



Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

І. Г. Воробйова,
О. П. Манжос

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. КОРОЗІЯ ТА ЗАХИСТ ВІД НЕЇ

Конспект лекцій

Суми
Сумський державний університет
2019

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. КОРОЗІЯ ТА ЗАХИСТ ВІД НЕЇ

Конспект лекцій
для студентів спеціальностей *101 «Екологія»* та *132 «Матеріалознавство»*
денної форми навчання

Затверджено
на засіданні кафедри
теоретичної та прикладної хімії
як конспект лекцій
із дисципліни «Аналітична хімія.
Корозія та захист від неї».
Протокол № 10 від 11.06.2019.



Суми
Сумський державний університет
2019

Аналітична хімія. Корозія та захист від неї : конспект лекцій / укладачі:
І. Г. Воробйова, О. П. Манжос. – Суми : Сумський державний університет, 2019. –
41 с.

Кафедра теоретичної та прикладної хімії

ТЕМА 1. Деякі положення теорії розчинів електролітів, що використовуються в аналітичній хімії

- 1.1. Основні поняття аналітичної хімії (аналітики).
- 1.2. Сильні та слабкі електроліти.
- 1.3. Загальна концентрація й активність іонів у розчині.
- 1.4. Іонна сила розчину.
- 1.5. Вплив іонної сили розчину на коефіцієнти активності іонів.

1.1. Основні поняття аналітичної хімії (аналітики)

Аналітична хімія, або аналітика, – це розділ хімічної науки, який розробляє на основі фундаментальних законів хімії та фізики принципові методи і прийоми якісного і кількісного аналізу атомного, молекулярного і фазового складу речовини.

Сучасна аналітична хімія (аналітика) має три розділи: якісний хімічний аналіз, кількісний хімічний аналіз та інструментальні (фізичні і фізико-хімічні) методи аналізу.

Якісний хімічний аналіз – це визначення (відкриття) хімічних елементів, іонів, атомів, атомних груп, молекул в уже проаналізованій речовині.

Кількісний хімічний аналіз – це визначення кількісного складу речовини, тобто встановлення кількості хімічних елементів, іонів, атомів, атомних груп, молекул в уже проаналізованій речовині. Можна дати й інше (еквівалентне) визначення кількісного аналізу, що відображає не лише його зміст, а й кінцевий результат, а саме: кількісний аналіз речовини – це експериментальне визначення (вимірювання) концентрації (кількості) хімічних елементів (сполук) або їх форм в уже проаналізованій речовині, яке виражене у вигляді межі довірчого інтервалу або числа з зазначенням стандартного відхилення.

Коли мова йде про якісний аналіз речовини, то краще говорити не «якісне визначення», а «відкриття» того чи іншого іона, молекули, функціональної групи та ін., тоді як за кількісного аналізу в терміні «кількісне визначення» часто слово «кількісне» опускають і кажуть не «кількісне визначення», а просто «визначення».

Інструментальні (фізичні й фізико-хімічні) методи аналізу – методи, засновані на використанні залежностей між вимірюваними фізичними властивостями речовин та їх якісним і кількісним складом.

Якісний хімічний аналіз містить у собі дробний і систематичний. Дробний аналіз – виявлення іона або речовини в аналізованій пробі за допомогою специфічного реагенту в присутності всіх компонентів проби. Систематичний аналіз передбачає поділ суміші аналізованих іонів за аналітичними групами з подальшим виявленням кожного іона. Існують різні аналітичні класифікації катіонів за групами – сульфідна (сірководнева), аміачно-фосфатна, кислотно-основна. Кожна

класифікація базується на хімічних властивостях катіонів, пов'язана з положенням відповідних елементів у періодичній системі та їх електронною будовою.

Таблиця 1.1 – Кислотно-основна класифікація катіонів за групами

Номер групи	Катіон	Груповий реагент	Аналітичний сигнал
I	$\text{Li}^+ \text{Na}^+ \text{K}^+ \text{NH}_4^+$	Відсутній	
II	$\text{Ag}^+ \text{Pb}^{2+} \text{Hg}^{2+}$	Розчин HCl	Осади нерозчинні в кислотах
III	$\text{Ca}^{2+} \text{Sr}^{2+} \text{Ba}^{2+}$	Розчин H ₂ SO ₄	Осади нерозчинні в кислотах
IV	$\text{Zn}^{2+} \text{Al}^{3+} \text{Cr}^{3+} \text{Sn}^{2+}$ $\text{Sn}^{4+} \text{As}^{3+}$	NaOH надлишок	Осади розчинні у надлишку NaOH
V	$\text{Mg}^{2+} \text{Mn}^{2+} \text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}$ $\text{Bi}^{3+} \text{Sb}^{3+}$	Розчин NaOH	Осади нерозчинні у надлишку NaOH
VI	$\text{Ni}^{2+} \text{Co}^{2+} \text{Cu}^{2+} \text{Cd}^{2+}$ Hg^{2+}	NH ₄ OH конц. надлишок	Осади розчинні в надлишку NH ₄ OH конц

Аналітична група – це група іонів, яка з певним реактивом дає однотипні аналітичні реакції (однотипний аналітичний сигнал).

Реактив – хімічна речовина, за допомогою якої відкривають іони. Груповий реактив – реактив, який дає однотипний аналітичний сигнал з усіма іонами цієї групи.

Групова реакція – однотипна реакція для всіх іонів групи. Індивідуальний реактив та індивідуальна реакція – реактив та реакція для виявлення окремих іонів.

Систематичний метод аналізу – метод аналізу суміші, склад якої невідомий.

Дробний метод аналізу – виявлення йонів за допомогою характерних реакцій, коли всі йони, що заважають виявленню, усунені, або в розчині наявні лише один катіон та один аніон. Не існує такої аналітичної класифікації, яка мала б усі катіони або всі аніони.

Якісний аналіз органічних речовин також найчастіше проводять із використанням групових реагентів і реакцій на відповідні функціональні групи.

У сучасному якісному аналізі широко використовуються неорганічні й органічні реагенти, методи екстракції, хроматографії, спектроскопії, електрохімії та ін.

Кількісний хімічний аналіз базується на гравіметричному (ваговому) і титрометричному (об'ємному) методах.

До інструментальних (фізико-хімічних та фізичних) методів аналізу входять оптичні, хроматографічні, електрохімічні й деякі інші (наприклад, радіометричні, термічні, мас-спектрометричні, кінетичні, ультразвукові та ін.).

1.2. Сильні та слабкі електроліти

Електроліти – провідники, проходження через які електричного струму викликає переміщення речовини у вигляді іонів (іонна провідність) і хімічні перетворення (електрохімічні реакції). Це можуть бути індивідуальні речовини або розчини.

Спрощене формулювання: електроліти – це речовини, які здатні розпадатися на іони в розчинах. Проте таке формулювання є менш загальним і не охоплює тверді електроліти і розплави електролітів.

Термін «іон» вперше ввів англійський фізик М. Фарадей (1791–1867).

Розчин – це гомогенна суміш двох або декількох речовин, здатна безперервно змінювати свої властивості. Розчини бувають рідкі та тверді. В аналітиці використовують в основному рідкі розчини.

Відповідно до теорії електролітичної дисоціації (1883–1887) шведського вченого Сванте Августа Арреніуса (1859–1927), який за створення цієї теорії був удостоєний в 1902 р. Нобелівської премії, електроліти в розчинах розпадаються (дисоціюють) на іони внаслідок взаємодії з молекулами розчинника.

Кількісно іонізація (дисоціація на іони) електроліту в розчині характеризується ступенем дисоціації (іонізації) α .

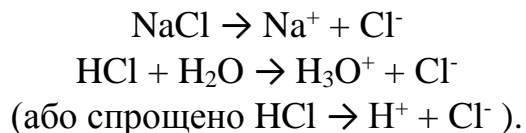
Ступінь дисоціації (іонізації) α дорівнює відношенню кількості молекул, що продисоціювали $n_{\text{дис}}$ до вихідної кількості молекул $n_{\text{вих}}$:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n_{\text{вих}}}$$

Ступінь дисоціації (іонізації) α кількісно виражається або в частках одиниці, або у відсотках. Якщо $\alpha = 1$ (тобто 100 %), то всі вихідні частинки в розчині розпалися на іони ($n_{\text{дис}} = n_{\text{вих}}$); якщо $\alpha < 1$ (тобто менше 100 %), то не всі вихідні частинки розпалися на іони, а тільки їх частина ($n_{\text{дис}} < n_{\text{вих}}$).

За здатністю до дисоціації електроліти поділяють на **сильні (неасоційовані)** і **слабкі (асоційовані)**. У сильних електролітів $\alpha \geq 0,3$; у слабких електролітів $0,02 \leq \alpha \leq 0,3$.

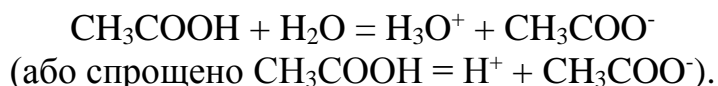
Сильні (неасоційовані) електроліти в не дуже концентрованих розчинах розпадаються на іони практично повністю. Це – більшість солей, сильні кислоти, сильні основи. Наприклад, у водних розчинах натрію хлориду NaCl, хлоридної кислоти HCl, натрію гідроксиду NaOH дисоціація на іони здійснюється повністю



Для сильних електролітів ступінь їх іонізації дорівнює 1.

У концентрованих розчинах сильні електроліти частково, хоча зазвичай в дуже невеликому ступені, асоційовані.

Слабкі (асоційовані) електроліти в розчинах дисоційовані лише частково. Це – слабкі кислоти, слабкі основи, комплексні сполуки (їх внутрішня сфера), деякі солі гідраргіуму (II), наприклад, HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Так, у водних розчинах оцтова кислота та амоніак дисоціюють лише частково:



Поняття сильні та слабкі електроліти – умовне, оскільки одна і та сама речовина в одних розчинниках може бути сильним, а в інших – слабким електролітом. Наприклад, такі кислоти, як хлорна HClO_4 і хлоридна HCl , є сильними електролітами (дисоціюють повністю) у воді та в рідкому аміаку, однак у безводній оцтовій кислоті вони є слабкими електролітами і розпадаються на іони лише незначною мірою. Навпаки, оцтова кислота CH_3COOH – слабкий електроліт у водних розчинах, але сильний у рідкому аміаку.

За Арреніусом сильні електроліти також дисоційовані на іони в повному обсязі. Теорія Арреніуса не застосовується до розчинів сильних електролітів. До цієї теорії більшість вчених вважало, що іони виникають тільки під впливом зовнішнього електричного поля під час електролізу. Прибалтійський вчений К. І. Д. Гротгус (1785–1822) у 1818 р. припустив, що розпад молекул на іони відбувається внаслідок процесу розчинення, а не внаслідок впливу зовнішнього електричного поля. Цю саму точку зору поділяли німецький фізик Р. Клаузіус і російський хімік Н. Н. Каяндер. Однак тільки після створення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса загальноприйнятим стало уявлення про те, що електроліти розпадаються на іони вже під час розчинення, за відсутності зовнішнього електричного поля.

Константа дисоціації K_d (K_a – для кислот, K_b – для основ) є константою рівноваги процесу дисоціації слабого електроліту і характеризує здатність речовини розпадатися у розчині на йони.

Чим менше значення $K_{\text{дис}}$, тим слабкішим є електроліт, і навпаки, велике значення $K_{\text{дис}}$ свідчить про його високу здатність до дисоціації.

У сильних кислотах, які повністю дисоціюють на йони, кислотні властивості виявляються більшою мірою, у слабких – меншою. Силу кислоти можна визначити за її константою дисоціації: якщо $K_{\text{дис}} > 10^{-2}$, кислоту відносять до сильних, якщо $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ – до слабких. Ті кислоти, константи дисоціації яких лежать у межах 10^{-2} – 10^{-4} , називають кислотами середньої сили.

$K_{\text{дис}}$ залежить від:

- природи електроліту;

- природи розчинника (чим більш полярний зв'язок в електроліті й розчиннику, тим сильніше відбувається дисоціація);
 - температури (чим більша температура, тим сильніша дисоціація),
- проте $K_{\text{дис}}$ не залежить від концентрації електроліту на відміну від α .

