартного розчину.

Розрахуйте наважку перманганату для приготування необхідного об’єму 0,05 н його розчину. Наважку візьміть на технічних терезах, відміряйте циліндром необхідний об’єм води для розчинення наважки. Оскільки кристали калій перманганату розчиняються повільно, частину відміряної води нагрійте у хімічній склянці майже до

Національний університет
водного господарства
та природокористування
кипіння і невеликими порціями додавайте при перемішуванні скляною паличкою до кристалів, які знаходяться в іншій склянці або колбі. Час від часу обережно зливайте рідину з кристалів у посуд з темного скла для зберігання розчину калій перманганату. Операцію продовжуйте до повного розчинення кристалів. Готовий розчин перемішайте і залиште на 7-10 днів. За цей час відбудеться практично повне окиснення перманганатом органічних речовин та амоніаку, що містяться у воді.

2. Приготування стандартного розчину

Як стандартну речовину використовують оксалатну кислоту або натрій чи амоній оксалат. При титруванні перманганатом оксалат-йонів у середовищі сульфатної кислоти відбувається реакція:

$$5\,C_2O_4^{2-} + 2\,MnO_4^- + 16H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O.$$

Окиснення йонів $C_2O_4^{2-}$ відбувається з передачею двох електронів, тому молярні маси еквівалентів дорівнюють:

$$M_{E,\,H_2C_2O_4\cdot 2H_2O} = \frac{M}{2} = \frac{126{,}07}{2} = 63{,}035 \text{ г/моль},$$

$$M_{E,\,Na_2C_2O_4} = \frac{M}{2} = \frac{134{,}0}{2} = 67{,}0 \text{ г/моль}.$$

Розрахуйте наважку, необхідну для приготування 100 $см^3$ 0,05 н розчину оксалатної кислоти або натрій оксалату. Розчиніть наважку у гарячій воді (але не у такій, що кипить), після охолодження розчин кількісно перенесіть у мірну колбу, доведіть його об’єм до позначки і перемішайте.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

3. Встановлення нормальності калій перманганату

Відберіть піпеткою 10 $см^3$ розчину оксалатної кислоти, перенесіть у колбу для титрування, додайте 8 $см^3$ 2 н розчину сульфатної кислоти, розчин нагрійте до 70-80^oC (але не вище!). Гарячий розчин титруйте розчином калій перманганату до появи блідо-рожевого забарвлення, стійкого протягом 1-2 хв. З трьох паралельних титрувань визначте середнє значення об'єму розчину калій перманганату і розрахуйте точну його нормальність.

Виміри і розрахунки

Порядок запису вимірів і проведення розрахунків аналогічний описаному в розділі 3 лабораторної роботи 3.1.

Контрольні питання, запитання та завдання

1. Чому дорівнює молярна маса еквівалента калій перманганату у кислому, нейтральному і лужному середовищах?

2. Чому титрування калій перманганатом проводять у середовищі сульфатної кислоти, а не хлоридної або нітратної?

3. Чи буде концентрована сульфатна кислота окиснювати ферум(II) до ферум(III)? Відповідь обґрунтуйте.

4. Чому оксалатну кислоту можна нагрівати лише до 70-80˚С, а не вище?

5. Чим пояснити той факт, що на початку титрування розчин перманганату знебарвлюється повільно?

6. Яку попередню операцію треба здійснити для того, щоб визначити Fe^{3+} перманганатометрично?

7. Складіть рівняння наступних окисно-відновних реакцій. Визначить еквіваленти окисника і відновника:

$NaCl + KMnO_4 + \ldots \rightarrow Cl_2 + MnSO_4 + \ldots$

$K_2MnO_4 + KNO_3 + \ldots \rightarrow KMnO_4 + KNO_2 + \ldots$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$KMnO_4 + K_2SO_3 + \ldots. \rightarrow MnO_2 + K_2SO_4 + \ldots..$

$Mn(OH)_2 + PbO_2 + \ldots.. \rightarrow HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + \ldots.$

$KMnO_4 + K_2SO_3 + \ldots.. \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + \ldots.$

$MnSO_4 + KMnO_4 + \ldots. \rightarrow MnO_2 + \ldots.$

8. Який об'єм 0,1 н розчину калій перманганату треба взяти для титрування феруму в наважці масою 0,40 г матеріалу, що аналізується, якщо у ньому міститься 50% ферум(II) сульфату?

9. Обчисліть окисно-відновний потенціал системи при 298К, у якій $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$, а концентрація йонів гідрогену дорівнює: а) 1 моль/дм^3; б) 10^{-5} моль/дм^3.

10. Обчисліть окисно-відновний потенціал при 298К пари SnO_3^{2-}/SnO_2^{2-} при концентрації йонів SnO_3^{2-} 0,1 моль/дм^3, а йонів SnO_2^{2-} 10 моль/дм^3.

Лабораторна робота № 14
Перманганатометричне визначення ферум(II) і гідроген пероксиду

Мета роботи – застосувати отримані знання та вміння для виконання практично важливих задач – кількісного визначення ферум(II) у солі Мора і пероксидів.

Основні теоретичні відомості

Індикатори редокс-метрії поділяються на дві групи – специфічні і ті, що змінюють своє забарвлення в залежності від редокс-потенціалу розчину. Для останніх характерна рівновага:

$$Ind_{окисн} + ne \rightleftarrows Ind_{відн},$$

причому окиснена та відновлена форми індикатора мають різне забарвлення.

