

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО**

**РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ
З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ
(Загальні теоретичні основи)**

Спеціальність:

102 – Хімія;

014 – Середня освіта (Хімія)

Черкаси – 2017

УДК 543 (073)
ББК 24.4 я 73 – 1
М 54

Рецензенти:

кандидат хімічних наук, зав. кафедри екології Черкаського державного технологічного університету, доцент *О. М. Хоменко*;

кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та наноматеріалознавства Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького *В. І. Бойко*.

Мінаєва В. О., Шафорост Ю. А. Розв'язування задач з аналітичної хімії (Загальні теоретичні основи) : Навчально-методичний посібник для студентів II курсу за спеціальністю 102 – Хімія; 014 – Середня освіта (Хімія) – Черкаси, Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2017. – 322 с.

Посібник включає розділи, які охоплюють загальні теоретичні основи аналітичної хімії, і містить короткі теоретичні відомості, значну кількість задач та їх розв'язування. Матеріал подається за формою, зручною для засвоєння. Метою даного видання є активізація самостійної роботи студентів.

Навчальний посібник буде корисним для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів, а також його можуть використовувати студенти інших спеціальностей та вчителі шкіл з поглибленим вивченням хімії.

УДК 543 (073)
ББК 24.4 я 73 – 1

Рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол №1 від 30 серпня 2017 р.)

ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2017
В. О. Мінаєва
Ю. А. Шафорост

ЗМІСТ

	Стор.
Передмова	5
Умовні позначення	6
Тема 1: ЗАСТОСУВАННЯ ЗАКОНУ ДІЇ МАС ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	7
Методичні рекомендації до вивчення теми	13
Приклади розв'язування типових задач	14
Тема 2: СТАН СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ У РОЗЧИНАХ	38
Приклади розв'язування типових задач	43
Тема 3: ЗМІЩЕННЯ РІВНОВАГИ ІОНІЗАЦІЇ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	51
Приклади розв'язування типових задач	53
Тема 4: БУФЕРНІ РОЗЧИНИ	64
Методичні рекомендації до вивчення теми	69
Приклади розв'язування типових задач	70
Задачі для самостійного опрацювання	87
Тема 5: РІВНОВАГА В ГЕТЕРОГЕННІЙ СИСТЕМІ ОСАД – НАСИЧЕНИЙ РОЗЧИН	93
Приклади розв'язування типових задач	95
Задачі для самостійного опрацювання	142
Тема 6: ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ	147
Методичні рекомендації до вивчення теми	152
Приклади розв'язування типових задач	152
Задачі для самостійного опрацювання	171
Тема 7: РІВНОВАГИ ПРИ ПРОХОДЖЕННІ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ПРОЦЕСІВ	174

Складання рівнянь окисно-відновних реакцій	177
Окисно-відновний потенціал. Рівняння Нернста	208
Приклади розв'язування типових задач	216
Константа рівноваги окисно-відновної реакції	226
Приклади розв'язування типових задач	228
Задачі для самостійного опрацювання	235
Тема 8: РІВНОВАГИ В РОЗЧИНАХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК	238
Номенклатура комплексних сполук	240
Методичні рекомендації до вивчення теми	254
Приклади розв'язування типових задач	255
Задачі для самостійного опрацювання	295
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	299
Додаток 1. Константи іонізації кислот і основ	300
Додаток 2. Наближені значення коефіцієнтів активності при різній іонній силі розчину	302
Додаток 3. Добутки розчинності (ДР) деяких малорозчинних у воді сполук (за температури 25 °С)	303
Додаток 4. Стандартні електродні потенціали деяких систем у водних розчинах	309
Додаток 5. Загальні константи нестійкості комплексних іонів	313
Додаток 6. Загальні та ступінчасті константи стійкості комплексних іонів	314
Додаток 7. Молярні маси речовин та молярні маси речовин еквівалента	315
Додаток 8. Правила складання рівнянь напівреакцій за участю середовища	320
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	321

Передмова

В курсі аналітичної хімії велике місце займають завдання розрахункового характеру, розв'язування яких дозволяє глибше засвоїти теоретичні основи дисципліни.

На основі багаторічного досвіду викладання аналітичної хімії в Черкаському національному університеті імені Богдана Хмельницького доценти кафедри хімії і наноматеріалознавства Мінаєва В. О. і Шафорост Ю. А. підготували цей навчально-методичний посібник, який включає велике число прикладів розрахунків рівноваг у розчинах, складання електронно-іонних рівнянь окисно-відновних реакцій. Розв'язування задач потребує використання теоретичних знань різних розділів аналітичної хімії, тому в кожному розділі посібника перед наведенням зразків розв'язування типових прикладів подаються короткі відомості з теоретичних питань цього розділу.

Використання цього посібника допоможе студентам засвоїти українську хімічну термінологію і номенклатуру, позначення і визначення, рекомендовані Українською національною комісією з хімічної термінології і номенклатури, активізувати самостійну роботу при вивченні аналітичної хімії.

Посібник підготовлено для студентів, які вивчають хімію. Але, його можуть використовувати і вчителі, а також учні шкіл з поглибленим вивченням хімії.

Автори висловлюють вдячність студентам Сторчоус М., Томіленко І., Маламуж Т., Волошиної В., Плужник В. за допомогу при оформленні посібника.

Умовні позначення

X – речовина;

$n(X)$ – кількість речовини X , моль

$m(X)$ – маса речовини X , г

$w(X)$ – масова частка речовини X

$M(X)$ – молярна маса речовини X , г/моль

V – об'єм розчину, дм^3 , см^3

$K_{\text{іон.}}$ – константа іонізації кислоти чи основи

pK – силовий показник слабкого електроліту (кислоти чи основи)

$\alpha(X)$ – ступінь іонізації слабкого електроліту

$[X]$ – рівноважна молярна концентрація речовини X або іона, моль/ дм^3 .

$c(X)$ – молярна концентрація речовини X у розчині, моль/ дм^3

$a(X)$ – активність іона

$f(X)$ – коефіцієнт активності іона

pH – водневий показник

pOH – гідроксидний показник

K_w – іонний добуток води

ЗДМ – закон дії мас

I – іонна сила розчину

f – коефіцієнт активності іона

$DP(X)$ або $K_s^0(X)$ – добуток розчинності речовини X

$S(X)$ – розчинність малорозчинної сполуки X , моль/ дм^3

$K_{\text{нест.}}^0$ та $K_{\text{нест.}}^c$ – термодинамічна та концентраційна

константи нестійкості комплексного іона;

β^0 та β (або $K_{\text{стійк.}}$) – термодинамічна та концентраційна

константи стійкості комплексного іона;

Φ – функція закомплексованості.

ТЕМА 1. ЗАСТОСУВАННЯ ЗАКОНУ ДІЇ МАС ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Короткі теоретичні відомості

Теоретичними основами аналітичної хімії є теорія електролітичної дисоціації (ТЕД) і закон дії мас (ЗДМ).

За теорією електролітичної дисоціації (С. Ареніус, 1887 р.) всі речовини поділяють на електроліти і неелектроліти. *Електроліти* — речовини, розчини або розплави яких внаслідок дисоціації на іони проводять електричний струм.

Всі електроліти при розчиненні їх у полярному розчиннику, наприклад, у воді, розпадаються на іони. ***Розпад молекул електролітів і кристалів на іони при розчиненні їх у полярному розчиннику називається електролітичною дисоціацією.***

У практиці аналітичної хімії найчастіше мають справу з водними розчинами солей, кислот чи основ, які є електролітами. Електроліти є *сильні* і *слабкі*. До сильних електролітів відносять речовини, які в розчинах повністю розпадаються на іони. Рівняння дисоціації молекули сильного електроліту $KtAn$ на катіон Kt^+ та аніон An^- в загальному вигляді записується так:



У водних розчинах сильними електролітами є солі (розчинні і малорозчинні) з іонним типом кристалічної ґратки, більшість мінеральних кислот, лугів. Солі з молекулярним типом кристалічної ґратки ($HgCl_2$, HgI_2 , CdI_2 та інші) при розрахунках *умовно* вважають сильними електролітами.

До слабких електролітів відносять речовини, які в розчинах розпадаються на іони лише частково (H_3PO_4 , HCN , CH_3COOH , NH_4OH та інші). Процес часткового розпаду на іони речовин молекулярної будови під дією полярних розчинників називають *іонізацією* електролітів. Це окремий випадок процесу електролітичної дисоціації. Сила електроліту залежить і від природи розчинника. Одна і та ж речовина в одному розчиннику може бути сильним електролітом, а в іншому – слабким.

Процес іонізації *слабких* електролітів є оборотним. Рівняння оборотного процесу іонізації молекули слабого електроліту KtAn на катіон Kt^+ та аніон An^- в загальному вигляді записується так:



Для розрахунку рівноваг у розчинах застосовують закон дії мас (закон Гульдберга і Вааге), який формулюється наступним чином: ***швидкість хімічної реакції прямо пропорційна молярним концентраціям реагуючих речовин.***

При застосуванні закону дії мас до *оборотних процесів іонізації слабких кислот чи основ* отримують константу рівноваги, яка називається *константою іонізації*. Так, наприклад, для оборотного процесу іонізації ацетатної кислоти



константа іонізації записується таким чином:

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

Константою іонізації називається відношення добутку рівноважних концентрацій іонів, на які

розпадаються молекули електроліту, до рівноважної концентрації неіонізованих молекул електроліту.

Величина $K_{\text{іон}}$ залежить від температури, природи електроліту та розчинника, але не залежить від концентрації розчину.

Константа іонізації, виражена через рівноважні молярні концентрації вихідних речовин і продуктів іонізації, називається *концентраційною* константою іонізації.

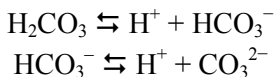
При порівняно високих концентраціях слабого електроліту рівняння константи іонізації виражається через *активності* іонів електроліту, наприклад, для процесу іонізації ацетатної кислоти:

$$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$$
$$K_{\text{іон}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{a(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot a(\text{H}^+)}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} =$$
$$= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot f(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot f(\text{H}^+)}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Константа іонізації, виражена через активності, називається *термодинамічною* константою іонізації.

Багатоосновні кислоти, а також багатокислотні основи у водних розчинах іонізують поетапно.

Наприклад, для процесу іонізації карбонатної кислоти



константи іонізації записуються наступним чином:

$$K_{\text{іон.1}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$
$$K_{\text{іон.2}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Сумарній рівновазі



відповідає загальна константа іонізації $K_{\text{іон. заг.}}$:

$$K_{\text{іон. заг.}} (\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

Величини $K_{\text{іон. заг.}}$, $K_{\text{іон.1}}$ і $K_{\text{іон. 2}}$ зв'язані одна з одною співвідношенням:

$$K_{\text{іон. заг.}} = K_{\text{іон. 1}} \cdot K_{\text{іон. 2}}.$$

Аналогічні співвідношення характеризують і постадійну іонізацію багатокислотних основ.

При постадійній іонізації слабких електролітів іонізація за наступною стадією відбувається в меншій мірі, ніж у попередній, тому концентрацію гідроген-іонів розраховують головним чином за першою стадією іонізації.

Кислотні властивості водних розчинів визначають вмістом у них *гідроген-іонів*. Подібним чином *лужні* властивості водних розчинів визначають вмістом у них *гідроксид-іонів*.

У будь-якому водному розчині при сталій температурі добуток активностей (концентрацій) гідроген- та гідроксид-іонів є величина постійна і називається іонним добутком води (K_w).

За температури 25 °С:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Завдяки взаємозв'язку між величинами молярних концентрацій гідроген- та гідроксид-іонів, для характеристики кислотності чи лужності середовища можна використовувати молярну концентрацію лише одного з цих іонів, наприклад, гідроген-іонів.

Для характеристики реакції середовища використовують також від'ємний десятковий логарифм молярної концентрації речовини гідроген-іонів. Він називається водневим показником і позначається рН.

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

Застосовують також гідроксидний показник (показник основності середовища), який позначається рОН:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

З рівняння іонного добутку води при його логарифмуванні отримаємо:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Тоді $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$ чи навпаки: $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Для обчислення молярної концентрації речовини гідроген-іонів чи речовини гідроксид-іонів у водних розчинах за заданими значеннями рН або рОН використовують формули:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 10^{-\text{pH}} \quad \text{або} \quad [\text{H}^+] = \text{antlg}(-\text{pH}) \quad (\text{моль/дм}^3), \\ [\text{OH}^-] &= 10^{-\text{pOH}} \quad \text{або} \quad [\text{OH}^-] = \text{antlg}(-\text{pOH}) \quad (\text{моль/дм}^3). \end{aligned}$$

У розчині з $\text{pH} = 0$ концентрація речовини гідроген-іонів становить 1 моль/дм^3 , а в розчині з $\text{pH} = 14$ концентрація гідроген-іонів становить $1 \cdot 10^{-14} \text{ моль/дм}^3$.

При розрахунку рН і рОН для розчинів слабких кислот і основ необхідно враховувати їх неповну іонізацію. Значення концентрації гідроген-іонів і рН будь-якого слабого електроліту обчислюють, виходячи із значення константи іонізації кислоти чи основи і молярних концентрацій речовини кислоти чи основи. Наприклад, для розрахунку концентрації гідроген-іонів і рН у розчині слабкої одноосновної кислоти застосовують формули:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кисл.}} \cdot c_{\text{кисл.}}} ;$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{кисл.}} .$$

Для розрахунку концентрації гідроксид-іонів, рОН і рН у розчинах слабких основ застосовують наступні формули:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн.}} \cdot c_{\text{осн.}}} ;$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{осн.}} ;$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{осн.}} .$$

Ступінь іонізації (α) характеризує також рівноважний стан електроліту і визначається відношенням числа іонізованих молекул електроліту до загального числа молекул у розчині:

$$\alpha = \frac{N_{\text{іон. мол.}}}{N_{\text{заг.}}} = \frac{c_{\text{іон.}}}{c_{\text{заг.}}} .$$

Між ступенем і константою іонізації *слабкого* електроліту існує взаємозв'язок:

$$K_{\text{іон.}} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} .$$

Дане рівняння виражає **закон розведення Оствальда**.

Якщо $\alpha \ll 1$, то рівняння закону спрощується і має такий вигляд:

$$K_{\text{іон.}} \approx c \cdot \alpha^2, \text{ звідки } \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{іон.}}}{c}} .$$

Із цих рівнянь видно, що ступінь іонізації повинен зростати із зменшенням концентрації слабкого електроліту, тобто зі збільшенням розведення розчину.