Вираз константи дисоціації електроліту, який дисоціює за такою схемою:



$$K = \frac{[K_t^{y+}]^x \cdot [A_n^{x-}]^y}{[K_t x A_n y]}.$$

Зв'язок між ступенем дисоціації, концентрацією розчину і константою електролітичної дисоціації встановлює **закон розведення Оствальда**. Для його виведення запишемо рівняння електролітичної дисоціації слабкого бінарного електроліту $K_t A_n$, в якому символом K_t позначений катіон, а A_n – аніон:



Позначимо вихідну молярну концентрацію електроліту через C (моль/л), тоді концентрація тієї частини електроліту, яка піддалася дисоціації, з урахуванням ступеня дисоціації дорівнює $\alpha \cdot C$. Як видно з рівняння реакції, утворюються однакові кількості йонів обох знаків, причому, їх концентрації дорівнюють концентрації продисоційованої частини електроліту:

$$[K_t^+] = [A_n^-] = \alpha C,$$

а концентрація недисоційованих молекул:

$$[K_t A_n] = C - \alpha C = C(1 - \alpha).$$

Підставляючи значення концентрацій у вираз константи дисоціації, одержимо:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[K_t^+] [A_n^-]}{[K_t A_n]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}.$$

Одержане рівняння є **математичним виразом закону розведення Оствальда**.

У тому разі, коли електроліт дуже слабкий, ступінь дисоціації має невелике значення ($\alpha \rightarrow 0$), яким можна знехтувати, тоді знаменник у рівнянні прирівнюється до одиниці ($1 - \alpha \approx 1$), а закон розведення набирає вигляду:

$$K = \alpha^2 \cdot C,$$

звідки ступінь дисоціації:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

1.3. Загальна концентрація й активність іонів у розчині

Загальна концентрація іонів у розчині – молярна концентрація розчиненого електроліту з урахуванням його ступеня дисоціації на іони і кількості іонів, на які дисоціює молекула електроліту в розчині.

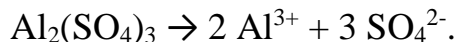
Для сильних електролітів $\alpha = 1$, тому загальна концентрація іонів визначається молярною концентрацією електроліту і кількістю іонів, на які розпадається молекула сильного електроліту в розчині.

Так, у разі дисоціації сильного електроліту – натрій хлориду у водному розчині:



за початкової концентрації електроліту $c(\text{NaCl}) = 0,1$ моль/л концентрації іонів виявляються рівними тій самій величині: $C(\text{Na}^+) = 0,1$ моль/л і $C(\text{Cl}^-) = 0,1$ моль/л.

Для сильного електроліту більш складного складу, наприклад, алюміній сульфату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, концентрації катіона й аніона також розраховуються легко, враховуючи стехіометрію процесу дисоціації:



Якщо вихідна концентрація алюміній сульфату $C_{\text{вих}} = 0,1$ моль/л, то з $C(\text{Al}^{3+}) = 2 \cdot 0,1 = 0,2$ моль/л і $C(\text{SO}_4^{2-}) = 3 \cdot 0,1 = 0,3$ моль/л.

Термін «концентрація» вперше ввів знаменитий голландський фізико-хімік Якоб Вант-Гофф (1852–1911) – один із засновників теорії розчинів і перший Нобелівський лауреат із хімії (1901).

Частинки в розчинах, зокрема йони взаємодіють один з одним. Природа та інтенсивність таких взаємодій обумовлені специфікою кожного розчину. Якщо ці взаємодії відсутні, то розчини вважаються ідеальними. Ідеальні розчини не існують (частинки завжди в тією чи іншою мірою взаємодіють один з одним) і являють собою лише теоретичну абстракцію. Проте в ряді випадків властивості реальних розчинів не надто сильно відрізняються від властивостей ідеальних розчинів. Якщо концентрація розчину електроліту прагне до нуля, то відстані між розчиненими частинками збільшуються, а енергія їх взаємодії – зменшується (також прагне до нуля). Тому властивості нескінченно розведених розчинів наближаються до властивостей ідеальних розчинів.

Якщо в термодинамічні рівняння, що описують властивості ідеальних розчинів, підставити концентрації реальних розчинів, то за допомогою цих рівнянь виходять відповідні величини, дуже відрізняються від реальних. Іншими словами, термодинамічні рівняння для ідеальних розчинів, в яких фігурують концентрації, непридатні для опису властивостей реальних розчинів. Необхідні інші рівняння, а вони в загальному випадку невідомі, так як кожен реальний розчин володіє власною специфікою і для кожного реального розчину потрібно будувати окрему теорію.

Щоб використовувати для реальних розчинів загальні термодинамічні рівняння, які справедливі для ідеальних систем, американський фізико-хімік Г. Н. Льюїс (1875–1946) запропонував у 1907 р. метод активностей. Відповідно до зазначеного методу в ці рівняння вводять деякі цифри замість концентрацій (що відрізняються за величиною від числового значення концентрацій) так, щоб кількісні результати, одержані після вирішення цих рівнянь, збігалися з експериментально визначеними величинами. Такі числа називаються «активністю».

Активність іонів, а в розчині – це величина, підстановка якої замість загальної концентрації в термодинамічні рівняння, що описують властивості ідеальних розчинів, дає відповідні експерименту значення величин, які розраховуються для реальних розчинів.

Іноді замість слова «активність» використовують вислів «активна концентрація», хоча такий термін можна вважати цілком коректним.

Введення поняття «активність» так, як це показано вище, – формальний прийом: будь-яке число **a** можна подати як добуток якогось заданого числа **c** на

коефіцієнт f рівний відношенню a/c . Проте поняття активності набуло широкого поширення в теорії розчинів.

Активність a пов'язана із загальною концентрацією c формальним співвідношенням

$$a = f \cdot c,$$

де f – коефіцієнт активності. Поняття і термін «коефіцієнт активності» ввів датський хімік Н. Б'єррум (1879–1958) у 1918–1920 рр.

При $c \rightarrow 0$ величина $a \rightarrow c$, так що $f \rightarrow 1$, тобто для гранично розбавлених розчинів активність за числовою величиною збігається з концентрацією, а коефіцієнт активності дорівнює одиниці.

З вищевикладеного випливає, що активність a не має фізичного сенсу. Проте можна говорити про те, що для не дуже концентрованих розчинів чим більше активність a відрізняється від концентрації c або (що те ж саме за змістом), чим більше коефіцієнт активності f відрізняється від одиниці, тим сильніше властивості реального розчину відрізняються від властивостей ідеального розчину.

Проілюструємо введення активності на простому прикладі – водному розчині сильного електроліту калій хлориду KCl з концентрацією, яка дорівнює c (KCl). Калій хлорид повністю дисоціює на іони:



Очевидно, що $c(\text{K}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{KCl})$. Відповідні активності рівні: $a(\text{KCl}) = f(\text{KCl}) \cdot c(\text{KCl})$, $a(\text{K}^+) = f(\text{K}^+) \cdot c(\text{K}^+)$ і $a(\text{Cl}^-) = f(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Cl}^-)$.

Аналогічний розгляд можна провести для будь-якого сильного електроліту.

Активності й коефіцієнти активності речовин у розчинах визначають, вимірюючи колігативні властивості (зниження тиску насиченої пари над розчином порівняно з тиском насиченого пара чистого розчинника, зниження температури замерзання, підвищення температури кипіння розчину порівняно з чистим розчинником, осмотичний тиск розчину), а також електрорушійну силу й електродні потенціали гальванічних елементів. Можна, наприклад, визначити активність хлориду калію в розчині, оскільки можна приготувати такий розчин і виміряти його колігативні властивості. Однак у наш час невідомі методи, за допомогою яких можна було б приготувати заряджені розчини, тобто такі, які містять тільки катіони або тільки аніони, і виміряти їх колігативні властивості, оскільки розчини електронейтральні й містять еквівалентні кількості як катіонів, так і аніонів. Отже, неможливо експериментально визначити активності й коефіцієнти активності індивідуальних іонів (катіонів або аніонів) у розчині.

Коефіцієнти активності іонів можуть бути більше, менше одиниці або дорівнюють одиниці, залежно від концентрації розчину, зарядів іонів і наявності інших іонів у розчині, тому активності іонів можуть бути більше, менше або дорівнюють концентрації.

1.4. Іонна сила розчину

У розчинах сильних електролітів всі йони взаємодіють між собою. Ця взаємодія носить досить складний характер. Для формального опису сумарної електростатичної взаємодії всіх іонів у розчині американські вчені Г. Н. Льюїс і М. Рендалл ввели поняття іонної сили розчину I_c .

$$I_c = 0,5 \sum m_i \cdot z_i^2, \quad (1.1)$$

де m_i – моляльність (моляльна концентрація) розчину за i -м іоном;
 z_i – зарядове число i -го іона в розчині (для стислості його називають «заряд» іона).
 Іншими словами, іонна сила дорівнює напівсумі добутку концентрації кожного іона на квадрат його зарядового числа. Підсумовування проводиться за всіма іонами в розчині.

В аналітичній хімії для іонної сили водного розчину зазвичай використовують вираз

$$I_c = 0,5 \sum c_i z_i^2, \quad (1.2)$$

де c_i – молярна концентрація (молярність) розчину за i -м іоном. Це визначення не є цілком точним, оскільки моляльність у формулі (1.1) замінюється на молярну концентрацію у формулі (1.2). Однак, по-перше, для розбавлених водних розчинів моляльність іона m_i , не сильно відрізняється від молярної концентрації іона c_i , так як моляльність – це кількість розчиненої речовини (число молей), що припадає на 1 000 г розчинника, а молярна концентрація – кількість розчиненої речовини (число молей), що міститься в 1 л розчину. Для розбавлених водних розчинів – це практично одне і те саме. По-друге, всі довідкові аналітичні дані складено на основі рівняння (1.2), таким чином, під час порівняльного використання цих даних відповідні неточності можуть нівелюватися.

Іонна сила I_c – величина розмірна. Її розмірність збігається з розмірністю концентрації. Оскільки в аналітичних розрахунках іонної сили концентрації завжди виражають в одиницях виміру моль/л, то й одиниці вимірювання іонної сили виявляються завжди тими самими (моль/л) і зазвичай не зазначаються. Під час розрахунку іонної сили розчину внесок слабких електролітів зазвичай не враховується, так як ним можна знехтувати. Так, наприклад, іонна сила, в якому наявний натрій сульфату Na_2SO_4 , калій броміду KBr і мурашиної кислоти HCOOH , розраховується з урахуванням вкладу тільки сильних електролітів Na_2SO_4 і KBr :



1.5. Вплив іонної сили розчину на коефіцієнти активності іонів

Теорія і досвід показують, що коефіцієнти активності іонів залежать від іонної сили розчину. Г. Н. Льюїс і М. Рендалл встановили емпіричне, так зване правило іонної сили, що носить їхнє ім'я. Відповідно до цього правила іонної сили Льюїса і Рендалла в розведених розчині з цією іонною силою всі іони з однакою абсолютною величиною зарядом мають один і той самий коефіцієнт активності. Це правило справедливо для розчинів з невисокою концентрацією, що не перевищує 0,01–0,02 моль/л.

Так, наприклад, коефіцієнти активності таких різних іонів, як H^+ , Na^+ , Li^+ , Cs^+ , Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , MnO_4^- та інше, що мають однакою абсолютною величиною заряд (що дорівнює одиниці), за іонної сили розчину $I_c = 0,0005$ однакові та є рівними $f = 0,975$; при $I_c = 0,001$ вони рівні $f = 0,964 - 0,967$; при $I_c = 0,01$ вони рівні $f = 0,898 - 0,914$.

За великих значень іонної сили відмінності в f стають більш помітними. Наприклад, при $I_c = 0,1$ коефіцієнти активності зазначених іонів змінюються вже від 0,75 до 0,83. Іншими словами, правило іонної сили Льюїса і Рендалла є наближеним.

Теоретичне обґрунтування правила іонної сили дають різні теорії сильних електролітів. Ці теорії дозволяють розраховувати і коефіцієнти активності іонів (зокрема й індивідуальних іонів) як функцію іонної сили розчину.

Відповідно до теорії сильних електролітів голландського вченого П. Дебая (1884–1966) і німецького дослідника Е. Хюккеля (1896–1980), запропонованої ними в 1923 р, десятковий логарифм коефіцієнта активності іона в такий спосіб залежить від іонної сили розчину:

$$\lg f_i = -Az_i^2\sqrt{I_c}, \quad (1.3)$$

де f - коефіцієнт активності індивідуального i -го іона;
 z_i заряд цього іона; I_c - іонна сила; A – коефіцієнт, що залежить від температури і природи розчинника (діелектричної проникності). Для водних розчинів за температури 25 °С величина $A = 0,5117 \approx 0,512$. З урахуванням цього значення рівняння (1.3) можна подати у вигляді:

$$\lg f_i = -0,512z_i^2\sqrt{I_c}. \quad (1.4)$$

Рівняння (1.3) і (1.4) відповідають першим наближенням теорії Дебая і Хюккеля, в якому взято ряд припущень, і справедливо для значень іонної сили, що не перевищують $\sim 10^{-3}$ моль/л.