Специфічні індикатори застосовуються лише для

Національний університет
водного господарства
та природокористування

певного методу. При їх використанні відбувається зміна забарвлення після додавання надлишкової краплі робочого розчину (крохмаль в йодометрії, $KMnO_4$ в перманганатометрії).

Криві редокс-метрії відображають графічну залежність редокс-потенціалу розчину, що титрується, від об'єму робочого розчину. Наявність помітного стрибка E_x на цих кривих дозволяє зробити висновок про можливість практичного застосування даного методу і вибрати придатний для цього індикатор.

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

1. Визначення вмісту феруму(II) у солі Мора або у залізному купоросі

Визначення феруму(II) проводять прямим титруванням його калій перманганатом у середовищі сульфатної кислоти:

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O\ .$$

До розчину солі феруму(II), що знаходиться у мірній колбі, додайте дистильовану воду до позначки і ретельно перемішайте. Піпеткою відберіть аліквотну частину цього розчину і перенесіть у конічну колбу для титрування. Розчин підкисліть 2 н розчином сульфатної кислоти (8 $см^3$ H_2SO_4 на 10 $см^3$ розчину) і титруйте на холоді розчином калій перманганату до появи стійкого рожевого забарвлення. Щоб йони феруму(II) не окиснювались киснем, треба уникати тривалого контакту розчину з повітрям. Проведіть розрахунок нормальності Fe^{2+} у розчині, що аналізується, маси феруму(II) у пробі та маси солі Мора або залізного купоросу.

2. Визначення гідроген пероксиду

Перманганатометричний метод визначення гідроген

Національний університет
водного господарства
та природокористування
пероксиду базується на окисненні його до вільного кисню згідно з рівнянням реакції

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O\ .$$

З рівняння видно, що

$$M_{E,H_2O_2} = \frac{M}{2} = \frac{34,02}{2} = 17,01 \text{ г/моль.}$$

Одержаний для аналізу розчин пероксиду в мірній колбі розведіть водою до позначки та перемішайте. Відберіть для титрування аліквотну частину, додайте розчин сульфатної кислоти як в попередньому випадку і повільно титруйте робочим розчином калій перманганату до появи стійкого блідо-рожевого забарвлення. Знайшовши за результатами трьох титрувань об'єм калій перманганату, розрахуйте нормальність і масу гідроген пероксиду у виданому розчині.

Виміри і розрахунки

Порядок запису вимірів та проведення розрахунків аналогічний описаному в розділі лабораторної роботи.

Контрольні питання, запитання та завдання

1. Чим визначається величина стрибка на кривій окисно-відновного титрування? Яким чином її можна збільшити?

2. Наведіть приклади індикаторів, які специфічно взаємодіють з однією з форм окисно-відновної пари.

3. Наведіть приклади окисно-відновних індикаторів.

4. Чому титрування солей феруму(II) і гідроген пероксиду необхідно виконувати на холоді? Напишіть рівняння реакцій, які можуть відбуватися з цими речовинами при нагріванні.

5. Яку помилку допущено в ході аналізу, якщо під час титрування калій перманганатом розчин помутнів?

6. Обчисліть молярні маси еквівалентів солі Мора $(NH)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ і залізного купоросу $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

7. У 200 $см^3$ розчину знаходиться 0,25 г гідроген пероксиду. Яка нормальність розчину калій перманганату, якщо на титрування 20,0 $см^3$ розчину гідроген пероксиду витрачено 24,6 $см^3$ розчину калій перманганату?

8. Для визначення феруму наважка глини 0,8644 г переведена в розчин та перенесена в мірну колбу ємністю 250 $см^3$. В 100 $см^3$ одержаного розчину йони Fe^{3+} відновлені до Fe^{2+} і на титрування витрачено 9,5 $см^3$ 0,01 н $KMnO_4$. Розрахувати масову частку Fe_2O_3 в пробі.

9. У якості стандарту в перманганатометрії використовують чисте металічне залізо. Яка нормальність перманганату, якщо на титрування 0,5585 г переведеного у Fe^{2+} витрачається 33,0 $см^3$ $KMnO_4$?

10. Зразок гірської породи (1,0000 г) розчиняють, залізо, яке знаходиться в ній, відновлюють до Fe^{2+} і титрують дихроматом. Який вміст (%) Fe_2O_3 у зразку, якщо на титрування витрачається 12,4 $см^3$ 0,050 н розчину калій дихромату?

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Лабораторна робота № 15

Йодометричне визначення купруму та арсену

Мета роботи – на прикладі кількісного визначення купруму та арсену ознайомитись з можливостями йодометрії та специфікою цього методу.

Основні теоретичні відомості

Методи, які базуються на виділенні або поглинанні йоду, називаються **йодометрією**. Головна реакція йодометрії:

$$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$$

вирізняється невисоким стандартним редокс-потенціалом (E°=+0,53В), хорошою оборотністю, слабкою в певних межах залежністю від pH розчину. Ці обставини дозволяють визначити відновники прямим їх титруванням

Національний університет
водного господарства
та природокористування

розчином йоду, окисники – методом витіснення ними йоду з допоміжного розчину калій йодиду і наступним титруванням йоду робочим розчином натрій тіосульфату:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI\ .$$

Метод дозволяє також визначати метали. В останньому випадку до порошкоподібних металів додається надлишок робочого розчину I_2, залишок якого відтитровується натрій тіосульфатом. Стандартною речовиною методу є калій дихромат.