Ступінь іонізації слабкого електроліту у присутності сильного електроліту з однойменним іоном не можна

розраховувати за законом *розведення Оствальда*. У цьому випадку ступінь іонізації слабкої кислоти можна розрахувати як відношення рівноважної молярної концентрації речовини гідроген-іонів, які утворюються при іонізації слабкої кислоти, до початкової молярної концентрації речовини слабкої кислоти у розчині.

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c_{\text{кисл.}}}$$

Аналогічно для слабких основ:

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{c_{\text{осн.}}}$$

Методичні рекомендації до вивчення теми

Особливість даних задач полягає в тому, що обчислення проводять на основі понять: *константа рівноваги, рівноважні концентрації та ступінь іонізації*. Провідною теорією даної теми є *теорія електролітичної дисоціації*. При розв'язуванні розрахункових задач із даної теми використовують *закон дії мас та закон розведення Оствальда*.

Розрахункові задачі з теми розв'язують способом послідовних дій та за готовою формулою.

Пропоновані задачі з теми «Застосування закону дії мас при дослідженні слабких електролітів» умовно можна поділити на такі групи:

розрахунок концентрації гідроген-, гідроксид-іонів, рН і рОН слабких кислот і основ (приклади 1.1 – 1.7);

розрахунок константи і ступеня іонізації слабого електроліту (приклади 1.8 – 1.14).

Приклади розв'язування типових задач

Розрахунок концентрації гідроген-, гідроксид-іонів, рН і рОН слабких кислот і основ

Приклад 1.1. рН 0,1 М розчину бензойної кислоти дорівнює 2,60. Обчислити рівноважну молярну концентрацію речовин гідроген- і гідроксид-іонів.

Дано:

$$\text{рН} = 2,60$$

$$c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{H}^+] - ?$$

$$[\text{OH}^-] - ?$$

Розв'язування:

Для обчислення молярної концентрації речовини гідроген-іонів чи речовини гідроксид-іонів за заданими значеннями рН або рОН використовують формули:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{рН}} \quad \text{або} \quad [\text{H}^+] = \text{antlg}(-\text{рН}) \quad (\text{моль/дм}^3);$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{рОН}} \quad \text{або} \quad [\text{OH}^-] = \text{antlg}(-\text{рОН}) \quad (\text{моль/дм}^3).$$

Тому для розв'язування задачі концентрація бензойної кислоти не потрібна.

1) Яка концентрація речовини гідроген-іонів у розчині?

$$[\text{H}^+] = \text{antlg}(-\text{рН}) = \text{antlg}(-2,60) = 2,5 \cdot 10^{-3} \quad (\text{моль/дм}^3).$$

2) Яка концентрація речовини гідроксид-іонів у розчині?

При обчисленні рівноважної концентрації гідроксид-іонів у розчині бензойної кислоти використовуємо вираз іонного добутку води:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Розрахуємо рівноважну концентрацію гідроксид-іонів, підставивши отримане значення рівноважної концентрації гідроген-іонів:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 4,0 \cdot 10^{-12} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $[\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $[\text{OH}^-] = 4,0 \cdot 10^{-12}$ моль/дм³.

Приклад 1.2. Обчислити рівноважну концентрацію H^+ -іонів та рН у 0,05 М розчині ацетатної кислоти.

Дано:	З довідника:
$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,05$ моль/дм ³	$K_{\text{юн.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$;
$[\text{H}^+] - ?$	$\text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$.
рН – ?	

Розв'язування:

I спосіб (спосіб послідовних дій):

1) Яка рівноважна концентрація гідроген-іонів у розчині ацетатної кислоти?

У розчині ацетатна кислота іонізує згідно рівняння:



Якщо рівноважну концентрацію іонізованих молекул ацетатної кислоти позначити за x моль/дм³, тоді рівноважна концентрація гідроген-іонів та ацетат-іонів у розчині також буде x моль/дм³. Рівноважна концентрація неіонізованих молекул кислоти буде дорівнювати різниці вихідної концентрації та концентрації іонізованих молекул, тобто $(0,05 - x)$ моль/дм³.



За рівнянням:	1 моль	1 моль	1 моль
$c_{\text{рівн.}}, \text{ моль/дм}^3$	$(c - x)$	x	x
		або	
	$(0,05 - x)$	x	x

Підставляючи значення рівноважних молярних концентрацій у вираз константи іонізації ацетатної кислоти

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

одержимо:

$$1,74 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{(0,05 - x)} = \frac{x^2}{(0,05 - x)};$$

Враховуючи, що ацетатна кислота – слабкий електроліт, рівноважна концентрація іонізованих молекул кислоти у розчині невелика, тому значенням x у знаменнику можна знехтувати. Тоді,

$$1,74 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,05};$$

$$1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05 = x^2;$$

$$x = [\text{H}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05} = 9,33 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, $[\text{H}^+] = 9,33 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Якщо величиною x у знаменнику не знехтувати, тоді для знаходження величини x необхідно розв'язувати квадратне рівняння.

2) Яке значення рН розчину?

Значення рН розчину знаходимо за формулою:

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

$$\text{pH} = -\lg 9,33 \cdot 10^{-4} = 3,03.$$

Відповідь: $[\text{H}^+] = 9,33 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; рН = 3,03.

II спосіб (за готовою формулою, яка виведена для наближених розрахунків):

1) Яка рівноважна концентрація гідроген-іонів у розчині?

Знаходимо рівноважну концентрацію гідроген-іонів за формулою:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кисл.}} \cdot c_{\text{кисл.}}}$$

Для цього в формулу підставляємо вихідне значення молярної концентрації розчину ацетатної кислоти $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ та значення константи іонізації $K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH})$, взяті з довідника:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05} = 9,33 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яке значення рН розчину?

В готову формулу розрахунку рН розчину слабкої кислоти

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{кисл.}}$$

підставляємо вихідне значення молярної концентрації розчину ацетатної кислоти $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ та значення $\text{p}K$ слабкої кислоти, взяті з довідника: $\text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 2,38 - (-0,65) = 3,03.$$

Відповідь: $[\text{H}^+] = 9,33 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$; $\text{pH} = 3,03$.

Приклад 1.3. Обчислити рівноважну молярну концентрацію речовини H^+ -іонів, рН та рОН у 0,1 М розчині форміатної кислоти.

Дано:

$$c(\text{НСООН}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{H}^+] - ?$$

$$\text{pH} - ?$$

$$\text{pOH} - ?$$

З довідника:

$$K_{\text{іон.}}(\text{НСООН}) = 1,8 \cdot 10^{-4};$$

$$\text{p}K(\text{НСООН}) = 3,74.$$

Розв'язування:

I спосіб (спосіб послідовних дій):

1) Яка рівноважна концентрація гідроген-іонів у розчині форміатної кислоти?

У розчині форміатна кислота іонізує згідно рівняння:



Якщо рівноважну концентрацію іонізованих молекул форміатної кислоти позначити за x моль/дм³, тоді рівноважна концентрація гідроген-іонів та форміат-іонів у розчині також буде x моль/дм³. Рівноважна концентрація неіонізованих молекул кислоти буде дорівнювати різниці вихідної концентрації та концентрації іонізованих молекул, тобто $(0,1 - x)$ моль/дм³.



За рівнянням:

1 моль	1 моль	1 моль
$(c - x)$	x	x
або		
$(0,1 - x)$	x	x

Вираз константи іонізації форміатної кислоти є наступним:

$$K_{\text{іон.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{НСОO}^-]}{[\text{НСООН}]}$$

Підставивши необхідні значення рівноважних концентрацій та взяте з довідника значення константи іонізації форміатної кислоти $K_{\text{іон.}}(\text{НСООН})$, отримаємо:

$$1,80 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

Враховуючи, що форміатна кислота – слабкий електроліт, рівноважна концентрація іонізованих молекул

кислоти у розчині невелика, тому значенням x у знаменнику можна знехтувати:

$$1,80 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,1};$$

$$1,80 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 = x^2;$$

$$x = [\text{H}^+] = \sqrt{1,80 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 4,24 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)},$$

звідки $[\text{H}^+] = 4,24 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

2) Яке значення рН розчину?

Значення рН розчину знаходимо за формулою:

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

підставляючи одержане значення рівноважної концентрації гідроген-іонів:

$$\text{pH} = -\lg 4,24 \cdot 10^{-3} = 2,37.$$

3) Яке значення рОН розчину?

Величину рОН обчислюємо, використовуючи вираз іонного добутку води у логарифмічній формі:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14;$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 2,37 = 11,63.$$

Відповідь: $[\text{H}^+] = 4,24 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; рН = 2,37; рОН = 11,63.

Якщо величиною x в знаменнику не знехтувати, тоді для знаходження величини x необхідно розв'язувати квадратне рівняння.

$$1,80 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} = \frac{x^2}{0,1 - x}.$$

$$x^2 = 1,80 \cdot 10^{-4} \cdot (0,1 - x).$$

$$x^2 + 1,80 \cdot 10^{-4} x - 1,80 \cdot 10^{-5} = 0,$$

або в загальному вигляді $ax^2 + bx + c = 0$.

$$\text{Дискримінант } D = b^2 - 4ac.$$

$$D = (1,80 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 1 \cdot 1,80 \cdot 10^{-5} = 3,24 \cdot 10^{-8} + 7,20 \cdot 10^{-5} = 7,203 \cdot 10^{-5}.$$

$$x = -\frac{-b + \sqrt{D}}{2a} = \frac{-1,80 \cdot 10^{-4} + \sqrt{7,203 \cdot 10^{-5}}}{2} = \frac{8,307 \cdot 10^{-3}}{2} = 4,15 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

$$\text{pH} = -\lg 4,15 \cdot 10^{-3} = 2,38.$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 2,38 = 11,62.$$

Виходячи з розв'язку квадратного рівняння, одержали більш точні значення $[\text{H}^+]$, pH та pOH.

Відповідь: $[\text{H}^+] \approx 4,24 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; pH $\approx 2,37$; pOH $\approx 11,63$.

При розв'язуванні задачі частіше використовують спрощений спосіб, оскільки він дає задовільні результати.

II спосіб (за готовою формулою, яка виведена для наближених розрахунків):

1) Яка рівноважна концентрація гідроген-іонів у розчині?

Знаходимо рівноважну концентрацію гідроген-іонів за формулою:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кисл.}} \cdot c_{\text{кисл.}}}.$$

Для цього підставляємо вихідне значення молярної концентрації розчину формиатної кислоти $c(\text{НСООН})$ та значення константи іонізації $K_{\text{юн.}}(\text{НСООН})$, взяте з довідника:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,80 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 4,24 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яке значення pH розчину?

В готову формулу розрахунку pH розчину слабкої кислоти

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{кисл.}}$$

підставляємо вихідне значення молярної концентрації розчину формиатної кислоти $c(\text{НСООН})$ та значення pK слабкої кислоти, взяте з довідника: $pK(\text{НСООН}) = 3,74$:

$$pH = \frac{1}{2} 3,74 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 1,87 - (-0,5) = 2,37.$$

3) Яке значення pOH розчину?

Величину pOH обчислюємо так само, як і способом послідовних дій, використовуючи вираз іонного добутку води у логарифмічній формі:

$$pH + pOH = 14;$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 2,37 = 11,63.$$

Відповідь: $[\text{H}^+] = 4,24 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $pH = 2,37$; $pOH = 11,63$.

Приклад 1.4. Обчислити молярну концентрацію OH^- -іонів та pOH в $0,01 M$ розчині амоній гідроксиду.

Дано:

$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{OH}^-] - ?$$

$$pOH - ?$$

З довідника:

$$K_{\text{іон.}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Розв'язування:

I спосіб (спосіб послідовних дій):

1) Яка рівноважна концентрація гідроксид-іонів у розчині амоній гідроксиду?

У розчині амоній гідроксид іонізує згідно рівняння:



Якщо рівноважну концентрацію іонізованих молекул амоній гідроксиду позначити за x моль/дм³, тоді рівноважна концентрація гідроксид-іонів та амоній-іонів у розчині також

буде x моль/дм³. Рівноважна концентрація неіонізованих молекул основи буде дорівнювати різниці вихідної концентрації та концентрації іонізованих молекул, тобто $(0,01 - x)$ моль/дм³.



За рівнянням: 1 моль 1 моль 1 моль
 $c_{\text{рівн.}}, \text{ моль/дм}^3$ 0,01 - x x моль x моль

Вираз константи іонізації амоній гідроксиду є наступним:

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

Підставивши необхідні значення рівноважних концентрацій та взяте з довідника значення $K_{\text{іон.}}(\text{NH}_4\text{OH})$ (константи іонізації амоній гідроксиду), отримуємо:

$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,01 - x} = \frac{x^2}{0,01 - x}$$

Враховуючи, що амоній гідроксид – слабкий електроліт, рівноважна концентрація іонізованих молекул основи у розчині невелика, тому для наближених розрахунків значенням x у знаменнику можна знехтувати.

Тоді,

$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,01};$$

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01 = x^2;$$

$$x = [\text{OH}^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,19 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, $[\text{OH}^-] = 4,19 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

2) Яке значення рОН розчину?

Значення рОН розчину знаходимо за формулою:

$$\text{рОН} = -\lg[\text{OH}^-],$$

підставляючи одержане значення рівноважної концентрації гідроксид-іонів:

$$pOH = -\lg 4,19 \cdot 10^{-4} = 3,30.$$

Відповідь: $[OH^-] = 4,19 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $pOH = 3,30$.

II спосіб (за готовою формулою, яка виведена для *наближених* розрахунків):

1) Яка рівноважна концентрація гідроксид-іонів у розчині амоній гідроксиду?

Знаходимо рівноважну концентрацію гідроксид-іонів за формулою:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{\text{осн.}} \cdot c_{\text{осн.}}}.$$

Для цього підставляємо вихідне значення молярної концентрації розчину амоній гідроксиду $c(\text{NH}_4\text{OH})$ та значення константи іонізації ($K_{\text{іон.}}(\text{NH}_4\text{OH})$), взяте з довідника :

$$[OH^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,19 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яке значення pOH розчину?

Розраховуємо pOH розчину за формулою

$$pOH = -\lg[OH^-];$$

$$pOH = -\lg 4,19 \cdot 10^{-4} = 3,30.$$

Відповідь: $[OH^-] = 4,19 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $pOH = 3,30$.

Приклад 1.5. Обчислити рівноважну концентрацію речовини H^+ -іонів та pH в $0,1 M$ розчині амоній гідроксиду.

Дано:

$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$[H^+] - ?$$

$$pH - ?$$

З довідника:

$$K_{\text{іон.}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5};$$

$$pK(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,755;$$

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

Розв'язування:

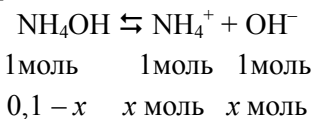
I спосіб (спосіб послідовних дій):

1) Яка рівноважна концентрація гідроксид-іонів у розчині амоній гідроксиду?

