

Полтавський національний педагогічний університет  
імені В.Г. Короленка

кафедра хімії та методики викладання хімії

Пустовіт С.В.

**Методичний посібник**  
**КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ**



Полтава – 2011

## 1. Мета та задачі аналітичної хімії. Поняття про методи аналізу

**Аналітична хімія** - наука про методи якісного і кількісного дослідження складу речовин (або їхніх сумішей), тобто аналітична хімія - наука про методи аналізу речовини.

У задачі аналітичної хімії входить розвиток теорії всіх методів хімічного і фізико-хімічного аналізу.

**Якісний аналіз** дозволяє встановити, із яких хімічних елементів, іонів, або груп атомів складається досліджувана речовина, або з яких молекул складається суміш речовин.

**Кількісний аналіз** полягає у визначенні кількісного вмісту окремих складових частин складної речовини, або суміші речовин.

Досліджуючи нову або невідому речовину, насамперед, з'ясовують, з яких елементів або іонів вона складається, а потім уже визначають, у яких кількісних співвідношеннях вони складаються. Проте на практиці дуже часто якісний склад аналізованого матеріалу достатньо добре відомий, і це дозволяє відразу приступити до кількісного аналізу, обравши найбільш прийнятний метод.

Методи якісного і кількісного аналізу, що дозволяють визначити в аналізованій речовині вміст окремих елементів або іонів, називають елементним аналізом.

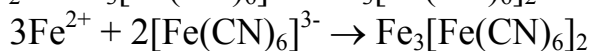
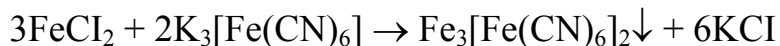
Хімічний аналіз, що дозволяє визначити вміст окремих функціональних груп сполуки (тобто окремих груп атомів, що обусловлюють характерні властивості сполуки) називаються функціональним аналізом.

Теоретичну основу аналітичної хімії складає ряд фізико-хімічних законів і положень загальної хімії. У першу чергу - періодичний закон Д.І. Менделєєва, а також теорія електролітичної дисоціації, закон дії мас, хімічна рівновага в гетерогенних системах, питання комплексоутворення, гідролізу солей, окиснення - відновлення та ін.

На даний час аналітична хімія має у своєму розпорядженні широкий спектр різноманітних методів. Методи аналізу прийнято розділяти на хімічні і фізико-хімічні .

**Хімічні методи** - засновані на хімічних перетвореннях (реакціях) аналізованої сполуки, що протікають у розчинах і призводять до утворення нової сполуки, що володіє характерними властивостями: колір, специфічний запах, або до утворення осадів чи газоподібних речовин. Хімічне перетворення, що відбувається при цьому називають аналітичною реакцією, речовина, що викликала це перетворення, називають реактивом.

Приклади :



гексацианоферрат (III) калію  $\rightarrow$  темно-синя турнбулева синь



У даних випадках гексацианоферрат калію і NaOH є реактивами відповідно для іонів  $\text{Fe}^{2+}$  і амонію.

#### **Фізико-хімічні методи засновані на:**

1. Існуванні певних залежностей між фізичними властивостями сполуки та її хімічного складу
2. На визначенні (спостереженні) змін фізичних параметрів речовини при протіканні хімічної реакції.

### **1.2. Класифікація методів кількісного аналізу**

Існують дві групи методів, основані на різному використанні реакції  $\text{X} + \text{R} \rightarrow \text{P}$ ; де (R - реагент, X - досліджувана речовина).

1. У першій групі вимірюють кількість продукту реакції P (у хімічному аналізі встановлюють масу продукту - гравіметричний аналіз).
2. У другій групі методів (основні в об'ємному аналізі) вимірюють кількість реагенту (R), витраченого на реакцію з досліджуваною речовиною X. Розчин реагенту добавляють доти, поки не буде досягнуте еквівалентне співвідношення між речовинами, що реагують.

Розчин реагенту з відомою концентрацією називається титрованим.

Титруванням називається процес поступового додатка титрованого розчину реагенту (R) до відомого об'єму титруємої сполуки X.

Реакції, що використовуються в кількісному аналізі повинні підпорядковуватися таким вимогам:

1. Взаємодія між реагентом і досліджуваною речовиною повинна проходити стехіометрично (відповідно до рівняння реакції).
2. Реакція повинна протікати практично до кінця.
3. Реакція повинна протікати швидко.
4. Реагент не повинний вступати в реакцію зі сторонніми речовинами, що знаходяться в розчині.
5. Необхідно мати у своєму розпорядженні засіб швидко і легко визначити точку еквівалентності.

Для останньої вимоги застосовують або фарбовані реактиви, що поблизу т.е. змінюють колір, або спеціальні індикатори, або фізико-хімічні методи (кондуктометрія, потенціометрія).

Не завжди виконуються 2 і 4 пункт. Це необхідно враховувати.

У гравіметрії припустиме невиконання 3 пункту.

### **1.3. Способи вираження концентрації в аналітичній хімії**

Основні засоби вираження: **процентна, титр**.

1 моль - міра кількості речовини. Під кількістю речовини розуміють фізичну величину, обумовлену числом структурних елементів речовини: молекул, атомів, іонів (обозн. n). 1 моль - така кількість речовини, що містить стільки молекул (атомів, іонів), скільки атомів утримуються в 12 г ізотопу вуглецю  $\text{C}^{12}$ .

Маса 1 моль речовини - молярна маса (обозн.  $M$ ) є відношення маси речовини  $m$  до її кількості в моль  $n$ :  $M = m/n$  (г/моль).

Молярна концентрація - число моль розчиненої речовини на 1000 г розчинника. Позн.  $w$ (моль/кг).

Молярна концентрація - число моль розчиненої речовини на 1 л розчину. Обозн.  $C$  (моль/л), та дорівнює  $C = n/V$ , де  $V$  - об'єм розчину. Розчин 0,1М наз. децимолярний, 0,01 М - сантимольярний, 0,001 М - мілімолярний,  $10^{-6}$  - мікромолярний.

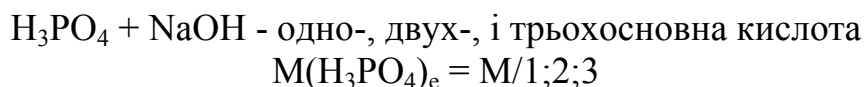
Нормальна, або еквівалентна концентрація - число моль еквівалентів розчиненої речовини в 1 л розчину. Позначається  $C_e$  (моль/л), дорівнює  $C_e = n_e/V$ . Є найбільш часто застосовуваним способом вираження концентрації в аналітичній хімії, особливо в титриметричному аналізі, тому що речовини взаємодіють в еквівалентних відношеннях, от же, розчини однакової нормальності реагують в однакових об'ємах.

Поняття еквівалента: еквівалентом елемента називається така кількість елемента, що взаємодіє з 1 моль атомів водню - суворе визначення, а взагалі з 1 М одновалентних атомів.

Точно також хімічним еквівалентом складної сполуки називають таку її кількість, що взаємодіє без залишку з 1 еквівалентом водню.

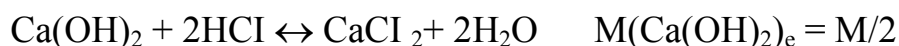
Еквівалент кислоти - молярна маса розділена на основність кислоти. Для даної реакції визначається числом  $H^+$ , що замінюються на метал.

Приклад:



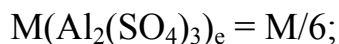
Еквівалентна маса основи - молярна маса розділена на кислотність основи, що визначається по числу гідроксильних груп, вступаючих у реакцію.

Приклад:



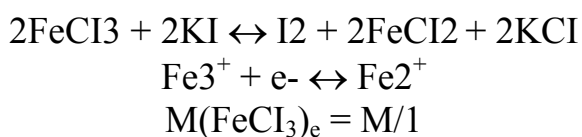
Еквівалентна маса солі - молярну масу розділена на твір валентності металу на число атомів металу в солі (або по кислотних залишках).

Приклад:



Для розрахунку еквівалентної маси речовини в реакціях окиснення-відновлення - треба молярну масу розділити на число відданих або прийнятих у ході реакції електронів.

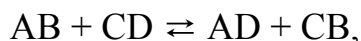
Приклад:



## 2.Хімічна рівновага в розчинах

### 2.1. Зворотні та незворотні реакції

Якщо змішати дві сполуки типу



то обмінна реакція, що почалася, незабаром припиняється, у розчині знаходяться чотири сполуки, що складають рівноважну систему. Цей випадок дотримується, якщо вихідні та отримані сполуки розчинні у воді.

Приклад:



Якщо хоча б одна речовина, що утвориться в результаті реакції, не буде розчинюватись, то реакція йде до кінця у бік утворення цієї речовини - правило Бертолле.

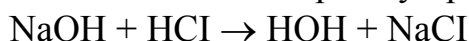
Насправді ці речовини не виходять із сфери реакції, тому що всі реакції в тієї або іншої степені зворотні - потрібно говорити про зсув рівноваги.

Михайленко дав більш точне формулювання правилам обмінного розкладання.

1. Якщо в результаті реакції не утворюються неелектроліти, то реакція зупиняється в стані рівноваги (приклад угорі).

2. Якщо в результаті реакції утворюються неелектроліти, слабкі електроліти або малорозчинні сполуки, то:

- Реакція йде у бік утворення слабого електроліту практично до кінця:



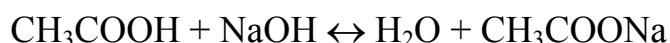
або в іонному виді:



«спрямовує» реакцію слабкий електроліт - вода.

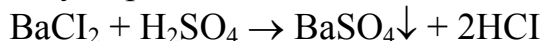
- Реакція йде у бік утворення слабого електроліту не до кінця, якщо «направляючі» речовини присутні як серед кінцевих, так і серед вихідних сполук.

Приклад:



Направляючими реакцію речовинами є  $H_2O$  і  $CH_3COOH$

- Якщо в результаті реакції утворюються малорозчинні сполуки, то реакція йде у бік утворення цих сполук практично до кінця:



- Якщо в результаті реакції утвориться малорозчинний у воді газ, то реакція йде у бік утворення газу практично до кінця.

## 2.2. Закон дії мас. Хімічна рівновага

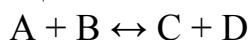
Швидкість хімічної реакції залежить від багатьох чинників:  $t$ , природа речовин, каталізатори, тиск і т.д. Але також залежить від концентрації речовин, що реагують.

Ця залежність одержала назву закону дії мас, сформульованого Гульдбергом і Вааге:

Швидкість хімічної реакції  $v$  прямо пропорційна діючим масам, тобто концентраціям речовин, що реагують.

Швидкість реакції не залишається постійною, а змінюється в протязі часу в міру взаємодії вихідних речовин.

Розглянемо зворотню реакцію



Швидкість прямої реакції  $v_1$  при постійних  $t$  і  $P$  прямо пропорційна  $[A]$  і  $[B]$ :

$$v_1 = k_1[A][B];$$

де  $k_1$  - const  $v$  прямої реакції, залежить від природи речовин,  $t$  і  $P$ .

Відповідно

$$v_2 = k_2[C][D];$$

$k_2$  - const  $v$  зворотньої реакції.

В міру взаємодії  $A$  і  $B$  їх концентрації зменшуються, отже зменшується  $v_1$ ; навпаки  $[C]$  і  $[D]$  - збільшуються, отже  $v_2$  росте.

Нарешті настає такий момент, коли  $v_1 = v_2$ . При сталій рівновазі швидкостей настає хімічна рівновага - фізичний зміст поняття рівноваги. Іншими словами, в одиницю часу утвориться стільки продуктів  $C$  і  $D$ , скільки в це ж час розпадається з утворенням  $A$  і  $B$ .

Хімічна рівновага є динамічною - реакція не припиняється, а продовжує іти з однаковою швидкістю у прямому та зворотньому напрямку. У момент хімічної рівноваги :

$$k_1[A][B] = k_2[C][D];$$
$$k_1/k_2 = K$$

Таким чином

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Відношення константи швидкості прямої реакції до константи швидкості зворотньої реакції називають  $K$  і називається константою рівноваги для даної реакції, при  $t = \text{const}$ .

Іншими словами в стані рівноваги відношення твору рівноважних концентрацій продуктів реакції до твору рівноважних концентрацій вихідних речовин являє собою константу рівноваги даної реакції - є величина постійна - закон дії мас.

Всяке порушення рівноваги (при  $t$  і  $P = \text{const}$ ) шляхом зміни концентрації будь-якого реагенту негайно призводить до нового стану рівноваги.

Знаючи константи рівноваги можна теоретично передсказати напрямок різноманітних хімічних реакцій, що стрімляться до визначеного стану рівноваги.

Так, у нашому прикладі  $A + B \leftrightarrow C + D$ , якщо  $K = 10^{-3}$ , то відповідно до закону дії мас, твір рівноважних концентрацій продуктів у 1000 разів менше, чим твір концентрацій вихідних речовин. Рівновага зрушена вліво, тобто зазначена реакція протікає справа ліворуч.

Для реакції типу  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ , константа рівноваги дозівнює:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

### 2.3. Придатність закону дії мас

Рівняння закону дії мас виконується для ідеальних розчинів.

При використанні закону дії мас до реальних розчинів одержують лише наближені розрахунки. Але для практичних цілей таких розрахунків найчастіше надається достатньо.

Так, для неелектролітів і слабких електролітів при концентраціях не перевищуючих 1 М відхилення складає не більш декількох відсотків.

Для сильних електролітів закон (у такому виді) виконується тільки для дуже розведених розчинів не більш 50 мМ.

### 2.4. Сильні і слабкі електроліти

Сильні електроліти в розчинах практично цілком диссоційовані. До цієї групи електролітів ставляться більшість солей, лугів і сильних кислот.

До слабких електролітів ставляться слабкі кислоти і основи (зокрема більшість органічних кислот і основ) і деякої солі:  $HgCl_2$ ,  $Hg(CN)_2$ . Ступінь дисоціації  $< 3\%$  або  $< 0,003$ .