У другому наближенні теорії Дебая і Хюккеля, в якому автори внесли ряд уточнень порівняно з першим наближенням, залежність коефіцієнта активності йона від іонної сили водного розчину описується рівнянням:

$$\lg f_i = \frac{Az_i^2\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}}. \quad (1.5)$$

При 25 °С величина $A = 0,512$. Це рівняння другого наближення теорії Дебая і Хюккеля справедливо при $I_c \leq 10^{-2}$ моль/л.

За більш високих концентрацій водних розчинів для обчислення коефіцієнта активності використовується рівняння:

$$\lg f_i = \frac{Az_i^2\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} + \text{const } I_c, \quad (1.6)$$

де const – деяка постійна, яка визначається дослідним методом для кожної системи. Співвідношення (1.6) може бути застосовано в досить широкому інтервалі концентрацій: аж до $I_c = 3\text{--}4$ моль/л.

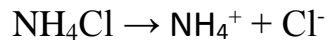
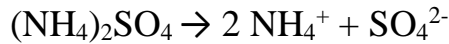
Таблиця 1.2 – Розраховані наближені величини коефіцієнтів активності f іонів із зарядом z у водних розчинах за кімнатної температури і різних значень іонної сили розчину I_c

I_c	f					
	$z = 1$	$z = 2$	$z = 3$	$z = 4$	$z = 5$	$z = 6$
0,05	0,84	0,50	0,21	0,062	0,013	0,0019
0,1	0,81	0,44	0,16	0,037	0,0058	0,00060
0,5	0,84	0,50	0,21	0,062	0,013	0,0020
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85	0,78	0,69

Приклади розв'язання задач

Приклад 1. Розрахуйте іонну силу розчину, отриманого під час змішування однакових об'ємів водних розчинів амонію сульфату $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, амонію хлориду NH_4Cl і амоніаку, якщо вихідна концентрація всіх трьох розчинів однакова і дорівнює 0,06 моль/л.

Розв'язання. Сульфат амоній і хлорид амоній у водному розчині – сильні електроліти і повністю розпадаються на іони:



Амоніак у водному розчині – слабкий електроліт, ступінь іонізації його незначна, тому під час розрахунку іонної сили розчину можна не враховувати іони, що утворюються під час іонізації аміаку. Отже, внесок в іонну силу розчину в цьому разі вносять іони NH_4^+ , SO_4^{2-} і Cl^- . Відповідно до формули (1.2) можна записати

$$I_c = 0,5 [c(\text{NH}_4^+) \cdot 1^2 + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 2^2 + c(\text{Cl}^-) \cdot 1^2].$$

Іони амонію утворюються під час електролітичної дисоціації амоній сульфату і хлориду, тому їх концентрації після змішування розчинів (розведення в три рази) дорівнює:

$$c(\text{NH}_4^+) = (0,060/3) \cdot 2 + (0,060/3) \cdot 1 = 0,060 \text{ моль/л.}$$

Концентрація сульфат-іонів і хлорид-іонів після змішування розчинів:

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,060/3 = 0,02 \text{ моль/л; } c(\text{Cl}^-) = 0,060/3 = 0,02 \text{ моль/л.}$$

Підставляючи одержані значення концентрацій у рівняння для I_c , отримуємо:

$$I_c = 0,5 (0,060 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,080 \text{ моль/л.}$$

Приклад 2. Розрахуйте активність сульфат-іонів SO_4^{2-} у розчині сульфату цинку ZnSO_4 з концентрацією $c(\text{ZnSO}_4) = 0,025$ моль/л.

Розв'язання. Цинк сульфат як сильний електроліт у водному розчині розпадається на іони повністю :



Концентрація кожного іона дорівнює загальній концентрації солі:

$$c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,025 \text{ моль/л.}$$

Активність сульфат-іонів $a(\text{SO}_4^{2-}) = f(\text{SO}_4^{2-}) c(\text{SO}_4^{2-})$.

Концентрація сульфат-іонів відома. Потрібно знайти коефіцієнт активності сульфат-іонів $f(\text{SO}_4^{2-})$. У таблиці 1.2 наведені розраховані коефіцієнти активності іонів для різних значень іонної сили розчину. В цьому разі:

$$I_c = 0,5 [c(\text{Zn}^{2+}) \cdot 2^2 + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 2^2] = 0,5 [0,025 \cdot 4 + 0,025 \cdot 4] = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Для цього значення іонної сили і зарядового числа іона $z = 2$ довідкове значення коефіцієнта активності $f = 0,44$. Знаючи, що $f(\text{SO}_4^{2-}) = 0,44$ і $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,025$ моль/л, обчислюємо активність сульфат-іонів:

$$\alpha(\text{SO}_4^{2-}) = f(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,44 \cdot 0,025 = 0,011.$$

Питання тестового контролю

- Які катіони входять в першу аналітичну групу за кислотно-основною класифікацією:

а) Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ;	г) Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} ;
б) Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2^{2+}]$;	д) K^+ , Na^+ , NH_4^+ ;
в) Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} ;	е) Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} ?
- Який катіон не входить у другу аналітичну групу (за кислотно-основною класифікацією):
 - Al^{3+} ;
 - Ag^+ ;
 - Pb^{2+} ;
 - $[\text{Hg}_2^{2+}]$?
- Виберіть груповий реагент на катіони третьої аналітичної групи:
 - розчин сульфатної кислоти;
 - розчин амоній гідроксиду;
 - розчин натрій гідроксиду;
 - надлишок розчину амоній гідроксиду.
- Обчисліть загальну концентрацію сульфат іонів у 0,1 М розчині літію сульфату:

а) 1 моль/л;	в) 0,1 моль/л;
б) 4 моль/л;	г) 0,2 моль/л.
- Обчисліть загальну концентрацію іонів хлору в 0,2 М розчині барій хлориду барію BaCl_2 :

а) 0,1 моль/л;	в) 0,2 моль/л;
б) 0,3 моль/л;	г) 4 моль/л.
- Обчисліть іонну силу 1М розчину калій хлориду:

а) 3;	в) 0,5;
б) 1;	г) 2.
- Обчисліть активність іона бромиду в 0,1 М розчині калій броміду KBr , якщо коефіцієнт активності іона бромиду $f(\text{Br}^-) = 0,99$:

а) 0,099 моль/л;	в) 0,1 моль/л;
б) 0,99 моль/л;	г) 1,98 моль/л.
- Активність іона натрію в 0,1 розчині натрій хлориду дорівнює 0,108 моль/л. Чому дорівнює коефіцієнт активності іона натрію в цьому розчині:

а) 0,1;	в) 0,0108;
б) 0,108;	г) 1,08?

ТЕМА 2. Гетерогенні рівноваги в системі осад - насичений розчин малорозчинного сильного електроліту

- 2.1. Гетерогенні рівноваги в аналітичній хімії (в аналітиці).
- 2.2. Способи вираження розчинності малорозчинних сильних електролітів.
- 2.3. Добуток розчинності малорозчинного сильного електроліту.
- 2.4. Умова утворення осадів малорозчинних сильних електролітів.
- 2.5. Дробове осадження й дробове розчинення осадів.
- 2.6. Переведення одних малорозчинних електролітів у інші.
- 2.7. Вплив добавок стороннього електроліту з однойменним іоном на розчинність малорозчинних сильних електролітів.
- 2.8. Вплив добавок стороннього (індиферентного) електроліту на розчинність малорозчинних сильних електролітів.
- 2.9. Вплив різних факторів на повноту осадження осадів та їх розчинення.

2.1. Гетерогенні рівноваги в аналітичній хімії (в аналітиці)

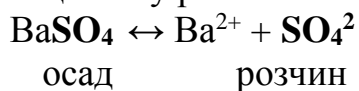
Закон діючих мас застосовують як до гомогенних рівноваг (наприклад, до рівноваг у рідких розчинах), так і до гетерогенних рівноваг, тобто до рівноваг у гетерогенних системах.

Гомогенна система – це система, що складається тільки з однієї фази (рідкої, твердої або газоподібної). Розчини являють собою типові гомогенні системи. Гетерогенна система – це система, що складається з декількох фаз.

Гетерогенна рівновага – це рівновага, яка встановлюється на межі поділу фаз.

В аналітичній хімії часто трапляються гетерогенні системи і рівноваги двох типів: осад (тверда фаза) якої-небудь речовини, які перебувають у рівновазі з насиченим розчином цієї самої речовини (рідка фаза), і дві рівноважні рідкі фази, наприклад, водний розчин і органічний розчинник, що не змішуються один з одним, між якими розподілена розчинена речовина, що перебуває в рівновазі з обома рідкими фазами.

Прикладом системи першого типу може служити насичений водний розчин барій сульфату BaSO_4 , що розміщений у рівновазі з осадом сульфату барію:



Прикладом системи другого типу може бути екстракційна система, що складається з шару рідкого тетрахлориду вуглецю CCl_4 , над яким розміщений водний шар; до того ж в обох контактуючих рідких фазах розчинений молекулярний йод I_2 , внаслідок чого рідка органічна фаза пофарбована у фіолетовий колір (основна частина йоду міститься в рідкій органічній фазі), а водна – в жовтий:



У гетерогенній системі за постійної температури рано чи пізно мимовільно досягається стан рівноваги.

2.2. Способи вираження розчинності малорозчинних сильних електролітів

Сильні електроліти, розчинність яких не перевищує 10^{-2} моль/л, зазвичай вважають малорозчинними. Прикладом є такі солі, як барій сульфат BaSO_4 , кальцій карбонат CaCO_3 , аргентум хлорид AgCl , розчинність яких у воді дуже низька. Частина малорозчинного сильного електроліту, який розчинився, в розчині повністю розпадається на іони. Недисоційовані молекули сильного електроліту в розчині відсутні.

Розчинність – концентрація насиченого розчину цієї речовини за певної температури. Використовують різні способи вираження розчинності, наприклад, масову розчинність речовини C_m , молярну розчинність речовини S та ін.

Масова розчинність речовини C_m – це маса розчиненої речовини в грамах, що міститься в одному літрі його насиченого розчину:

$$C_m = m/V,$$

де m – маса розчиненої речовини, г; V – об'єм насиченого розчину, л. Масова розчинність речовини виражається в г/л.

Молярна розчинність речовини S – це кількість розчиненої речовини (тобто число молей цієї речовини), що міститься в одному літрі його насиченого розчину:

$$S = \frac{m}{MV},$$

де m – маса розчиненої речовини, г; M – молярна маса розчиненої речовини в г/моль; V – об'єм насиченого розчину, л. Молярна розчинність речовини виражається в моль/л.

Застосовуються й інші способи вираження розчинності та інші позначення.

Розчинність малорозчинного сильного електроліту залежить від його природи і природи розчинника, температури, тиску (зазвичай залежність від тиску мала, якщо не поглинаються і не виділяються газоподібні речовини), присутності інших електролітів у розчині (які мають, так і не мають однойменні йони з даним малорозчинним електролітом), а також різних речовин (зокрема нейтральних молекул), здатних утворювати комплексні сполуки з цими малорозчинними електролітами або вступають із ним в інші хімічні реакції.

2.3. Добуток розчинності малорозчинного сильного електроліту

Добуток розчинності малорозчинного сильного електроліту – це величина, що дорівнює добутку рівноважних активностей (або рівноважних концентрацій) іонів цього електроліту в його насиченому розчині в ступенях, що дорівнюють відповідним стехіометричним коефіцієнтам. Застосовується до сильних електролітів, у яких молярна розчинність $S \leq 10^{-2}$ моль/л. Позначається символами DP , K_s^0 та ін. Ми надалі будемо позначати добуток розчинності символом DP .

1) *Добуток розчинності барій сульфату для водних розчинів.*

У гетерогенній системі, що складається з осаду сульфату барію і його насиченого розчину, встановлюється гетерогенна рівновага



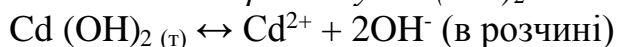
у розчині

Барій сульфат – сильний електроліт. У водному розчині він повністю розпадається на іони. Непродисоційованих молекул у водному розчині не існує. За визначенням

$$P(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] f(\text{Ba}^{2+}) f(\text{SO}_4^{2-}).$$

Так як розчинність барій сульфату у воді дуже мала ($\sim 10^{-5}$ моль/л), то концентрація іонів барію і сульфат-іонів мізерно мала і їх коефіцієнти активності практично дорівнюють одиниці. Тоді $P(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$. За кімнатної температури $P(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

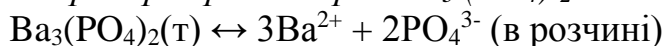
2) Добуток розчинності кадмій гідроксиду $\text{Cd}(\text{OH})_2$ для водних розчинів.



$$P[\text{Cd}(\text{OH})_2] = a(\text{Cd}^{2+}) a(\text{OH}^-)^2 = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 f(\text{Cd}^{2+}) f^2(\text{OH}^-).$$

Вважаючи $f(\text{Cd}^{2+}) \approx 1$, $f(\text{OH}^-) \approx 1$, одержуємо $P[\text{Cd}(\text{OH})_2] = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2$. За кімнатної температури $P[\text{Cd}(\text{OH})_2] = 2,2 \cdot 10^{-14}$ для свіжоосадженого гідроксиду кадмій гідроксиду.