Редокс-метрія не обмежується перманганатометрією та йодометрією. Важливими в практиці хімічного аналізу є дихроматометрія, ванадатометрія, церіметрія, броматометрія тощо.

Головними причинами похибок в редокс-метричних методах є неправильний вибір індикатора і неточне вимірювання об'ємів розчинів. В останньому випадку відносна похибка аналізу суттєво збільшується при зменшенні об'єму робочого розчину, що пішов на титрування.

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

1. Приготування і встановлення нормальності розчину тіосульфату за калій дихроматом

З рівняння реакції взаємодії йоду і натрій тіосульфату випливає, що:

$$M_{E,Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O} = \mathrm{M}_{Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O} = 248{,}2 \text{ г/моль.}$$

Розрахуйте наважку натрій тіосульфату, необхідну для приготування 0,5 дм^3 0,05 н його розчину. Наважку візьміть на технічних терезах, розчиніть її у 500 см^3 дистильованої води і ретельно перемішайте розчин.

Приготуйте 250 см^3 0,05 н стандартного розчину

Національний університет
водного господарства
та природокористування

калій дихромату. Для цього розраховану його наважку зважте на аналітичних терезах, розчиніть і кількісно перенесіть у мірну колбу, доведіть об'єм розчину до риски та ретельно перемішайте.

Для встановлення нормальності натрій тіосульфату в колбу для титрування внесіть 7 $см^3$ відміряного циліндром 10%-вого розчину калій йодиду і 10-12 $см^3$ 2 н розчину сульфатної кислоти. Туди ж піпеткою додайте 10 $см^3$ приготовленого перед цим 0,05н розчину калій дихромату. Залишіть суміш у темряві на 5 хв. Далі титруйте розчин натрій тіосульфатом доти доки забарвлення з темно-бурого не стане світло-жовтим, а потім додайте 2-3 $см^3$ крохмалю. Дотитруйте розчин до переходу темно-синього забарвлення у світло-зелене, яке зумовлене присутністю йонів хрому(III). Розрахуйте нормальність тіосульфату.

2. Визначення купруму(II)

Визначення купруму(II) базується на його відновленні до купруму(I) йодид-йонами, що супроводжується виділенням еквівалентної кількості вільного йоду згідно з рівнянням реакції:

$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI\downarrow + 2K_2SO_4 + I_2 .$$

Йод, що виділився, титрують розчином натрій тіосульфату.

Досліджуваний розчин, що містить йони Cu^{2+} у мірній колбі доведіть до позначки і перемішайте. За допомогою піпетки перенесіть 10 $см^3$ розчину в колбу для титрування додайте 5 $см^3$ 2 н розчину сульфатної кислоти і 7 $см^3$ 10%-вого розчину калій йодиду. Залишіть суміш у темряві на 5 хв, а далі титруйте розчином натрій тіосульфату. В кінці титрування, при «солом'яно-жовтому» забарвленні розчину, додайте крохмаль. Титрування припиніть, коли зникне синє забарвлення

Національний університет
водного господарства
та природокористування
розчину і залишиться білий осад.

Обчисліть за стандартними формулами нормальність розчину купруму(II) у мірній колбі та її загальну масу в пробі. Молярна маса еквівалента купруму, як видно з рівняння реакції, дорівнює його атомній масі.

3. Приготування і визначення нормальності робочого розчину йоду

Приготування робочого розчину йоду, що застосовується для визначення відновників, можна здійснити шляхом взяття точної його наважки. Проте цей спосіб пов'язаний зі значними труднощами, які зумовлені, у першу чергу, леткістю йоду.

Тому розрахуйте масу наважки, необхідну для приготування 250 $см^3$ 0,05 н розчину йоду, зважте її на технічних терезах і розчиніть у воді, додавши попередньо трикратну кількість калій йодиду. Розчин перенесіть у мірну колбу, доведіть його об'єм до позначки та перемішайте.

Заповніть бюретку розчином йоду. У конічну колбу для титрування відберіть 10 $см^3$ натрій тіосульфату, додайте 2-3 краплини крохмалю і титруйте розчином йоду до появи синього забарвлення. Титрування проведіть три рази. Скориставшись середнім значенням об'єму йоду і відомою концентрацією тіосульфату, обчисліть точну нормальність розчину йоду.

3. Йодометричне визначення арсену

Йодометричний метод застосовується для визначення як тривалентного, так і п'ятивалентного арсену. Визначення п'ятивалентного арсену базується на тому, що у сильнокислому розчині арсенати відновлюються калій йодидом з виділенням еквівалентної кількості вільного йоду, який потім титрують розчином натрій тіосульфату. Навпаки, у слабколужному середовищі арсеніти легко

Національний університет
водного господарства
та природокористування

окиснюються вільним йодом до арсенатів. В основі визначення арсенітів лежить реакція:

$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O = AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2I^- .$$

Для нейтралізації кислоти зручніше за все застосовувати натрій гідрогенкарбонат:

$$NaHCO_3 + HI = NaI + H_2CO_3 .$$

При цьому утворюється буферна суміш (H_2CO_3+ $NaHCO_3$), pH якої змінюється у межах 6-7.