У водяних розчинах сильних електролітів існують тільки прості або гідратовані катіони й аніони. Невірно припускати наявність молекул типу  $NaCl$ , або тривалих зв'язків між  $Na^+$  і  $Cl^-$  у розчині хлориду  $Na$ .

У водяних розчинах слабких електролітів розчинена речовина може існувати як у вигляді гідратованих іонів так і у вигляді (причому в більшому ступені) недиссоційованих молекул.

Треба сказати, що в неводних розчинниках більшість сильних електролітів (наприклад  $H_2SO_4$ , і  $HCl$ ) диссоційовані не цілком і зі зменшенням діелектричної проникності розчину зменшується ступінь дисоціації і зростає тенденція до утворення іонних пар - асоціації, тобто можуть поводитися як слабкі електроліти.

Розчини слабких електролітів мають незначну електропровідність, що трохи збільшується при розведенні розчину.

Електропровідність сильних електролітів змінюється по такому законі:

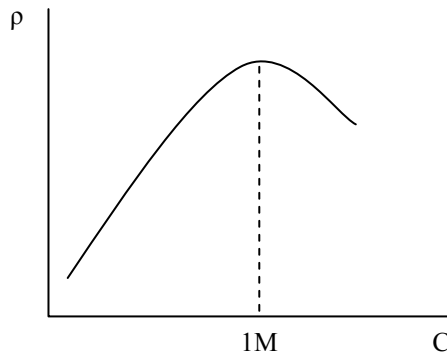


Рис.1 Залежність електропровідності від концентрації сильного електроліту.  
 $\rho$  – питома електропровідність,  $C$  – концентрація.

Спочатку при збільшенні  $C$ ,  $\rho$  росте, оскільки збільшується кількість зарядів - переносників току. Потім електропровідність падає. Падає за рахунок межіонної взаємодії, межіонних сил. При збільшенні  $C$  межіонні взаємодії настільки зростають, що перешкоджають прямуюванню іонів в електричному полі. Зменшується значно і рухомість іонів. Через цю межіонну взаємодію і порушується закон дії мас для сильних електролітів.

Сторонні іони, що знаходяться в розчині так само роблять сильний вплив на рухомість іонів. Причому, чим вище їхня концентрація, тим сильніше вплив.

Більш того, експериментальним шляхом показано, що навіть при не дуже високих концентраціях сильного електроліту електропровідність їхніх розчинів не еквівалентна тієї, що можна було очікувати при 100% дисоціації молекул речовини на іони. Але вони навіть у кристалічному стані не містять молекул, а тільки іони, отже у водному розчині, де іони знаходяться в гідратній оболонці, вони тим більше не містять молекул.

За допомогою теорії електролітичної дисоціації Арреніуса цей і деякі інші факти пояснити не можна.

Невідповідність властивостей сильних електролітів класичній формі закону дії мас може бути пояснене за допомогою теорії сильних електролітів запропонованої Дебаєм і Хюккелем.

Основна ідея цієї теорії викладена вище, тобто в розчинах між іонами сильних електролітів виникають сили взаємного тяжіння та відштовхування. Ці межіонні сили викликають відхилення поведження сильних електролітів від законів ідеальних розчинів і викликають взаємне гальмування катіонів і аніонів.

По мірі розведення розчинів, відстані між іонами збільшуються і взаємне тяжіння й відштовхування між іонами зменшується і практично зводиться до нуля.

## 2.5. Ступінь дисоціації. Константа електролітичної дисоціації

Роздивимося кількісні залежності процесу дисоціації на прикладі водних розчинів слабких кислот.



У водних розчинах слабких електролітів відбувається як процес дисоціації, так і асоціації молекул і іонів. В міру збільшення кількості вільних іонів у розчині росте швидкість утворення молекул. У якійсь момент часу настає рівновага :  $v_1 = v_2$

при цьому відносна кількість недисоційованих молекул і іонів залишаються постійними і характеризуються ступенем електролітичної дисоціації:

$$\alpha = C_d / C_{\text{заг}}$$

Ступінь електролітичної дисоціації  $\alpha$  являє собою відношення числа моль речовини дисоційованої на іони ( $C_d$ ) до загального числа моль розчиненої речовини ( $C_{\text{заг}}$ ).

Наприклад, у 0,1 М розчині ступінь дисоціації оцтової кислоти  $\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,013$ , тобто 1,3% усіх молекул розпадається на іони;  $\alpha_{\text{KCl}} = 0,86$  - для 0,1 М розчину; - 0,94 для 0,01 М розчину.

Сильні  $\alpha > 30\%$ ; слабкі  $\alpha < 3\%$ ; середні  $\alpha \sim 30\% - 3\%$ .

Роздивимося процес дисоціації слабого електроліту:  $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ ;

У стані рівноваги при  $v_1 = v_2$ , відповідно до закону дії мас:

$$K = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}],$$

де  $K$  - константа дисоціації електроліту - характеризує схильність до іонізації. Чим більше  $K$ , тим вище концентрація іонів у розчині.

Величина  $K$  для розчинів слабких електролітів - є постійною при постійних  $P$  і  $t$ .

Приклад: для одноосновної оцтової кислоти

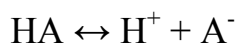


Многоосновні кислоти дисоціюють по кожній ступені:



Перша константа набагато більше другої. Це говорить про те, що двухосновна кислота дисоціює по першому ступені сильніше, ніж по другому, або для нашого випадку, що  $\text{H}_2\text{CO}_3$  набагато сильніше  $\text{HCO}_3^-$ .

Між ступенем дисоціації  $\alpha$  і const дисоціації  $K$  існує визначена залежність. Розглянемо дисоціацію бінарного електроліту, що розпадається на 2 іона:



Позначимо  $C = C_{\text{заг}}$ , тоді  $\alpha = C_{\text{дис}} / C_{\text{заг}}$ . Згідно з рівнянням дисоціації:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = C \cdot \alpha; \quad [\text{AH}] = C - \alpha \cdot C = C(1 - \alpha);$$

Запишемо закон діючих мас для отриманих величин:

$$K = \alpha C \cdot \alpha C / C(1 - \alpha);$$

Таким чином константа дисоціації дорівнює:

$$K = \alpha^2 C / (1 - \alpha);$$

Цей вираз носить назву - закон розведення Оствальда, який встановлює залежність між  $\alpha$  і концентрацією слабого електроліту.

Якщо врахувати, що для слабких електролітів  $\alpha \ll 1$ , то:

$$K = \alpha^2 \cdot C;$$
$$\alpha = \sqrt{K/C};$$

тобто чим нижче концентрація, тим вище  $\alpha$ .

## 2.6. Хімічна активність

Закон дії мас можна застосовувати для слабких електролітів. Для сильних - велика помилка.

Для точних розрахунків на основі закону дії мас користуються величиною хімічної активності. Ця величина введена для урахування взаємного тяжіння й відштовхування іонів, взаємодії розчиненої речовини з розчинником та інших явищ, що змінюють рухомість іонів і що не враховуються теорією електролітичної дисоціації.

Активність (позначається  $a_i$ ) можна розглядати як розмір, що характеризує ступінь зв'язаності часток електроліту.

Т.ч. активність є чинною концентрацією, що виявляє себе в хімічних процесах в якості реально діючої маси, на відміну від загальної концентрації речовини в розчині.

Чисельно  $a$  дорівнює концентрації, помноженої на коефіцієнт активності  $f_i$ :

$$a = f \cdot C.$$

Коефіцієнт активності є величиною, що отражає всі явища, що викликають зміну рухомості іонів.

У розведеному розчині  $f = 1$  і  $a = C$ . У реальних умовах  $f < 1$  і  $a < C$ .

Підстановка величин активностей замість значень концентрації в рівняння, що впливають із закону дії мас, робить ці рівняння застосовними до реальних розчинів сильних електролітів.

Так константа дисоціації сполуки НА дорівнює:

$$K_{\text{НА}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-} / a_{\text{НА}}.$$

Константи дисоціації, визначені за допомогою активностей, називаються істинними або термодинамічними константами дисоціації.

Коефіцієнт активності залежить не тільки від концентрації даного електроліту, але також і від концентрацій інших іонів присутніх у розчині.

Мірою взаємодії між всіма іонами в розчині є іонна сила розчину - величина, що залежить від концентрації і заряду іонів присутніх у розчині.

Іонна сила  $\mu$  дорівнює напівсуммі творів концентрацій іонів на квадрати їхніх зарядів:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2.$$

Приклад: 100м NaCl + 10м CaCl<sub>2</sub>,  $\mu = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1 + 0,12 \cdot 1 + 0,01 \cdot 2^2)$

Значення  $f$  при різних  $\mu$ :

Заряд іона	$\mu$		
	0,001	0,01	0,1
1	0,97	0,9	0,78
2	0,86	0,66	0,33
3	0,73	0,4	0,08

Для 4 валентних іонів ще більше зменшення. Для  $H^+$  і  $OH^-$  - декілька менше зменшення  $f$ .

Залежність коефіцієнта активності від  $\mu$  для розведених розчинів виражається рівнянням Дебая-Хюккеля:

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

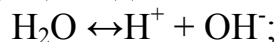
де  $Z_i$  - заряд шуканого іона. Рівняння справедливо при  $\mu \leq 0,1$  моль/л.

### 3. Об'ємні методи аналізу

#### 3.1. Метод нейтралізації

##### 3.1.1. Іонний твір води. Поняття про рН

Розглянемо реакцію дисоціації води:



Вода слабкий електроліт, тому для нього можна записати закон дії мас:

$$K = [H^+] [OH^-] / [H_2O].$$

Константа дисоціації води при  $22^\circ C$  дорівнює  $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$ . Зважаючи на малу величину константи, рівноважну концентрацію непродукційованої води можна прирівняти загальній концентрації:  $[H_2O] = C_{(H_2O)}$ ;  $C_{(H_2O)} = 55,5$  М. Перенесемо концентрацію води до константи дисоціації, маємо:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K \cdot C_{(H_2O)} = \text{const};$$

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

Це рівняння носить назву - іонний твір води.

Негативний десятичний логарифм концентрації іонів водню  $[H^+]$  носить назву - показник водню і позначається рН.

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

Оскільки  $[H^+] \cdot [OH^-] = \text{const}$ , то знаючи один із множників легко можна знайти інший.

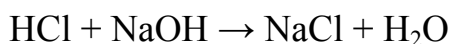
##### 3.1.2. Індикатори методу нейтралізації

Для того, щоб правильно вибрати індикатор в методі нейтралізації, треба знати, яким буде значення рН в точці еквівалентності, та взагалі, як буде змінюватися рН розчину в процесі титрування? Щоб дати відповідь на ці питання розраховують криву титрування.

Кривою титрування називається графічна залежність зміни будь-якого фізико-хімічного параметру розчину від об'єму (кількості) добавленого титранту.

### 3.1.3. Криві титрування сильних кислот лугами та навпаки

Розглянемо будовання такої кривої на прикладі титрування 100 мл 0,1 н. розчину соляної кислоти 0,1 н. розчином гідроксиду натрію. Розбавленням розчину в процесі титрування знехтуємо.



Оскільки сильна кислота і луг у водному розчині дисоціюють повністю, то концентрація іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$  буде визначатися тільки остаточною концентрацією кислоти чи лугу.

На початку титрування при  $V_{\text{NaOH}} = 0$ , концентрація іонів водню дорівнює:  $[\text{H}^+] = C(\text{HCl}) = 0,1$  моль/л;  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 1$ .

При додаванні 90 мл розчину лугу, кислоти залишиться 10% і її концентрація зменшиться у 10 разів. Тому  $[\text{H}^+] = C(\text{HCl}) = 0,01$  моль/л;  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2$ .

При додаванні 99 мл титранту, концентрація кислоти ще раз зменшиться у 10 разів, тому  $[\text{H}^+] = C(\text{HCl}) = 0,001$  моль/л;  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 3$ .

Аналогічно, при додаванні 99,9 мл титранту  $[\text{H}^+] = C(\text{HCl}) = 0,0001$  моль/л;  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 4$ .

В точці еквівалентності, коли додано 100 мл титранту, в аналізуємому розчині є тільки сіль  $\text{NaCl}$ , що не піддається гідролізу, тому рН цього розчину розраховується виходячи з рівняння іонного добутку води:  $[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ ;  $\text{pH} = 7$ .

Після точки еквівалентності рН розчину буде визначатися по надлишку лугу, доданого у процесі титрування.

При додаванні 100,1 мл титранту, у розчин об'ємом 100 мл додали надлишок лугу, об'ємом 0,1 мл. Оскільки титрують 0,1 н. лугом, то кінцева концентрація  $\text{NaOH}$  буде в 1000 разів менша. Виходячи з цього рН розчину дорівнює:  $[\text{OH}^-] = C(\text{NaOH}) = 0,0001$  моль/л;  $[\text{H}^+] = 10^{-14}/[\text{OH}^-] = 10^{-10}$ ;  $\text{pH} = 10$ .

Аналогічно розраховуються подальші значення рН при титруванні: при додаванні 101 мл  $\text{NaOH}$  –  $\text{pH} = 11$ , 110 мл  $\text{NaOH}$  –  $\text{pH} = 12$ , 200 мл  $\text{NaOH}$  –  $\text{pH} = 13$ .

Залежність рН розчину від об'єму титранта зображена на мал.1. Як видно з малюнку, крива титрування має сигмоїдний симетричний характер. Звертає на себе увагу різкий стрибок рН поблизу точки еквівалентності. Так, при додаванні 99,9 мл (тобто 99,9%) титранту, значення рН змінилося всього на 3 одиниці – від 1 до 4. А перехід від 0,1 мл (0,1%) надлишку кислоти до 0,1 мл (0,1%) надлишку лугу призводить до змінення рН на 6 одиниць – від 4 до 10.