3) Добуток розчинності ортофосфата барію $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ для водних розчинів:



$$P[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2] = a(\text{Ba}^{2+})^3 a(\text{PO}_4^{3-})^2 = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 f(\text{Ba}^{2+})^3 f(\text{PO}_4^{3-})^2$$

За малих концентрацій іонів $f(\text{Ba}^{2+})^3 \approx 1$ і $f(\text{PO}_4^{3-})^2 \approx 1$.

$$\text{Тоді } P[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2] = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Ця величина дорівнює $6 \cdot 10^{-39}$ за кімнатної температури.

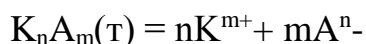
Аналогічно розгляд можна провести і для інших малорозчинних сильних електролітів.

Добуток розчинності – це постійна величина за постійної температури.

Зазвичай, приводячи числові значення добутку розчинності, одиниці вимірювання для стислості не позначають. Це не призводить до жодних непорозумінь, так як рівноважні концентрації іонів сильного електроліту в насиченому розчині цього електроліту в подібних випадках завжди висловлюють через молярну розчинність іонів.

Добуток розчинності залежить від тих самих факторів, що і розчинність.

Встановимо тепер зв'язок добутку розчинності з молярної розчинності сильного електроліту. Розглянемо загальний випадок. Нехай осад малорозчинного сильного електроліту K_nA_m знаходиться в рівновазі з його насиченим розчином:



Добуток розчинності P дорівнює

$$P = [\text{K}^{m+}]^n [\text{A}^{n-}] f(\text{K}^{m+})^n f(\text{A}^{n-}), \quad (2.1)$$

де $[\text{K}^{m+}]$ і $[\text{A}^{n-}]$ – рівноважні концентрації катіонів та аніонів, відповідно; $f(\text{K}^{m+})$ і $f(\text{A}^{n-})$ їх коефіцієнти активності. Нехай S – молярна розчинність електроліту K_nA_m . Неважко бачити, що $[\text{K}^{m+}] = nS$, $[\text{A}^{n-}] = mS$, так як одна молекула електроліту розпадається під час дисоціації на n катіонів і m аніонів. Провівши підстановку цих виразів у рівняння (2.1), одержуємо:

$$P = n^n S^n m^m S^m (K^{m+})^n f(\text{A}^{n-})^m,$$

або

$$P = n^n m^m S^{m+n} (K^{m+})^n f(\text{A}^{n-})^m,$$

Вирішуємо останнє рівняння щодо S :

$$S = \left\{ \frac{P}{n^n m^m f(\text{K}^{m+})^n f(\text{A}^{n-})^m} \right\}. \quad (2.2)$$

Для рівноваги в чистій воді, коли концентрації катіонів та аніонів дуже малі, їх коефіцієнти активності приблизно дорівнюють одиниці: $f(\text{K}^{m+}) \approx 1$,

$f(A^{n-}) \approx 1$. У цьому разі рівняння (2.2) переходять у вираз (2.3):

$$S = \sqrt[n+m]{DP/n^n m^m} . \quad (2.3)$$

Для порівняння розчинності сильних малорозчинних електролітів однотипного складу можна безпосередньо зіставляти їх добутки розчинності ДР.

Наприклад, добуток розчинності сульфатів кальцію, стронцію, свинцю, барію однотипного складу за кімнатної температури зменшується в зазначеній послідовності катіонів (від кальцію до барію). У тій самій послідовності знижується і їх молярна розчинність S у воді:

Сполука	ДР	S , моль/л
CaSO_4	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$
SrSO_4	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$5,66 \cdot 10^{-4}$
PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$

Для порівняння розчинності сильних малорозчинних електролітів неоднотипового складу краще користуватися не значеннями ДР, а величинами S . Так, наприклад, добуток розчинності солей аргентуму (I) зменшується дуже сильно (на кілька порядків) під час переходу від аргентум хлориду AgCl до аргентум молібдату Ag_2MoO_4 і далі – до аргентум сульфіту Ag_2SO_3 , і аргентум ортофосфату Ag_3PO_4 . Однак їх молярна розчинність S у воді, яка розрахована за формулою (2.3) з величин ДР, змінюється набагато менше:

Сполука	ДР	S , моль/л
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$
Ag_2MoO_4	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$8,88 \cdot 10^{-5}$
Ag_2SO_3	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$0,62 \cdot 10^{-5}$

Молярна розчинність S навіть зростає під часу переходу від аргентум хлориду до аргентум молібдату або сульфіту, хоча добуток розчинності ДР, навпаки, знижується.

Оскільки добуток розчинності зазвичай дуже мала величина, то часто замість числового значення ДР приводять його показник

$$pDP = -\lg DP.$$

У таблиці 2.1 наведено приклади добутку розчинності для деяких речовин.

Таблиця 2.1 – Добуток розчинності ПР у воді і показник розчинності РПР деяких сильних малорозчинних електролітів за кімнатної температури (25 °С)

Сполука	DP	P_{DP}
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	15,84
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1 \cdot 10^{-10}$	10
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,2
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,57
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	38,22
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^9$	8,64
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
CdS	$1,6 \cdot 10^{28}$	27,8
CuS	$6,3 \cdot 10^{36}$	35,20
Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	47,60
Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	17,88
K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	$2,2 \cdot 10^{11}$	10,66
K ₂ [PtCl ₆]	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,96
Li ₂ CO ₃	$4,0 \cdot 10^{-3}$	2,40
Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,5
(NH ₄) ₂ [PtCl ₆]	$9,0 \cdot 10^{-6}$	5,05
Na[Sb(OH) ₆]	$4,0 \cdot 10^{-8}$	7,4
PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$	8,98
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
Sn(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-57}$	57
SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,49

2.4. Умова утворення осадів малорозчинних сильних електролітів

Розглянемо умову утворення осаду малорозчинного сильного електроліту спочатку в окремому випадку – утворення осаду барій сульфату барію BaSO₄ у водному середовищі. Добуток розчинності цієї солі для чистої водного середовища

$$DP = [Ba^{2+}]^+ [SO_4^{2-}] = const \text{ при } T = const.$$

Концентрації іонів барію c (Ba^{2+}) і сульфат-іонів c (SO_4^{2-}) у розчині сульфату барію в чистій воді однакові і рівні концентрації c розчиненого барій сульфату, незалежно від того, чи є розчин насиченим або ненасиченим:

$$c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = c.$$

Назвемо добуток концентрацій іонів $c(\text{Ba}^{2+})$ $c(\text{SO}_4^{2-})$ іонним добутком.

У ненасиченому розчині сульфату барію концентрації іонів $c(\text{Ba}^{2+})$ і $c(\text{SO}_4^{2-})$ менше їх концентрації S в насиченому розчині, тому іонний добуток менше добутку розчинності:

$$\begin{aligned} c(\text{Ba}^{2+}) < S, \quad c(\text{SO}_4^{2-}) < S, \\ c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) = c^2 < K_s^o = S^2. \end{aligned}$$

З ненасиченого розчину осад барію сульфат не випадає.

Якщо іонний добуток буде більше добутку розчинності, то це означає, що концентрація іонів у розчині вище їх молярної розчинності:

$$\begin{aligned} c(\text{Ba}^{2+}) > S, \quad c(\text{SO}_4^{2-}) > S, \\ c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > K_s^o = S^2, \end{aligned}$$

тобто розчин – пересичений. Осад буде випадати до того часу, поки концентрації іонів стануть рівними їх концентрації в насиченому розчині, тобто доти, поки іонний добуток зрівняється з добутком розчинності:

$$\begin{aligned} c(\text{Ba}^{2+}) = S, \quad c(\text{SO}_4^{2-}) = S, \\ c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) = K_s^o = S^2. \end{aligned}$$

Отже, умовою утворення осаду сульфату барію і випадання його з розчину є нерівність

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > DP(\text{BaSO}_4), \quad (2.4)$$

тобто іонний добуток повинен бути більше добутку розчинності.

У загальному випадку умова утворення осаду малорозчинного сильного електроліту K_nA_m , що складається з n катіонів K_m^+ і m аніонів A_n^- , має вигляд:

$$c^n(K^{m+})c^m(A^{n-}) > DP(K_nA_m), \quad (2.5)$$

тобто іонний добуток повинен бути більше добутку розчинності сильного малорозчинного електроліту.

Якщо іонний добуток менше добутку розчинності, то осад не випадають.

2.5. Дробове осадження й дробове розчинення осадів

Врахування величин DP , S і умови (2.5) дозволяє здійснювати вибіркове осадження різних іонів, що широко використовується в якісному хімічному аналізі.

Так, наприклад, додавання насиченого водного розчину кальцій сульфату CaSO_4 до водних розчинів солей катіонів стронцію Sr^{2+} , плюмбуму Pb^{2+} , барію Ba^{2+} призводить до помутніння розчинів унаслідок утворення осадів сульфатів стронцію SrSO_4 , плюмбуму PbSO_4 або барію BaSO_4 відповідно, оскільки ці сульфати менш розчинні у воді, ніж кальцій сульфат. Водночас додавання насиченого водного розчину барію сульфату до розчинів солей кальцію, стронцію і плюмбуму не викликає утворення осадів відповідних сульфатів і помутніння розчину. Ці явища можна пояснити, якщо порівняти добуток розчинності сульфатів кальцію, стронцію, плюмбуму, барію і врахувати умову (2.5).

Дійсно, за кімнатної температури добуток розчинності зазначених сульфатів зменшується в такій послідовності:

$$DP(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5} > DP(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7} > DP(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8} > DP(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

У насиченому водному розчині кальцій сульфату концентрація сульфат-іонів дорівнює $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а в насиченому водному розчині барій сульфату $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л, тобто приблизно на два порядки менше. Додамо до розчину солі барію насичений розчин кальцій сульфату (або навпаки). Щоб із розчину почав випадати осад барій сульфату, необхідне виконання умови (2.4), тобто іонний добуток

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Але концентрація сульфат-іонів $c = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (вважаючи, що змішування розчинів мало впливає на концентрацію насиченого розчину кальцій сульфату). Тоді концентрацію іонів барію $[\text{Ba}^{2+}]$, вище за яку буде спостерігатися випадання осаду сульфату барію, можна розрахувати таким чином:

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

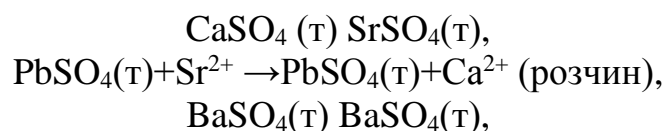
$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-10} / [5 \cdot 10^{-3}] = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}.$$

За такої концентрації іонів барію буде спостерігатися утворення осаду в насиченому розчині кальцій сульфату. Це дуже низька концентрація, значно нижче, ніж навіть у насиченому водному розчині чистого барію сульфату ($1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Тому під час утримання іонів барію в розчині $c(\text{Ba}^{2+}) > 0,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л додавання насиченого розчину барію сульфату і призводить до утворення осаду.

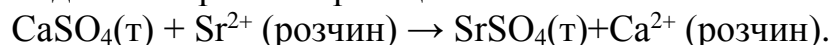
Міркуючи аналогічним чином, можна пояснити, чому спостерігається помутніння розчинів унаслідок утворення осадів сульфатів під час додавання насиченого розчину кальцію сульфату до розчинів солей стронцію і плюмбуму (крім розчинів солей барію), насиченого розчину стронцію сульфату до розчинів солей плюмбуму і барію; насиченого розчину плюмбуму сульфату до розчинів солей барію.

На основі зіставлення значень DP, S з урахуванням умови (2.5) можна також пояснити явище виборчого (дрібного) розчинення того чи іншого малорозчинного сильного електроліту, що знаходиться в суміші з осадами інших малорозчинних сильних електролітів.

Нехай, наприклад, є суміш осадів сульфатів кальцію, плюмбуму і барію у водному середовищі. Якщо в цю систему додати розчин солі стронцію Sr^{2+} , то кальцій з осаду перейде в розчин, а стронцій, навпаки, перейде в осад у вигляді сульфату стронцію:



тобто в системі проходить гетерогенна реакція



Пояснюється це тим, що розчинність сульфату стронцію менше розчинності кальцію сульфату. Сульфати плюмбуму і барію залишаються в осаді, так як їх розчинність менше розчинності стронцію сульфату.