У розчині амоній гідроксид іонізує згідно рівняння:



Рівноважні концентрації іонізованих та неіонізованих молекул амоній гідроксиду визначаємо за принципом, викладеним у попередніх задачах.



До виразу константи іонізації амоній гідроксиду

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

підставляємо визначені рівноважні концентрації іонізованих і неіонізованих молекул амоній гідроксиду та значення константи іонізації амоній гідроксиду ($K_{\text{іон.}}(\text{NH}_4\text{OH})$).

$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} = \frac{x^2}{0,1 - x}.$$

Враховуючи, що амоній гідроксид слабкий електроліт, рівноважна концентрація іонізованих молекул основи у розчині невелика, тому значенням x у знаменнику можна знехтувати.

$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1};$$

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = x^2;$$

$$x = [\text{OH}^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, $[\text{OH}^-] = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

2) Яка рівноважна концентрація гідроген-іонів у цьому водному розчині амоній гідроксиду?

При обчисленні рівноважної концентрації гідроген-іонів у розчині амоній гідроксиду використовують вираз іонного добутку води:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Розрахуємо рівноважну концентрацію гідроген-іонів, підставивши отримане значення рівноважної концентрації гідроксид-іонів:

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,33 \cdot 10^{-3}} = 7,52 \cdot 10^{-12} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яке значення рН розчину?

Значення рН розчину знаходимо за формулою

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

підставляючи одержане значення рівноважної концентрації гідроген-іонів:

$$\text{pH} = -\lg 7,52 \cdot 10^{-12} = 11,12.$$

Відповідь: $[\text{H}^+] = 7,52 \cdot 10^{-12}$ моль/дм³; рН = 11,12.

II спосіб (за готовою формулою, яка виведена для *наближених* розрахунків):

1) Яка рівноважна концентрація речовини гідроксид-іонів у розчині амоній гідроксиду?

Знаходимо рівноважну концентрацію гідроксид-іонів за формулою:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн.}} \cdot c_{\text{осн.}}}.$$

Для цього підставляємо вихідне значення молярної концентрації розчину амоній гідроксиду $c(\text{NH}_4\text{OH})$ та

значення константи іонізації ($K_{\text{іон.}}(\text{NH}_4\text{OH})$), взяте з довідника:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яка рівноважна концентрація гідроген-іонів у цьому водному розчині амоній гідроксиду?

Розрахуємо рівноважну концентрацію гідроген-іонів, підставивши отримане значення рівноважної концентрації гідроксид-іонів у вираз іонного добутку води::

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14};$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,33 \cdot 10^{-3}} = 7,52 \cdot 10^{-12} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яке значення рН розчину?

Розраховуємо рН розчину амоній гідроксиду за готовою формулою, підставивши значення рК амоній гідроксиду та вихідну концентрацію розчину амоній гідроксиду:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{осн.}} ;$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,755 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 14 - 2,3775 + (-0,5) = 11,12.$$

Відповідь: $[\text{H}^+] = 7,52 \cdot 10^{-12}$ моль/дм³; рН = 11,12.

Приклад 1.6. Обчислити рН і рівноважні молярні концентрації гідрогенкарбонат- і карбонат-іонів у 0,02 М розчині карбонатної кислоти.

Дано:

$$\frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,02 \text{ моль/дм}^3}{\text{pH} - ?}$$

З довідника:

$$\left. \begin{array}{l} K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}; \\ K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}. \end{array} \right\}$$

Розв'язування:

H_2CO_3 – двохосновна кислота, тому іонізація її проходить за двома стадіями:



$$K_{\text{іон.1}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7};$$

$$K_{\text{іон.2}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$

Як видно з наведених значень констант іонізації карбонатної кислоти, друга константа іонізації значно менша, ніж перша, тому молярну концентрацію речовини гідроген-іонів у розчині можна розраховувати за першою стадією іонізації H_2CO_3 .

1) Яка рівноважна молярна концентрація гідроген-іонів у розчині карбонатної кислоти?

Рівноважну концентрацію гідроген-іонів знаходимо за формулою:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3)}.$$

Підставивши вихідне значення концентрації карбонатної кислоти та константу іонізації карбонатної кислоти за першою стадією, розрахуємо рівноважну концентрацію гідроген-іонів:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,02} = 9,49 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яке значення рН у розчині карбонатної кислоти?

Розраховуємо рН розчину за формулою:

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

$$\text{pH} = -\lg 9,49 \cdot 10^{-5} = 4,02.$$

3) Яка рівноважна молярна концентрація гідрогенкарбонат-іонів у розчині карбонатної кислоти?

При обчисленні рівноважної концентрації гідрогенкарбонат-іонів у розчині використовуємо вираз константи іонізації карбонатної кислоти за першою стадією:

$$K_{\text{іон.1}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

Враховуючи, що іонізація гідрогенкарбонат-іонів за другою стадією проходить в незначній мірі, рівноважна концентрація гідрогенкарбонат-іонів у розчині буде дорівнювати концентрації гідроген-іонів, тобто $9,49 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

4) Яка рівноважна молярна концентрація карбонат-іонів у розчині карбонатної кислоти?

При обчисленні рівноважної концентрації карбонат-іонів у розчині використовуємо вираз загальної константи іонізації карбонатної кислоти:

$$K_{\text{іон. заг.}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{іон. заг.}}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2}.$$

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}] &= K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} = \\ &= 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{0,02}{(9,49 \cdot 10^{-5})^2} = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ (моль/дм}^3\text{)}. \end{aligned}$$

Відповідь: pH = 4,02, $[\text{HCO}_3^-] = 9,49 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³,
 $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³.

Рівноважну концентрацію карбонат-іонів у розчині можна було розрахувати за формулою:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{іон. 2}} (\text{H}_2\text{CO}_3).$$

Приклад 1.7. Обчислити рівноважні молярні концентрації гідрогенсульфід- і сульфід-іонів у 0,1 М розчині дигідрогенсульфіду, якщо рН розчину дорівнює 3.

Дано:

$$\frac{c(\text{H}_2\text{S}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3}{[\text{HS}^-] - ? \quad [\text{S}^{2-}] - ?}$$

З довідника:

$$\begin{aligned} K_{\text{іон. 1}} (\text{H}_2\text{S}) &= 1,0 \cdot 10^{-7}; \\ K_{\text{іон. 2}} (\text{H}_2\text{S}) &= 2,5 \cdot 10^{-13}. \end{aligned}$$

Розв'язування:

1) Яка рівноважна молярна концентрація гідроген-іонів при заданому значенні рН = 3?

$$[\text{H}^+] = \text{antlg}(-\text{pH}) = 10^{-\text{pH}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яка рівноважна молярна концентрація сульфід-іонів?

При обчисленні рівноважної концентрації сульфід-іонів у розчині використовуємо вираз загальної константи іонізації сульфідної кислоти:

$$K_{\text{іон. заг.}} (\text{H}_2\text{S}) = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}. \text{ Звідси}$$

$$[\text{S}^{2-}] \approx K_{\text{іон. заг.}} (\text{H}_2\text{S}) \cdot \frac{c(\text{H}_2\text{S})}{[\text{H}^+]^2} = K_{\text{іон. 1}} (\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{іон. 2}} (\text{H}_2\text{S}) \cdot \frac{c(\text{H}_2\text{S})}{[\text{H}^+]^2}.$$

$$[\text{S}^{2-}] \approx 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{0,1}{(1,0 \cdot 10^{-3})^2} = 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яка рівноважна молярна концентрація гідрогенсульфід-іонів?

При обчисленні рівноважної концентрації гідрогенсульфід-іонів у розчині при заданому значенні рН

використовуємо вираз константи іонізації сульфідної кислоти за першою стадією:

$$K_{\text{іон.1}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

і враховуємо, що при заданому значенні $\text{pH} = 3$ концентрація гідроген-іонів у розчині дорівнює $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Тоді

$$[\text{HS}^-] \approx K_{\text{іон.1}} \frac{c(\text{H}_2\text{S})}{[\text{H}^+]} = 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{0,1}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $[\text{HS}^-] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $[\text{S}^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-15}$ моль/дм³.

Більш точні розрахунки рівноважних концентрацій аніонів і недисоційованих молекул у розчинах слабких багатоосновних кислот при заданому значенні рН можна провести за формулами, наведеними у посібнику [3], стор. 141.

Розрахунок константи і ступеня іонізації слабого електроліту

Приклад 1.8. Рівноважна концентрація гідроген-іонів у 0,2 М розчині формиатної кислоти дорівнює $6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Обчислити константу і ступінь іонізації кислоти.

Дано:

$$[\text{H}^+] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{НСООН}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$$

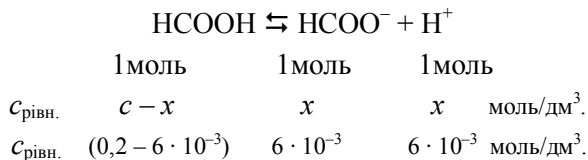
$$K_{\text{іон.}}(\text{НСООН}) - ?$$

$$\alpha - ?$$

Розв'язування:

1) Яка константа іонізації формиатної кислоти?

Визначаємо рівноважні концентрації іонізованих та неіонізованих молекул формиатної кислоти згідно рівняння іонізації кислоти:



Вираз константи іонізації формиатної кислоти має наступний вигляд:

$$K_{\text{іон.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]}$$

Підставивши значення рівноважних концентрацій, розраховуємо значення константи іонізації формиатної кислоти:

$$K_{\text{іон.}} = \frac{6 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{-3}}{(0,2 - 0,006)} = \frac{3,6 \cdot 10^{-5}}{0,194} = 1,86 \cdot 10^{-4}$$

2) Який ступінь іонізації формиатної кислоти?

Розраховуємо ступінь іонізації формиатної кислоти за законом розведення Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{іон.}}(\text{НСООН})}{c(\text{НСООН})}};$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,86 \cdot 10^{-4}}{0,2}} = 3,05 \cdot 10^{-2} \text{ або } 3,05\%$$

Відповідь: $K_{\text{іон.}} = 1,86 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 3,05\%$.

Приклад 1.9. Рівноважна концентрація гідроксид-іонів у 0,01 M розчині амоній гідроксиду дорівнює $4,19 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Обчислити константу і ступінь іонізації основи.

Дано:

$$[\text{OH}^-] = 4,19 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

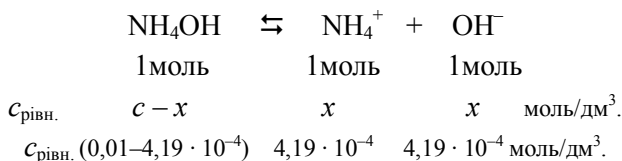
$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

$$K_{\text{іон.}}(\text{NH}_4\text{OH}) - ? \quad \alpha - ?$$

Розв'язування:

1) Яка константа іонізації амоній гідроксиду?

Визначаємо рівноважні концентрації іонізованих та неіонізованих молекул амоній гідроксиду згідно рівняння іонізації основи:



Вираз константи іонізації амоній гідроксиду має наступний вигляд:

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

Підставивши значення рівноважних концентрацій, розраховуємо значення константи іонізації амоній гідроксиду:

$$K_{\text{іон.}} = \frac{4,19 \cdot 10^{-4} \cdot 4,19 \cdot 10^{-4}}{0,01 - 4,19 \cdot 10^{-4}} = \frac{1,76 \cdot 10^{-7}}{9,58 \cdot 10^{-3}} = 1,84 \cdot 10^{-5}$$

2) Який ступінь іонізації амоній гідроксиду?

Розраховуємо ступінь іонізації амоній гідроксиду за законом розведення Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{іон.}}(\text{NH}_4\text{OH})}{c(\text{NH}_4\text{OH})}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,84 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 4,29 \cdot 10^{-2} \text{ або } 4,29 \%$$

Відповідь: $K_{\text{іон.}} = 1,84 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 4,29 \%$.

Приклад 1.10. Визначити константу іонізації ацетатної кислоти, якщо ступінь іонізації її в 0,1 М розчині рівний 1,35%.

Дано

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

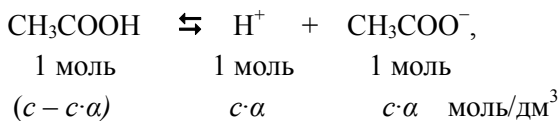
$$\alpha = 1,35\%$$

$$K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) - ?$$

Розв'язування:

1) Яка константа іонізації ацетатної кислоти?

Згідно виразу іонізації ацетатної кислоти рівноважні концентрації іонізованих і неіонізованих молекул визначаємо наступним чином:



де c – вихідна концентрація ацетатної кислоти,
 α – ступінь іонізації кислоти, в частках (**а не в відсотках**):

$$\alpha = \frac{1,35}{100} = 0,0135.$$

Тоді вираз для константи іонізації можна записати таким чином:

$$K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{(c \cdot \alpha) \cdot (c \cdot \alpha)}{c - c \cdot \alpha} = \frac{c^2 \cdot \alpha^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Це є вираз закону розведення Оствальда.

Враховуючи, що для слабких електролітів $\alpha \ll 1$, значенням α у знаменнику можна знехтувати і отримати наближений вираз закону розведення Оствальда:

$$K_{\text{іон.}} = c \cdot \alpha^2.$$

Підставивши вихідні значення молярної концентрації розчину ацетатної кислоти та ступеня її іонізації, розраховуємо константу іонізації для ацетатної кислоти:

$$K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \cdot (0,0135)^2 = 1,82 \cdot 10^{-5}.$$

Для розв'язування задачі можна було використовувати готову формулу $K_{\text{іон.}} = c \cdot \alpha^2$ без виведення.

Відповідь: $K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,82 \cdot 10^{-5}$.

Приклад 1.11. Розрахувати ступінь іонізації і рН у 0,25 М розчині ацетатної кислоти.

Дано:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,25 \text{ моль/дм}^3$$

$\alpha - ?$

рН – ?

З довідника:

$$K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Розв'язування:

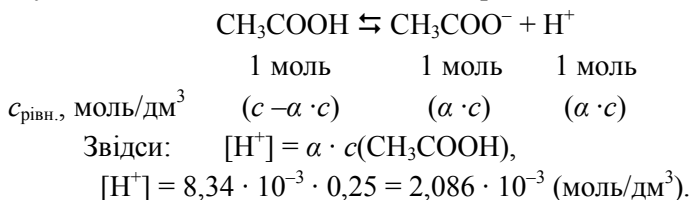
1) Який ступінь іонізації ацетатної кислоти?