До розчину натрій арсеніту прилийте кислоту або луг до нейтралізації за фенолфталеїном, потім додайте 1 г натрій гідрогенкарбонату і, після його розчинення, 2-3 $см^3$ крохмалю. Одержаний розчин титруйте робочим розчином йоду до появи незникаючого синього забарвлення. У кінці титрування реакція уповільнюється, внаслідок чого синє забарвлення з'являється ще до появи точки еквівалентності. Проте забарвлення швидко зникає, тому титрування треба проводити до виникнення стійкого забарвлення, яке не зникає при перемішуванні розчину. Зробіть необхідні обчислення.

Виміри і розрахунки

Порядок запису вимірів і проведення розрахунків аналогічний описаному в розділі 3 лабораторної роботи.

Контрольні питання, запитання та завдання

1. У чому полягає суттєва відмінність між методами перманганатометрії та йодометрії?

2. Чому при використанні калій дихромату стандартизацію розчину натрій тіосульфату встановлюють непрямим методом? Чи є це необхідним при

Національний університет
водного господарства
та природокористування
стандартизації інших розчинів?

3. Як одержати чистий йод? Як приготувати розчин йоду і встановити його точну концентрацію? Назвіть індикатори, які застосовуються в йодометрії.

4. В яких випадках і чому крохмаль додають до розчину в самому кінці титрування?

5. Як змінюється концентрація натрій тіосульфату з часом? Напишіть рівняння реакцій. З якою метою під час приготуванні розчину натрій тіосульфату додають натрій карбонат?

6. Для йодометричного визначення купруму(II) наважку латуні розчинили в нітратній кислоті, розвели водою, додали калій йодид і відтитрували розчином натрій тіосульфату. Результати аналізу виявилися неправильними. Яку операцію було пропущено?

7. Яку роль відіграє калій йодид в йодометрії?

8. У 200 $см^3$ розчину міститься 0,98 г калій дихромату. Визначте титр розчину дихромату та його нормальну концентрацію.

9. Який об'єм 0,5 н розчину натрій тіосульфату було витрачено на титрування йоду, що виділився при взаємодії 50 $см^3$ 0,2 н розчину калій перманганату з надлишком калій йодиду у кислому середовищі?

10. Сплав випробовували на вміст сульфуру. Вміст сульфуру в сплаві 0,05%, а його наважка – 0,9950 г. Для аналізу застосовували 0,005 н I_2. Обчислити об'єм розчину I_2, який буде витрачено на титрування після спалювання наважки і поглинання SO_2 водою.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Лабораторна робота № 16
Аргентометричне і роданометричне визначення хлоридів

Мета роботи – на прикладі практично важливого кількісного визначення хлоридів оволодіти різновидом титриметрії – об'ємними методами осадження. Застосувати для цього метод зворотнього титрування роданідами.

Основні теоретичні відомості

Пряме титрування хлорид- та деяких інших аніонів робочим розчином арґентум нітрату (аргентометрія, метод Мора) має обмежене застосування. Більш широко використовують метод зворотнього титрування (Фольгарда), хімізм якого можна представити у вигляді таких рівнянь реакцій:

$$Ag^+(екв+надл.) + Cl^- = AgCl\downarrow + Ag^+ (надл.),$$
$$Ag^+(надл.) + SCN^- = AgSCN\downarrow.$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Кінець титрування визначається за допомогою індикатора, який містить йони феруму(III):

$$Fe^{3+} + SCN^- = FeSCN^{2+}.$$

Стандартним розчином методу є спеціально приготовлений розчин натрій хлориду. Окрім визначення хлорид- та деяких інших аніонів цей метод використовують для аналізу руд і сплавів на вміст аргентуму.

Альтернативою аргенто- та роданометрії є інший метод осадження – меркурометрія.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

1. Встановлення нормальності розчину аргентум нітрату

Натрій хлорид попередньо перекристалізуйте у присутності хлоридної кислоти. Одержаний натрій хлорид промийте, висушіть при температурі 500-600^{o}С. З цієї солі, шляхом взяття точної наважки, приготуйте 0,05 н розчин.

2. Приготування і встановлення нормальності розчину амоній роданіду

Враховуючи, що молярна маса еквівалента амоній роданіду дорівнює його молярній масі, розрахуйте наважку, необхідну для приготування 250 см^3 0,05 н розчину цієї солі, зважте її на технічних терезах, розчиніть у невеликій кількості води. Розчин перенесіть у колбу на 250 см^3 і, довівши його об'єм до позначки, перемішайте.

У конічну колбу відберіть 10,0 см^3 0,05 н розчину аргентум нітрату, долийте 1 см^3 розчину залізо-амонійного галуна, а також 2-3 см^3 6 н розчину нітратної кислоти. Розчин титруйте розчином амоній роданіду при постійному перемішуванні. Титрування припиніть з появою коричнево-рожевого забарвлення розчину, що не зникає при збовтуванні. Це забарвлення свідчить про досягнення у процесі титрування точки еквівалентності, оскільки надлишкова крапля роданіду викликає утворення комплексу його із йонами феруму.