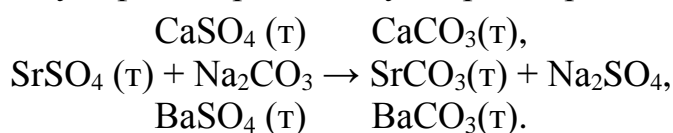
Чим більше розходження між значеннями добутоків розчинності однотипних малорозчинних сильних електролітів, тим легше можна провести селективне осадження або селективне розчинення.

2.6. Переведення одних малорозчинних електролітів у інші

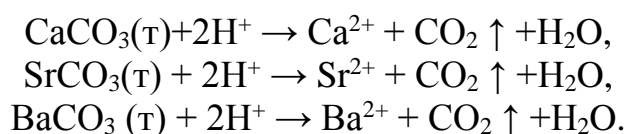
Під час проведення аналізу іноді виникає необхідність перевести малорозчинні осади в інші, також малорозчинні осади.

Так, наприклад, під час систематичного аналізу катіонів для відділення катіонів кальцію, стронцію і барію від інших катіонів їх осаджують розбавленою сульфатною кислотою або розчинами сульфатів, переводячи в малорозчинні осади сульфатів кальцію CaSO_4 , стронцію SrSO_4 і барію BaSO_4 . Осад, що складається з суміші цих сульфатів, відокремлюють від маточного розчину. Для відкриття катіонів кальцію, стронцію і барію в цій суміші її необхідно перевести в розчинний стан і в отриманому розчині ідентифікувати кожен із зазначених катіонів за допомогою тієї чи іншої реакції. Однак сульфати кальцію, стронцію і барію не розчиняються ні у воді, ні в кислотах, ні в лугах.

Для переведення катіонів кальцію, стронцію і барію в розчин з осаду суміші їх сульфатів цю суміш обробляють під час нагрівання розчином соди Na_2CO_3 . Під час такого оброблення тверді сульфати переходять у тверді карбонати:

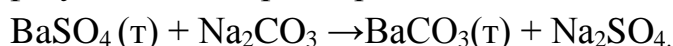


Утворену нерозчинну у воді суміш карбонатів розчиняють у будь-якій кислоті (наприклад, в оцтовій):



Катіони кальцію, стронцію і барію водночас переходять у розчин, в якому їх потім відкривають різними реакціями.

Розглянемо перетворення твердих сульфатів у тверді карбонати на прикладі переведення барію сульфату BaSO_4 в барій карбонат:



Добутки розчинності сульфату і карбонату барію однакові відповідно $1,1 \cdot 10^{-10}$ і $4,0 \cdot 10^{-10}$. Щоб сульфат барію розчинявся і потім переходив в осад у формі карбонату барію, необхідно відповідно до рівняння (2.5) виконання таких умов:

$$\begin{array}{l} c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) < 1,1 \cdot 10^{-10}, \\ c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > 4,0 \cdot 10^{-10}. \end{array}$$

Оскільки іонний добуток $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$ при цьому менше добутку розчинності барію сульфату, то він буде розчинятися, а оскільки іонний добуток $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$ більше добутку розчинності карбонату барію, то катіони барію, які перейшли у розчин, будуть осідати у формі карбонату барію. Сульфат-іони стануть накопичуватися в розчині, тому їх необхідно періодично видаляти.

У рівноважному розчині над осадам сульфату барію концентрація іонів барію дорівнює

$$c(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}] = (1,1 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Отже, для утворення осаду барію карбонату необхідно, щоб концентрація карбонат-іонів перевищувала величину

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{ДР}(\text{BaCO}_3) / [\text{Ba}^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-10} / 1,05 \cdot 10^{-5} = 3,81 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Це значення відповідає дуже низькій концентрації карбонат-іонів у розчині, який легко перевищити на кілька порядків методом введення соди Na_2CO_3 в розчин. За великого надлишку карбонат-іонів $c(\text{CO}_3^{2-}) > 3,81 \cdot 10^{-5}$ моль/л іонний добуток $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$ буде у багато разів перевищувати добуток розчинності карбонату барію і останній випадає в осад. Завдяки цьому в розчині знижується концентрація іонів барію $c(\text{Ba}^{2+})$, якій захоплюється в осад барію карбонату, так що іонний добуток $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$ стає менше добутку розчинності барію сульфату, який буде розчинятися. Іони Ba^{2+} , які перейшли у розчин, знову осідають у формі барію карбонату. Процес триває доти, поки практично весь твердий барію сульфат перетвориться в твердий барію карбонат.

Операцію оброблення осаду барію сульфату розчином соди під час нагрівання (нагрівання застосовують для підвищення швидкості процесу) повторюють кілька разів, періодично видаляючи розчин, в якому накопичуються сульфат-іони, оскільки вони перешкоджають розчиненню барію сульфату.

Аналогічним чином здійснюється і переведення твердих сульфатів кальцію і стронцію в тверді карбонати кальцію і стронцію.

2.7. Вплив добавок стороннього електроліту з однойменним іоном на розчинність малорозчинних сильних електролітів

Розглянемо гетерогенну рівновагу



Ця рівновага характеризується константою рівноваги – добутком розчинності $\text{ДР} = \text{const}$ за $T = \text{const}$. Введемо в систему розчинний електроліт, що містить однойменні іони (SO_4^{2-} або Ba^{2+}), наприклад, іони SO_4^{2-} . Тоді концентрація цих іонів у розчині збільшиться порівняно з вихідною концентрацією $[\text{SO}_4^{2-}]$, яка обумовлена розчинністю чистого сульфату барію. Але добуток розчинності – величина постійна за постійної температури:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{const при } T = \text{const.}$$

Тому зростання $[\text{SO}_4^{2-}]$ призведе до зменшення концентрації іонів барію $[\text{Ba}^{2+}]$, тобто розчинність сульфату барію зменшиться.

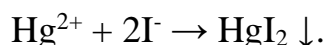
Аналогічний розгляд можна провести для будь-якого іншого електроліту.

Отже, введення в розчин електроліту, що містить однойменні з осадом іони, що не утворюють із ним розчинну комплексну сполуку, знижує розчинність малорозчинного сильного електроліту, тобто підвищує повноту осадження речовини.

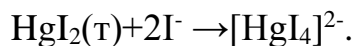
До такого висновку можна прийти і на основі врахування принципу зміщення рухомої рівноваги Ле Шательє – Брауна. Однак цей принцип дозволяє зробити лише якісний висновок про те, в який бік зміщується рівновага під час введення однойменних іонів у розчин, тоді як використання добутку розчинності й концентрація дає можливість одержати кількісні результати.

Зауважимо, однак, якщо вводяться однойменні з осадом іони, які утворюють із ним розчинні комплексні сполуки, то за досить великого надлишку цих іонів спостерігається не зниження розчинності речовини, а, навпаки, розчинення осаду.

Так, наприклад, за наявності йодид-іонів I^- іони ртуті Hg^{2+} дають червоний осад гідраргіум йодиду (II):

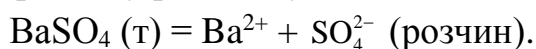


За надлишку йодид-іонів у розчині гетерогенна рівновага $\text{HgI}_2(\text{т}) = \text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^-$ (розчин) не зміщується вліво, як можна було б очікувати, виходячи з принципу зміщення рухомої рівноваги Ле Шательє – Брауна. Спостерігається, навпаки, розчинення осаду внаслідок утворення розчинних комплексних тетраіодомеркурат (II) – іонів $[\text{HgI}_4]^{2-}$:



2.8. Вплив добавок стороннього (індиферентного) електроліту на розчинність малорозчинних сильних електролітів

Розглянемо ту саму гетерогенну рівновагу



Введемо в систему якісь розчинні електроліти, що не містять однойменних з осадом іонів (наприклад, KCl , NaCl , NaNO_3 , NH_4Br). Водночас загальна кількість іонів у розчині зростає, збільшуються сили електростатичної взаємодії між усіма іонами і підвищується іонна сила

$$I_c = 0,5 \sum c_i z_i^2,$$

де всі символи мають звичайне значення. В цьому разі коефіцієнти активності $f(\text{Ba}^{2+})$ і $f(\text{SO}_4^{2-})$ вже можуть помітно відрізнятись від одиниці, тому добуток розчинності необхідно виражати вже не через рівноважні концентрації іонів $[\text{Ba}^{2+}]$ і $[\text{SO}_4^{2-}]$, а через їх рівноважні активності $a(\text{Ba}^{2+})$ и $a(\text{SO}_4^{2-})$:

$$K_s^o = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) = \text{const.}$$

Враховуючи, що

$$a(\text{Ba}^{2+}) = f(\text{Ba}^{2+})[\text{Ba}^{2+}] \text{ і } a(\text{SO}_4^{2-}) = f(\text{SO}_4^{2-})[\text{SO}_4^{2-}],$$

$$\text{маємо: ДР} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] f(\text{Ba}^{2+}) f(\text{SO}_4^{2-}) = \text{const.} \quad (2.6)$$

За не дуже високих концентрацій розчинів із зростанням іонної сили розчину I_c коефіцієнти активності іонів зменшуються (стають менше одиниці) відповідно до рівняння другого наближення теорії сильних електролітів Дебая і Хюккеля

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I_c} / (1 + \sqrt{I_c}).$$

Але величина ДР у рівнянні (2.6) повинна залишатися незмінною за постійної температури. Тому зменшення добутку $f(\text{Ba}^{2+}) f(\text{SO}_4^{2-})$ у формулі (2.6) повинно компенсуватися збільшенням добутку $[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$ завдяки зростання рівноважних концентрацій $[\text{Ba}^{2+}]$ і $[\text{SO}_4^{2-}]$, тобто відбувається підвищення розчинності осаду сульфату барію.

Аналогічні міркування справедливі для будь-якого малорозчинного сильного електроліту.

Отже, введення в гетерогенну систему добавок стороннього (індиферентного) електроліту призводить до зміни розчинності малорозчинного сильного електроліту внаслідок змінення коефіцієнтів активності іонів. Це явище називається сольовим ефектом.

Сольовий ефект – зміна розчинності малорозчинного сильного електроліту внаслідок змінення коефіцієнтів активності іонів.

При не дуже великих значеннях іонної сили розчину (картина, досить часто зустрічається для аналітичних систем) введення сторонніх електролітів зазвичай підвищує розчинність осаду, тому що зменшуються коефіцієнти активності іонів. За великих значень іонної сили розчину можливо не збільшення, а, навпаки, зменшення розчинності осаду під час введення в систему сторонніх електролітів, так як за високих іонних сил розчину, як було показано вище (див. лекцію 1), коефіцієнти активності іонів можуть бути більше одиниці. У загальному випадку необхідно говорити про зміну розчинності осадів.

Сольовий ефект проявляється завжди, також і під введення в гетерогенну систему таких електролітів, які мають з осадом однойменні іони. Однак сольовий ефект меншою мірою змінює розчинність осаду (в кілька разів) порівняно з впливом однойменних іонів (в кілька десятків і в сотні разів).

2.9. Вплив різних факторів на повноту осадження осадів та їх розчинення

Під час використання аналітичних реакцій, заснованих на утворенні осадів, першорядне значення має повнота осадження речовини з розчину. Зазвичай досягають такої повноти осадження, щоб залишковий вміст у розчині речовини, що осаджується, не перевищував 10^{-6} моль/л. У такому разі осадження зазвичай вважають повним для речовин, що мають не надто велику молекулярну масу.

Повнота осадження осадів та їх розчинність (а також і чистота) залежать від низки факторів, найважливішими з яких є: природа речовини, яка осаджується, осаджувальна природа розчинника; концентрація реагентів; температура; рН-середовище; наявність сторонніх речовин, які мають, так і не мають однойменні іони з осадом; умови осадження (швидке або повільне утворення осаду, осадження з розбавлених або концентрованих розчинів, під час перемішування або без перемішування тощо); характер осаду, який утворюється (аморфний, кристалічний, дрібнозернистий, крупнозернистий, пухкий, щільний тощо); можливість перебігу побічних реакцій; довготривалість витримування осаду з маточником.