За законом розведення Оствальда, підставивши значення молярної концентрації розчину ацетатної кислоти та константи іонізації, обчислюємо ступінь іонізації ацетатної кислоти:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}} = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{0,25}} = 8,34 \cdot 10^{-3} \text{ або } 0,83\%.$$

2) Яка наближена рівноважна концентрація речовини гідроген-іонів у розчині ацетатної кислоти?

Визначимо рівноважні концентрації, позначивши ступінь іонізації ацетатної кислоти через α



3) Яке значення рН розчину?

Розрахуємо значення рН за формулою:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg[\text{H}^+], \\ \text{pH} &= -\lg 2,086 \cdot 10^{-3} = 2,68. \end{aligned}$$

Відповідь: $\alpha = 0,83\%$; $\text{pH} = 2,68$.

Приклад 1.12. Визначити молярну концентрацію ацетатної кислоти у розчині, якщо ступінь іонізації її дорівнює 0,4%.

Дано:	З довідника:
$\alpha(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,4\%$	$K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$.
$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = ?$	

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація ацетатної кислоти у розчині?



Відповідно до закону розведення Оствальда:

$$K_{\text{іон.}} = c \cdot \alpha^2,$$

можна визначити молярну концентрацію розчину, підставивши значення константи та ступеня іонізації:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{\alpha^2};$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{(0,004)^2} = 1,09 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Якщо ступінь іонізації більше ніж 10%, то необхідно використовувати більш точну формулу закону розведення Оствальда:

$$K_{\text{юн.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Відповідь: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,09$ моль/дм³.

Приклад 1.13. Як зміниться ступінь іонізації 1 M розчину ціанідної кислоти при розведенні його водою в 100 разів?

Дано:

$$c(\text{HCN}) = 1 \text{ моль/дм}^3$$

$$\alpha_2 / \alpha_1 = ?$$

З довідника:

$$K_{\text{юн.}}(\text{HCN}) = 6,5 \cdot 10^{-10}.$$

Розв'язування:

За законом розведення Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{юн.}}}{c}}$$

ступінь іонізації слабкого електроліту при розведенні розчину зростає.

1) Який ступінь іонізації 1 M розчину ціанідної кислоти?

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_{\text{юн.}}(\text{HCN})}{c(\text{HCN})}} = \sqrt{\frac{6,5 \cdot 10^{-10}}{1}} = 2,55 \cdot 10^{-5}.$$

2) Яка концентрація ціанідної кислоти після розведення?

$$c_1(\text{HCN}) = 1 : 100 = 0,01 \text{ моль/дм}^3.$$

3) Який ступінь іонізації розчину ціанідної кислоти після розведення?

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_{\text{іон.}}(\text{HCN})}{c_1(\text{HCN})}} = \sqrt{\frac{6,5 \cdot 10^{-10}}{0,01}} = 2,55 \cdot 10^{-4}.$$

4) Як зміниться ступінь іонізації ціанідної кислоти в розчині після розведення?

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{2,55 \cdot 10^{-4}}{2,55 \cdot 10^{-5}} = 10.$$

Відповідь: збільшиться в 10 разів.

Приклад 1.14. Обчислити ступінь іонізації карбонатної кислоти H_2CO_3 за першою стадією у розчині її з молярною концентрацією речовини H_2CO_3 0,02 моль/дм³.

Дано:

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$$

α за 1 стадією – ?

З довідника:

$$K_{\text{іон. 1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}.$$

Розв'язування:

Карбонатна кислота H_2CO_3 – двохосновна кислота, тому іонізація її проходить за двома стадіями:



1) Який ступінь іонізації карбонатної кислоти за першою стадією?

Відповідно до закону розведення Оствальда

$$K_{\text{іон.}} = c \cdot \alpha^2$$

розраховуємо ступінь іонізації карбонатної кислоти за першою стадією:

$$\alpha_{1 \text{ ст.}} = \sqrt{\frac{K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}} = \sqrt{\frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{0,02}} = 0,0047 \text{ або } 0,47\%.$$

Відповідь: α за 1 стадією = 0,47%.

ТЕМА 2. СТАН СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ У РОЗЧИНАХ

Короткі теоретичні відомості

Як було зазначено вище, *електроліти* – речовини, розчини або розплави яких внаслідок дисоціації на іони проводять електричний струм. Прикладами можуть служити розчини електролітів кислот, солей і основ. За ступенем дисоціації розрізняють сильні та слабкі електроліти. До сильних електролітів відносяться солі, які мають іонну кристалічну структуру, розведені водні розчини сильних кислот і основ.

Згідно теорії П. Дебая і Е. Гюккеля (1923 р.), сильні електроліти у водних розчинах повністю дисоціюють на іони при всіх концентраціях, тобто *істинний* ступінь дисоціації їх 100%.

Так як молекули в розчинах сильних електролітів відсутні (є тільки іони), то рівняння дисоціації сильних електролітів слід записувати із знаком рівності, а не зворотності, наприклад:



Для обчислення молярної концентрації речовини гідроген-іонів чи речовини гідроксид-іонів, рН і рОН у водних розчинах бінарних сильних електролітів (наприклад, HCl, HNO₃, NaOH, KOH) використовують формули:

$$[\text{H}^+] = c_{\text{кисл.}}, \text{ моль/дм}^3; \quad \text{pH} = -\text{lg}c_{\text{кисл.}};$$

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{осн.}}, \text{ моль/дм}^3; \quad \text{pOH} = -\text{lg}c_{\text{осн.}}; \quad \text{pH} = 14 + \text{lg}c_{\text{осн.}},$$

тобто *в розведених водних розчинах сильних одноосновних кислот молярна концентрація речовини гідроген-іонів дорівнює молярній концентрації речовини сильної кислоти:*

$$[\text{H}^+] = c_{\text{кисл.}}, \text{ моль/дм}^3,$$

a в розведених водних розчинах сильних однокислотних основ молярна концентрація речовини гідроксид-іонів дорівнює молярній концентрації речовини сильної основи

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{осн.}}$$

У відношенні електролітів варто розрізняти два види ступеня дисоціації: позірний та істинний.

Позірний ступінь дисоціації електролітів отримується в результаті безпосереднього вимірювання α (за виміром електропровідності, осмотичного тиску, за зниженням температури замерзання розчину або за підвищенням температури кипіння розчину, за тиском пари розчинника над розчином тощо).

Розчини сильних електролітів при безпосередньому вимірюванні не показують істинну ступінь дисоціації, тому що між іонами існує електростатична взаємодія, яка зменшує рухливість іонів, що, в свою чергу, спотворює результати вимірювання електропровідності, осмотичного тиску, температури замерзання і кипіння розчину, за величиною яких визначають експериментально ступінь дисоціації, і створює уявний ефект неповної дисоціації електроліту.

Для оцінки послаблених можливостей іонів до хімічних реакцій, викликаних електростатичною взаємодією іонів, в наш час користуються терміном «активна» концентрація іона (*a*), під якою розуміють не істинну, а ту концентрацію іона, яка обумовлює властивості іонів, що спостерігаються експериментально, тобто ефективно діючу концентрацію. Активну концентрацію іона для скорочення називають активністю і виражають в моль/дм³.

Співвідношення між активною концентрацією іона (або електроліту) і істинною молярною концентрацією (c) подають у вигляді такого рівняння:

$$a = f \cdot c,$$

де f – коефіцієнт пропорціональності, який враховує взаємодію даного іона з іонами протилежного знаку (іонною атмосферою) і який називається коефіцієнтом активності.

c – істинна молярна концентрація, моль/дм³.

У фізичній хімії застосовують більш точне рівняння:

$$a = \gamma \cdot b,$$

де b – моляльність розчину,

γ (грецька буква «гамма») – коефіцієнт активності.

Коефіцієнт активності, як правило, менше 1 і лише при дуже великому розведенні, коли сили взаємодії між іонами наближаються до 0, $f \rightarrow 1$. Тому для безкінечно розбавлених водних розчинів активність іона дорівнює молярній концентрації іона.

Мірою електростатичної взаємодії між всіма іонами в розчині є *іонна сила розчину* (позначається I або μ («мю»)), яка визначається за формулою, запропонованою Л'юїсом і Рендалом:

$$I = \frac{1}{2} \sum b_i \cdot z_i^2,$$

де b_i – моляльність окремих іонів у розчині,

z_i – заряди окремих іонів.

Іонна сила – величина безрозмірна.

Для розбавлених розчинів і розрахунків, що не потребують більшої точності, моляльність можна вважати рівною молярній концентрації, тобто для обчислення іонної сили можна застосовувати формулу:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 .$$

Цей вираз читається наступним чином: **іонна сила розчину електроліту рівна півсумі добутку концентрацій іонів на квадрати їх зарядів.**

Молярну концентрацію іонів «с» для сильних електролітів вираховують виходячи із допущення про повну дисоціацію електролітів.

Нагадаємо, що іонна сила – характеристика всього розчину, тому не можна розраховувати іонну силу для окремих електролітів у розчині, а потім їх додавати.

В наш час для аналітичних обчислень користуються таблицею наближених значень коефіцієнтів активності (див. таблицю Додатку 2). Ці коефіцієнти активності визначені експериментально.

Із цієї таблиці видно, що **коефіцієнти активності іонів однієї і тієї ж величини заряду однакові для всіх розбавлених розчинів, які мають однакову іонну силу, незалежно від природи електролітів.** Це є правило сталості іонної сили, сформульоване Л'юїсом і Рендалом. Це правило справедливе при концентраціях не більше 0,02 моль/дм³.

У тих випадках, коли потрібні більш точні обрахунки, коефіцієнти активності іонів можуть бути обчислені за допомогою рівняння, виведеного в теорії сильних електролітів.

$$- \lg f = \frac{0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} .$$

Цей вираз справедливий для розчинів з іонною силою $0,5 > I > 0,005$. Для більш розбавлених розчинів ($I \leq 0,005$)

залежність між коефіцієнтом активності іона f і іонною силою I має спрощений вигляд:

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

де z – заряд досліджуваного іона.

Для обчислення активної концентрації іонів у розчині необхідно знати коефіцієнти активності f окремих іонів, а для визначення коефіцієнтів активності необхідно знати іонну силу всього розчину I . Таким чином **алгоритм обчислення активності іонів у розчині** такий:

1. Розраховують іонну силу розчину.
2. Розраховують коефіцієнти активності іонів або їх значення беруть з таблиці наближених значень коефіцієнтів активності.
3. Обчислюють активну концентрацію (активність) кожного іона у розчині.

При порівняно високих концентраціях *слабкого* електроліту, коли істинний ступінь іонізації починає спотворюватись дією міжіонних сил, константа іонізації, виражена через концентрації, вже перестає приймати своє постійне значення, тобто перестає бути константою. В цьому випадку рівняння константи іонізації слабкого електроліту слідує виражати через активності іонів електроліту. Наприклад, для ацетатної кислоти:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Таким чином, теорія сильних електролітів знайшла своє застосування і для слабких електролітів.

Приклади розв'язування типових задач

Приклад 2.1. 1 дм³ розчину містить натрій гідроксид кількістю речовини 0,02 моль і барій гідроксид кількістю речовини 0,02 моль. Визначити рН розчину.

Дано:

$$n(\text{NaOH}) = 0,02 \text{ моль}$$

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,02 \text{ моль}$$

$$V_{\text{розч.}} = 1 \text{ дм}^3$$

$$\text{рН} - ?$$

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація речовини натрій гідроксиду в розчині?

$$c(\text{Na}(\text{OH})) = \frac{n(\text{Na}(\text{OH}))}{V_{\text{розч.}}} = \frac{0,02}{1} = 0,02 \text{ моль/дм}^3.$$

2) Яка молярна концентрація речовини гідроксид-іонів у розчині за рахунок дисоціації натрій гідроксиду?

Основа NaOH – сильний електроліт, тому у розчині дисоціює повністю:



$$n \quad 1 \text{ моль} \quad 1 \text{ моль} \quad 1 \text{ моль}$$

$$c \quad 0,02 \quad 0,02 \quad 0,02 \text{ моль/дм}^3$$

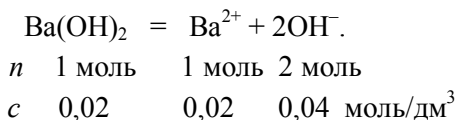
Молярна концентрація речовини гідроксид-іонів у розчині за рахунок дисоціації натрій гідроксиду дорівнює 0,02 моль/дм³.

3) Яка молярна концентрація речовини барій гідроксиду в розчині?

$$c(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{n(\text{Ba}(\text{OH})_2)}{V_{\text{розч.}}} = \frac{0,02}{1} = 0,02 \text{ моль/дм}^3.$$

4) Яка молярна концентрація речовини гідроксид-іонів у розчині за рахунок дисоціації барій гідроксиду?

Основа $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – сильний електроліт. Допускають, що у водному розчині барій гідроксид дисоціює за обома стадіями повністю:



Молярна концентрація речовини гідроксид-іонів у розчині за рахунок дисоціації барій гідроксиду дорівнює $0,04 \text{ моль/дм}^3$.

5) Яка загальна молярна концентрація речовини гідроксид-іонів у розчині?

$$c(\text{OH}^-) = 0,02 + 0,04 = 0,06 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

6) Яке значення pOH розчину?

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg 0,06 = 1,22.$$

7) Яке значення pH розчину?

Значення pH розчину знаходимо із виразу іонного добутку води в логарифмічному вигляді:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

$$\text{Звідси: } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,22 = 12,78.$$

Відповідь: $\text{pH} = 12,78$.

Приклад 2.2. Обчислити молярну концентрацію гідроген-іонів у розчині хлоридної кислоти з масовою часткою речовини HCl 9,5%.

Дано:

$$w(\%)(\text{HCl}) = 9,5$$

$$c(\text{H}^+) - ?$$

З довідника:

$$M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ г/моль};$$

$$\rho(\text{HCl}_{\text{розч.}}) = 1,045 \text{ г/см}^3.$$

Розв'язування:

Для розв'язування прикладу необхідно за масовою часткою речовини HCl розрахувати молярну концентрацію речовини гідроген хлориду в розчині. Для цього застосовуємо готову формулу:

$$c(\text{HCl}) = \frac{w(\%)(\text{HCl}) \cdot 10 \cdot \rho(\text{HCl}_{\text{розч.}})}{M(\text{HCl})} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

де $\rho(\text{HCl}_{\text{розч.}})$ – густина цього розчину, г/см³.