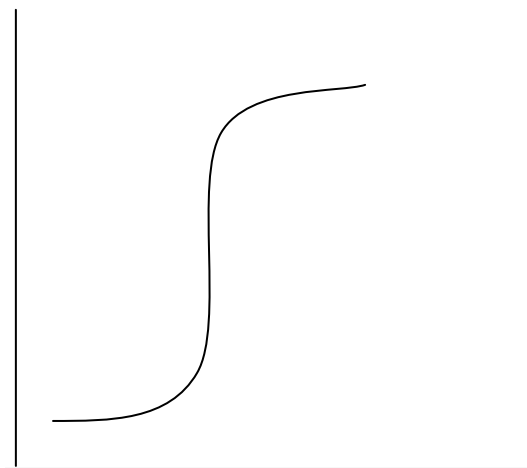


Рис. 2 Крива титрування сильної кислоти лугом

Різкому зміненню рН від останніх 1-2 крапель титранту при закінченні титрування (титрування проводять до досягнення т.е.) буде відповідати різка зміна забарвлення індикатора, якщо його інтервал переходу лежить в межах стрибка рН.

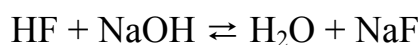
Таким чином, можна сформулювати основне правило вибору індикатора: *для кожного даного титрування можна застосувати лише ті індикатори, чий показники титрування рТ лежать в межах стрибку рН на кривій титрування.*

Так при титруванні сильної кислоти лугом і навпаки підходять всі перелічені нами індикатори – фенолфталеїн, лакмус, метиловий оранжевий.

Слід зауважити, що стрибок на кривій титрування тим більший, чим вищими є концентрації реагуючих сполук. Так, якщо титрувати 0,01 н. кислоту, то не важко розрахувати, що стрибок рН буде простягатися на 4 одиниці від 5 до 9, тобто на 2 одиниці менше, ніж при титруванні 0,1 н. розчину.

### 3.1.4. Криві титрування слабких кислот лугами і навпаки

Розглянемо приклад титрування фтороводневої кислоти гідроксидом натрію:



При побудуванні кривої титрування для цього випадку, процес титрування розіб'ємо на декілька етапів і на кожному етапі будемо розраховувати рН розчину.

### 1. Визначення рН слабкої кислоти.

Для розрахунку концентрації іонів водню, розглянутий вище спосіб не підходить, оскільки кислота дисоціює не повністю. Запишемо рівняння дисоціації кислоти:



Виходячи з закону діючих мас константа дисоціації кислоти дорівнює:

$$K_{\text{HF}} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

З рівняння дисоціації кислоти видно, що  $[\text{H}^+] = [\text{F}^-]$ . Рівноважна концентрація непродисоційованої кислоти дорівнює:

$$[\text{HF}] = C_{\text{к.}} - [\text{H}^+]$$

де  $C_{\text{к.}}$  – загальна концентрація кислоти.

Тоді рівняння для константи дисоціації приймає вигляд:

$$K_{\text{HF}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{к.}} - [\text{H}^+]} \quad (3.1)$$

У більшості практичних випадків це рівняння можна спростити. Вважаючи, що дисоціація проходить дуже слабо, в не дуже розбавлених розчинах  $[\text{H}^+] \ll C_{\text{к.}}$ , тому величиною концентрації іонів водню в знаменнику дробі можна знехтувати. Тоді

$$K_{\text{HF}} = [\text{H}^+]^2 / C_{\text{к.}}$$

Звідки маємо

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HF}} C_{\text{к.}}}$$

Візьмемо негативний логарифм з цього виразу

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg(K_{\text{HF}})^{1/2} - \lg(C_{\text{к.}})^{1/2}$$

Після логарифмування запишемо рівняння для розрахунку рН слабкої кислоти в загальному вигляді:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{A}} - \frac{1}{2}\lg C_{\text{к.}} \quad (3.2)$$

де  $\text{p}K_{\text{A}}$  – показник константи дисоціації кислоти НА.

Значення рН слабкої кислоти, розраховане за допомогою спрощеного рівняння 3.2 не буде перевищувати помилки у 5% (що припустимо), якщо виконується умова:  $C_{\text{к}}/K_{\text{А}} \geq 400$ , тобто якщо загальна концентрація кислоти хоча б у 400 разів більше константи дисоціації. У противному випадку для розрахування рН треба вирішувати квадратне рівняння 3.1.

2. Значення рН титрованого розчину до точки еквівалентності.

Такий розчин вміщує сіль фторид натрію, що утворюється при протіканні реакції нейтралізації, а також залишки титруємої кислоти. рН такого розчину буде визначатися тільки дисоціацією кислоти, тому, що гідроліз солі буде подавлятися наявністю в розчині недисоційованих молекул HF. Запишемо рівняння для константи дисоціації кислоти.

$$K_{\text{HF}} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

Беручи до уваги те, що кислота слабка, а також те, що її дисоціація подавляється присутністю в розчині аніонів  $\text{F}^-$ , що утворилися при дисоціації NaF (сіль – сильний електроліт), можна зробити припущення, що іони  $\text{F}^-$  з'являються у розчині тільки внаслідок дисоціації солі. Тому можна записати:  $[\text{F}^-] = C_{\text{NaF}}$ , де  $C_{\text{NaF}}$  – загальна концентрація солі, що утворилася при титруванні.

Рівноважна концентрація HF дорівнює  $[\text{HF}] = C_{\text{HF}} - [\text{H}^+]$ , де  $C_{\text{HF}}$  – загальна концентрація кислоти, що залишилася після реакції. Беручи до уваги приведені вище причини пригнічування дисоціації кислоти, концентрацією іонів водню в цьому рівнянні можна знехтувати -  $[\text{HF}] = C_{\text{HF}}$ . Тоді рівняння константи дисоціації набуває вигляду:

$$K_{\text{HF}} = \frac{[\text{H}^+][C_{\text{NaF}}]}{C_{\text{HF}}}$$

Вирішуємо його відносно іонів  $\text{H}^+$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HF}} \frac{C_{\text{HF}}}{C_{\text{NaF}}}$$

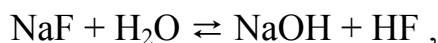
Після логарифмування, можна записати рівняння для розрахунку рН у загальному вигляді:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{А}} - \lg \frac{C_{\text{к.}}}{C_{\text{солі}}} \quad (3.3)$$

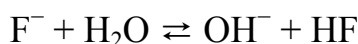
де  $C_{\text{солі}}$  – загальна концентрація солі у розчині.

3. Значення рН у точці еквівалентності.

У такому розчині знаходиться тільки сіль NaF, що піддається гідролізу:



або в іонному вигляді



Константа рівноваги для цієї реакції має вигляд:

$$K = \frac{[\text{OH}^-][\text{HF}]}{[\text{F}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

Зважаючи на те, що реакція проходить у водному середовищі, зміною концентрації  $\text{H}_2\text{O}$  можна знехтувати і прирівняти рівноважну концентрацію води її загальній концентрації  $[\text{H}_2\text{O}] \approx C_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Добуток  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  на константу рівноваги реакції гідролізу називається константою гідролізу  $K_r$

$$K_r = C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K$$

Таким чином

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-][\text{HF}]}{[\text{F}^-]} \quad (3.4)$$

Якщо в це рівняння замість  $[\text{OH}^-]$  підставити її значення, що витікає з рівняння іонного добутку води  $[\text{OH}^-] = 10^{-14}/[\text{H}^+]$ , то отримаємо

$$K_r = \frac{10^{-14}[\text{HF}]}{[\text{H}^+][\text{F}^-]}$$

Права частина рівняння уявляє собою величину, зворотну константі дисоціації кислоти HF, що утворюється в результаті реакції гідролізу, помножену на значення іонного добутку води. Таким чином константа гідролізу в загальному вигляді має значення

$$K_r = \frac{10^{-14}}{K_A} \quad (3.5)$$

Розглянемо рівняння 3.4. З реакції гідролізу витікає, що рівноважні концентрації продуктів гідролізу дорівнюють одна одній  $[\text{HF}] = [\text{OH}^-]$ . Рівноважна концентрація солі, що непрогідролізувалась дорівнює різниці між загальною концентрацією солі  $C_{\text{NaF}}$  і концентрацією солі, що прогідролізувалась. Остання, в свою чергу, дорівнює концентрації утворившихся гідроксильних іонів, тому

$$[\text{F}^-] = C_{\text{NaF}} - [\text{OH}^-]$$

Підставляючи ці значення до рівняння 3.4, отримаємо

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{NaF}} - [\text{OH}^-]} \quad (3.6)$$

Беручи до уваги низький ступінь гідролізу, концентрацією гідроксильних іонів у знаменнику можна знехтувати (припущення допустиме при  $C_c/K_r \geq 400$ , де  $C_c$  – загальна концентрація солі. У протилежному випадку вирішують квадратне рівняння 3.6):

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{NaF}}}$$

Вирішив рівняння відносно  $[\text{OH}^-]$ , та підставивши значення  $K_r$  з 3.5, отримаємо



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} C_{\text{NaF}}}{K_{\text{HF}}}}$$

Після логарифмування

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{HF}} - \frac{1}{2}\lg C_{\text{NaF}}$$

Оскільки  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ , то

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{HF}} + \frac{1}{2}\lg C_{\text{NaF}}$$

Загальна концентрація солі у цьому рівнянні дорівнює загальній концентрації титруємої кислоти (розбавленням розчину нехтуємо), тому  $\text{pH}$  в точці еквівалентності в загальному вигляді дорівнює:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{A}} + \frac{1}{2}\lg C_{\text{к}} \quad (3.7)$$

4. Значення  $\text{pH}$  після точки еквівалентності.

Після досягнення точки еквівалентності  $\text{pH}$  визначається тільки концентрацією надлишку титранту –  $\text{NaOH}$ . Гідроліз солі у даному випадку не буде впливати на  $\text{pH}$ , оскільки він буде подавлятися надлишком гідроксильних іонів у розчині. Таким чином крива титрування після точки еквівалентності веде себе як при титруванні сильної кислоти лугом.

Як видно з мал.3.2, крива титрування слабкої кислоти лугом має несиметричний характер. Стрибок  $\text{pH}$  на кривій значно менший, ніж при титруванні сильної кислоти та починається зі значно вищих значень  $\text{pH}$ . Значення  $\text{pH}$  в точці еквівалентності також зміщено у лугову область. При використанні таких індикаторів, як метиловий оранжевий ( $\text{pT} = 4$ ), та навіть лакмусу ( $\text{pT} = 7$ ) приведе до значного недотитрування кислоти. Тільки використання таких індикаторів як фенолфталеїн ( $\text{pT} = 9$ ), показник титрування якого лежить у межах стрибку на кривій титрування, приведе до різкого змінення забарвлення розчину при додаванні 1-2 крапель титранту при закінченні титрування (точка еквівалентності).

Як видно з рівнянь 3.3 та 3.7, стрибок на кривій титрування буде тим менше, чим меншими будуть концентрації визначаємих кислот і чим меншими будуть їх константи дисоціації (тобто чим більшими будуть значення їх  $\text{p}K_{\text{A}}$ ). При значенні  $\text{p}K_{\text{A}} = 9$ , стрибок на кривій відсутній і титрування з будь яким індикатором стає неможливим.

Існує правило – у методі нейтралізації можна титрувати слабкі кислоти, що мають константи дисоціації не менше  $10^{-7}$ , тобто  $K_{\text{A}} \geq 10^{-7}$ .

### 3.1.5. Буферні розчини. Дії однойменних іонів

Приклад:  $\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ;

Припустимо, до розчину долили сильний електроліт, що має іон  $\text{NH}_4^+$  -  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . При цьому  $[\text{NH}_4^+]$  підвищиться в багато разів, але тоді чисельник зросте, а щоб величина дроби залишилася тою самою, гідроксильні іони будуть зв'язуватися з іонами амонію (щоб відновити рівновагу) з утворенням

$\text{NH}_4\text{OH}$ , тобто концентрація  $\text{OH}^-$  у даному випадку понизиться і  $\text{NH}_4\text{OH}$  у присутності  $\text{NH}_4\text{Cl}$  буде поводитися як ще більш слабка основа.

$\alpha = C_d/C_{\text{заг}}$ ; Таким чином ступінь дисоціації слабого електроліту знижується при додаванні в розчин сильного електроліту з однойменним іоном.

Приклад: розчин  $\text{HCl}$  з  $C = 10^{-4}$  М у воді,  $\text{pH} = 4$ . Розведемо розчин у 10 разів -  $\text{pH} = 5$ ; додамо равний об'єм 0,2 н розчину  $\text{HCl}$  -  $\text{pH} = 1$ . Додамо равний об'єм  $\text{NaOH}$  з  $C = 10^{-4}$  М - розчин стане нейтральним. Отже, якщо до розведеного розчину сильної кислоти або лугу добавляти воду, кислоту або луг, то спостерігається різка зміна  $\text{pH}$ .

Якщо розчин при додаванні до нього лугу, кислоти або води майже не змінює свого  $\text{pH}$ , то говорять, що він має буферну дію.

Розчини, що містять одночасно якусь слабку кислоту та її сіль або слабку основу та її сіль і оказуючі буферну дію називаються буферними розчинами, тобто це суміші електролітів, що мають однойменні іони.

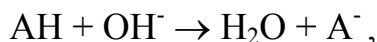
Приклад:



Суттєвість буферної дії зводиться до того, що окремі компоненти буферної суміші зв'язують іони  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$  доданих кислот або лугів з утворенням малодисоціюючих сполук.

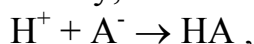
Приклад: слабка кислота  $\text{HA}$ , та її сіль  $\text{KA}$ .

Якщо до цього розчину додати розчин лугу  $\text{OH}^-$ , то буде протікати слідуєча реакція:



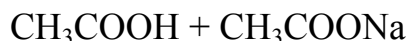
Замість витрачених іонів водню (рівняння дії мас - відновлюється рівновага), в наслідок наступної дисоціації кислоти утворюються нові  $\text{H}^+$ . У результаті, та, що була  $[\text{H}^+]$  відновлюється і  $\text{pH}$  не змінюється.