Процес електролітичної дисоціації – ендотермічний, йде з поглинанням теплоти, так як для розриву молекули (або кристала) на іони необхідно затратити певну енергію. Підвищення температури повинно сприяти цьому процесу, тобто приводити до збільшення розчинності. Однак іони, на які розпадається молекула електроліту, в розчині сольватуються (у водних розчинах – гідратуються), тобто оточують себе молекулами розчинника, утворюючи часто досить міцні сольватоконплеси. Сольватація – процес екзотермічний, іде з виділенням теплоти. Зростання температури ускладнює сольватацію. Обидва процеси – розпад на іони і сольватація іонів – залежать від температури, тому сумарно розчинність електроліту збільшується зі зростанням температури меншою мірою, ніж це спостерігалось б за відсутності сольватації. В енергетичному відношенні сольватоційні процеси переважають над процесом іонізації, то можливо навіть зменшення розчинності зі зростанням температури.

У багатьох аналітично значущих випадках розчинність збільшується з підвищенням температури.

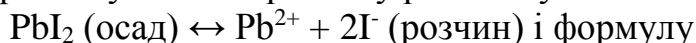
Велике значення під час осадження або розчинення осаду має рН-середовище, особливо тоді, коли речовина має виражені кислотно-основні властивості й вступає в реакції з кислотами або основами. Так, наприклад, малорозчинні в чистій воді гідроксиди або карбонати ряду металів при зниженні рН-розчину (при дії кислот) розчиняються. Фактично в такому разі мова йде не про фізичне розчинення осадів, а про їх хімічні реакції з кислотами або основами, що призводять до утворення нових продуктів реакції. До аналогічних результатів приводять і реакції комплексоутворення, наприклад, згадувана вище реакція розчинення йодиду ртуті (II) HgI_2 за наявності надлишку йодид-іонів I^- .

Зазвичай, особливо в кількісному аналізі, осаджувальні аналітичні реакції проводять в таких умовах, які забезпечують найбільшу повноту випадання осаду стехіометричного складу, що містить мінімум домішок сторонніх речовин, і виключають перебіг побічних процесів.

Приклади розв'язання задач

Приклад 1. Обчислити молярну розчинність плумбуму йодиду в чистій воді під час 25 °С. ДР (PbI_2) = $1,1 \cdot 10^{-9}$.

Розв'язання. Використовуючи гетерогенну рівновагу



$$S = \sqrt[n+m]{PP/n^n m^m}, \text{ знаходимо } S = \sqrt[1+2]{1,1 \cdot 10^{-9} / 1^1 2^2} = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Приклад 2. Обчислити молярну розчинність барій сульфату в 0,01 М розчині натрій сульфату і порівняти її з розчинністю цієї самої солі у воді. ДР ($BaSO_4$) = $1,1 \cdot 10^{-10}$

Розв'язання. Розчинність барію сульфату в чистій воді

$$S = (1,1 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Розрахуємо тепер розчинність барію сульфату S_1 за наявності однойменних іонів – сульфат-іонів, виходячи з добутку розчинності. Концентрації $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S_1$. Але іони SO_4^{2-} утворюються і під час дисоціації 0,01 М розчину $Na_2 SO_4$ в концентрації 0,01 моль/л. Тому концентрація іонів SO_4^{2-} дорівнює сумі концентрацій іонів, що утворюються під час дисоціації двох солей $[SO_4^{2-}] = S_1 + 0,01$.

Використовуючи визначення добутку розчинності, знаходимо:

$$PP(BaSO_4) = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = S_1(S_1 + 0,01) = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Розчинність барій сульфату мала і величиною S_1 порівняно з концентрацією 0,01 моль/л можна знехтувати. Отримуємо

$$DP(BaSO_4) = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 0,01 S_1 = 1,1 \cdot 10^{-10}. \text{ Тому } S_1 = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Із розрахунків видно, що наявність сульфату натрію в розчині повинна знизити розчинність в $S/S_1 = 1,05 \cdot 10^{-5} / 1,1 \cdot 10^{-8} = 950$ разів.

Приклад 3. Обчислити молярну розчинність барію сульфату в 0,1 М розчині калій нітрату. Порівняти її з розчинністю сульфату барію в чистій воді. ДР ($BaSO_4$) = $1,1 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язання. За наявності в розчині іншої добре розчинної солі, яка не містить з осадом однойменний іон, добуток розчинності $BaSO_4$ визначається за формулою:

$$DP(BaSO_4) = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] f(Ba^{2+}) f(SO_4^{2-}).$$

Коефіцієнти активності знаходять, використовуючи іонну силу розчину, яка визначається концентрацією KNO_3 :

$$I_c = 0,5 \sum c_i z_i^2 = 0,5 (C[K^+] \cdot z[K^+]^2 + C[NO_3^-] \cdot z[NO_3^-]^2)$$

$$I_c = 0,5 (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

За таблицею 1.2 знаходимо значення коефіцієнтів активності:

$$f[K^+] = f[NO_3^-] = 0,33.$$

Позначимо $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S_1$, тоді

$$DP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] f(Ba^{2+}) f(SO_4^{2-}) = (S_1 \cdot 0,33) (S_1 \cdot 0,33)$$

$$S_1 = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Із розрахунків видно, що наявність калію нітрату в розчині повинно підвищити розчинність у

$$S_1/S = 3,2 \cdot 10^{-5} / 1,05 \cdot 10^{-5} = 3 \text{ разів.}$$

Приклад 4. Розрахувати добуток розчинності аргентум хлориду, якщо в 100 см^3 розчину міститься $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ г AgCl}$. (Так як в умові завдання не зазначена температура, значення ДР може не збігатися з табличним).

Розв'язання. $M(\text{AgCl}) = 108 + 35,5 = 143,5 \text{ г/моль}$. Обчислимо молярну розчинність аргентум хлориду

$$S = m/(MV) = 2,77 \cdot 10^{-4} / (143,5 \cdot 0,1) = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Аргентум хлорид у водному розчині дисоціює за схемою $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

Враховуючи що $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S$, знаходимо:

$$PP(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S^2 = (1,9 \cdot 10^{-5})^2 = 3,61 \cdot 10^{-10}.$$

Питання тестового контролю

1. Виберіть вираз добутку розчинності аргентум ціаніду AgCN . Чому дорівнює його молярна розчинність чистій воді, якщо ДР (AgCN) = $1,4 \cdot 10^{-14}$:
 - а) $[\text{Ag}][\text{CN}]$;::
 - б) $[\text{Ag}^+] + [\text{CN}^-]$;
 - в) $[\text{Ag}^{2+}][\text{CN}^{2-}]$;
 - г) $1,4 \cdot 10^{-14}$;
 - д) $2,8 \cdot 10^{-14}$;
 - е) $[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]$;
 - ж) $2,4 \cdot 10^{-5}$;
 - з) $1,18 \cdot 10^{-7}$?
2. Виберіть вираз добутку розчинності гідроксиду хрому (II) $\text{Cr}(\text{OH})_2$. Чому дорівнює його молярна розчинність у чистій воді, якщо ДР ($\text{Cr}(\text{OH})_2$) = $1 \cdot 10^{-17}$:
 - а) $2,15 \cdot 10^{-6}$;
 - б) $[\text{Cr}^{2+}][\text{OH}^-]^2$;
 - в) $[\text{Cr}][\text{OH}]^2$;
 - г) $[\text{Cr}^{2+}]^2[\text{OH}^-]$;
 - д) $3 \cdot 10^{-9}$;
 - е) $1 \cdot 10^{-17}$;
 - ж) $[\text{Cr}^{2+}] + [\text{OH}^-]^2$;
 - и) $1,36 \cdot 10^{-6}$?
3. Виберіть вираз добутку розчинності кадмій карбонату CdCO_3 . Чому дорівнює величина ДР цієї малорозчинної сполуки, якщо його розчинність у чистій воді за $25 \text{ }^\circ\text{C}$ становить $1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$.
 - а) $[\text{Cd}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$;
 - б) $[\text{Cd}^{2+}] + [\text{CO}_3^{2-}]$;
 - в) $1 \cdot 10^{-3}$;
 - г) $1 \cdot 10^{-18}$;
 - д) $2 \cdot 10^{-6}$;
 - е) $1 \cdot 10^{-12}$;
 - ж) $[\text{Cd}][\text{CO}_3]$;

и) $[\text{Cd}]^2[\text{CO}_3]^{2-}$?

4. Виберіть формули двох електролітів, один з яких підвищує, а інший знижує розчинність аргентум хлориду AgCl :

- а) CuO ;
- б) AgIO_3 ;
- в) CaF_2 ;
- г) KNO_3 ;
- д) BaSO_4 ;
- е) NaCl .

ТЕМА 3. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ ТА ЇХ ЗНАЧЕННЯ

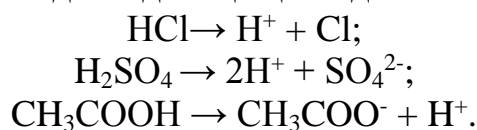
В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

- 3.1. Протолітичні рівноваги. Поняття про протолітичну теорію кислот і основ.
- 3.2. Протолітичні рівноваги у воді.
- 3.3. Обчислення рН сильних кислот і основ.
- 3.4. Обчислення рН слабких кислот і основ.
- 3.5. Буферні розчини.

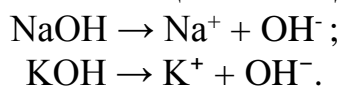
3.1. Протолітичні рівноваги. Поняття про протолітичну теорію кислот і основ

Із часу становлення (1883–1887) теорії електролітичної дисоціації С. А. Арреніуса вважають, що кислота – це речовина, що виділяє під час іонізації (дисоціації на іони) іон водню, а основа – це речовина, що виділяє під час іонізації гідроксид-іон (гідроксильний іон) OH^- .

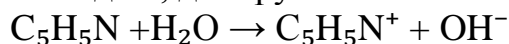
Згідно з цими уявленнями типовими кислотами є мінеральні кислоти (хлороводнева HCl , нітратна HNO_3 , сульфатна H_2SO_4 , ортофосфатна H_3PO_4 та ін.). Органічні кислоти, наприклад, одноосновні карбонові кислоти RCOOH , де R – органічний радикал. Усі вони під час дисоціації виділяють іон водню:



Відповідно до уявлень теорії електролітичної дисоціації до типових основ відносяться гідроксиди натрію NaOH , калію KOH , кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$, аміак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у водних розчинах. Під час іонізації вони виділяють гідроксид-іони:



Однак у межах цих уявлень до основ не входить багато речовин, які в розчинах поведуть себе як основи. Так, наприклад, піридин, молекула якого не має гідроксильних груп, реагуючи з водою, дає групи OH^-



і веде себе в розчині як слабка основа, хоча джерелом гідроксильних груп є не сама молекула піридину, а молекула води, в реакцію з якою вступила молекула піридину.

Більш загальна протолітична теорія кислот і основ, вільна від подібних недоліків, була запропонована в 1923 р. і розвинена в наступні роки датським фізико-хіміком Й. М. Бренстедом (1879–1947). За теорією Й. М. Бренстеда кислота є донором протона, а основа – акцептором протона; кислоти і основи існують як спряжені пари; протон H^+ у водному розчині не існує, а утворює іон H_3O^+ .

Подібні уявлення розвивав дещо пізніше (1928) англійській хімік Т. М. Лоурі (1874–1936). Тому протолітичну теорію кислот і основ іноді називають теорією Бренстеда, а іноді – теорією Бренстеда – Лоурі. Ми надалі будемо дотримуватися останньої термінології.

Необхідно зазначити, що ще в 1907 р. швейцарський хімік А. Вернер (1866–

1919) розвинув теорію кислот і основ, згідно з якою до кислот належать сполуки, що зв'язують гідроксильні іони OH^- з води, а до основ – сполуки, які не здатні приєднувати іони водню H^+ . Ці погляди близькі до уявлень протолітичної теорії кислот і основ Бренстеда – Лоурі.

Отже, згідно з протолітичною теорією кислот і основ Бренстеда – Лоурі, кислота – це речовина, що виділяє під час іонізації протони, а основа – речовина, що приєднує протони. У межах цієї теорії кислотами і основами можуть бути катіони, аніони або нейтральні молекули.

Речовини – переносники протонів називають *протолітами*.

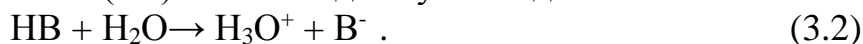
Розглянемо, виходячи з протолітичної теорії Бренстеда – Лоурі, процес оборотного переходу одноосновної кислоти в однокислотну основу в розчині:



кислота основа

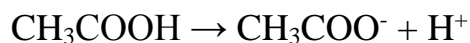
Тут HB і B^- є відповідно кислотою і основою, причому вони називаються спряженими кислотою і основою: HB – кислота, спряжена з основою B^- , B^- – основа, спряжена з кислотою HB .