За результатами двох титрувань, відомим об'ємом і нормальністю розчину аргентум нітрату визначте нормальність розчину амоній роданіду.

3. Визначення хлоридів

Одержаний розчин хлориду перенесіть у мірну колбу місткістю 100 см^3 ($V_{колби}$), додайте дистильовану воду до позначки, перемішайте і відберіть 20,0 см^3 у колбу для титрування. Додайте 2-3 краплини розчину галуна. За

Національний університет
водного господарства
та природокористування

допомогою піпетки прилийте 10,0 $см^3$ 0,05 н розчину арґентум нітрату. Надлишок аргентуму титруйте розчином амоній роданіду до появи коричнево-рожевого забарвлення, яке не зникає при інтенсивному збовтуванні.

Виміри і розрахунки

Розрахунок точної наважки натрій хлориду, записи вимірів об'ємів розчинів $AgNO_3$ при встановленні нормальності амоній роданіду та її розрахунок проведіть аналогічно описаному у розділі 3 лабораторної роботи 3.1.

Обчислення маси хлорид-йонів у пробі проведіть за формулою

$$m_{Cl} = \frac{0{,}001 \cdot \left(V_{AgNO_3} \cdot C_{E,AgNO_3} - V_{NH_4SCN} \cdot C_{E,NH_4SCN}\right) \cdot M_{E,Cl^-} \cdot V_{колби}}{V_{Cl^-}},$$

де $M_{E,Cl^-} = 35{,}5$ г/моль.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Контрольні питання, запитання та завдання

1. Поясніть на прикладі об'ємних методів осадження різницю між прямим і зворотним титруванням.

2. Поясніть, чому осад арґентум хромату утворюється тільки після зв'язування хлорид-йонів у AgCl при титруванні хлоридів арґентум нітратом? Чи можна замінити у методі Мора калій хромат калій йодидом або натрій сульфідом, які теж утворюють з йонами аргентуму осад?

3. Що є у методі Фольгарда первинним і вторинним стандартами?

4. Які хімічні реакції перебігають при визначенні хлорид-йонів за методом Мора? У чому переваги методу Фольгарда перед методом Мора?

5. Чим пояснити той факт, що коричнево-рожеве забарвлення, яке з'являється в кінці титрування за Фольгардом, з часом зникає? Як можна зарадити цьому?

Національний університет
водного господарства
та природокористування

6. Сплав аргентуму розчинили в нітратній кислоті. Чи можна його зразу ж титрувати розчином натрій хлориду за Мором? Яким повинен бути подальший хід аналізу?

7. Чому розчини арґентум нітрату і роданіду підлягають обов'язковій стандартизації?

8. Наважку 1,5675 г технічного натрій хлориду розчинили у мірній колбі на 250 $см^3$. На титрування 25,0 $см^3$ цього розчину пішло 27,1 $см^3$ 0,0980 н розчину арґентум нітрату. Визначте масову частку NaCl у взятій пробі.

9. Наважку натрій хлориду масою 3,3845 г розчинили у воді і довели об'єм розчину до 200 $см^3$. До 25,0 $см^3$ одержаного розчину додали 25,0 $см^3$ 0,1 н розчину арґентум нітрату. Визначте нормальність розчину амоній роданіду, якщо на титрування надлишку арґентум нітрату пішло 25,0 $см^3$ розчину NH_4SCN.

10. Базуючись на наведених нижче даних, розрахуйте відсотковий вміст хлорид-йонів у зразку: маса зразка 303 мг; об'єм 0,1234 н розчину $AgNO_3$ 40,0 $см^3$; об'єм 0,0930 н розчину NH_4SCN, який пішов на зворотне титрування, 12,2 $см^3$.

Лабораторна робота № 17
Комплексонометричне визначення магнію і загальної твердості води

Мета роботи – на прикладах визначення вмісту магнію і загальної твердості води оволодіти об'ємним методом комплексонометрії.

Основні теоретичні відомості

Комплексні сполуки широко застосовуються як в якісному, так і кількісному аналізі для розділення, маскування та визначення йонів. Проте, для кількісного визначення речовин реакції комплексоутворення не завжди

Національний університет
водного господарства
та природокористування

придатні, зважаючи, головним чином, на ступінчастість процесів комплексоутворення. Цих вад позбавлені комплексони – похідні аміноацетатної кислоти, які в кількісному аналізі займають виняткове місце. Унікальність цих сполук полягає в тому, що з йонами будь-яких 2-х, 3-х і 4-х валентних металів вони утворюють стехіометричні комплекси у співвідношенні метал: ліганд = 1:1.

Найбільш відомим з комплексонів є динатрієва сіль етилендіамінотетраацетатної кислоти (ЕДТА), яка в аналізі називається комплексоном ІІІ або трилоном Б. Брутто-формула цього реактиву $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$, молярна маса еквіваленту дорівнює половині молярної маси цієї сполуки.

Найбільшого значення в комплексонометрії набули метало-хромні індикатори, механізм дії яких може бути показаний на прикладі еріохрому чорного Т:

$$HR^{2-} + Me^{2+} = MeHR\ ,$$

синій безбарвний червоний

$$MeHR + ЕДТА = MeЕДТА + HR^{2-} + 2H^{+}\ .$$

червоний безбарвний безбарвний синій

Зважаючи на те, що загальна твердість води зумовлена присутністю в ній суми катіонів кальцію і магнію, комплексонометрія є найбільш придатним методом хімічного аналізу для її визначення.