Якщо додати сильну кислоту, то:

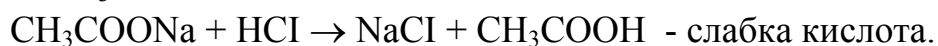


В результаті реакції, утворюється слабка кислота - тобто  $[\text{H}^+]$  при додатку кислоти практично не зміниться.

Приклад:



$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ , з наступною дисоціацією  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



$\text{pH}$  буферного розчину дорівнює:

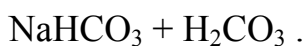
$$\text{Кислота} + \text{сіль:} \quad \text{pH} = \text{pK}_{\text{кис}} - \lg C_{\text{кис}} / C_{\text{сіль}};$$

$$\text{Основа} + \text{сіль:} \quad \text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{ос}} + \lg C_{\text{ос}} / C_{\text{сіль}}.$$

Таким чином, розбавляючи цей розчин, співвідношення  $C_{\text{кис}}/C_{\text{сіль}}$ , а також  $C_{\text{осн}}/C_{\text{сіль}}$ , все рівно залишаються постійними і  $\text{pH}$  не змінюється при розведенні розчинів водою.

Приклади:





Буферні суміші різняться по силі -по опоріві до зміни рН середовища (залежить від складу, концентрації).

Гранична кількість еквівалентів (моль/л) сильної кислоти або лугу, що необхідно додати до 1 л буферного розчину, щоб значення рН його змінилося на 1, називається буферною ємкістю.

### 3.2. Хімічна рівновага в гетерогенних системах

Гетерогенні - неоднорідні – (мається поділ фаз) - насичений розчин і осад відділені друг від друга поверхнею поділу.

Розчин, що містить максимальну кількість речовини, що може розчинитися в даному об'ємі розчинника при визначеній температурі з утворенням стійкого розчину, називається насиченим.

При внесенні нової кількості речовини вона не розчиняється, концентрація розчину не змінюється, тверда і рідка фаза знаходяться в рівновазі

#### 3.2.1. Твір розчинності

Твір концентрацій іонів малорозчинного електроліту в його насиченому водянному розчині називається добутком розчинності і позначається  $DP_{\text{на}}$  з індексом цього електроліту.

У стані рівноваги, у насиченому розчині при даних  $t$  і  $P$ , незалежно від зміни концентрацій окремих іонів, розмір  $DP$  залишається постійним..

Розчинність ( $P_{\text{на}}$ ) - максимальна кількість даної речовини  $HA$ , що може розчинитися в одиниці об'єму. Звичайно розуміють концентрацію іонів металу в насиченому розчині.



У стані рівноваги (у насиченому розчині) справедливий закон дії мас:  $K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] / [\text{AgCl}]_{\text{тв}}$ .

Швидкість розчинення пропорційна числу іонів на поверхні твердої фази і не залежить від кількості твердої речовини, тобто концентрація залишається постійною (стан рівноваги - скільки утворилось осаду, стільки пішло в розчин). Тому концентрація твердої фази залишається постійною. Перенесемо її до константи рівноваги:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K \cdot [\text{AgCl}]_{\text{тв}} = \text{const};$$

Таким чином, твір концентрацій іонів в насиченому розчині є константа і називається твірм розчинності  $PP$ .

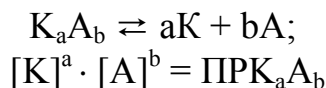
При сталій рівновазі у насиченому водному розчині малорозчинного електроліту при заданих  $P$  и  $t$  незалежно від концентрації окремих іонів розмір  $PP$  залишається постійним.

Розчинність бінарного електроліту

$$P_{KtaAnb} = a^{+b} \sqrt{\frac{PP}{a^a \cdot b^b}}$$

У загальному випадку

Рівняння твору розчинності в загальному виді:



### 3.2.2. Вплив різноманітних чинників на процес осадження Вплив концентрації іонів на процес осадження

$PK_{BaSO_4} = 1 \cdot 10^{-10}$ . Нехай ми додали до розчину  $Ba(NO_3)_2$   $10^{-5}$  М рівний обсяг  $H_2SO_4$ ,  $C = 10^{-5}$  М. Тоді розчин розбавиться в два рази. З  $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-6}$  М;

$$5 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-6} = 2,5 \cdot 10^{-11} < PK (10^{-10}),$$

отже розчин ненасичений і осадок випадати не буде.

Нехай  $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-5}$  М, тоді їх [] стане по  $2 \cdot 10^{-5}$  М.

$$2 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 4 \cdot 10^{-10} > PK_{BaSO_4},$$

розчин буде перенасичений і осадок будет випадати.

Сформулюємо таке правило:

Осадок малорастворимого сполуки випаде тільки тоді, коли твір концентрацій іонів будуть більше твору розчинності.

Цілоком нерозчинних речовин не буває.

Коли ж у такому випадку соосаждение можна вважати повним? Адже частина що осаджуються іонів, що відповідає  $PK$  осадка завжди буде в розчині.

У ваговому аналізі практично повним осадження рахується в тому випадку, що коли залишається в розчині кількістю що осаджується речовини перебуває за межами точності зважування, тобто не перевищує 0,0001 г.

Якщо висловити це через концентрацію (об'єм приймемо за 1 л), то отримаємо

$$C = m/MV; \text{ або } C = 10^{-4}/M.$$

Звичайно приймають  $M \approx 100 \Rightarrow$  гранична концентрація  $C \approx 10^{-6}$  М.

Таким чином, можна сказати, що осадження буде практично повним.

Якщо концентрація що осаджується речовини в розчині  $< 10^{-6}$  М.

Приклад:  $PK_{BaSO_4} = 1 \cdot 10^{-10}$

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 10^{-5} \text{ М, тобто } > 10^{-6}.$$

Утворюється не можна осадити  $Ba^{2+}$  практично цілоком.

$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = PK$ ; якщо збільшити  $[SO_4^{2-}]$ , те утвориться, що твір концентрацій  $> PK$ , тому що  $PK = const$ , те для того, щоб система прийшла в рівновагу необхідно зменшення  $[Ba^{2+}]$  у розчині, що і відбувається за рахунок випадання  $Ba \downarrow$  у виді  $BaSO_4$ .

Таким чином, при збільшенні концентрації осадителя відбувається більш повне осадження іона.

Варто мати на увазі, що занадто великий надлишок осадителя не тільки не сприяє випаданню осадка, але навпроти збільшує його розчинність за рахунок утворення комплексних сполук, кислих солей і по інших причинах. Так при  $\text{Ag}^+ + \text{NaCl}$ , у випадку надлишку  $\text{NaCl}$  утвориться комплексний іон  $\text{Na}[\text{AgCl}_2]$ . Розчинність же комплексних сполук набагато вище: для  $\text{Na}[\text{AgCl}_2]$  розчинність у 800 разів вище.

Самі ж комплексні іони дуже слабо диссоціюють, тобто іони в розчині зв'язуються, із їх зменшується, отже осадок краще розчиняється.

Яке ж количество осадителя необхідно брати?

Встановлено, що для практично повного осадження найкраще брати полуторне кількісто осадителя.

На практику: розраховуємо по рівнянню реакції кількісто осадителя, еквівалентне що осаджується речовині і доливаємо кількісто в 1,5 разу більше, чим обчислено по рівнянню реакції.

### 3.2.3. Сольовий ефект

Є ще одна причина, по якій не можна брати великий надлишок осадителя, якщо він є сильним електролітом.

Ця причина полягає в тому, що різноманітні сильні електроліти, що знаходяться в розчині підвищують розчинність осадків, що стикаються з ним.

Так розчинність  $\text{PbSO}_4$  значно підвищується при  $\text{KNO}_3$  або  $\text{NaNO}_3$  і тем сильніше, чим більше концентрація електроліту. Це явище називається сольовим ефектом.

Строго говорячи в рівняння твір розчинності, як і в будь-яке інше рівняння дії мас необхідно підставляти не [], а активність  $A$ . Але якщо у воді є присутнім тільки осадок і складові його іони. Те з огляду на слабка їхня розчинність, тобто низьку  $C$ ,  $A \approx C$ . Але ми знаємо, що активність залежить не тільки від іонів, що інтересують нас.

Як відомо  $a = f \cdot C$ , де  $f$  - коефіцієнт активності. Таким чином, строго говорячи, рівняння для твору розчинностей повинно виглядати:

$$a_{\text{K}^m} \cdot a_{\text{A}^n} = \text{PPK}^m \text{A}^n$$

Роздивимося для приклада  $\text{BaSO}_4$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} = \text{PPBaSO}_4$$

Для однаково заряджених іонів  $f$  рівний:  $f_{\text{Ba}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}}$ , тоді твір концентрацій  $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{PPBaSO}_4/f^2$

$K$  оэффициент активності залежить від  $\mu$

Чим більше  $\mu$ , тим менше  $f$ . Причому, чим більше заряд іона, тим більше значення твору концентрацій, отже більше розчинність.

Роздивимося розчинність  $\text{BaSO}_4$  у 0,1 М розчині  $\text{KNO}_3$ :

$f$  для двох валентних іонів при  $\mu = 0,1$ ;  $f = 0,33$  (для  $\text{K}^{3+} = 0,08$ )

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10}/0,332;$$

у трьох разів вище, чим розчинність  $\text{BaSO}_4$  у воді.

Сказане вище ставиться до всіх сильних електролітів, у тому числі і таким, що мають однаковий іон з осадком. Т.до. якщо осадитель сильний електроліт, а до складу осадка входять багатозарядні іони, то сольовий ефект може перевищити ефект зменшення розчинності, обумовлений уведенням надлишку осадителя і розчинність не понизиться, а підвищиться ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Тепер зрозуміло, чому не можна добавляти великий надлишок осадителя.

### 3.2.4. Вплив рН на повноту осадження

#### 1. Осадження гідроксидів металів

У цьому випадку осаджуючим іоном є  $\text{OH}^-$ ; іонний твір води є const і дорівнює:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \text{ (220C)}.$$

Звідси очевидно, що зі зменшенням р,  $[\text{OH}^-]$  буде зменшуватися. Але від концентрації  $\text{OH}^-$  залежить чи буде дана осаждатися осаджуватися, і наскільки повно, якщо буде

Чим більше розмір ПР, тим більше повинна бути  $[\text{OH}^-]$  і тем вище р, щоб цілком осадити гідроксид. Розмір р легко можна розрахувати, знаючи ПР.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{5 \cdot 10^{12} / 10^{-6}}$$

Приклад:

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 5 \cdot 10^{-12};$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\text{ПР} / [\text{Mg}^{2+}]}$$

Практично повне осадження досягається тоді, коли  $[\text{Mg}^{2+}] < 10^{-6} \text{ M}$ .

$[\text{OH}^-] \approx 2 \cdot 10^{-3}; \Rightarrow \text{pOH} \approx -3; (2,7); \text{p} = 14 - 3 = 11$ .

Т.е. повне осадження бутити відбуватися при  $\text{p} \geq 11$ .

У  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ПР =  $3,8 \cdot 10^{-38}$ , отже  $\text{p} \geq 3,5$ . Якщо  $\text{p} < 11$ , то осадження буде не повним, або зовсім може не відбуватися.

Співставляючи значення р для  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  і  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , можна, регулюючи значення р відокремити іони Mg від Fe.

#### 2. Осадження важко розчинних солей слабких кислот

Не менше важливе значення має значення р для осадження солей слабких кислот:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ .

Осаджуючими іонами в даному випадку є іони:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Але ці аніони зустрічаються у розчині з  $\text{H}^+$  утворюють спочатку аніони типу  $\text{HCO}_3^-$  (кислі), а потім і слабо диссоційовані кислоти типу  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , тому що і ті й інші слабо диссоціюють. Таким чином, концентрація іонів типу  $\text{CO}_3^{2-}$  у дуже великому ступені залежить від  $[\text{H}^+]$  і отже р при цьому, чим менше  $[\text{H}^+]$  - більше р, тим вище  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . А значить від р повинно залежати випадання осадка і повнота випадання осадка.

Як і в попередньому випадку, повнота випадання осадка залежить у першу чергу від ПР. При малої ПР потрібно і мало аніонів, отже випадання осадка може відбутися й у сильноокислої середовищі.

Так для деяких сульфідів  $ПР < 10^{-29}$ ,  $p > 0,5$ . Якщо  $ПР 15 - 23$ , те  $p$  нейтральне або лужне  $p (7)$ .

Якщо ПР не настільки негідно? Здечсь потрібно дивитися на значення констант дисоціації кислот. Чим ці константи менше, тим більше повинно бути  $p$  для осадження, тобто чим кислота слабкіше, тим більше значення  $p$  необхідно для практично повного осадження солей.

### 3.2.5. Вплив температури на повноту осадження

Розмір ПР є константою при незмінній температурі. Якщо температура змінюється, те змінюється і ПР.

Розчинність більшості осадків збільшується з підвищенням температури.

Так  $P AgCl$  при  $100^{\circ}C$  у 25 разів вище чим при  $10^{\circ}C$ . Розчинність  $BaSO_4$  збільшується в цих умовах у 2 рази.

Зміна розчинності від температури пов'язано з тепловим ефектом розчинення. У більшості солей розчинення супроводжується поглинанням тепла. Отже, відповідно до принципу Ле-Шательє, розчинність таких солей повинна підвищуватися зі збільшенням температури і навпаки.

Якщо розчинність осадка сильно залежить від температури, то приступати до фільтрування осадка потрібно тільки після його охолодження. Якщо ж осадок малорастворим і мало змінюється зі збільшенням температури, то такий осадок вигідніше фільтрувати гарячим, тому що гарячі розчини фільтруються швидше холодних.

Проте дуже часто осадження ведуть із гарячих розчинів.

Методи осадження застосовуються як у ваговому аналізі (зважування осадка), так і в об'ємному аналізі (титрування розчинів).

### 3.2.6. Методи осадження в об'ємному аналізі

Метод осадження заснований на застосуванні при титруванні реакцій, що супроводжуються утворенням труднорастворимих сполук.