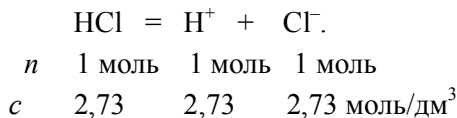
З довідника: $\rho(\text{HCl}_{\text{розч.}}) = 1,045 \text{ г/см}^3$.

1) Яка молярна концентрація речовини гідроген хлориду у розчині?

$$c(\text{HCl}) = \frac{9,51 \cdot 10 \cdot 1,045}{36,46} = 2,73 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яка молярна концентрація речовини гідроген-іонів у розчині?

Хлоридна кислота – сильний електроліт, тому у розчині дисоціює повністю:



Молярна концентрація речовини гідроген-іонів у розчині дорівнює 2,73 моль/дм³.

Відповідь: $c(\text{H}^+) = 2,73 \text{ моль/дм}^3$.

Приклад 2.3. Розрахувати рН у водному розчині сульфатної кислоти з молярною концентрацією речовини H_2SO_4 $0,05 \text{ моль/дм}^3$.

Дано:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

рН – ?

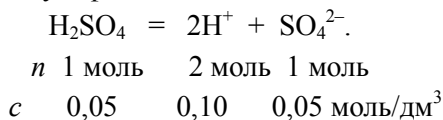
Розв’язування:

H_2SO_4 – двохосновна кислота. За першою стадією вона дисоціює повністю (сильний електроліт). За другою стадією сульфатна кислота дисоціює неповністю:

$$K_{\text{дис.2}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-2}.$$

При наближених розрахунках допускають, що ступінь дисоціації сульфатної кислоти за обома стадіями дорівнює одиниці.

1) Яка молярна концентрація речовини гідроген-іонів у водному розчині сульфатної кислоти?



Молярна концентрація речовини гідроген-іонів у розчині дорівнює $0,10 \text{ моль/дм}^3$.

2) Яке значення рН розчину?

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg 0,10 = 1,0.$$

Відповідь: рН = 1,0.

Приклад 2.4. Обчислити активність алюміній-іонів у розчині, в 1 дм^3 якого міститься $0,001 \text{ моль}$ магній сульфату і $0,001 \text{ моль}$ алюміній нітрату.

Дано:

$$n(\text{MgSO}_4) = 0,001 \text{ моль}$$

$$n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,001 \text{ моль}$$

$$V_{\text{розч.}} = 1 \text{ дм}^3$$

$$a(\text{Al}^{3+}) - ?$$

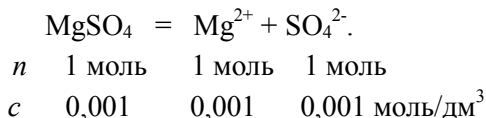
Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація речовини магній сульфату в розчині?

$$c(\text{MgSO}_4) = \frac{n(\text{MgSO}_4)}{V_{\text{розч.}}} = \frac{0,001}{1} = 0,001 (\text{моль/дм}^3).$$

2) Яка молярна концентрація речовин магній- і сульфат-іонів у розчині?

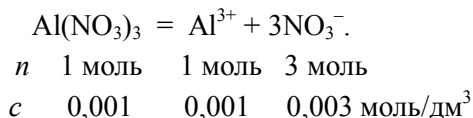
Сіль MgSO_4 – сильний електроліт, тому у розчині дисоціює повністю:



Молярна концентрація речовин магній- і сульфат-іонів у розчині дорівнює $0,001 \text{ моль/дм}^3$.

3) Яка молярна концентрація речовин алюміній і нітрат-іонів у розчині?

Сіль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – сильний електроліт, тому у розчині дисоціює повністю:



Молярна концентрація речовин алюміній- і нітрат-іонів у розчині дорівнює $0,001$ і $0,003 \text{ моль/дм}^3$, відповідно.

4) Яка іонна сила розчину?

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (c(\text{Mg}^{2+}) \cdot z^2(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot z^2(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Al}^{3+}) \cdot z^2(\text{Al}^{3+}) + c(\text{NO}_3^-) \cdot z^2(\text{NO}_3^-)).$$

$$I = \frac{1}{2} (0,001 \cdot 2^2 + 0,001 \cdot 2^2 + 0,001 \cdot 3^2 + 0,003 \cdot 1^2) = 0,01.$$

5) Яке значення коефіцієнта активності алюміній-іонів?

$$-\lg f = \frac{0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}};$$

$$\lg f(\text{Al}^{3+}) = - \frac{0,5 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,01}}{1 + \sqrt{0,01}} = -0,409;$$

$$f(\text{Al}^{3+}) = 10^{-0,409} = 0,39.$$

6) Яка активність алюміній-іонів у розчині?

$$a(\text{Al}^{3+}) = f(\text{Al}^{3+}) \cdot c(\text{Al}^{3+}).$$

$$a(\text{Al}^{3+}) = 0,39 \cdot 0,001 = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $a(\text{Al}^{3+}) = 3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Приклад 2.5. Обчислити активність гідроксид-іонів у розчині натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини NaOH 0,06 моль/дм³.

Дано:

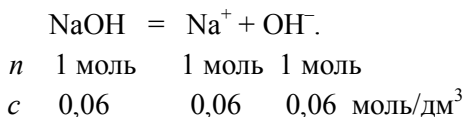
$$c(\text{NaOH}) = 0,06 \text{ моль/дм}^3$$

$$a(\text{OH}^-) = ?$$

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація речовин натрій і гідроксид-іонів у розчині?

Основа NaOH – сильний електроліт, тому у розчині дисоціює повністю:



Молярна концентрація речовин натрій і гідроксид-іонів у розчині дорівнює 0,06 моль/дм³.

2) Яка іонна сила розчину?

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (c(\text{Na}^+) \cdot z^2(\text{Na}^+) + c(\text{OH}^-) \cdot z^2(\text{OH}^-)).$$

$$I = \frac{1}{2} (0,06 \cdot 1^2 + 0,06 \cdot 1^2) = 0,06.$$

3) Яке значення коефіцієнта активності гідроксид-іонів?

$$-\lg f = \frac{0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}};$$

$$\lg f(\text{OH}^-) = - \frac{0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,06}}{1 + \sqrt{0,06}} = -0,0984;$$

$$f(\text{OH}^-) = 10^{-0,0984} = 0,80.$$

4) Яка активність гідроксид-іонів у розчині?

$$a(\text{OH}^-) = f(\text{OH}^-) \cdot c(\text{OH}^-).$$

$$a(\text{OH}^-) = 0,80 \cdot 0,06 = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $a(\text{OH}^-) = 4,8 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Приклад 2.6. Обчислити молярну концентрацію барій хлориду у розчині, якщо іонна сила розчину 0,09.

Дано:

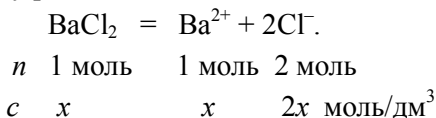
$$I(\text{BaCl}_2) = 0,09$$

$$c(\text{BaCl}_2) = ?$$

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація речовин барій і хлорид-іонів у розчині?

Позначимо молярну концентрацію речовини барій хлориду у розчині через x моль/дм³. Сіль BaCl₂ – сильний електроліт, тому у розчині дисоціює повністю:



Молярна концентрація речовин барій і хлорид-іонів у розчині дорівнює x і $2x$ моль/дм³, відповідно.

Для знаходження величини x підставляємо молярні концентрації речовин барій і хлорид-іонів у формулу:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2.$$

$$I = \frac{1}{2} (c(\text{Ba}^{2+}) \cdot z^2(\text{Ba}^{2+}) + c(\text{Cl}^-) \cdot z^2(\text{Cl}^-)).$$

$$I = \frac{1}{2} (x \cdot 2^2 + 2x \cdot 1^2) = 0,09.$$

$$3x = 0,09; \quad x = 0,03 \text{ моль/дм}^3.$$

Молярна концентрація речовини барій хлориду у розчині дорівнює 0,03 моль/дм³.

Відповідь: $c(\text{BaCl}_2) = 0,03 \text{ моль/дм}^3$.

ТЕМА 3. ЗМІЩЕННЯ РІВНОВАГИ ІОНІЗАЦІЇ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Короткі теоретичні відомості

Рівновага іонізації слабого електроліту може бути зміщена шляхом додавання до розчину речовини, що містить однойменний (спільний) іон. Розглянемо, як буде впливати додавання натрій ацетату CH_3COONa до розчину ацетатної кислоти, у якому проходить іонізація слабкої кислоти за рівнянням:



Згідно закону дії мас, рівновага у розчині слабкої кислоти описується рівнянням:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Якщо до розчину ацетатної кислоти додати сіль натрій ацетату (сильний електроліт), яка дисоціює повністю:



концентрація однойменних іонів CH_3COO^- (тобто однакових з одним із іонів даного електроліту) значно зросте. Це приведе до порушення рівноваги



Згідно принципу Ле Шательє, рівновага буде зсунута в сторону, яка протидіє збільшенню концентрації CH_3COO^- іонів, тобто в сторону утворення неіонізованих молекул кислоти CH_3COOH в результаті сполучення H^+ - та CH_3COO^- -іонів. Це означає, що при встановленні нової рівноваги концентрація ацетатної кислоти CH_3COOH повинна зрости, а ступінь іонізації кислоти повинен зменшитися (константа іонізації кислоти залишається постійною). При цьому

рівноважна концентрація гідроген-іонів в розчині ацетатної кислоти зменшується, в результаті чого слабка кислота в присутності своєї солі поводить себе як більш слабка кислота.

Можна додати до розчину слабкої кислоти сильну кислоту, тобто додати однойменний гідроген-іон H^+ . Це також призведе до зменшення ступеню іонізації слабкої кислоти. Внаслідок цього концентрація гідроген-іонів в суміші сильної та слабкої кислот визначається практично концентрацією сильної кислоти.

Так само легко пригнітити іонізацію слабкої основи амоній гідроксиду



шляхом додавання солі амонію, наприклад NH_4Cl .

Таким чином, введення в розчин слабого електроліту сильного електроліту з однойменним іоном зменшує ступінь іонізації слабого електроліту.

Рівновага іонізації слабого електроліту може бути зсунута у правий бік шляхом видалення продукту іонізації. Наприклад:



Якщо зв'яжемо гідроксид-іони в молекули води (слабкий електроліт) шляхом додавання кислоти



то рівновага буде зсунута у правий бік, що приведе до підвищення ступеня іонізації амоній гідроксиду.

Видаляючи одну із речовин, що знаходиться в хімічній рівновазі, надають перевагу тій реакції, в результаті якої утворюються нові кількості цієї речовини.

Приклади розв'язування типових задач

Приклад 3.1. У скільки разів зменшиться концентрація гідроген-іонів у розчині формиатної кислоти HCOOH з молярною концентрацією $0,2 \text{ моль/дм}^3$, якщо до 1 дм^3 цього розчину додати $0,1 \text{ моль}$ солі натрій формиату HCOONa ? Вважати, що сіль у розчині дисоціює повністю.

Дано:

$$\begin{aligned} c(\text{HCOOH}) &= 0,2 \text{ моль/дм}^3 \\ c(\text{HCOONa}) &= 0,1 \text{ моль/дм}^3 \\ V(\text{розч.}) &= 1 \text{ дм}^3 \end{aligned}$$

З довідника:

$$K_{\text{іон.}}(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

$$\frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2} = ?$$

Розв'язування:

1) Яка вихідна концентрація гідроген-іонів у розчині формиатної кислоти?

Запишемо вираз для константи іонізації формиатної кислоти:

$$K_{\text{іон.}}(\text{HCOOH}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

Враховуючи що при іонізації формиатної кислоти



на 1 моль гідроген-іонів припадає 1 моль формиат-іонів, тобто рівноважні концентрації гідроген- і формиат-іонів рівні:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-],$$

і що рівноважна концентрація формиатної кислоти $[\text{HCOOH}]$ близька до вихідної концентрації цієї кислоти $c(\text{HCOOH})$, можна записати:

$$K(\text{НСООН}) = \frac{[\text{H}^+]^2}{c(\text{НСООН})}$$

Звідси розраховуємо концентрацію гідроген-іонів у розчині форміатної кислоти:

$$[\text{H}^+]_1 = \sqrt{K(\text{НСООН}) \cdot c(\text{НСООН})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}$$

2) Яка концентрація гідроген-іонів у розчині після додавання солі?

Після додавання солі НСООНa з однойменним іоном НСОO^- іонізація форміатної кислоти пригнічується і рівноважна концентрація гідроген-іонів зменшується. Позначимо концентрацію форміатної кислоти, що піддається іонізації у присутності солі, за x моль/дм³. Рівноважна концентрація гідроген-іонів і форміат-іонів за рахунок іонізації кислоти буде дорівнювати також x моль/дм³.

Рівноважна концентрація неіонізованих молекул кислоти буде дорівнювати $(0,2 - x)$ моль/дм³. Загальна концентрація НСO^- -іонів буде складатися із двох величин: із концентрації форміат-іонів, яка утворена за рахунок іонізації молекул кислоти, і концентрації, що обумовлена присутністю в розчині солі. Перша із цих величин дорівнює x моль/дм³, а друга – $0,1$ моль/дм³; загальна концентрація НСO^- -іонів дорівнює, таким чином, $(0,1+x)$ моль/дм³. Підставляємо значення рівноважних концентрацій у вираз для константи іонізації форміатної кислоти. Одержимо:

$$K_{\text{іон.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{НСO}^-]}{[\text{НСOОН}]} = \frac{x \cdot (0,1+x)}{0,2-x} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

Оскільки у присутності однойменних іонів HCOO^- іонізація форміатної кислоти пригнічується, то ступінь іонізації буде незначна і значенням x порівняно з 0,1 і 0,2 можна знехтувати. Тоді останній вираз спрощується:

$$K_{\text{іон.}} \approx \frac{0,1x}{0,2} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

Звідси

$$x = \frac{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2}{0,1} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

$$[\text{H}^+]_2 = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) У скільки разів зменшиться концентрація гідроген-іонів після додавання солі?

$$\frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{3,6 \cdot 10^{-4}} = 16,6 \text{ разів.}$$

Відповідь: зменшиться у 16,6 разів.

Приклад 3.2. Як зміниться ступінь іонізації форміатної кислоти, якщо до 400 см^3 її розчину з молярною концентрацією речовини 0,5 моль/дм³ долити 100 см^3 розчину натрій форміату, що містить сіль масою 3,4 г?