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

1. Приготування робочого розчину трилону Б

Робочий розчин трилону Б готують з точної наважки препарату. При визначенні наважки, необхідної для приготування певного об’єму розчину точної концентрації

Національний університет
водного господарства
та природокористування

(зазвичай 0,1 н), врахуйте, що молярна маса еквівалента трилону Б $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ дорівнює половині його молярної маси.

2. Визначення магнію

Розчин солі магнію, що знаходиться у мірній колбі, доведіть дистильованою водою до позначки, перемішайте і відберіть із колби для титрування три аліквотні частини по 25,0 $см^3$. У кожну з колб додайте 5 $см^3$ амоніачного буферного розчину, 1-2 $см^3$ розчину (або декілька кристалів твердого) індикатора еріохрому чорного Т і титруйте розчином трилону Б до переходу малиново-червоного забарвлення розчину у синє із зеленкуватим відтінком.

Взявши середнє значення з трьох титрувань, обчисліть нормальність розчину за йонами Mg^{2+}, а потім масу магнію у розчині.

3. Визначення загальної твердості води

Одержану для аналізу воду об'ємом 100 $см^3$ перенесіть у конічну колбу для титрування. Додайте до води 5 $см^3$ амоніачного буферного розчину і шпателем кристали еріохрому з чорного Т з NaCl до одержання помітного, але не дуже темного забарвлення розчину. Після цього розчин титруйте трилоном Б до зміни малиново-червоного забарвлення у синє із зеленуватим відтінком.

Виміри і розрахунки

Порядок запису вимірів і проведення розрахунків аналогічний описаному в розділі 3 лабораторної роботи.

Контрольні питання, запитання та завдання

1. Наведіть графічне зображення формули комплексона ІІІ. Поясніть, чому ЕДТА та її солі утворюють комплекси практично з усіма металами зі співвідношенням метал: ліганд =1:1.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2. У чому полягає механізм дії індикатора еріохром чорного Т?

3. Присутністю яких солей у природній воді зумовлена тимчасова, постійна та загальна її твердість? Які методи хімічного аналізу варто застосовувати для визначення усіх цих видів твердості води?

4. При визначенні нормальності розчину трилону Б на титрування 25,0 $см^3$ його розчину пішло 22,5 $см^3$ 0,1 н розчину магній сульфату. Розрахуйте загальну твердість води, на титрування 100 $см^3$ якої пішло 17,3 $см^3$ вказаного робочого розчину.

5. Назвіть способи селективного комплексонометричного визначення металів у суміші.

6. Як проводять визначення кальцію і магнію при їх спільній присутності?

7. В 100 $см^3$ води осадили йони Ca^{2+}, і розчин разом з осадом перенесли в мірну колбу ємністю 200 $см^3$. Осад відфільтрували; на титрування 100 $см^3$ фільтрату витрачено 2,5 $см^3$ 0,1 н розчину трилону Б. Обчисліть вміст магнію у воді в мг-екв/$дм^3$ і г/$дм^3$.

8. При визначення карбонатної твердості на титрування 100 $см^3$ води витрачено 4,9 $см^3$ розчину HCl (T_{HCl}=0,00201 г/$см^3$). При визначенні загальної твердості на титрування 100 $см^3$ витрачено 11,2 $см^3$ трилона Б ($T_{тр.Б}$ = 0,0093 г/ $см^3$). Обчислити карбонатну, постійну і загальну твердість води.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

ДОДАТКИ

Додаток А

Густина розчинів деяких кислот, лугів і амоніаку при 15° С

Масова частка	Густина, г/см^3					
	H_2SO_4	HNO_3	HCl	KOH	NaOH	NH_3
2	1,013	1,011	1,009	1,016	1,023	0,992
4	1,027	1,022	1,019	1,033	1,046	0,983
6	1,040	1,033	1,029	1,048	1,069	0,973
8	1,055	1,044	1,039	1,065	1,092	0,967
10	1,069	1,056	1,049	1,082	1,115	0,980
12	1,083	1,068	1,059	1,100	1,137	0,953
14	1,098	1,080	1,069	1,118	1,159	0,946
16	1,112	1,093	1,079	1,137	1,181	0.939
18	1,127,	1,106	1,083	1,156	1,213	0,932
20	1,143	1,119	1,100	1,176	1,225	0,926
22	1,158	1,132	1,10	1,196	1,247	0,919
24	1,74	1,145	1,121	1,217	1,268	0,913
26	1,190	1,158	1,132	1,240	1,289	0,906
28	1,205	1,171	1,142	1,263	1,310	0,903
30	1,224	1,184	1,152	1,286	1,332	0,898
32	1,238	1,198	1,163	1,310	1,352	0.893
34	1,255	1,211	1,173	1,334	1,374	0,889
36	1,273	1,225	1,183	1,358	1,395	0,884
38	1,290	1,238	1,194	1,384	1,416	1,560
40	1,307	1,251		1,411	1,437	
42	1,324	1,264		1,437	1,458	
44	1,342	1,277		1,460	1,478	
46	1,261	1,290		1,485	1,499	
48	1,380	1,303		1,511	1,519	
50	1,399	1,31		1,538	1,540	