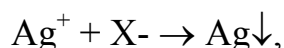
Хоча подібних реакцій відомо дуже багато, тільки деякі з них можуть бути використані в об'ємному аналізі.

Необхідний такий ряд умов:

1. Осадок повинний бути практично не розчиним - ПР дуже мале.
2. Випадання осадка повинно відбуватися дуже швидко.
3. Повинна мати можливість фіксувати точку еквівалентності при титруванні.

Ці вимоги сильно обмежують коло реакцій, застосовних в об'ємному аналізі.

Найбільше важливе значення мають реакції засновані на утворенні труднорастворимих солей Ag



де X = Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>.

Ці методи об'єднують собою одне об'ємного аналізу за назвою Аргентометрія

$p \geq 7$ , тому що в кислому середовищі

Так само для визначення іонів Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> застосовується метод меркурометрія - осадження у виді солі Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> і меркуриметрія - HgCl<sub>2</sub> і HgBr<sub>2</sub>.

Хоча коло реакцій методу осадження дуже обмежений, не треба думати, що він малоефективний. Визначення таких поширених аніонів Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> практично в будь-якому розчині (безбарвному прозорому).

А оскільки наприклад у NaCl [Na] = [Cl], те визначення конденсації катіонів пов'язаних із галогенидами.

Застосовуючи метод кондуктометрического титрування (визначення електричної провідності розчину) можна практично в будь-якому випадку визначити точку еквівалентності наприклад для BaSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub> і т.д.

### 3.2.7. Криві титрування в методі осадження

Допустим, що ми титруємо 100мл 0,1н NaCl 0,1н AgNO<sub>3</sub> ПРАgCl=10-10. Для спрощення зневажимо зміною обсягу розчину. У початковий момент [Cl<sup>-</sup>] = 10<sup>-1</sup>М. Обозначим -lg[Cl<sup>-</sup>] = pCl<sup>-</sup>, pCl<sup>-</sup> = 1. Додамо 90 мл AgNO<sub>3</sub>. Тоді 90% усього Cl<sup>-</sup> зв'яжеться і pCl<sup>-</sup> = 2 - концентрація Cl<sup>-</sup> зменшується в 10 разів. Ag<sup>+</sup> = 10-10/10-2 = 10-8; при 99 мл - розбавимо [Cl<sup>-</sup>] у 10 разів: [Cl<sup>-</sup>] = 10-3, pCl<sup>-</sup> = 3 (відповідно pAg<sup>+</sup> = 7). При 99,9 мл pCl<sup>-</sup> = 4 pAg<sup>+</sup> = 6. При 100 - досягли точки еквівалентності - одержали насичений розчин, де [Cl<sup>-</sup>] = [Ag<sup>+</sup>] = 10-5, тобто pCl = pAg = 5.

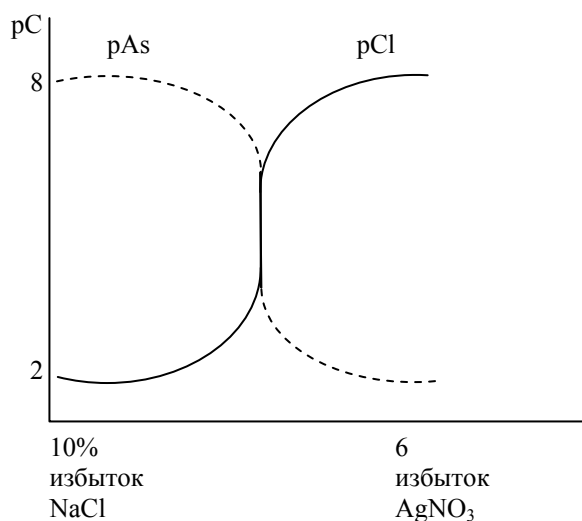


Рис. 3 Крива титрування по методу осадження.



При витраті 100,1 мл  $\text{AgNO}_3$ , тобто коли розчин перетитрован на 0,1% надлишок  $\text{Ag}^+$  буде дорівнює тієї ж концентрації, що була в  $\text{Cl}^-$  при надлишку в 0,1%, тобто  $p\text{Cl} = 6$   $p\text{Ag} = 4$ . При 101 мл  $\text{AgNO}_3$   $p\text{Cl} = 7$ ,  $p\text{Ag} = 3$  і т.д.

Хід кривів аналогічний тому, що спостерігається в інших методах об'ємного аналізу. Біля точки еквівалентності має стрибок  $[\ ]$ :  $p\text{Cl}$  від 4 до 6 і  $p\text{Ag}$  від 6 до 4.

Розмір стрибка залежить від концентрації: при  $C = 1$  М стрибок починався б від 3 до 7, а зменшення концентрації веде до зменшення стрибка.

Крім концентрацій, на розмір стрибка впливає розмір  $\text{PP}$  осадка.

Так для  $\text{Ag}$   $\text{PP} = 10^{-16}$  при титруванні 0,1 М розчину  $\text{Na}$  0,1 М  $\text{AgNO}_3$ , точка еквівалентності при  $p\text{Ag} = p\text{I} = 10^{-8}$ ; починається скачок від  $p = 4$ , закінчується при  $p\text{I} = 12$  - займає 8 одиниць.

Отже. Чим менше твір розчинності осадка, що утвориться, тим ширше область стрибка на кривій титрування і навпаки.

Якщо  $\text{PP} = 10^{-8}$ , то при  $C = 0,1$  М стрибок практично відсутній = 0,4 одиниці.

Звичайно застосовуються реакції, коли  $\text{PP} \leq 10^{-10}$ .

### 3.2.7. Засоби знаходження точки еквівалентності

Найбільше часто в аргентометрії використовуються в якості індикатора розчин хромата калію  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (метод Мору) або залізо-амонійних квасцов (метод Фольгарта).

Роздивимося метод Мору найбільше часто застосовуваний.

Застосування  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  засноване на тому, що  $\text{CrO}_4^{2-}$  із  $\text{Ag}^+$  дає цегляно-червоного цвіту осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , що починає випадати лише після того, як обумовлені іони  $\text{Cl}^-$  будуть практично цілком обложіні.

Причина цього полягає в розходженні розмірів твору розчинностей  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  і  $\text{AgCl}$ .

Приклад. Має 0,1 н розчин  $\text{NaCl} + \text{K}_2\text{CrO}_4$  у конц.  $10^{-2}$  М.

$\text{PPAgCl} = 10^{-10}$ ;  $\text{PPAg}_2\text{CrO}_4 = 10^{-12}$ ;

$[\text{Ag}][\text{Cl}] = 10^{-10}$   $[\text{Ag}] = 10^{-10}/10^{-1} = 10^{-9}$  М;

$[\text{Ag}]^2[\text{CrO}_4] = 10^{-12}$ ;  $[\text{Ag}] = 10^{-5}$ ;

Тому осаджуватися буде спочатку  $\text{AgCl}$ , а потім  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .  $[\text{Ag}]$  поступово підвищується й у якійсь момент досягне потрібної концентрації (див. криву титрування).

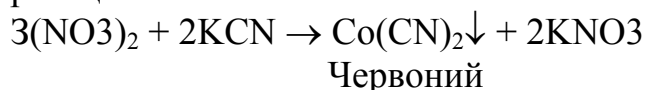
З цього моменту поряд із  $\text{AgCl}$  почне осаджуватися  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (хромат срібла).

$[\text{Ag}][\text{Cl}] = 10^{-10}$ , отже  $[\text{Cl}] \approx 10^{-5}$ . У такий спосіб іони  $\text{Cl}^-$  практично цілком обложіні.  $p\text{Cl} = 5$  - лежить усередині стрибка  $p\text{Cl}$  і дозволяє при концентрації  $10^{-2}$  М точно фіксувати точку еквівалентності.

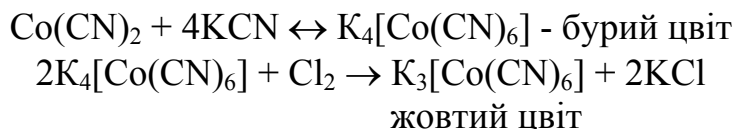
## 3.3. Комплексонометрія

### 3.3.1. Комплексні сполуки

Розглянемо реакцію:



Додамо до осадка надлишок KCN:

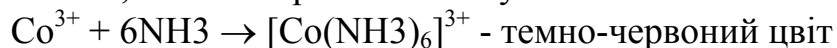


У результаті цих реакцій ми одержали комплексні речовини: гексацианокобальтат (II) калію і гексацианокобальтат (III) калію, що аналогічні гексацианоферрату (II) калію і гексацианоферрату (III) калію.

За допомогою звичайних реактивів у цих розчинах неможливо виявити іони заліза і кобальту.

Але можна виявити іони калію й іони комплексів.

Прості іони перехідних металів можуть приєднувати не тільки іони протилежного знака, але і нейтральні молекули:



Іон такого типу на відміну від простих іонів називаються комплексами, а сполуки, що вони утворюють, називаються комплексними сполуками.

При написанні комплексні іони візьмуть у квадратні дужки.

У водяних розчинах комплексної солі подібного типу в процесі електролітичної дисоціації поведуться як сильні електроліти. Самі комплексні іони диссоціюють дуже слабо - між складовими частинами комплексного іона існують зв'язку не іонного типу - ковалентні, координаційні, водневі (тип донорно-акцепторної).

Велика роль комплексних сполук у природі. Комплексних сполук відомо набагато більше, чим узагалі неорганічних сполук.

Число лігандів, що розташовуються навколо комплексообразователя називається координаційним числом.

Для рідкісних комплексообразователей координаційне число залишається постійним (приклад  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ).

Центральний іон називається комплексообразователем, що приєднуються до нього іони - ліганди.

Будівля комплексів

Ліганди групуються навколо комплексообразователя розташовуються симетрично. При цьому вони утворюють геометричні фігури: плоскі - трикутник, квадрат або об'ємні - тетраедри, октаедри. По рогах розташовуються ліганди, у центрі - іон комплексообразователя.

Заряд комплексного іона виражається алгебраїчною сумою позитивних і негативних зарядів центрального іона і координуючих навколо нього лігандів.

Лиганды, що займають у координаційній сфері центрального атома 1 місце, тобто пов'язані з комплексообразователем через 1 атом ліганда називаються монодентантними - усі неорганічні комплекси.

Лиганды, що займають у координаційній сфері центрального атома декілька місць (більше одного), тобто пов'язані з комплексообразователем через декілька атомів ліганда, називаються полідентантними.

Полидентантные лиганды, що при координації на атомі металу займають одне, або декілька каблучок, називаються хелатними лігандами, вони утворюють внутрикомплексные сполуки.

Природа координаційного зв'язку.

Зв'язку можуть мати чисто електростатичний характер - за рахунок притягивання між негативними зарядженим лігандом або диполем лігандом (коли один з атомів ліганда має  $\delta^-$  заряд) і + зарядженим центральним іоном. Приклад - макроциклические полиэфиры.

При утворенні комплексів зв'язок може бути донорно-акцепторной - виникає за рахунок неподделенных електронних пар лігандов. Ці електронні пари надходять у загальне використання ліганда і центральний іон, займаючи при цьому вільні гібридні орбітали комплексообразователя (приклади лігандов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Лиганды можуть мати неподделенную  $\sigma$  електронну пару і вакантні  $\pi$  орбітали ( $\text{Z}$ ,  $\text{CN}$ ).

При утворенні донорно-акцепторных зв'язків виникають гібридні орбітали за участю s, p, d електронів.

У випадку, якщо в гибридизации беруть участь тільки s і p орбітали з утворенням  $sp$  або  $sp^3$  гібридних орбіталей, зв'язок має значний іонних характер.

Якщо в гибридизации беруть участь d електрони, донорно-акцепторная зв'язок носить характер ковалентной зв'язку. Причому не тільки  $\sigma$  зв'язок, але і  $\pi$  зв'язку можуть виникати в цьому випадку.

$sp$  - лінійна ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ )

$sp^3$  - тетраэдрическая ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ )

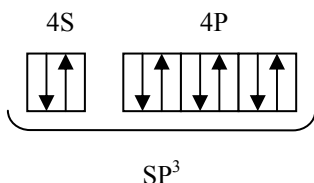
$dsp^2$  - квадратна ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ )

$d^2sp^3$  - октаэдрическая ( $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+,3+}$ )

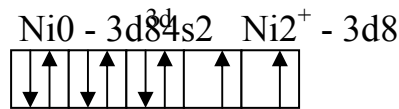
Приклади:

1.  $\text{Zn}^0 - 3d^{10}4s^2$ ;  $\text{Zn}^{2+} - 3d^{10}$  електронів

У  $\text{Zn}^{2+}$  d рівень цілком зайнятий і вільних d орбіталей немає, нло є вільна 4s орбіталь і три вільні 4p орбітали. У комплексі  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  4 електронні пари азотів займають  $4sp^3$  гібридні орбітали  $\text{Zn}^{2+}$ . Комплекс має тетраэдрический характер.



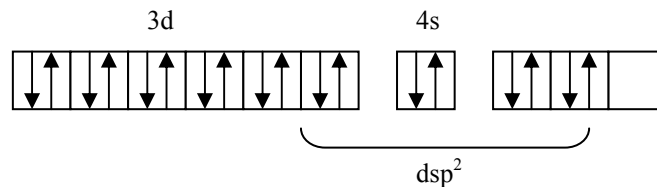
2. Нікель  $\text{Ni}^{2+}$  із ціанідами-іонами утворить комплекс  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$



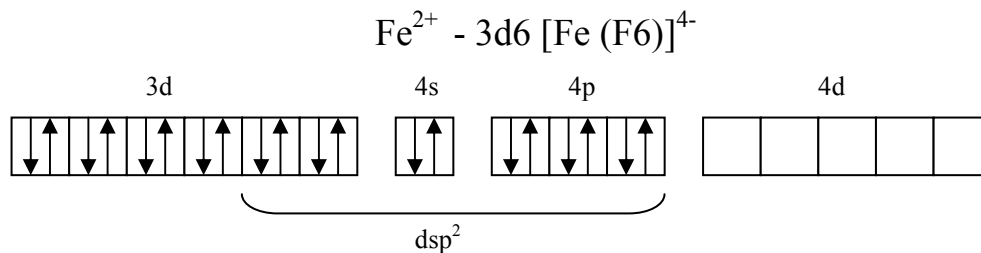
При взаємодії з іонами CN<sup>-</sup> відбувається спарювання двох d електронів і що утворився d орбиталь, s орбиталь і p<sup>2</sup> орбитали утворюють гібридні dsp<sup>2</sup> [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

Могли бї утворитися і sp<sup>3</sup>, але енергетически це більш вигідніше, такі зв'язки більш тривкі, такий комплекс не магнітний.