Дано:

$$\begin{aligned} V(\text{HCOOH}_{\text{розч.}}) &= 400 \text{ см}^3 \\ c_1(\text{HCOOH}) &= 0,5 \text{ моль/дм}^3 \\ V(\text{HCOONa}_{\text{розч.}}) &= 100 \text{ см}^3 \\ m(\text{HCOONa}) &= 3,4 \text{ г} \end{aligned}$$

З довідника:

$$\begin{aligned} M(\text{HCOONa}) &= 68,02 \text{ г/моль}; \\ K_{\text{іон.}}(\text{HCOOH}) &= 1,8 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - ?$$

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація натрій форміату у вихідному розчині солі?

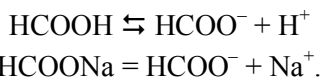
$$c_1(\text{HCOONa}) = \frac{m(\text{HCOONa})}{M(\text{HCOONa}) \cdot V(\text{HCOONa}_{\text{розч.}})} = \frac{3,4}{68,02 \cdot 0,1} = 0,5 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Який ступінь іонізації формиатної кислоти у розчині перед додаванням натрій формиату?

Для знаходження ступеня іонізації α формиатної кислоти використовуємо готову формулу для розрахунку значення α слабкого електроліту (закон розведення Оствальда):

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_{\text{іон.}}(\text{HCOOH})}{c(\text{HCOOH})}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,5}} = 1,90 \cdot 10^{-2}.$$

3) Які молярні концентрації кожної речовини у розчині після змішування?



Загальний об'єм розчину дорівнює:

$$V_{\text{заг.}} = V_1 + V_2 = 100 + 400 = 500 \text{ (см}^3\text{)}.$$

$$c_2(\text{HCOOH}) = \frac{c(\text{HCOOH}) \cdot V(\text{HCOOH})}{V_{\text{заг.}}} = \frac{0,5 \cdot 400}{500} = 0,4 \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$c_2(\text{HCOONa}) = \frac{c(\text{HCOONa}) \cdot V(\text{HCOONa})}{V_{\text{заг.}}} = \frac{0,5 \cdot 100}{500} = 0,1 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4) Яке значення концентрації гідроген-іонів у розчині?

Із виразу для константи іонізації формиатної кислоти:

$$K_{\text{іон.}}(\text{HCOOH}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

і враховуючи, що рівноважна концентрація формиат-іонів приблизно дорівнює концентрації солі HCOOK, отримуємо:

$$[\text{H}^+] \approx \frac{K_{\text{іон.}} \cdot [\text{HCOOH}]}{[\text{HCOONa}]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,4}{0,1} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

5) Який ступінь іонізації формиатної кислоти у розчині після додавання натрій формиату?

При введення сильного електроліту в розчин слабого електроліту для розрахунку ступеня іонізації слабого електроліту *не можна* застосовувати закон розведення Оствальда. Для знаходження ступеня іонізації після додавання натрій формиату запишемо рівняння іонізації формиатної кислоти:



Позначимо ступінь іонізації формиатної кислоти за α_2 . Якщо молярна концентрація формиатної кислоти після змішування c_2 , а ступінь іонізації її зменшиться до α_2 , то концентрація гідроген-іонів, яка утвориться при іонізації формиатної кислоти, буде $c_2 \cdot \alpha_2$.

$$[\text{H}^+] = c_2 \cdot \alpha_2.$$

c_2 – це рівноважна концентрація кислоти після змішування.

Звідси

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}^+]}{c_2(\text{HCOOH})} = \frac{7,2 \cdot 10^{-4}}{0,4} = 1,8 \cdot 10^{-3}.$$

За цією формулою розраховують ступінь іонізації слабого електроліту у присутності сильного електроліту.

6) Як зміниться ступінь іонізації формиатної кислоти у розчині після додавання натрій формиату?

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{1,90 \cdot 10^{-2}}{1,80 \cdot 10^{-3}} = 10,56.$$

Відповідь: зменшиться у 10,56 разів.

Приклад 3.3. У скільки разів зміниться концентрація речовини гідроген-іонів, якщо до 1 дм³ 0,1 М розчину ціанідної кислоти додали 0,1 моль NaCN.

Дано:

$$V_{\text{розч.}}(\text{HCN}) = 1 \text{ дм}^3$$

$$c(\text{HCN}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$n(\text{NaCN}) = 0,1 \text{ моль}$$

З довідника:

$$K_{\text{іон.}}(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

$$\frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2} = ?$$

Розв'язування:

У розчині ціанідна кислота піддається іонізації за рівнянням:



1) Який ступінь іонізації ціанідної кислоти у вихідному розчині?

Обчислюємо ступінь іонізації ціанідної кислоти у розчині (без додавання солі NaCN) за законом розведення Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{іон.}}(\text{HCN})}{c(\text{HCN})}} = \sqrt{\frac{4,9 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,0 \cdot 10^{-5}$$

2) Яка наближена рівноважна концентрація гідроген-іонів у вихідному розчині ціанідної кислоти?

Позначимо ступінь іонізації кислоти через α .



$$c_{\text{рівн.}}, \text{ моль/дм}^3 \quad \begin{array}{ccc} 1 \text{ моль} & 1 \text{ моль} & 1 \text{ моль} \\ (c - c \cdot \alpha) & (c \cdot \alpha) & (c \cdot \alpha) \end{array}$$

Отже, рівноважні концентрації гідроген- та ціанід-іонів рівні: $[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = c \cdot \alpha$.

$[\text{HCN}] \approx c(\text{HCN})$, оскільки HCN – слабкий електроліт і ступінь іонізації має невелике значення. Розраховуємо рівноважну концентрацію гідроген-іонів за формулою:

$$[\text{H}^+]_1 = \alpha \cdot c(\text{HCN});$$

$$[\text{H}^+]_1 = 7,0 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яка рівноважна концентрація ціанід-іонів у розчині ціанідної кислоти за рахунок її іонізації після додавання солі NaCN?

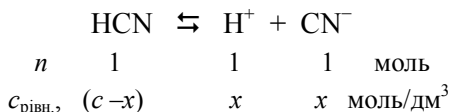
При додаванні солі NaCN до розчину ціанідної кислоти рівновага іонізації кислоти, згідно принципу Ле-Шательє, зміститься вліво в результаті появи у розчині більшої кількості ціанід-іонів за рахунок повної дисоціації сильного електроліту:



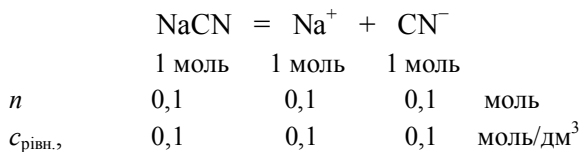
При цьому іонізація слабкої кислоти в розчині пригнічується, тобто зменшується концентрація гідроген-іонів у розчині.

Позначимо концентрацію ціанідної кислоти, що піддається іонізації у присутності солі, за x моль/дм³. Рівноважна концентрація гідроген-іонів і ціанід-іонів за рахунок іонізації кислоти буде дорівнювати також x моль/дм³. Рівноважна концентрація неіонізованих молекул кислоти буде дорівнювати $(c - x)$ моль/дм³ або $(0,1 - x)$ моль/дм³. Отже,

$$[\text{CN}^-] = [\text{H}^+] = x \text{ моль/дм}^3, [\text{HCN}] = (0,1 - x) \text{ моль/дм}^3.$$



4) Яка рівноважна концентрація ціанід-іонів, що вноситься сіллю NaCN в об'єм 1 дм³?



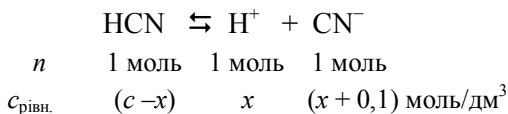
Об'єм розчину після зливання не змінився, тому концентрація розчину солі NaCN рівна 0,1 моль/дм³, і концентрація ціанід-іонів за рахунок дисоціації солі NaCN також 0,1 моль/дм³.

5) Яка загальна рівноважна концентрація ціанід-іонів в утвореному розчині?

Так як нова рівноважна концентрація ціанід-іонів за рахунок іонізації ціанідної кислоти рівна x моль/дм³, а рівноважна концентрація ціанід-іонів, що вноситься сіллю NaCN, рівна 0,1 моль/дм³, то загальна рівноважна концентрація ціанід-іонів дорівнює:

$$[\text{CN}^-]_{\text{заг.}} = (x + 0,1) \text{ моль/дм}^3.$$

6) Яка рівноважна концентрація гідроген-іонів в утвореному розчині?



Розраховуємо рівноважну концентрацію гідроген-іонів, підставивши визначені концентрації у вираз константи іонізації ціанідної кислоти:

$$K_{\text{іон.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]};$$

$$4,9 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot (x + 0,1)}{0,1 - x}.$$

Для наближених розрахунків значенням x у знаменнику і в співмножнику $(x + 0,1)$ можна знехтувати, оскільки ціанідна кислота дуже слабкий електроліт і до того

ж іонізація її пригнічується в присутності солі з однойменним іоном.

$$4,9 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot (x + 0,1)}{0,1} = \frac{0,1 \cdot x}{0,1} = x.$$

Звідси:

$$[H^+]_2 = x = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

7) У скільки разів зменшиться рівноважна концентрація гідроген-іонів у отриманому розчині?

$$\frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = \frac{7,0 \cdot 10^{-6}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 1429 \text{ (разів)}.$$

Відповідь: зменшиться у 1429 разів.

Приклад 3.4. Розрахувати ступінь іонізації 0,1 М водного розчину CH_3COOH у присутності 0,05 М розчину HCl .

Дано:

$$c(CH_3COOH) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(HCl) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

$$\alpha - ?$$

Розв'язування:

При введенні сильного електроліту в розчин слабого електроліту іонізація слабого електроліту пригнічується. Для розрахунку ступеня іонізації слабого електроліту у присутності сильного електроліту не можна застосовувати закон розведення Оствальда. Ступінь іонізації ацетатної кислоти після додавання хлоридної кислоти розраховуємо за формулою:

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

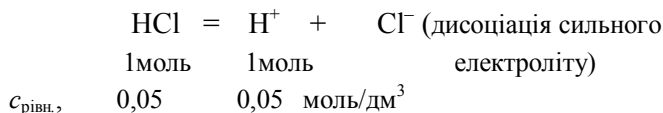
де $[\text{H}^+]$ – рівноважна концентрація гідроген-іонів в розчині за рахунок іонізації ацетатної кислоти у присутності хлоридної кислоти. Її можна розрахувати, виходячи з виразу константи іонізації ацетатної кислоти.

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

де $[\text{H}^+]_{\text{заг.}}$ – загальна концентрація гідроген-іонів у розчині.

Для її розрахунку необхідно знати концентрацію гідроген-іонів у розчині за рахунок дисоціації хлоридної кислоти і концентрацію гідроген-іонів у розчині за рахунок іонізації ацетатної кислоти в присутності хлоридної кислоти.

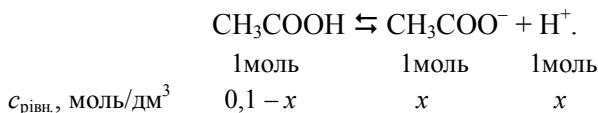
1) Яка молярна концентрація гідроген-іонів у розчині за рахунок дисоціації хлоридної кислоти?



Отже, рівноважна концентрація гідроген-іонів за рахунок дисоціації хлоридної кислоти дорівнює $0,05 \text{ моль/дм}^3$.

2) Яка загальна концентрація гідроген-іонів у розчині?

Якщо рівноважну концентрацію молекул ацетатної кислоти, що піддається іонізації у присутності хлоридної кислоти, позначити за $x \text{ моль/дм}^3$, тоді рівноважні концентрації гідроген- та ацетат-іонів у розчині за рахунок іонізації ацетатної кислоти будуть рівними також $x \text{ моль/дм}^3$ кожна. Рівноважна концентрація неіонізованих молекул ацетатної кислоти буде рівна $(0,1 - x) \text{ моль/дм}^3$.



Загальна рівноважна концентрація гідроген-іонів у розчині дорівнює:

$$[\text{H}^+]_{\text{заг.}} = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,05 + x \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Підставляючи значення рівноважних концентрацій у вираз константи іонізації ацетатної кислоти, одержуємо:

$$K_{\text{iон.}} = \frac{(0,05 + x) \cdot x}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Оскільки сильний електроліт HCl пригнічує іонізацію слабкого електроліту CH₃COOH, то величина x мала, тому для наближених розрахунків величиною x , що стоїть в знаменнику і в дужках в чисельнику, можна знехтувати ($x \ll 0,05$):

$$K_{\text{iон.}} = \frac{0,05x}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

$$0,5x = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

$$x = [\text{H}^+] = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Таким чином, ми розрахували рівноважну концентрацію гідроген-іонів у розчині за рахунок іонізації ацетатної кислоти у присутності хлоридної кислоти.

3) Який ступінь іонізації ацетатної кислоти у присутності HCl?

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{3,6 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 3,6 \cdot 10^{-4}.$$

Відповідь: $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-4}$ або 0,036%.

ТЕМА 4. БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

Короткі теоретичні відомості

Більшість хімічних процесів (в їхнє число входять і аналітичні реакції) можуть протікати повністю тільки при визначеній кислотності середовища. Якщо в ході реакцій виникає накопичення іонів H^+ або OH^- , то для збереження оптимальних умов проходження процесу необхідно підтримувати постійну величину рН в розчині. Для цього застосовують буферні суміші. У розчини вводять буферні суміші і отримують буферні розчини, *рН яких майже не змінюється при розбавленні їх водою або від додавання невеликих кількостей сильних кислот або лугів.*

Кислотно-основні буферні суміші – це суміш слабкої кислоти і солі цієї кислоти, або суміш слабкої основи і солі цієї основи, або суміш розчинів солей багатоосновних кислот різного ступеня заміщення. Наприклад:

ацетатна буферна суміш ($CH_3COOH + CH_3COONa$);

форміатна буферна суміш ($HCOOH + HCOONa$);

амоніачна буферна суміш ($NH_4OH + NH_4Cl$);

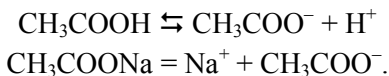
карбонатна буферна суміш ($NaHCO_3 + Na_2CO_3$);

фосфатна буферна суміш ($Na_2HPO_4 + Na_3PO_4$ або $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$) тощо.

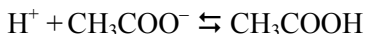
У буферній системі іонізація слабого електроліту пригнічується сіллю з однойменним іоном.

Буферна дія заснована на тому, що складові частини буферної суміші можуть взаємодіяти з гідроген-іонами кислоти чи гідроксид-іонами лугу, які утворюються в хімічній реакції, внаслідок чого рН розчинів зберігається сталим.