Національний університет
водного господарства
та природокористування

продовження додатка А

Масова частка	Густина, г/см^3					
	H_2SO_4	HNO_3	HCl	KOH	NaOH	NH_3
52	1,419	1,328		1,564	1,560	
54	1,439	1,340		1,590	1,580	
56	1,460	1,351		1,616	1,601	
58	1,482	1,362			1,622	
60	1,503	1,373			1,643	
62	1,52	1,384				
64	1,547	1,394				
66	1,571	1,401				
70	1,617	1,421				
74	1,664	1,437				
78	1,710	1,453				
82	1,755	1,467				
88	1,808	1,486				
92	1,830	1,296				
98	1,841	1,510				
100	1,838	1,522				

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Додаток Б

Константи нестійкості деяких комплексних іонів

Комплексний іон	$K_{нест.}$	Комплексний іон	$K_{нест.}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$9 \cdot 10^{-8}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$[Fe(SCN)]^{2+}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$[CdCl_4]^{2-}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$[HgBr_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[CdI_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$[HgCl_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-16}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$[HgI_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-30}$
$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$[Ni(SCN)_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-16}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$6 \cdot 10^{-36}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-17}$
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$	$[Zn(NH)_3]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-10}$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Додаток В

Стандартні електродні потенціали деяких окисно-відновних систем

Окисн-ена форма	Відно-влена форма	Рівняння реакції	E^o, В
Li^+	$Li_{(кр)}$	$Li^+ + e^- = Li$	–3,04
Ca^{2+}	$Ca_{(кр)}$	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	–2,87
SO_3^{2-}	$S_{(кр)}$	$SO_3^{2-} + 4e^- + 3H_2O = S + 6OH^-$	–0,90
AsO_4^{3-}	AsO_2^-	$AsO_4^{3-} + 2e^- + 2H_2O = AsO_2^- + 4OH^-$	–0,67
H_3PO_4	$P_{(кр)}$	$H_3PO_4 + 5e^- + 5H^+ = P + 4H_2O$	–0,41
$2H^+$	$H_{2(г)}$	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,00
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,15
$S_{(кр)}$	$H_2S_{(г)}$	$S + 2e^- + 2H^+ = H_2S$	+0,17

Національний університет
водного господарства
та природокористування

продовження додатка В

IO_3^-	I^-	$IO_3^- + 6e^- + 3H_2O = I^- + 6OH^-$	+0,25
SO_4^2	$H_2S_{(г)}$	$SO_4^{2-} + 8e^- + 10H^+ = H_2S + 4H_2O$	+0,31
SO_4^{2-}	$S_{(кр)}$	$SO_4^{2-} + 6e^- + 8H^+ = S + 4H_2O$	+0,31
I_2	$2I^-$	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,54
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0,56
MnO_4^-	$MnO_{2(кр)}$	$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$	+0,56
$O_{2(г)}$	H_2O_2	$O_2 + 2e^- + 2H^+ = H_2O_2$	+0,68
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,77
NO_3^-	$NO_{(г)}$	$NO_3^- + 3e^- + 4H^+ = NO_{(г)} + 4H_2O$	+0,78
NO_3^-	NH_4^+	$NO_3^- + 8e^- + 10H^+ = NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
NO_3^-	$NO_{2(г)}$	$NO_3^- + 1e^- + 2H^+ = NO_{2(г)} + H_2O$	+0,96
$Br_{2(р)}$	$2Br^{2+}$	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,07
$MnO_{2(кр)}$	Mn^{2+}	$MnO_2 + 2e^- + 4H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$Cr_2O_7^{2-}$	$2Cr^{3+}$	$CrO_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
HBrO	Br^-	$HBrO + 2e^- + H^+ = Br^- + H_2O$	+1,34
Cl_2	$2Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,38
ClO_4^-	Cl^-	$ClO_4^- + 8e^- + 8H^+ = Cl^- + 4H_2O$	+1,44
BrO_3^-	Br^-	$BrO_3^- + 6e^- + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$	+1,45
PbO_2	Pb^{2+}	$PbO_2 + 2e^- + 4H^+ = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,45

Національний університет
водного господарства
та природокористування

продовження додатка В

H_2O_2	H_2O	$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ = 2H_2O$	+1,78
BiO_3^-	Bi^{3+}	$BiO_3^- + 2e^- + 6H^+ = Bi^{3+} + 3H_2O$	+1,80
Co^{3+}	Co^{2+}	$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	+1,81
$S_2O_8^{2-}$	$2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	+2,01
F_2	$2F^-$	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,87