2. Октаэдрические комплексы d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> гибридизация.



Гибридизация за участю d орбиталей може бути двох типів: із використанням внутрішніх d орбиталей, причому для того самого іона (тобто і 3d орбитали і 4d орбитали).



Відбувається спарювання чотирьох 3d електронів і на вільні 3d орбитали заповнюються електронними парами CN<sup>-</sup>.

Комплекс [Fe (F<sub>6</sub>)]<sup>4-</sup> має чотири неспаренних електрони - парамагнітний, [Fe (CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> не має неспаренних електронів - діамагнітний.

З однотипних комплексів найменш стійкі ті, що характеризуються наявністю в комплексообразователя неспаренних електронів, вільних внутрішніх d-орбиталей, а також ті, що виникають за рахунок зовнішньої гібридизації.

Найбільше тривкі комплекси виникають за рахунок d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> гибридизации внутрішніх d-орбиталей.

### 3.3.2. Застосування в аналітичній хімії неорганічних (монодентантных) комплексів

Їхнє застосування засноване в основному на тому, що цієї сполуки є пофарбованими, тобто поглинають у видимій області світла.

За рахунок чого? Роздивимося на прикладі комплексів.

У перехідних елементів d-електрони розташовані на п'ятьох d-орбіталях: dx<sub>y</sub>, dx<sub>z</sub>, dy<sub>z</sub>, dz<sup>2</sup>, dx<sup>2</sup> - y<sup>2</sup>. Якщо намалюємо осі координат, то останні дві орбітали характерні тим, що розташовані по осях координат, а

перші три - між осей координат. У вільному атомі або іоні всі d-електрони мають однакову енергію. Лиганды, що приєднуються до позитивно зарядженого іона металу є або аніонами, або полярними молекулами, повернені до комплексообразователю негативним кінцем. Між негативними зарядами лігандов і d-електронами виникають сила отталкивання, що веде до збільшення енергії d-електронів. Проте вплив лігандов на d-електрони неоднаково: енергія електронів на d-орбіталах розташованих ближче до лігандам збільшується більше, ніж на d-орбіталах віддалених від лігандов, тобто під дією лігандов відбувається розщеплення енергетичних рівнів d-орбіталей.

Для октаедра ліганды розташовані по осях координат x, y, z, отже електрони що займають орбітали  $d_{z^2}$  і  $d_{x^2 - y^2}$  мають велику енергію. Електрони, що займають орбітали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  навпаки мають меншу енергію.

Розмір енергії розщеплення енергетичних рівнів  $\Delta$  залежить від природи лігандов і конфігурації комплексу.

Лиганды по силі впливу на енергію електронів (по силі розщеплення рівнів) можуть бути розташовані в порядку убутання в такому ряду:

CN<sup>-</sup> > CO > NO<sub>2</sub><sup>-</sup> > NH<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>O > F<sup>-</sup> > COO<sup>-</sup> > OH<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>

Ця послідовність називається спектрохімічним поруч.

Відповідно до правила Хунда електрони при достатньому кількості орбіталей будуть ринутися розташуватися по одному на кожній орбіталі, причому в першу чергу будуть заповнюватися орбітали з низькою енергією.

Для того, щоб перекасти електрон з орбітали, де він один, на орбіталі де вже є електрон (спарити електрони) необхідно затратити яке кількісто енергії P.

У зв'язку з цим, при наявності в іоні комплексообразователя більшого числа електронів, чим число орбіталей із низькою енергією, можуть виникнути 2 випадку.

1. При ( $\Delta < P$ ) електрони катіона займають ті ж орбітали, що й у вільному іоні, при цьому може йти заповнення зовнішніх d-орбіталей. Іон знаходиться в стані з високим спиною (парамагнітен).

2. При ( $\Delta > P$ ), електрони переходять на вже зайняті орбітали з низькою енергією. У результаті спарювання електронів спин зменшується - стан із низьким спиною.

Лиганды, розташовані в спектрохімічному ряду до NH<sub>3</sub> включно звичайно викликають спарювання електронів.

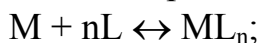
При утворенні комплексу електрони з атомних орбіталей переходять на молекулярні орбітали. При цьому електрони, що займають у вільному іоні  $d_z$  орбітали (із низькою енергією) при утворенні комплексу переходять на несвязывающие молекулярні орбітали, що по енергії мало відрізняються від атомних орбіталей. Електрони з d( орбіталей переходять на разрыхляющие молекулярні орбітали або (\* або (\*). Отож саме наявність орбіталей \* , що не зв'язують , обуславливает поглинання світла у видимій області. Оскільки при поглинанні кванта світла електрон переходить на більш високий

енергетичний рівень, чим менше різниця енергії рівнів, тим менше енергія кванта - більше довжина хвилі. Найменша різниця енергії між  $\pi$  орбиталлю і  $\pi^*$  - відповідає видимому світлу.

Комплексні іони можуть утворюватися за рахунок  $s$  і  $p$  ( $sp^3$ -гибридизация) орбиталей - такі зв'язки мають значний іонний характер. За участю  $d$ -орбиталей ((наприклад  $d^2sp^3$  орбитали) - тобто  $d$ -орбитали з  $\pi$ -орбиталей, превр. у разрых. що зв'язують орбитали) - носять характер ковалентних зв'язків. Про це говорить const усталеності до  $10^{30}$ .

### 3.3.3. Внутриккомплексні сполуки. Константа нестійкості комплексів

Схематически процес комплексообразования можна уявити у виді



застосувавши закон дії мас:

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n};$$

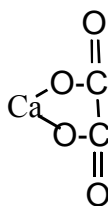
де  $K_n$  - константа стійкості комплексу.

Чим менше  $K_n$ , тим стійкіше комплекс. Зручніше застосовувати const усталеності комплексу  $DO = 1/K_n$  - чим вище, тим стійкіше комплекс. До може бути до  $10^{30}$ .

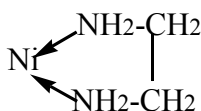
Визначення. Полидентантные лиганды, що при координації на атомі металу замикають одне або декілька каблучок, називаються хелатними лигандами (або клешневидними).

Координаційної сполуки, що вони утворять називаються внутриккомплексними.

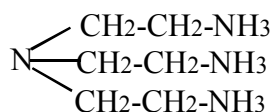
Приклади: щавлева кислота: 1 цикл



Этилендиамин  $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$



Триаминотриетиламин

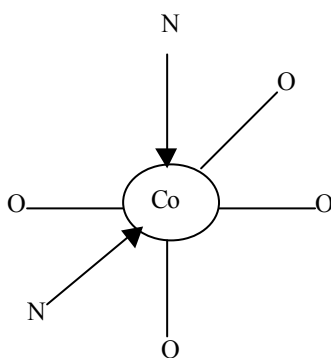


Всі чотири атоми азоту можуть утворювати координаційні зв'язки з іонами металу, наприклад  $Zn^{2+}$ . Комплекс утвориться таким чином, що кожний атом азоту використовує свою неподілену пару для утворення

координаційного зв'язку з  $Zn^{2+}$ , у результаті чого, атоми азоту розташовуються приблизно тетраедрически в координаційній сфері комплексообразователя.

Найбільше відомим хелатним лігандом є ЕДТА - являє собою гексадентантний ліганд, утворить комплекси з багатьма 2-х і 3-х валентними іонами перехідних металів, а також із 2-х валентними іонами щелочноземельних металів.

Аніон ЕДТА несе заряд 4-. Такі чотири карбоксильні групи, а також два атоми азоту можуть утворювати зв'язку з іоном металу, у такий спосіб цей ліганд є гексадентантним. У стійких комплексах, наприклад із  $Co^{3+}$  4 атома кисню і 2 атома азоту розташовуються приблизно октаедрически, тобто систематично ці комплекси можна зобразити як на малюнку.



Важливою особливістю хелатних комплексів є їхня підвищена усталеність у порівнянні зі структурно подібними монодентантними комплексами.

Так, наприклад, для комплексу  $Zn^{2+}$  із триамінотриетиламіном  $DO = 5 \cdot 10^{14}$ , тоді як для  $[Zn(NH_3)_4]^{2+} = 10^9$ , тобто в  $5 \cdot 10^5$  разів нижче, хоча зв'язку ті ж самі.

Це обумовлено тим, що атоми азоту не можуть вільно переміщатися в розчині, незалежно друг від друга, оскільки вони пов'язані між собою.

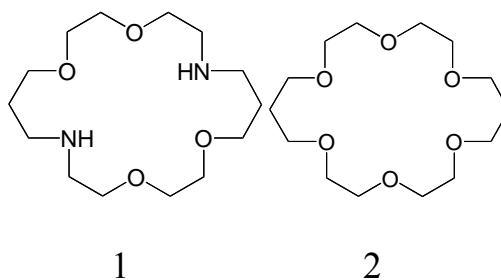
У цьому і складається суть хелатного ефекту. Хелатні ліганди називаються комплексонами. Хелатні ліганди часто утворюють з іонами металів різні зв'язки - ковалентні і донорно-акцепторні.

Так ЕДТА утворить із центральним іоном чотири ковалентні зв'язки за рахунок заміщення 4-х атомів водню в карбоксильних груп і двох донорно-акцепторних зв'язків за рахунок неподілених електронних пар азоту.

Крім зазначених сполук мають комплексоны, що утворюють із центральним іоном зв'язку за рахунок електростатичної взаємодії - так називані макроциклические комплекси.

Роздивися деякі з них.

1. Краунефіри.



18-краун-6 (1) - 18<sup>ти</sup> членний цикл із 6 гетероатомами, кожний фрагмент являє собою просту ефірну групу, тому вони ще називаються макроциклические полиэфиры. У якості гетероатомов можуть бути також атоми азоту або сірки, наприклад диаза-18-краун-6 (2).

Комплекси можуть утворюватися як із перехідними і щелочноземельними металами, так і з лужними металами, що взагалі більше мабуть і не зустрічається - за рахунок електростатичного тяжіння між позитивно зарядженим іоном металу і  $\delta^-$  зарядженими гетероатомами. Причому, чим краще порожнина комплексона підходить до радіуса металу (для іонів имеющих однакову поверхню), тим стійкіше будуть комплекси. До циклічним поліефірам приєднують різноманітні функціональні групи, за допомогою яких можна збільшити константу усталеності комплексу лиганда з визначеними металами. Наприклад, дибензо-18-краун-6.

Замкнув диаза-18-краун-6 по азотах ще одним ланцюжком одержують бициклическую структуру - катіон утворюється цілком оточеним  $\delta^-$  зарядами гетероатомов і йому набагато сутужніше відтіля вийти, що підвищує усталеність комплексів.

Комплекси, утворені за рахунок киснів карбоксильных груп (ЭДТА) звичайно електронейтральны. Комплекси, утворені тільки за рахунок донорно-акцепторных зв'язків з атомами азоту, або за рахунок електростатичного тяжіння являють собою іони.

### 3.3.4. Застосування комплексонів. Комплексонометрия

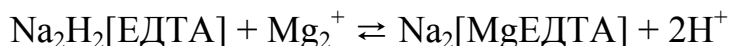
1. Зміна окисно-відбудовних потенціалів (зменшення)
2. Маскирование іонів, тобто якщо мають мешающие іони, те їх можна вивести зі сфери реакції за допомогою комплексонів.
3. Розчинення труднорастворимых осадків: наприклад, якщо ми до осадка  $BaSO_4$  додамо ЕДТА, то осадок буде розчинятися, тому що  $Ba$  буде переходити в комплекс  $ЭДТА \cdot Ba$  і його  $[Ba^+]$  буде сильно зменшуватися, тоді  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$  стане менше ПР.
4. Розділення металів, навіть лактанодів.
5. Багато комплексоны добре розчинні в органічних розчинниках, а катіони металів не розчинні. За допомогою комплексонів можна перекладати катіони з водної фази в неводную фазу й у такий спосіб екстрагировать або концентрувати цікавлячий нас катіон.



6. За допомогою комплексонів можна дуже точно вимірювати концентрацію катіонів у розчині. Цей метод називається комплексометриєю або комп. титруванням.

Найчастіше в комплексометрії застосовують трилон Б -  $\text{Na}_2\text{H}_2[\text{EDTA}]$ , тому що 1. він є комплексом для дуже багатьох металів і 2. різноманітні катіони, що навіть мають різні заряди утворюють комплекси з молекулярним співвідношенням катіон:аддгид = 1:1, тобто нестехіометричні відношення виключаються.

Рівняння комплексоутворення трилона Б і наприклад іона  $\text{Mg}^{2+}$  і структуру комплексу можна уявити в такому виді:



При цьому утворюються два ковалентні зв'язки і дві донорно-акцепторні. Якщо це іон перехідного металу, то структура комплексу подібна з EDTA -  $\text{Co}^{3+}$ , тобто октаедр.

Як очевидно з рівняння реакції утворення комплексу супроводжується виділенням протонів, тобто утворенням кислоти, щоб усунути рівновага вправо, тобто домогтися кращого комплексообразователя необхідно  $\text{H}^+$  зв'язувати  $\text{OH}^-$ . Найбільше сприятливим для цього є слабощелочная середовище  $\text{p} = 8-10$ , для чого застосовується аміачний буфер.

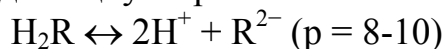
Для того, щоб при комплексометрическом титруванні визначити точку еквівалентності, тобто точку, де молярне співвідношення катіон : комплекс = 1:1. Застосовують різноманітні методи.