Наприклад, ацетатна буферна суміш в розчині утворює систему:



При додаванні до ацетатної буферної суміші сильної кислоти, наприклад HCl, ацетат-іони, які посилає у розчин, в основному, натрій ацетат, будуть зв'язувати гідроген-іони сильної кислоти у слабкий електроліт:



і концентрація гідроген-іонів у розчині залишиться практично сталою.

При додаванні до ацетатної буферної суміші сильної основи, наприклад NaOH, гідроксид-іони лугу будуть зв'язуватися гідроген-іонами ацетатної кислоти у слабкий електроліт – воду за реакцією:

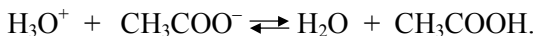


завдяки чому рН розчину практично не змінюється.

За протолітичною теорією кислот і основ Бренстеда-Лоурі будь-яку буферну дію можна розглядати як кислотно-основну взаємодію. Наприклад, при додаванні до ацетатної буферної суміші сильної кислоти (HCl)



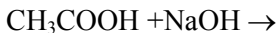
ацетат-іони (основа 2), які посилає у розчин, в основному, натрій ацетат, будуть зв'язувати іони *гідроксонію сильної кислоти* (кислота 1) у слабкий електроліт CH₃COOH (кислота 2) і при цьому утворюються молекули води (основа 1):



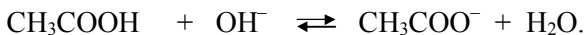
кислота 1 основа 2 основа 1 кислота 2

При додаванні до ацетатної буферної суміші сильної

основи, наприклад, NaOH



ацетатна кислота (кислота 1) буде зв'язувати гідроксид-іони лугу (основа 2) у слабкий електроліт – молекули води (кислота 2) і при цьому утворюються ацетат-іони (основа 1):



кислота 1 основа 2 основа 1 кислота 2

Здатність буферного розчину підтримувати постійну величину рН залежить від його *буферної ємності* π , що визначається як *кількість речовини еквівалента сильної кислоти або основи (моль), яку потрібно додати до 1 дм³ буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю*. З наведеного визначення можна записати формулу для визначення буферної ємності:

$$\pi = dc/dpH,$$

де dc – кількість речовини еквівалента введеної сильної кислоти або основи, що рівна зміні молярної концентрації речовини еквівалента відповідного компонента буферного розчину.

Ємність буферного розчину знаходиться в прямій залежності від концентрації компонентів. Найбільшу буферну ємність має розчин, в якому концентрації обох його компонентів рівні між собою. *Переважаю, співвідношення концентрацій компонентів буферного розчину можуть знаходитися в межах від 10:1 до 1:10.*

Значення рН будь-якої буферної системи обчислюють, виходячи із значення величини константи іонізації кислоти чи основи і концентрації компонентів буферної суміші.

Необхідно, щоб концентрація одного компонента не перевищувала концентрацію іншого більше, ніж у 10 разів.

pH буферних розчинів, що утворені слабкою кислотою і її сіллю, розраховують за формулою:

$$pH = pK_{\text{кисл.}} - \lg \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}}$$

pH буферних розчинів, утворених слабкою основою і її сіллю, розраховують за формулою):

$$pH = 14 - pK_{\text{осн.}} + \lg \frac{c_{\text{осн.}}}{c_{\text{солі}}}$$

pH буферної суміші, яка утворена двома гідроген-солями, на прикладі фосфатної буферної суміші $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, розраховують за формулою:

$$pH = pK_2(\text{H}_3\text{PO}_4) - \lg \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}}$$

Роль кислоти в цій буферній суміші виконує іон H_2PO_4^- (дигідрогенфосфат-іон).

Області pH ефективної буферної дії для деяких буферних систем наведені в таблиці 4.1.

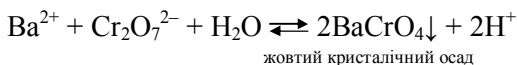
Таблиця 4.1

Область pH буферної дії для деяких буферних систем

Буферні системи	Область pH буферної дії, ΔpH
$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	8,24÷10,24
$\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$	2,75÷4,75
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	3,76÷5,76
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	6,21÷8,21
$\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$	5,35÷7,35
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	9,32÷11,32

Область рН ефективної буферної дії (ΔpH) визначається як $\text{p}K_{\text{кисл.}} \pm 1$ для буферних систем, утворених слабкою кислотою і її сіллю, і $14 - (\text{p}K_{\text{осн.}} \pm 1)$ для буферних систем, утворених слабкою основою і її сіллю.

Знання області рН ефективної буферної дії потрібне для правильного підбору буферної суміші. Наприклад, якісну реакцію на барій-іон дією дихромат-іону:



необхідно проводити у слабо-кислому середовищі. Оскільки гідроген-іони, які утворюються в основній реакції, створюють сильно кисле середовище, необхідно зв'язувати гідроген-іони в слабку кислоту дією ацетатної буферної суміші і таким чином зміщувати рівновагу реакції у правий бік.

Зміною концентрацій компонентів буферної системи можна приготувати буферні розчини з різними значеннями рН у межах області рН ефективної буферної дії. Наприклад, якщо в ацетатному буферному розчині концентрації ацетатної кислоти і солі натрій ацетату рівні, рН буферної системи дорівнює $\text{p}K$ ацетатної кислоти

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}} = \text{p}K_{\text{кисл.}} = 4,76.$$

Якщо співвідношення концентрацій кислоти і солі 10 : 1, рН буферної системи дорівнює 3,76.

Методичні рекомендації до вивчення теми

1. Розгляньте доцільність використання буферних розчинів у хімічному аналізі.
2. Засвойте основні формули для обчислення рН буферних розчинів різного складу.
3. Вивчіть основні характеристики буферних розчинів, область рН буферної дії, яка залежить від співвідношення концентрації слабкої кислоти і її солі або слабкої основи і її солі, буферну ємність розчину і її кількісне визначення.
4. Записав у молекулярній і іонній формі рівняння реакцій, які відбуваються при додаванні до буферного розчину деяких кількостей сильних кислот і основ, з'ясуйте, на чому заснована буферна дія.
5. Розгляньте сутність буферної дії з позиції теорії Бренстеда-Лоурі.
6. Пропоновані задачі розв'язані з використанням різних методичних прийомів. Так, при розрахунку концентрацій буферних розчинів використаний спосіб послідовних дій, але значення рН буферних розчинів розраховані за готовими формулами, які запропоновані в теоретичній частині.
7. Пропоновані задачі з теми «Буферні розчини» умовно можна поділити на такі групи:
 1. Задачі на обчислення рН буферних розчинів, одержаних при змішуванні розчинів (приклади 4.1–4.4).
 2. Задачі на обчислення рН розчину при додаванні сильної кислоти або сильної основи (приклади 4.5, 4.6).
 3. Задачі на приготування буферних розчинів при заданому значенні рН (приклади 4.7–4.9).

Алгоритм розв'язування розрахункових задач

1. Перш за все треба уважно прочитати умову задачі і зрозуміти її суть.
2. Записати скорочену умову задачі, використовуючи при цьому загальнозживані позначення величин.
3. Продумати рішення задачі. Якщо можна, розв'язати задачу кількома способами. Треба пам'ятати, що розв'язувати задачу можна будь-яким способом, але краще обирати найраціональніший (найбільш простий і короткий спосіб розв'язування). При розв'язуванні різними способами відповідь завжди повинна бути однаковою.
4. Записати розв'язок задачі. Записати відповідь.
5. Співставити розраховане значення рН з областю буферної дії.

Приклади розв'язування типових задач

Обчислення рН буферних розчинів, одержаних при змішуванні розчинів

Приклад 4.1. До 15 см^3 розчину форміатної кислоти з молярною концентрацією речовини НСООН $0,03 \text{ моль/дм}^3$ додали 12 см^3 розчину калій форміату з молярною концентрацією речовини НСООК $0,15 \text{ моль/дм}^3$. Визначити рН одержаної суміші розчинів.

Дано:

$$V(\text{НСООН}) = 15 \text{ см}^3$$

$$c(\text{НСООН}) = 0,03 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{НСООК}) = 12 \text{ см}^3$$

$$c(\text{НСООК}) = 0,15 \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{рН} - ?$$

З довідника:

$$K_{\text{іон.}}(\text{НСООН}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

Розв'язування:

I спосіб (спосіб послідовних дій).

1) Які молярні концентрації кожної речовини у розчині після змішування?

Загальний об'єм розчину дорівнює:

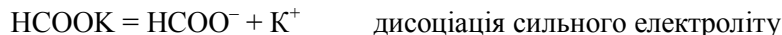
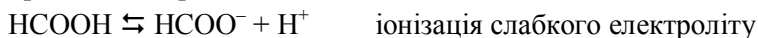
$$V_{\text{заг.}} = V_1 + V_2 = 15 + 12 = 27 \text{ (см}^3\text{)};$$

$$c(\text{НСООН}) = \frac{c(\text{НСООН}) \cdot V(\text{НСООН})}{V_{\text{заг.}}} = \frac{0,03 \cdot 15}{27} = \\ = 0,017 \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$c(\text{НСООК}) = \frac{c(\text{НСООК}) \cdot V(\text{НСООК})}{V_{\text{заг.}}} = \frac{0,15 \cdot 12}{27} = \\ = 0,066 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яке значення концентрації гідроген-іонів у буферному розчині?

Дисоціація (іонізація) компонентів буферної суміші проходить за рівняннями:



Із виразу для константи іонізації форміатної кислоти:

$$K(\text{НСООН}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]}$$

і враховуючи, що концентрація форміат-іонів приблизно дорівнює концентрації солі НСООК, отримуємо:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{іон.}} \cdot [\text{НСООН}]}{[\text{НСООК}]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,017}{0,066} = \\ = 4,64 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яке значення рН одержаної буферної суміші розчинів?

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 4,64 \cdot 10^{-5} = 4,33.$$

Відповідь: рН = 4,33.

II спосіб (за готовою формулою).

1) Які молярні концентрації кожної речовини у розчині після змішування?

$$c(\text{НСООН}) = \frac{0,03 \cdot 15}{27} = 0,017 \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$c(\text{НСООК}) = \frac{0,15 \cdot 12}{27} = 0,066 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яке значення силового показника (pK) форміатної кислоти?

$$pK = -\lg K(\text{НСООН}) = -\lg 1,8 \cdot 10^{-4} = 3,75.$$

3) Яке значення рН одержаної буферної суміші?

$$pH = pK_{\text{кисл.}} - \lg \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}}; \quad pH = 3,75 - \lg \frac{0,017}{0,066} = 4,33.$$

Відповідь: рН = 4,33.

Приклад 4.2. Знайти рН і рОН буферної системи, що складається з розчину амоній гідроксиду з молярною концентрацією речовини NH_3 0,3 моль/дм³ і амоній нітрату NH_4NO_3 з молярною концентрацією речовини 0,3 моль/дм³.

Дано:

$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,3 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,3 \text{ моль/дм}^3$$

$$pH - ? \quad pOH - ?$$

З довідника:

$$K_{\text{іон.}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Розв'язування:

I спосіб (спосіб послідовних дій)

1) Яке значення концентрації гідроксид-іонів у буферному розчині?

Із виразу для константи іонізації амоній гідроксиду:

$$K(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

і враховуючи, що концентрація амоній-іона приблизно дорівнює концентрації солі NH_4NO_3 , отримуємо:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{осн.}} \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4\text{NO}_3]}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,3}{0,3} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яке значення рОН буферної системи?

$$\text{рОН} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = 4,76.$$

3) Яке значення рН буферної системи?

Із виразу іонного добутку води в логарифмічному вигляді:

$$\text{рН} + \text{рОН} = 14$$

знаходимо рН:

$$\text{рН} = 14 - \text{рОН} = 14 - 4,76 = 9,24.$$

Відповідь: рН = 9,24; рОН = 4,76.

II спосіб (за готовою формулою).

1) Яке значення силового показника (рК) амоній гідроксиду?

$$\text{рК} = -\lg K(\text{NH}_4\text{OH}) = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = 4,76.$$

2) Яке значення рН буферної системи?

$$\text{рН} = 14 - \text{рК}_{\text{осн.}} + \lg \frac{c_{\text{осн.}}}{c_{\text{солі}}}$$

$$\text{рН} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,3}{0,3} = 9,24.$$

2) Яке значення рОН буферної системи?

$$\text{рН} + \text{рОН} = 14;$$

$$\text{рОН} = 14 - \text{рН} = 14 - 9,24 = 4,76.$$

Відповідь: рН = 9,24; рОН = 4,76.

Приклад 4.3. Визначити рН розчину, що містить у об'ємі 600 см³ 30 г ацетатної кислоти і 41 г натрій ацетату.

Дано:

З довідника:

$V(\text{розчину}) = 600 \text{ см}^3$	$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ г/моль};$
$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 30 \text{ г}$	$M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82 \text{ г/моль};$
$m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 41 \text{ г}$	$pK(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76.$
рН – ?	

Розв'язування:

1) Які молярні концентрації кожної речовини у розчині?

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_{\text{розч.}}(\text{CH}_3\text{COOH})} =$$

$$= \frac{30}{60 \cdot 0,6} = 0,83 \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COONa})}{M(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot V_{\text{розч.}}(\text{CH}_3\text{COONa})} =$$

$$= \frac{41}{82 \cdot 0,6} = 0,83 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яке значення рН одержаної суміші розчинів?

$$pH = pK_{\text{кисл.}} - \lg \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}};$$

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,83}{0,83} = 4,76 - \lg 1 = 4,76.$$

Відповідь: рН = 4,76.

Приклад 4.4. Буферна суміш складається із натрій дигідрогенфосфату і динатрій гідрогенфосфату. Обчислити область рН ефективної буферної дії, вважаючи, що зміна

відношення $c_{\text{кисл.}} : c_{\text{солі}}$ у буферному розчині відбувається від 10 до 0,1.

Дано:	З довідника:
$c_{1\text{кисл.}} : c_{1\text{солі}} = 10$	$K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,17 \cdot 10^{-8}$.
$c_{2\text{кисл.}} : c_{2\text{солі}} = 0,1$	
<hr/>	
$\Delta\text{pH} - ?$	

Розв'язування:

Дана фосфатна буферна суміш складається з двох гідроген-солей NaH_2PO_4 та Na_2HPO_4 . Роль кислоти у даній буферній суміші відіграє більш кисла сіль NaH_2PO_4 . Для розрахунку рН буферної суміші застосовуємо готову формулу:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}},$$

де $c_{\text{кисл.}} = c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$, $c_{\text{солі.}} = c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$.