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Додаток Ґ

Добуток розчинності малорозчинних речовин при 25° С

Речовина	ДР	Речовина	ДР
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	FeS	$+ 5 \cdot 10^{-18}$
AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	Hg_2Cl_2	$1{,}3 \cdot 10^{-18}$
Ag_2S	$6 \cdot 10^{-50}$	$Mg(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-11}$
AgSCN	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	MgS	$2 \cdot 10^{-15}$
AgCl	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$	$Mn(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-13}$
Ag_2CO_3	$8{,}3 \cdot 10^{-12}$	MnS	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$4 \cdot 10^{-12}$	$NiCO_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$
AgI	$1{,}1 \cdot 10^{-16}$	$Ni(OH)_2$	$10^{-15} - 10^{-18}$
$BaCO_3$	$5 \cdot 10^{-9}$	$PbCO_3$	$7{,}5 \cdot 10^{-14}$
$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$	Pb_2Cl_2	$2 \cdot 10^{-6}$
$BaCrO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-12}$	$PbCrO_4$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
$BaSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	PbI_2	$8 \cdot 10^{-9}$
$CaCO_3$	$5 \cdot 10^{-9}$	$Pb(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-16}$
$CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$2 \cdot 10^{-9}$	PbS	$1 \cdot 10^{-27}$
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$1 \cdot 10^{-5}$	$PbSO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
CdS	$1 \cdot 10^{-29}$	Sb_2S_3	$1 \cdot 10^{-30}$
$Co(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-16}$	SnS	$1 \cdot 10^{-26}$
CuC_2O_4	$2{,}5 \cdot 10^{-22}$	$SrCO_3$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$
Cu_2S	$1 \cdot 10^{-48}$	$SrC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$5{,}5 \cdot 10^{-8}$
CuS	$6 \cdot 10^{-36}$		$3{,}2 \cdot 10^{-7}$
Fe CO_3	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$	$SrSO_4$	$1 \cdot 10^{-17}$
$Fe(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-15}$	$Zn(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-24}$
$Fe(OH)_3$	$3{,}8 \cdot 10^{-38}$	ZnS	

Національний університет
водного господарства
та природокористування

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз : навч. посіб. К. : Фотосоціоцентр, 2006. 544 с.

2. Семенишин Д. І., Ларук М.М. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу. Львів : Львівська політехніка, 2015. 148 с.

3. Техніка лабораторних робіт. Якісний аналіз : навч. посіб. / М. В. Яцков, С. С. Горницька, Є. М. Боярчук, Н. В. Нестерчук. Рівне : НУВГП, 2014. Ч. 1. 323 с.

4. Яцков М. В., Мисіна О. І. Хімія (тематичний розділ «Аналітична хімія») : інтерактивний комплекс навч.-метод. забезпечення. Рівне : НУВГП, 2008. 228 с.

5. Білий О. В. Фізична хімія : навч. посіб. К. : ЦНЛ; Фітосоціоцентр, 2002. 364 с.

6. Волошинець, В. А., Решетняк О. В. Фізична хімія : навч. посіб. 3-тє вид., доп. і змінене. Львів : Львів. політех., 2018. 176 с.

7. Фізична і колоїдна хімія : навч. посіб. / А. І. Кострижицький, В. М. Тіщенко, О. Ю. Калінков, О. М. Берегова ; за ред. д-ра техн. наук, проф. А. І. Коспржицького. Міністерство освіти і науки України, Одеська національна академія арчових технологій. К. : ЦНЛ, 2008. 496 с.

8. Цветкова Л. Б. Фізична хімія: теорія і задачі : навч. посіб. Львів : Новий Світ-2000, 2009. 415 с.

9. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. Основы аналитической химии в 2-х кн. М. : Высшая школа, 1999.

10. Основы аналитической химии / под ред. Ю. А. Золотова. М. : Высш. шк. 2001. 463 с.

11. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. М. : Мир. 1997. 424 с.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

12. Крешков А. П., Основы аналитической химии. *Количественый анализ*. М. : Химия, 1971. Т. 2. 480 с.

13. Васильев В. П., Морозова Р. П., Кочергина Л. А. Практикум по аналитической химии. М. : Химия, 2000. 328 с.

14. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М. : Мир, 2001. 261 с.

15. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Лєдовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія : в 2 ч. К. : Педагогічна преса, 2000. Ч. 1. 640 с; Ч. 2. 689 с.

16. Мисіна О. І., Яцков М. В., Беседюк В. Ю. Тестові завдання поточного контролю знань з навчальної дисципліни «Хімія з основами біогеохімії». Рівне : НУВГП, 2019.

17. Мисіна О. І., Яцков М. В., Беседюк В. Ю. Тестові завдання підсумкового контролю знань з навчальної дисципліни «Хімія з основами біогеохімії». Рівне : НУВГП, 2019.

18. Яцков М. В., Буденкова Н. М., Мисіна О. І. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. Рівне : НУВГП, 2016. 163 с.

19. Яцков М. В., Буденкова Н. М., Мисіна О. І. Фізико-хімічні методи аналізу : навч. посіб. Рівне : УДУВГП, 2002.

20. Яцков М. В., Мисіна О. І. Дистанційний курс з навчальної дисципліни «Хімія з основами біогеохімії». Рівне : НУВГП, 2007.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Навчальне видання

Яцков Микола Васильович
Мисіна Оксана Іванівна
Васьковець Лідія Іванівна
Бялік Людмила Олександрівна

Лабораторний практикум з аналітичної хімії

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Технічний редактор *Г.Ф. Сімчук*

Підписано до друку 07.05.2020 р. Формат 60×84 $^{1}/_{16}$.
Ум.-друк. арк. 12,6. Обл.-вид. арк. 13,2.
Тираж 150 прим. Зам. № 5523.

Видавець і виготовлювач
Національний університет
водного господарства та природокористування
вул. Соборна, 11, м. Рівне, 33028.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції РВ № 31 від 26.04.2005 р.