Можна, з огляду на, що при комплексообразовании виділяють  $2\text{H}^+$  у кількості еквівалентному приєднанню металу визначити  $[\text{H}^+]$  або за допомогою рН-зависимих індикаторів, або за допомогою рН-метра. Але тоді немає можливості застосувати буфер - виникає небезпека, що комплекс не утвориться до кінця, особливо якщо катіона дуже багато.

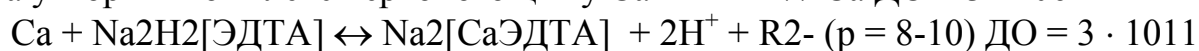
Частіше усього застосовують металлоіндикатори: ериохромовий чорний Т - для визначення  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  і мурексид - для визначення  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , але не  $\text{Mg}^{2+}$ .

Дія металлоіндикаторов заснована на тому, що вони самі утворюють комплекси з зазначеними катіонами, але менше стійкі, чим ці комплекси з трилоном Б. Причём індикатори у виді вільного ліганда й у комплексном виді мають різноманітне фарбування.

Роздивимося приклад титрування  $\text{Ca}^{2+}$  трилоном Б в присутності ериохрома чорного: ериохром чорний можна уявити у виді слабкої кислоти  $\text{H}_2\text{R}$ , що у лужному середовищі утворює аніон



$\text{Ca}$  утворить комплекс червоного кольору  $\text{Ca}^{2+} + \text{R}^{2-} \leftrightarrow \text{CaR}$   $\text{D.O.} = 3 \cdot 10^6$



При титруванні трилоном Б розчину, що містить комплекс  $\text{CaR}$ , ці комплекси розпадаються внаслідок утворення більш стійкого комплексу  $\text{Ca}$  - трилон Б, а аніони індикатора переходять у розчин. У точці еквівалентності

червоне фарбування розчину замінюється на синю внаслідок накопичення в розчині аніона індикатора.

Титрування з мурексидом відбувається аналогічно:

У лужному середовищі мурексид (HR) диссоціює



У точці еквівалентності червоне фарбування розчину сменялась на синьо-фіолетову.

Коли немає підходящого індикатора застосовують метод оберненого титрування.

До аналізованого розчину додають точний об'єм трилона Б с відомою концентрацією, так, щоб був явно надлишок комплексона. Проводять реакцію комплексоутворення (скажемо, із нагріванням). Потім точним розчином  $\text{MgSO}_4$  визначають надлишок (кількість, що залишилося,) трилона Б с поміччю наприклад ериохрома чорного. Після цього визначають, яке кількість пішло на комплексоутворення з аналізованим катіоном і отже кількість самого аналізованого катіона.

### 3.4. Окисно-відновні методи (оксидиметрія)

У методах оксидиметрії використовуються окисно-відбудовні реакції, тобто реакції пов'язані з переходом електронів.

Окислюванням називають реакцію, пов'язану з втратою атомом, іоном або молекулою електронів, а відновленням - придбання електронів.

При цих реакціях окислювач - приєднуючи електрони - відновлюється, а відновник - отдавая електрони - окислюється.

Мірою окисної спроможності даного окислювача є спорідненість до електрона, що представляє собою енергію, що (виділяється) визволяється при приєднанні до нього електронів.

Мірою відновної спроможності даного відновника є потенціал іонізації (іонізаційний потенціал) чисельно рівний енергії, що потрібно затратити для того, щоб видалити від нього електрон на безкінечну відстань.

Іншими словами, свої електрони ніякий відновник просто так не віддасть. Необхідно, щоб енергія при приєднанні до окислювача електрона, була вище, чим потенціал іонізації.

Т.е. процес окислювання можлива якщо вільна енергія Гиббса  $\Delta G < 0$ , чим більше різниця  $\Delta G$ , тим із більшою константою рівноваги протікає процес.

У окисленій формі ступінь окислювання елемента більше, оскільки в нього менше електронів, у відновленій формі ступінь окислювання менше:  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Cl}_2^{(0)}$  і  $\text{Cl}^-$ .

Окисна форма кожної окисно-відбудовної пари є окислювачем; відновлена форма - відновником.

При цьому чому сильніше окислювач у даної парі, тим слабкіше буде відновник і навпаки.

### 3.4.1. Окисно-відновний потенціал

Передбачати напрямок окисно-відбудовної реакції можна тільки знаючи кількісну характеристику відносної сили окислювачів і відновників (розмірами енергії іонізації і спорідненості до електрона користуватися незручно). Тому такою характеристикою є розмір окисно-відбудовного потенціалу.

Окисно-відбудовний потенціал є функція від вільної енергії Гиббса

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF};$$

$$\Delta E = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст}},$$

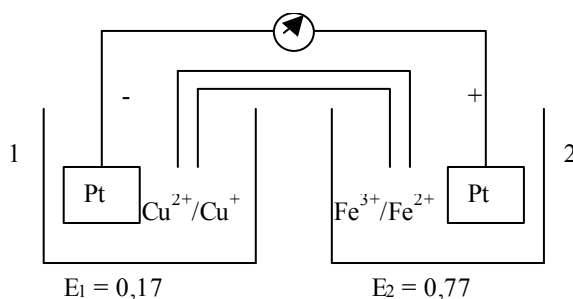
при цьому процес окислювання можливий, якщо  $\Delta E > 0$ .

У реальних умовах ніколи не бувають подані чистий окислювач і чистий відновник. Вони завжди будуть присутні у виді пари: окислена форма + відновлена форма і  $\Delta E = E^1_{\text{окисл/восст}} - E^2_{\text{окисл/восст}}$ .

Роздивимося на прикладі, коли ж буде протікати реакція окислювання.

Нехай у нас мають два Red/Ox пари  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  і  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

Для визначення напрямку інтенсивності реакції створимо електричну Red/Ox ланцюг.



Якщо змішати ці дві пари в розчині в різних кількостях, то можуть бути два варіанти:

1.  $\text{Cu}^{2+}$  відніме  $e^-$  у  $\text{Fe}^{2+}$  і перетворюється в  $\text{Cu}^+$ , а залізо в  $\text{Fe}^{3+}$
2.  $\text{Fe}^{3+}$  відніме  $e^-$  у  $\text{Cu}^+$  і перетворюється в  $\text{Fe}^{2+}$ , а мідь у  $\text{Cu}^{2+}$

Що відбудеться в нашій електронній цінуй. У розчинах іони  $\text{Cl}^-$  і в містку  $\text{KCl}$  з агаром.  $\text{Fe}^{3+}$  буде ринутися відірвати в Pt електрони, взагалі в Pt відірвати електрони важко, але оскільки в металі електрони усупільнені те уявимо, що це можливо і декілька електронів будуть відірвані, тоді Pt зарядиться позитивно стосовно розчину, створюється подвійний електричний прошарок і на цьому процес закінчиться  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

Те ж саме відбудеться на іншому електроді з міддю. Т.е. стосовно безкрайості і той і інший електрод можуть бути заряджені позитивно, але загубити потенціал, що створила та й інша пару ми не можемо (ми до речі можемо померять зміну потенціалу стосовно розчину, якщо змінювати

концентрацію іонів). Тепер замкнемо ланцюг і поміряємо падіння напруги на сольовому містку або інше R. Електрод 2 зарядиться позитивно стосовно електрода 1. Т.до.  $\text{Fe}^{3+}$  прийме електрон від електрода і перетворюється в  $\text{Fe}^{2+}$ . На іншому електроді  $\text{Cu}^+$  віддає електрон електроду і перетворюється в  $\text{Cu}^{2+}$  і цей електрон по електричному ланцюзі перейде до другого електрода, де знову буде відданий  $\text{Fe}^{3+}$ . На 1 перехід електрона, один іон  $\text{Cl}^-$  перейде в обернену сторону.

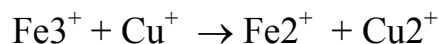
Хоча  $\text{Cu}^+$  і не вигідно віддавати електрон, проте енергія виделяючася при приєднанні  $\text{Fe}^{3+}$  електрона вище, чим енергія відриву електрона в  $\text{Cu}^+$  і термодинамічески вигідно для системи, щоб електрон із  $\text{Cu}^+$  перейшов до  $\text{Fe}^{3+}$ .

$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,6\text{В}$  - розмір позитивна, отже пару  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  буде окислювачем стосовно пари  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$

На електроді 2 буде йти реакція  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

На електроді 1 буде йти реакція  $\text{Cu}^+ - e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

Склавши обидва полуреакции, одержимо загальне рівняння окисно-відбудовної реакції:



З огляду на, що окисно-відбудовних пар дуже багато, неможливо всіх їх вимірювати один з одним.

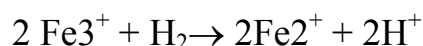
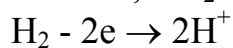
Щоб одержати порівнянні результати, потрібно при визначенні Red/Ox потенціалів необхідно різноманітні пари комбінувати завжди з одною і тією же стандартною парою. Для цього ланцюга приймають нормальний водневий електрод, що подає собою пару  $\text{H}_2/2\text{H}^+$ , при концентрації  $\text{H}^+ = 1 \text{ м}$ ,  $\text{P}_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ .

Потенціал нормального водневого електрода умовно прийнятий 0 (як за 00 прийнята температура плавлення льоду).

Тоді можна визначити нормальний окисний потенціал любой пари. При цьому концентрації кожного компонента пари повинні бути однакові, у загальному випадку = 1.

Приклад: водневий електрод і пара  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Pt - електрод у розчині Fe буде заряджений позитивно до водневого електрода, отже  $\text{Fe}^{3+}$  буде відновлятися, а  $\text{H}_2$  - окислятися.



$\Delta E$  цього елемента будет равно

$$\Delta E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,77\text{В}$$

$$E_{0 \text{ } 2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ В}$$

$$E_{0 \text{ } \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В.}$$

Знак + показує, що при комбінуванні даної пари з водневим електродом, вона відіграє роль позитивного полюса і навпаки, якщо якась пару буде бути негативним полюсом, те її потенціал буде рахуватися негативним.

Для пари  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$   $E_{0 \text{ Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = +1,84 \text{ В}$  - це значить, що прагнення до приєднання електронів у  $\text{Co}^{3+}$  вище, чим у  $\text{Fe}^{3+}$ , отже  $\text{Co}^{3+}$  є більш сильним окислювачем, чим  $\text{Fe}^{3+}$ , а  $\text{Co}^{2+}$  - більш слабким відновником, чим  $\text{Fe}^{2+}$ , тобто сутужніше віддає свої електрони.

Визначення. Чим більше нормальний окисний потенціал даної пари, тим більше сильним окислювачем є її окисна форма і тим більше слабким відновником - відновлена форма.

Окислювачі з великим потенціалом спроможні окисляти любой із відновників із меншим потенціалом. Відновники з меншим потенціалом спроможні відновлювати окислювачі з великим потенціалом.

Як користуватися цим правилом на практику. Існують таблиця нормальних окисно-відбудовних потенціалів (стандартні електродні потенціали).

Табл. 2

Таблиця нормальних потенціалів

Окислювач	ne-	Відновник	$E_0(\text{У})$
$\text{K}^+$	+1e	$\text{K}$	-2,92
$\text{Cr}^{3+}$	+1e	$\text{Cr}^{2+}$	-0,41
$2\text{H}^+$	+2e	$\text{H}_2$	0,0
$\text{Cu}^{2+}$	+e	$\text{Cu}^+$	+0,17
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,57
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+3e	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,6
$\text{Fe}^{3+}$	+e	$\text{Fe}^{2+}$	+0,77

Зліва окислена форма. Справа відновлена форма. Звичайно вони розташовані в порядку зростання  $E_0$ , тоді будь-який окислювач, розташований нижче окислить будь-який відновник, розташований вище; причому вже готові полуреакції, для складних іонів обов'язково приведені умови, у яких відбувається реакція, тому що в таких реакціях часто бере участь  $\text{H}^+$ , або  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.4.2. Вплив умов проведення реакції на окисний потенціал

Дотепер ми розглядали випадки, коли концентрації компонентів Red-Ox пар рівні 1.

Що відбувається, коли вони не рівні - яка залежність  $E$  від  $C$ ?

Вона виражається рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ок}]^a}{[\text{Восст}]^b}$$

$$E = E_{0\text{ок/восст}} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ок}]^a}{[\text{Восст}]^b}$$

Так, наприклад, для пари  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  при концентрації  $[\text{Fe}^{3+}] = 1\text{М}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{М}$ .

Відповідно до рівняння Нернста:

$$E = 0,77 + 0,058 \lg 1/10^{-4} \approx 1,0 \text{ В.}$$

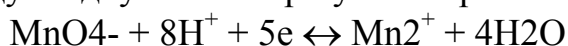
Для пари  $I_2 + 2e \leftrightarrow 2I^-$

$$E = 0,54 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

У випадку пари типу  $Zn^{2+}/Zn$ ,  $Cu^+/Cu$  один із компонентів являє собою практично не розчинне у воді речовина (у даному випадку метал), концентрація його є розміром постійної і приймається рівної 1 (входить у розмір  $E_0$ ), таким чином для пари  $Zn^{2+}/Zn$ :

$$E = -0,76 + \frac{0,058}{2} \lg [Zn^{2+}]$$

У випадку складних аніонів, що містять кисень, дуже часто перетворення окисленої форми у відновлену супроводжується глибокою зміною їхнього складу і відбувається при участі протонів водню:



У цьому випадку розмір  $E$  залежить також і від концентрації протонів, що входить у чисельник дробу:

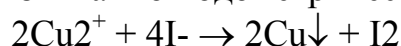
$$E = E_{0_{MnO_4^- / Mn^{2+}}} + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}; E_0 = 1,52$$

Отже для визначення  $E_0$  необхідно  $[H^+] = 1$ .

У випадку, якщо ця реакція йде в нейтральному середовищі (або лужний)  $E_0 = 0,6 \text{ В}$ , тобто без споживання  $H^+$ , то  $[H^+]$  не входить у рівняння Нернста.