Для водних розчинів рівняння (3.1) можна подати у вигляді:

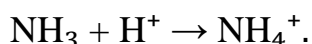


кислота 1 основа 2 кислота 2 основа 1

У цьому разі спряженими є: HB (кислота 1) і B^- (основа 1), H_3O^+ (кислота 2) і H_2O (основа 2), наприклад:



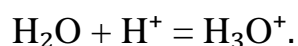
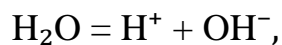
кислота основа



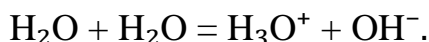
основа кислота

Відповідно до теорії Бренстеда – Лоурі кислоти і основи розміщуються в протолітичній рівновазі.

Протолітична рівновага в широкому сенсі слова – рівновага, в якій бере участь протон – іон водню H^+ . У вузькому сенсі слова протолітичними (на відміну від прототропних) називають реакції, в яких беруть участь молекули води, що віддають або приймають протони:



У самій рідкій воді встановлюється протолітична рівновага:

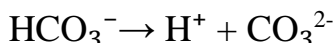


У подальшому під протолітичними реакціями і рівновагами будемо мати на увазі будь-які реакції та рівноваги за участі протонів, тобто будемо використовувати ці поняття в широкому сенсі слова.

Реакціями протолізу будемо називати реакції кислот або основ із розчинником за участі протонів.

Речовини, здатні як приєднувати, так і віддавати протони, називаються амфолітами (або амфотерними речовинами). Прикладами амфолітів можуть бути

вода, бікарбонат-іон, гідросульфід-іон та ін. Так, бікарбонат-іон може віддавати протони:



або приймати їх



Існують й інші погляди на природу і класифікацію кислот і основ. Однак ми надалі будемо користуватися переважно протолітичною теорією кислот і основ Бренстеда – Лоурі.

3.2. Протолітичні рівноваги у воді

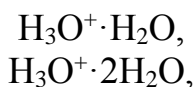
Відповідно до сучасних уявлень у рідкій воді здійснюється протолітична рівновага – автопротоліз води:



або спрощено для стислості запису



За деякими даними в рівновазі з іонами гідроксонію H_3O^+ в рідкій воді можуть знаходитися також іони



проте їх рівноважна концентрація, мабуть, невелика.

Вода – слабкий електроліт, тому за константу хімічної рівноваги (3.3) можна наближено взяти концентраційну константу хімічної рівноваги K_c , виражену через рівноважні концентрації учасників реакції:

$$\begin{aligned} K_c &= ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]) / [\text{H}_2\text{O}]^2, \\ \text{і далі: } K_c [\text{H}_2\text{O}] &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]. \end{aligned}$$

За постійної температури $T = \text{const}$ константа хімічної рівноваги постійна: $K_c = \text{const}$. Концентрація води в чистій воді також є сталою і дорівнює $55,55 \text{ моль/л}$, тобто $[\text{H}_2\text{O}] = 55,55 = \text{const}$. Добуток $K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ двох постійних величин – також постійна величина, яку позначимо символом K_w

$$K_c [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = K_w.$$

Тоді для автопротоліза води маємо

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

або спрощено

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]. \quad (3.4)$$

Величиною K_w називається константа автопротоліза води або іонний добуток води. Вона постійна за сталої температури. За кімнатної температури ($25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$) числове значення K_w дорівнює

$$K_w = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Так як числові значення K_w дуже маленькі, то замість них використовують негативний десятковий логарифм («силовий показник») величини K_w . За кімнатної температури

$$p K_w = -\lg K_w = -\lg 10^{-14} = 14. \quad (3.5)$$

Оскільки відповідно до формули (3.3) у чистій рідкій воді концентрація іонів водню та іонів гідроксилу однакові $[H_3O^+] = [OH^-]$, то за кімнатної температури, з огляду на (3.4), (3.5) і те, що $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$, маємо для чистої рідкої води:

$$\begin{cases} [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}, \\ pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg 10^{-7} = 7 \\ pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 10^{-7} = 7. \end{cases} \quad (3.6)$$

$$pK_w = pH + pOH = 14. \quad (3.7)$$

Отже, за кімнатної температури:

- у кислих водних розчинах $pH < 7$;
- у нейтральних водних розчинах $pH = 7$;
- у лужних водних розчинах $pH > 7$.

3.3. Обчислення pH сильних кислот і основ

Сильні кислоти у водних розчинах дисоціюють повністю. Для бінарних кислот можна записати



Як видно з рівняння реакції дисоціації сильної кислоти рівноважна молярна концентрація кислоти $[HA] = C_A$ дорівнює концентрації іонів водню:

Прологарифмуємо цей вираз із протилежним знаком і замінимо негативний десятковий логарифм на pH :

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

Одержуємо формулу для обчислення pH сильних кислот

$$pH = -\lg C_A. \quad (3.8)$$

Міркуючи аналогічно, одержимо для сильних основ: $[OH^-] = C_B$, де C_B – рівноважна молярна концентрація сильної основи. Прологарифмуємо цей вираз із протилежним знаком і замінимо негативний десятковий логарифм на pOH :

$$-\lg [OH^-] = pOH = -\lg C_B.$$

Використовуючи вираз (3.7), одержимо формулу для обчислення pH сильних основ:

$$pH = 14 + \lg C_B. \quad (3.9)$$

3.4. Обчислення pH слабких кислот і основ

У загальному випадку відповідно до протолітичної теорії Бренстеда – Лоурі згідно рівняння (3.2) маємо для дисоціації слабкої одноосновної кислоти:



Сила кислоти **HA** кількісно характеризується її константою кислотності K_A :

$$K_A = ([A^-] [H_3O^+]) / C_A.$$

Якщо у водному розчині наявна тільки розглянута кислота HA , то, з огляду на те, що в стані рівноваги $[A^-] = [H_3O^+]$, а також взявши, що рівноважна концентрація $[A^-]$ в першому наближенні дорівнює вихідній концентрації цієї кислоти, $[A^-] = C_A$, маємо

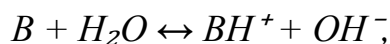
$$K_A = [H_3O^+]^2 / C_A ; [H_3O^+] = \sqrt{K_A \cdot C_A}.$$

Прологарифмуємо це рівняння із протилежним знаком і зробимо алгебраїчні перетворення, одержуємо формулу для обчислення слабких кислот:

$$\begin{aligned} -\lg[H_3O^+] &= -1/2 \lg K_A - 1/2 \lg C_A \\ pH &= 1/2 pK_A - 1/2 \lg C_A, \end{aligned} \quad (3.10)$$

де $-\lg K_A = pK_A$ – силовий показник (або просто показник кислотності). Чим більше K_A (тобто чим менше pK_A), тим сильніша кислота.

Коли маємо розчин слабкої основи B , то в ньому встановлюється рівновага



яка характеризується константою основності:

$$K_B = ([BH^+][OH^-]) / [B].$$

З урахуванням того, що

$$[BH^+] = [OH^-], \text{ а } [B] = C_B,$$

маємо

$$K_B = [OH^-]^2 / C_B.$$

Звідки $[OH^-] = \sqrt{K_B \cdot C_B}$.

Прологарифмувавши цей вираз і зробивши відповідні перетворення, одержуємо формулу для обчислення рН слабких основ:

$$pH = 14 - 1/2 pK_B + 1/2 \lg C_B. \quad (3.11)$$

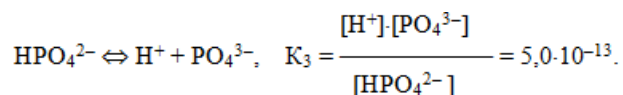
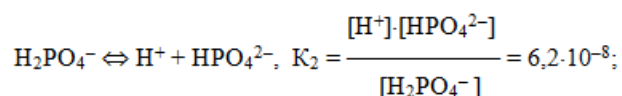
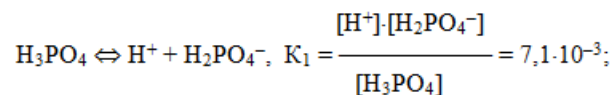
Величина $pK_B = -\lg K_B$ називається силовим показником (або просто показником) константи основності.

У таблиці 3.1 наведені числові значення констант кислотності та основності деяких слабких кислот і основ.

Таблиця 3.1 – Справжні термодинамічні константи іонізації у водних розчинах деяких кислот і основ

Формула сполуки	Константа дисоціації	Формула сполуки	Константа дисоціації
HNO ₂	K=4,8·10 ⁻⁴	HNO ₃	K=43,6
H ₂ CO ₃	K ₁ =4,4·10 ⁻⁷ K ₂ =4,7·10 ⁻¹¹	H ₂ SiO ₃	K ₁ =2,2·10 ⁻¹⁰ K ₂ =1,6·10 ⁻¹²
H ₂ SO ₄	K ₁ =10 ³ K ₂ =1,2·10 ⁻²	H ₂ SO ₃	K ₁ =1,6·10 ⁻² K ₂ =6,3·10 ⁻⁸
H ₂ S	K ₁ =6·10 ⁻⁸ K ₂ =1·10 ⁻¹⁴	H ₂ B ₄ O ₇	K ₁ =1·10 ⁻⁴ K ₂ =1·10 ⁻⁹
H ₃ PO ₄	K ₁ =7,5·10 ⁻³ K ₂ =6,3·10 ⁻⁸ K ₃ =3,2·10 ⁻¹²	H ₃ BO ₃	K ₁ =5,3·10 ⁻¹⁰ K ₂ =1,8·10 ⁻¹³ K ₃ =1,6·10 ⁻¹⁴
H ₂ SeO ₃	K ₁ =3,5·10 ⁻³ K ₂ =5·10 ⁻⁸	H ₂ Se	K ₁ =1,7·10 ⁻⁴ K ₂ =1·10 ⁻¹¹
H ₂ TeO ₃	K ₁ =3·10 ⁻³ K ₁ =2·10 ⁻⁸	H ₂ Te	K ₁ =1·10 ⁻³ K ₁ =1·10 ⁻¹¹
HCN	K=7,9·10 ⁻¹⁰	HI	K=1·10 ¹¹
HBr	K=1·10 ⁹	HBrO	K=2,1·10 ⁻⁹
HF	K=6,6·10 ⁻⁴	HCl	K=1·10
HClO	K=5·10 ⁻⁸	HClO ₄	K ₁ =10 ⁸
H ₂ CrO ₄	K ₂ =3,16·10 ⁻⁷	HMnO ₄	K=2·10 ²
CH ₃ COOH	K=1,8·10 ⁻⁵	HCOOH	K=1,8·10 ⁻⁴
Al(OH) ₃	K ₃ =1,4·10 ⁻¹¹	Cd(OH) ₂	K ₂ =5·10 ⁻³
Fe(OH) ₃	K ₃ =1,35·10 ⁻¹²	Mn(OH) ₂	K ₂ =5·10 ⁻⁴
Cu(OH) ₂	K ₂ =3,4·10 ⁻⁷	NH ₄ OH	K=1,8·10 ⁻⁵
NaOH	K=5,9	Ga(OH) ₃	K ₃ =4·10 ⁻¹²
Cr(OH) ₃	K ₃ =1,02·10 ⁻¹⁰	Zn(OH) ₂	K ₂ =4·10 ⁻⁵

Для електролітів, що дисоціюють ступінчасто, кожній стадії дисоціації відповідає своє значення константи дисоціації. Наприклад, для ортофосфатної кислоти:



Для загального процесу:



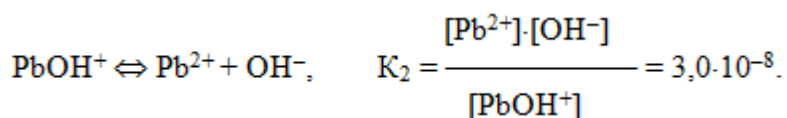
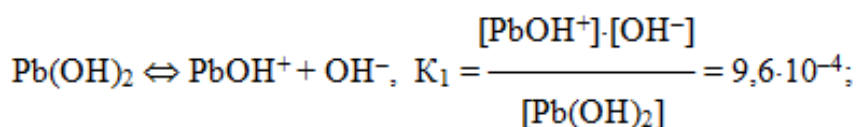
$$K_{\text{зар}} = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 2,2 \cdot 10^{-22}$$

дорівнює добутку ступінчастих констант дисоціації:

$$K_{\text{зар}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5,0 \cdot 10^{-13} = 2,2 \cdot 10^{-22}$$

Водночас $K_1 > K_2 > K_3$, оскільки відщеплення йона H^+ від нейтральної молекули відбувається значно легше, ніж від однозарядного негативного аніона H_2PO_4^- , тим більше, від двозарядного негативного аніона HPO_4^{2-} . З цього випливає, що H_3PO_4 є значно сильнішою кислотою, ніж H_3PO_4^- , а H_2PO_4^- , у свою чергу, – ніж HPO_4^{2-} .

Багатокислотні основи також дисоціюють ступінчасто, наприклад:



Для розрахунку рН слабких багатоосновних кислот і багатокислотних основ у розрахунок беруть тільки перший ступінь дисоціації.

3.5. Буферні розчини

Якщо у розчин слабого електроліту ввести інший електроліт, який має з першим загальний іон, то ступінь дисоціації слабого електроліту стає ще меншим, оскільки рівновага зміщується у бік зворотної реакції згідно з принципом Ле-Шательє.

Введення однойменних іонів у розчин слабого електроліту зменшує його ступінь дисоціації.

Це явище використовується під час одержання *буферних розчинів* (від англ. *buff* – пом'якшувати удар), в яких зберігається постійна концентрація H^+ навіть під час додавання до них невеликих кількостей кислот або лугів.

Буферними називаються розчини з певною стійкою концентрацією йонів H^+ , яка практично не змінюється під час додавання до них невеликих кількостей сильних кислот, лугів або під час розведення чи концентрування.

Буферні розчини поділяються за хімічним складом на кислотні, основні, амфолітні.

Прикладами буферних систем із суміші речовин можуть служити водні розчини, які містять:

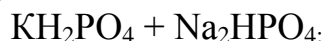
1) хлороводневу кислоту і гліцин (сталість рН можна підтримувати за заданого значення в інтервалі 1,10–3,50)



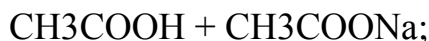
2) гідроксид натрію і гідрофталат калію (Сталість рН можна підтримувати за заданого значення в інтервалі рН = 4,00–6,20)



3) однозаміщений ортофосфат калію і двозаміщений ортофосфат натрію (сталість рН можна підтримувати за заданого значення в інтервалі рН = 4,80–8,00)



4) ацетатний буфер – водний розчин оцтової кислоти і ацетату натрію (сталість рН можна підтримувати за заданого значення в інтервалі рН = 3,8–6,3)



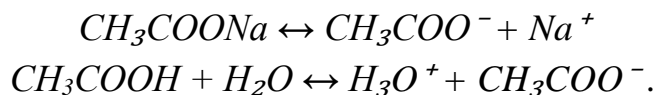
5) універсальна буферна суміш (готують, змішуючи розчини ортофосфорної, оцтової й борної кислот із розчином гідроксиду натрію), яка дозволяє підтримувати сталість рН за заданого значення в широкому інтервалі рН = 1,81–11,98.

Часто використовують буферні розчини, які містять суміш слабкої кислоти та її солі (наприклад, мурашина кислота і форміат натрію $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$ – форміатний буфер) або суміш слабкої основи і солі цієї основи (наприклад, аміак і хлорид амонію $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ – амоніачний буфер).

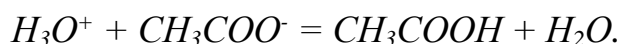
Щоб у буферній системі підтримувалося задане постійне значення рН, її готують, змішуючи розраховані кількості компонентів, з яких складається буферна суміш.

Розглянемо докладніше два типи буферних систем: систему, що містить слабку кислоту та її сіль, і систему, що містить слабку основу та її сіль.

1. Кислотний буферний розчин – це суміш слабкої кислоти і солі, утвореної цією кислотою, наприклад, ацетатний буфер (суміш CH_3COOH і CH_3COONa), у розчині якого кислота піддається лише частковій дисоціації, а сіль дисоціює повністю:



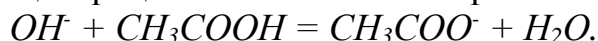
Під час додавання до такого буферу сильної кислоти, відбувається її взаємодія з сіллю буферу:



У результаті сильна кислота замінюється еквівалентною кількістю слабкої кислоти CH_3COOH , тому концентрація йонів H^+ майже не збільшується і рН практично не змінюється.

Під час додавання до ацетатної буферної суміші невеликої кількості лугу відбувається його взаємодія зі слабкою кислотою буферу, яка зв'язує йони OH^- в малодисоційовану сполуку.

Водночас сильна основа замінюється еквівалентною кількістю солі, тому значного зменшення концентрації йонів H^+ не спостерігається



Розрахуємо величину рН в ацетатному буферному розчині. Концентраційна константа кислотної дисоціації оцтової кислоти дорівнює:

$$\begin{aligned} K_A &= ([\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+])/[\text{CH}_3\text{COOH}], \\ \text{звідси, } [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_A \cdot ([\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]). \end{aligned}$$

Оскільки ступінь дисоціації оцтової кислоти $\alpha \leq 1$, то рівноважна концентрація $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ приблизно дорівнює вихідній концентрації c (CH_3COOH), а рівноважна

концентрація ацетат-іонів CH_3COO^- наближено дорівнює вихідній концентрації ацетату натрію (CH_3COONa):

$$[CH_3COOH] = c(CH_3COOH), [CH_3COO^-] = c(CH_3COONa).$$

Тоді

$$[H_3O^+] = K_A (c(CH_3COOH)/c(CH_3COONa)).$$

Після логарифмування і множення на -1 маємо:

$$-lg [H_3O^+] = -lg K_A - lg(c(CH_3COOH)/c(CH_3COONa)).$$

Переходячи до показників, одержуємо:

$$pH = pK_A - lg(c(CH_3COOH)/c(CH_3COONa)).$$

Аналогічні міркування в загальному випадку для буферної системи, що містить слабку одноосновну кислоту НВ та її сіль КатВ (Kat + – однозарядний катіон), призводять до формули (3.12):

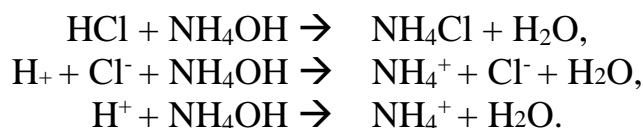
$$pH = pK_A - lg(c_A/c_B). \quad (3.12)$$

Таке рівняння називається **рівнянням Гендерсона – Гассельбаха** для кислотного буферного розчину.

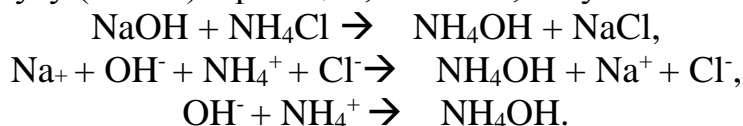
2. Основний буферний розчин – це суміш слабкої основи та її солі, утвореної сильною кислотою, наприклад, амоніачний буфер NH_4OH і NH_4Cl , в якому дисоціація слабкої основи відбувається частково, а дисоціація солі – повністю:



Під час додавання до амоніачного буферу невеликої кількості сильної кислоти (HCl) відбувається її взаємодія з основою буферу, внаслідок чого утворюється сіль, а рН розчину майже не змінюється:



Під час додавання лугу (NaOH) в реакцію, навпаки, вступає сіль буферу:



Знайдемо величину рН аміачного буфера. Концентраційна константа рівноваги



дорівнює

$$K_B = ([NH_4^+][OH^-])/[NH_3], \text{ звідси } [OH^-] = K_B ([NH_3]/([NH_4^+])).$$

За незначного ступеня іонізації $\alpha \leq 1$ рівноважна концентрація аміаку $[NH_3]$ практично дорівнює його вихідній концентрації $[NH_3]$, а рівноважна концентрація катіонів амонію $[NH_4^+]$ – приблизно дорівнює вихідній концентрації хлориду амонію (NH_4Cl):

$$[NH_3] \approx c(NH_3), [NH_4^+] \approx c(NH_4Cl).$$

Тоді концентрація гідроксильних іонів $[OH^-]$ дорівнюватиме:

$$[OH^-] = K_B c(NH_3)/c(NH_4Cl).$$

Після логарифмування і множення на -1 отримуємо:

$$pOH = pK_B - \lg(c(NH_3)/c(NH_4Cl))$$

З урахуванням співвідношення (3.7) маємо:

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_B + \lg(c(NH_3)/c(NH_4Cl))$$

У загальному випадку для буферної суміші, що містить слабе однокислотну основу **B** і його сіль **BA** (Ap^- - аніон), аналогічним шляхом можна прийти до формули (3.13):

$$pH = 14 - pK_B + \lg(c_B/c_A), \quad (3.13)$$

де pK_B – показник константи основності слабкого однокислотної основи **B**; c_B і c_A – відповідно вихідні концентрації слабкої основи **B** і його солі **A**.

Важливою характеристикою буферних розчинів є їх **буферна ємність** – кількість еквівалентів сильної кислоти чи лугу, яку необхідно додати до 1 л буферного розчину, щоб змінити його рН на одну одиницю. Буферна ємність визначається відносно кислоти чи лугу за рівняннями:

Приклади розв'язання задач

Приклад 1. Розрахуйте рН і рОН 0,1 розчину соляної кислоти HCl.

Розв'язання. Так як хлоридна кислота є сильною кислотою, для розрахунку рН використовуємо формулу (3.8):

$$pH = -\lg C_A = -\lg 0,1 = 1,$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 1 = 13.$$

Приклад 2. Розрахуйте рН і рОН 1 М розчину гідроксиду калію.

Розв'язання. Гідроксид калію є сильною основою, тому:

$$pH = 14 + \lg C_B = 14 + \lg 1 = 14,$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 14 = 0.$$

Приклад 3. Розрахуйте рН 0,1 розчину оцтової кислоти CH_3COOH .

Розв'язання. Оцтова кислота є слабкою кислотою, тому для розв'язання використовуємо формулу (3.10):

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \lg C_A.$$

Значення показника кислотності CH_3COOH знаходимо в таблиці 3.1: $pK_A = 4,76$

$$pH = \frac{1}{2} - 4,46 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,23 + 0,5 = 2,73,$$

$$pH = \frac{1}{2} - 4,46 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,23 + 0,5 = 2,73.$$

Приклад 4. Обчислити рН буферного розчину, що містить 0,01 М оцтової кислоти і 0,01 М ацетату натрію.

Розв'язання. Буферний розчин складається з слабкої кислоти і солі цієї кислоти, для розв'язання використовуємо формулу (3.12):

$$pH = pK_A - \lg (c_A/c_B).$$

Значення показника кислотності CH_3COOH знаходимо в таблиці 3.1: $pK_A = 4,76$.

Звідси $pH = 4,76 - \lg(0,01/0,01) = 4,76$.

Питання тестового контролю

1. Серед запропонованих виберіть формулу сильної кислоти і розрахуйте рН її 0,1 М розчину. За необхідності скористайтеся даними таблиці 3.1:

- а) HClO_4 ;
- б) 1;
- в) H_2S ;
- г) 0,1;
- д) KOH ;
- е) 14.

2. Серед запропонованих виберіть формулу слабкої основи і розрахуйте рН його 1 М розчину. За необхідності скористайтеся даними таблиці 3.1:

- а) RbOH ;
- б) 1;
- в) NH_4OH ;
- г) 4,75;
- д) HClO ;
- е) 10,43.

3. Виберіть ацетатний буферний розчин і розрахуйте його рН, якщо молярна концентрація його компонентів дорівнює 1 моль/л. За необхідності, скористайтеся даними таблиці 3.1:

- а) CH_3COOH и CH_3COONa ;
- б) 4,76;
- в) HCOOH и HCOONa ;
- г) 3,75;
- д) KH_2PO_4 і Na_2HPO_4 ;
- е) 7,21.

4. Розчини яких речовин можуть утворювати буферні системи:

- а) NaOH ;
- б) $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$;
- в) HCl ;
- г) CH_3COOH ;
- д) KCl .

Список літератури

1. Супрунович В. І. Аналітична хімія в аналізі технологічних та природних об'єктів / В. І. Супрунович, І. Л. Плаксієнко, Н. Г. Федорова, Ю. Г. Шевченко. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2003. – 152 с.
2. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – Москва : Химия, 1990. – 845 с.
3. Тулюпа Ф. М. Аналітична хімія / Ф. М. Тулюпа, І. С. Панченко. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2002. – 657 с.

Навчальне видання

**Воробйова Інесса Геннадіївна,
Манжос Олексій Павлович**

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. КОРОЗІЯ ТА ЗАХИСТ ВІД НЕЇ

Конспект лекцій

для студентів спеціальностей 101 «Екологія» та 132 «Матеріалознавство»
денної форми навчання

Відповідальний за випуск С. Б. Большаніна
Редактор Н. М. Мажуга
Комп'ютерне верстання О. Г. Дерев'янка

Підписано до друку 02.12.2019, поз. 145.
Формат 60×84/16. Ум. друк. арк. 2,33. Обл.-вид. арк. 3,34. Тираж 5 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.