Якщо в окисно-відбудовній реакції концентрації окремих компонентів Red-Ox пар будуть змінюватися, то відповідно до рівняння Нернста будуть змінюватися й окисні потенціали цих пар. При цьому може трапитися, що та з пар, у котрої нормальний окисний потенціал вище, одержить у результаті такої зміни менший потенціал.

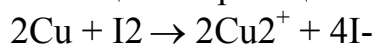
Приклад:  $Cu^{2+}$  визначають звичайно іодометрически:



$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,17 \text{ В}$$

$$E(I_2/2I^-) = 0,54 \text{ В}$$

Відповідно до нормальним потенціалом реакція повинна йти в іншу сторону



Причина обертання реакції полягає в слабкій розчинності  $Cu \Rightarrow$  концентрація  $[Cu^+]$  дуже низка, що значно змінює окисний потенціал пари  $Cu^{2+}/Cu^+$ .

Нехай  $[I^-]$  у розчині = 0,1М;  $PCu = 10^{-12}$ ;  $[Cu^+] = 10^{-12}/10^{-1} = 10^{-11} \text{ М}$

Запишемо рівняння Нернста для цієї пари:

$$E = 0,17 + 0,058 \lg [Cu^{2+}]/10^{-11} = 0,81 + 0,058 \lg [Cu^{2+}]$$

Оскільки розмір  $0,81 > E_{I_2/2I^-}$  (0,54), то реакція йде з утворенням  $Cu$ .

Причиною зміни напрямку реакції може служити не тільки утворення труднорастворимого сполуки, але і зв'язування якогось іона в тривкий комплекс.

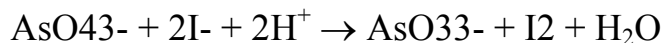
Приклад:  $E_{Co^{3+}/Co^{2+}} = +1,84 \text{ В}$ ; а для пари  $[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}$   $E_0 = +0,1 \text{ В}$

На розмір окисного потенціалу часто дуже сильно впливає концентрація  $[H^+]$  у розчині, тому зміна напрямку реакції може бути наслідком зміни р середовище.

Приклад:

$E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = +0,57V$ ; (у присутність  $2H^+$  по таблиці)

$E_{I_2/2I^-} = +0,54 V$ , тобто виходячи з нормальних окисних потенціалів повинна йти реакція:



Якщо  $[H^+] = 1$ , то ця реакція і буде йти.

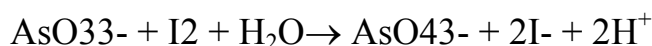
Якщо ж цю реакцію проводити в присутність  $NaHCO_3$ , те буде проходити ще одна реакція



При цьому  $p = 8$ ; розрахуємо

$$E = E^0 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]} = 0,57 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-16} + \frac{0,058}{2} \lg \frac{AsO_4}{AsO_3} = 0,11 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{AsO_4}{AsO_3}$$

Т.до.  $0,1V$  менше, чим  $E_{I_2/2I^-} = +0,54 V$ , те при  $p = 8$  ця реакція буде йти в обернену сторону:



Т.е. елементарний іод будет окисляти іони  $AsO_3^{3-}$ . У такий спосіб додавання в середовище іонів  $H^+$  підвищує потенціал пари  $AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}$ , що веде до протікання першої реакції. Зв'язування протонів, що виділяються в ході другої реакції, сприяє плину цієї реакції.

Якщо іони споживаються при реакції, її потрібно звістки в кислому середовищі і навпаки, якщо вони утворюються в результаті реакції, їх потрібно зв'язувати лугами або речовинами типу  $NaHCO_3$ .

Для зміни напрямку реакції потрібно менша зміна концентрації одного з реагентів або р середовище, чим менше різниця окисних потенціалів відповідних пар.

Наприклад:

$Pb^{2+} + Sn = Pb + Sn^{2+}$  різниця нормальних потенціалів буде дорівнює  $\approx 0,01V$ . Достатньо понизити  $[Pb^{2+}]$  стосовно  $[Sn^{2+}]$  ледве більше, ніж у 10 разів і напрямок реакції зміниться на протилежне.

З іншої сторони для реакції  $Fe^{3+} + Cu = Fe^{2+} + Cu^{2+}$  різниця  $E = 0,6V$  і для її обертання прийшлося б понизити  $[Fe^{3+}]$  стосовно  $Cu^{2+}$  більш ніж у 1010 разів.

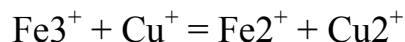
Отже, можливість зміни напрямку реакції на протилежне найбільше ймовірна у випадку, що коли відповідають пари мають близькі по розмірі нормальні окисні потенціали.

### 3.4.3. Константи рівноваги окисно-відновних реакцій

Можливість зміни напрямку окисно-відбудовних реакцій є слідством їхньої оборотності.

Оборотні реакції призводять до встановлення хімічної рівноваги. Константу рівноваги легко розрахувати, знаючи нормальні окисні потенціали обох пар, що беруть участь у реакції.

Приклад:



$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}}^0 = 0,77$$

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}}^0 = 0,17$$

Запишемо рівняння для окисних потенціалів пар

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}} = 0,17 + 0,058 \lg[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$$

$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}} = 0,77 + 0,058 \lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

З цих рівнянь очевидно, що в міру збільшення  $[\text{Cu}^{2+}]$  і  $[\text{Fe}^{2+}]$  і зменшення концентрацій  $[\text{Cu}^+]$  і  $[\text{Fe}^{3+}]$  у результаті плинності реакції, потенціал пари  $E_{\text{Cu}/\text{Cu}}$  буде рости, а потенціал пари  $E_{\text{Fe}/\text{Fe}}$  буде знижуватися. Зрештою ці потенціали порівнюються - стан рівноваги, отже в стані рівноваги можна записати:

$$0,17 + 0,058 \lg[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+] = 0,77 + 0,058 \lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]; \text{ перенесемо}$$

слагаемые:

$$0,058(\lg[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+] + \lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = 0,6;$$

$$\lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^+][\text{Fe}^{3+}]} = \frac{0,6}{0,058};$$

Під знаком логарифма коштує вираження ДО рівноваги  $\Rightarrow \lg = 10$ ; ДО = 1010; тобто в стані рівноваги твір концентрацій  $[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]$  у 1010 разів більше, чим  $[\text{Cu}^+][\text{Fe}^{3+}]$ .

Іншими словами:

Високе значення константи рівноваги свідчить про те, що відповідна реакція протікає практично до кінця.

Якщо врахувати, що 0,058 ділиться на n, те в загальному виді:

$$\lg K = \frac{(E_0^1 - E_0^2)n}{0,058};$$

де  $E_0^1$  і  $E_0^2$  - нормальні окисні потенціали, що відповідають:  $E_0^1$  - окислювачу й  $E_0^2$  - відновнику, n - число електронів.

З формули очевидно, що константа рівноваги повинна бути тим більшою, ніж більше різниця нормальних окисних потенціалів. Якщо ця різниця велика, реакції йдуть практично до кінця. Навпаки, при малій різниці потенціалів хімічна реакція до кінця не дійде.

#### 3.4.4. Криві титрування



При оксидиметрическом титруванні концентрації речовин, що реагують, увесь час змінюються, відповідно відповідно до рівняння повинний змінюватися окисний потенціал розчину.

Якщо розміри окисного потенціалу завдавати на графіку в різноманітні моменти титрування, що має вид сигмоидной кривої, характерної для кривів титрування при нейтралізації. Якщо титрувати  $\text{Fe}^{2+}$  іонами  $\text{MnO}_4^-$ , крива має такий вид:

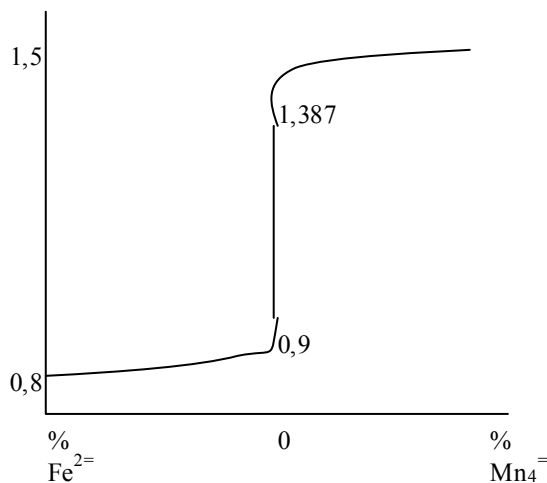


Рис. 4 Крива титрування по методу окиснення-відновлення.

У області від 0,1% надлишку  $\text{Fe}^{2+}$  до 0,1% надлишку  $\text{MnO}_4^-$  спостерігається різкий скачок потенціалу від 0,9В до 1,47В. При цьому потенціал відповідає точці еквівалентності і лежить на середині стрибка. У даному випадку він буде рівним 1,387В. Розмір стрибка потенціалу поблизу точки еквівалентності залежить від різниці нормальних окисних потенціалів - чим більше різниця, тим більше скачок і не залежить (звичайно) від ступеня розбавленості розчинів, оскільки в рівняння Нернста входить відношення концентрацій, що із розведенням розчинів не змінюється.

Потенціал у точці еквівалентності в загальному виді буде дорівнює:

$$E = \frac{bE_0^1 + aE_0^2}{a + b},$$

де  $E_0^1$  і  $E_0^2$  - нормальні потенціали пар окислювача і відновника: а и b - стехіометриються коефіцієнти при окислювачі і відновнику відповідно.

Якщо стехіометриються коефіцієнти = 1, то потенціал у точці еквівалентності буде лежати посередине стрибка потенціалу.

Якщо ми зможемо визначити стрибок потенціалу: потенціометрически або за допомогою індикаторів, те отже ми можемо визначити точку еквівалентності і відповідно концентрацію шуканої речовини.

У деяких випадках можна обійтися і без індикатора, якщо фарбування розчину, що титрує, достатньо різко змінюється в ході реакції.

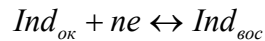
Перманганатометрия, иодометрия.

Малинове фарбування  $\text{MnO}_4^-$  зникає в результаті перетворення його в  $\text{Mn}^{2+}$  - безбарвний.

Буре фарбування іода зникає при перетворенні його в I<sup>-</sup>. Правда, у цьому випадку застосовують індикатор - крохмаль, але це індикатор на іод, а не відповідно редокс-індикатор.

Власне окисно-відбудовні індикатори являють собою речовини, спроможні оборотно<sup>^</sup> окислятися або відновлятися, причому окислена і відновлена форми мають різноманітне фарбування.

Отже індикатор можна уявити як окисно-відбудовну пару, до котрого применимо рівняння Нернста



де E<sub>0</sub> - потенціал, при котрому [Indок] = [Indвосст].

Область переходу фарбування індикаторів являється

$$E = E_0 \pm \frac{0,058}{n}$$

Наприклад індикатор дифениламин - Indвосст - безбарвний, Indок - синьо-фіолетове фарбування. Область переходу 0,73 - 0,79. E<sub>0</sub> = 0,76.

Метиленовий синій: Indвосст - безбарвний, Indок - блакитний. E<sub>0</sub> = 0,53.

## Література

### Література

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – 584с.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1977.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. Т.1. – М.: Высшая школа, 1989. – 319с.
4. Воскресенский А.Г. Солодкин И.С., Семиколонов Г.Ф. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. М.: Просвещение, 1985.
5. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1991.
6. Жаровський Ф.Г. і ін. Аналітична хімія.- К.: "Вища школа", 1982. – 543 с.
7. Логинов Н.Я., Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. – М.: Просвещение, 1979. – 480с.
8. Логинов Н.Я., Орлова М.Н. Сборник задач и упражнений по качественному анализу. – М.: Просвещение, 1976. – 232с.
9. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Кн.1. – М.: Химия, 1990. – 480с.
10. Посыпайко В.И., Козина Н.И. Логачева Ю.П. Химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1989. – 448с.
11. Слюсарська Т.В. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Харків: Видавництво ХДПУ, 2004.
12. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – 615 с.

### Додаткова література

13. Белявская Т.А., Большова Т.А., Брыкина Г.Д. Хроматография неорганических веществ. М.: Высшая школа, 1986.
14. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – М.: Химия, 1988.
15. Гиллебранд Г.Э. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Химия, 1966, - 1111 с.
16. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. – М.: Высшая школа, 1983, - 191 с.
17. Дмитриев М.Т. и др. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. – М.: Химия, 1989. – 368 с.
18. Живописцев В.П., Селезнёва В.А, Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975. – 198с.
19. Мархол Милон. Ионообменники в аналитической химии. В 2-х ч., - М.: Мир, 1985, - ч.1 260 с., ч.2. Свойства и применение в неорганической химии, 280 с.
20. Морозов А.А. Хроматография в неорганическом анализе. – М.: Высшая школа, 1972, - 240 с.
21. Моросанова С.А. и др. Методы анализа природных и промышленных объектов. – М...6 Изд-во МГУ, 1988. – 95 с.
22. Набиванець Б.Й. і ін. Аналітична хімія природного середовища. К.: Лебідь, 1996.
23. Олексеюк С.В., Зима С.В. Аналітична хімія об'єктів природного середовища. Практикум. – Луцьк: Вежа, 2000. – 52с.
24. Олексеюк С.В., Сомов В.М., Зима С.В. Практикум з аналітичної хімії. – Луцьк: Вежа, 1999.
25. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во МГУ, 1985.
26. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа (под ред. И.П.Алимарина, В.М.Иванова). – М.: Изд-во МГУ, 1987.-204 с.

27. Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. - М.: мир, 1973. – 375 с.
28. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Кн.1. – М.: Мир, 1979. – 480с.
29. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды (под. общ. ред. Г.И. Арановича). Л.: Судостроение, 1979.
30. У Джи Уильямс, Определение анионов, М.: Химия, 1982.
31. Хроматографический анализ окружающей среды / Под. ред Р.Гроба. – М.: Химия, 1979
32. Юинг Г.В. Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1988.