$\text{p}K_{\text{кисл.}} = \text{p}K(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$, тобто $\text{p}K_2(\text{H}_3\text{PO}_4)$.

$$\text{pH} = \text{p}K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) - \lg \frac{c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}.$$

1) Яке значення силового показника ($\text{p}K$) фосфатної кислоти за другою стадією іонізації?

$$\text{p}K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg 6,17 \cdot 10^{-8} = 7,21.$$

2) Яке значення рН фосфатної буферної суміші при співвідношенні $c_{\text{кисл.}} : c_{\text{солі}} = 10 : 1$?

$$\text{pH} = \text{p}K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) - \lg \frac{c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)};$$

$$\text{pH} = 7,21 - \lg \frac{10}{1} = 6,21.$$

3) Яке значення рН фосфатної буферної суміші при співвідношенні $c_{\text{кисл.}} : c_{\text{соли}} = 1 : 10$?

$$\text{pH} = \text{p}K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) - \lg \frac{c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)};$$

$$\text{pH} = 7,21 - \lg \frac{1}{10} = 8,21.$$

Отже, область ефективної буферної дії даної фосфатної буферної суміші ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) дорівнює від 6,21 до 8,21 одиниць рН.

Відповідь: $\Delta\text{pH} = 6,21 \div 8,21$.

Обчислення рН розчину при додаванні сильної кислоти або сильної основи

Приклад 4.5. Розчин містить амоніак кількістю речовини 0,05 моль і амоній хлорид кількістю речовини 0,1 моль у 1 дм³ розчину. Визначити рН буферного розчину. Як зміниться рН при додаванні до 1 дм³ цього розчину а) 0,01 моль NaOH; б) 0,01 моль HCl?

Дано:

$$n(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,05 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ моль}$$

$$n(\text{HCl}) = 0,01 \text{ моль}$$

$$V_{\text{розч.}} = 1 \text{ дм}^3$$

$$\text{pH}_1 - ? \quad \text{pH}_2 - ? \quad \text{pH}_3 - ?$$

З довідника:

$$K_{\text{іон.}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація амоній гідроксиду у вихідному розчині?

$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})}{V_{\text{розч.}}} = \frac{0,05}{1} = 0,05 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яка молярна концентрація амоній хлориду у вихідному розчині?

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{Cl})}{V_{\text{розч.}}} = \frac{0,1}{1} = 0,1 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яке значення силового показника (pK) амоній гідроксиду?

$$pK = -\lg K(\text{NH}_4\text{OH}) = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = 4,76.$$

4) Яке значення pH₁ одержаної буферної суміші?

Визначаємо pH₁ буферного розчину, утвореного слабкою основою та її сіллю, за готовою формулою:

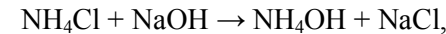
$$pH_1 = 14 - pK_{\text{осн.}} + \lg \frac{c_{\text{осн.}}}{c_{\text{солі}}};$$

$$pH_1 = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,05}{0,1} = 14 - 4,76 + \lg 0,5 =$$

$$= 9,24 - 0,30 = 8,94.$$

5) Як зміниться кількість речовини компонентів буферного розчину після додавання 0,01 моль NaOH?

При додаванні натрій гідроксиду до буферної суміші амоній хлорид взаємодіє з натрій гідроксидом за рівнянням:



$$0,01 \text{ моль} \quad 0,01 \text{ моль} \quad 0,01 \text{ моль}$$

при цьому додатково утворюється амоній гідроксид у кількості речовини 0,01 моль:

$$n(\text{NH}_4\text{OH}) = n(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{OH})_{\text{заг.}} = 0,01 + 0,05 = 0,06 \text{ (моль)},$$

а кількість речовини амоній хлориду в буферному розчині зменшується на 0,01 моль:

$$n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{залиш.}} = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ (моль)}.$$

Далі необхідно розрахувати молярні концентрації компонентів буферного розчину після додавання 0,01 моль NaOH.

6) Яка молярна концентрація амоній гідроксиду після додавання 0,01 моль NaOH?

$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})}{V_{\text{розч.}}} = \frac{0,06}{1} = 0,06 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

7) Яка молярна концентрація амоній хлориду після додавання 0,01 моль NaOH?

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{Cl})}{V_{\text{розч.}}} = \frac{0,09}{1} = 0,09 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

8) Яке значення pH_2 розчину після додавання 0,01 моль NaOH?

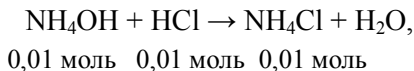
$$\text{pH}_2 = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,06}{0,09} = 9,24 + \lg 0,67 = 9,06.$$

9) Як зміниться pH буферного розчину після додавання 0,01 моль NaOH?

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = 9,06 - 8,94 = 0,12 \text{ (збільшиться на } 0,12 \text{ од. pH)}.$$

10) Як зміниться кількість речовини компонентів буферного розчину після додавання 0,01 моль HCl?

При додаванні хлоридної кислоти до буферної суміші амоній гідроксид взаємодіє з хлоридною кислотою за рівнянням:



при цьому додатково утворюється амоній хлорид у кількості речовини 0,01 моль:

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{додатк.}} &= n(\text{HCl}) = 0,01 \text{ моль} \\ n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{заг.}} &= 0,01 + 0,1 = 0,11 \text{ (моль)}, \end{aligned}$$

а кількість речовини амоній гідроксиду в буферному розчині зменшується на 0,01 моль:

$$n(\text{NH}_4\text{OH})_{\text{залиш.}} = 0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ (моль)}.$$

Далі необхідно розрахувати молярні концентрації компонентів буферного розчину після додавання 0,01 моль HCl.

11) Яка молярна концентрація амоній гідроксиду після додавання 0,01 моль HCl?

$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})}{V_{\text{розч.}}} = \frac{0,04}{1} = 0,04 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

12) Яка молярна концентрація амоній хлориду після додавання 0,01 моль HCl?

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{Cl})}{V_{\text{розч.}}} = \frac{0,11}{1} = 0,11 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

13) Яке значення pH_3 розчину після додавання 0,01 моль HCl?

$$\text{pH}_3 = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,04}{0,11} = 14 - 4,76 + \lg 0,364 = 8,80.$$

14) Як зміниться рН буферного розчину після додавання 0,01 моль HCl?

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_1 - \text{pH}_3 = 8,94 - 8,80 = 0,14 \text{ (зменшиться на 0,14 од. рН)}.$$

Відповідь: збільшиться на 0,12 одиниць рН після додавання NaOH; зменшиться на 0,14 одиниць рН після додавання HCl.

Приклад 4.6. До 15 см³ розчину натрій дигідрофосфату(V) з молярною концентрацією речовини 0,1 моль/дм³ додали 30 см³ розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією натрій гідроксиду 0,05 моль/дм³. Обчислити рН розчину.

Дано:

$$V(\text{NaH}_2\text{PO}_4_{\text{розч.}}) = 15 \text{ см}^3$$

$$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{NaOH}_{\text{розч.}}) = 30 \text{ см}^3$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

pH – ?

З довідника:

$$K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,2 \cdot 10^{-8};$$

$$K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5,0 \cdot 10^{-13}.$$

Розв'язування:

1) Які початкові кількості речовин натрій дигідрогенфосфату(V) і натрій гідроксиду додали?

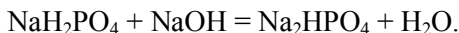
$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) \cdot V(\text{NaH}_2\text{PO}_4_{\text{розч.}});$$

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,1 \cdot 15 = 1,5 \text{ (ммоль)};$$

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}_{\text{розч.}});$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,05 \cdot 30 = 1,5 \text{ (ммоль)}.$$

Отже, $n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = n(\text{NaOH})$. Тому у розчині повинна утворитися тільки гідроген-сіль Na_2HPO_4 і H_2O :



pH розчину динатрій гідрогенфосфату(V) можна розрахувати за готовою формулою (дивись тему: «Гідроліз кислих солей»):

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2},$$

де $\text{p}K_2$ і $\text{p}K_3$ – силові показники ортофосфатної кислоти.

2) Яке значення силового показника $\text{p}K_2$ ортофосфатної кислоти?

$$\text{p}K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg 6,2 \cdot 10^{-8} = 7,21.$$

3) Яке значення силового показника $\text{p}K_3$ ортофосфатної кислоти?

$$\text{p}K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg 5,0 \cdot 10^{-13} = 12,30.$$

4) Яке значення рН розчину?

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2} = \frac{7,21 + 12,30}{2} = 9,755.$$

Відповідь: рН = 9,755.

Приготування буферних сумішей при заданому значенні рН

Приклад 4.7. Яку масу речовини калій форміату НСООК треба додати до 25 см³ розчину форміатної кислоти НСООН з молярною концентрацією речовини 0,03 моль/дм³, щоб одержати розчин, рН якого дорівнює 4?

Дано:

$$V(\text{НСООН}) = 25 \text{ см}^3$$

$$c(\text{НСООН}) = 0,03 \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{pH} = 4$$

$$m(\text{НСООК}) - ?$$

З довідника:

$$M(\text{НСООК}) = 85 \text{ г/моль};$$

$$\text{p}K(\text{НСООН}) = 3,75.$$

Розв'язування:

1) Яка рівноважна молярна концентрація речовини калій форміату у розчині?

Рівноважну молярну концентрацію речовини калій форміату знаходимо із формули для розрахунку рН буферної суміші, яка утворена слабкою кислотою і її сіллю:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{c(\text{НСООН})}{c(\text{НСООК})}.$$

У цю формулу підставляємо вихідні дані рН, $\text{p}K_{\text{кисл.}}$ і $c_{\text{кисл.}}$:

$$4 = 3,75 - \lg \frac{0,03}{c_{\text{солі}}};$$

$$4 - 3,75 = -\lg \frac{0,03}{c_{\text{соли}}};$$

$$0,25 = -\lg 0,03 - (-\lg c_{\text{соли}});$$

$$0,25 - 1,52 = \lg c_{\text{соли}};$$

$$-1,27 = \lg c_{\text{соли}};$$

$$c_{\text{соли}} = \text{antlg}(-1,27) = 5,37 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яку масу речовини калій форміату необхідно додати?

$$\begin{aligned} m(\text{НСООК}) &= n(\text{НСООК}) \cdot M(\text{НСООК}) = \\ &= \frac{M(\text{НСООК}) \cdot c(\text{НСООК}) \cdot V(\text{НСООК})_{\text{розч.}}}{1000}; \end{aligned}$$

$$m(\text{НСООК}) = \frac{85 \cdot 5,37 \cdot 10^{-2} \cdot 25}{1000} = 0,1141 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{НСООК}) = 0,1141 \text{ г}$.

Приклад 4.8. Який об'єм розчину амоній хлориду з молярною концентрацією речовини NH_4Cl $0,1 \text{ моль/дм}^3$ необхідно додати до 50 см^3 розчину амоній гідроксиду з молярною концентрацією речовини NH_4OH $0,1 \text{ моль/дм}^3$, щоб одержати амоніачний буферний розчин з рН, рівним $9,3$?

Дано:

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$V_{\text{вих.}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 50 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{вих.}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{pH} = 9,3$$

$$V(\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{розч.}}) - ?$$

З довідника:

$$K_{\text{іон.}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Розв'язування:

Для знаходження об'єму амоній хлориду використовуємо готову формулу для розрахунку значення рН амоніачної буферної суміші:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K(\text{NH}_4\text{OH}) + \lg \frac{c_{\text{кінц.}}(\text{NH}_4\text{OH})}{c_{\text{кінц.}}(\text{NH}_4\text{Cl})}.$$

Оскільки при змішуванні розчинів амоній гідроксиду і амоній хлориду молярні концентрації компонентів буферних розчинів змінюються, знаходимо їх концентрації із врахуванням розбавлення розчину. Позначимо об'єм (см^3) доданого розчину амоній хлориду за x , тоді загальний об'єм буферного розчину складає $50 + x$ (см^3).

1) Яка молярна концентрація розчину амоній гідроксиду після змішування?

$$c_{\text{кінц.}}(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{c_{\text{вих.}}(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot V_{\text{вих.}}(\text{NH}_4\text{OH})}{V_{\text{заг.}}(\text{буф. розч.})}.$$

$$c_{\text{кінц.}}(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{0,1 \cdot 50}{50 + x} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яка молярна концентрація розчину амоній хлориду після змішування?

$$c_{\text{кінц.}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{c_{\text{вих.}}(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V_{\text{вих.}}(\text{NH}_4\text{Cl})}{V_{\text{заг.}}(\text{буф. розч.})}.$$

$$c_{\text{кінц.}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{0,1 \cdot x}{50 + x} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яке значення силового показника ($\text{p}K$) амоній гідроксиду?

$$\text{p}K = -\lg K(\text{NH}_4\text{OH}) = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = 4,76.$$

4) Який об'єм розчину амоній хлориду необхідно додати?

Підставляємо розраховані концентрації амоній гідроксиду і амоній хлориду із урахуванням розбавлення у формулу для розрахунку рН амоніачної буферної суміші:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K(\text{NH}_4\text{OH}) + \lg \frac{c_{\text{кінц.}}(\text{NH}_4\text{OH})}{c_{\text{кінц.}}(\text{NH}_4\text{Cl})};$$

$$9,3 = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,1 \cdot 50}{0,1 \cdot x} = 9,24 + \lg \frac{50}{x}.$$

$$50 + x$$

Знаходимо x :

$$0,06 = \lg \frac{50}{x}; \quad \frac{50}{x} = \text{antlg} 0,06 = 1,15.$$

Звідси

$$x = V(\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{розч.}}) = 43,55 \text{ (см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $V(\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{розч.}}) = 43,55 \text{ см}^3$.

Приклад 4.9. Який об'єм розчину калій гідроксиду з молярною концентрацією речовини КОН 0,5 моль/дм³ треба додати до 50 см³ розчину дикалій гідрогенфосфату з молярною концентрацією речовини 1,0 моль/дм³, щоб одержати буферний розчин з рН, рівним 11?

Дано:

$$c(\text{KOH}) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{K}_2\text{HPO}_4_{\text{розч.}}) = 50 \text{ см}^3$$

$$c(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 1,0 \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{pH} = 11$$

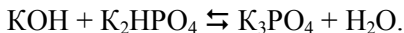
$$V(\text{KOH}_{\text{розч.}}) - ?$$

З довідника:

$$K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5,0 \cdot 10^{-13}.$$

Розв'язування:

При змішуванні цих розчинів проходить хімічна реакція:



У результаті утворюється буферна суміш, яка складається з K_3PO_4 і K_2HPO_4 . Роль кислоти у буферній суміші буде виконувати гідрогенфосфат-іон HPO_4^- .

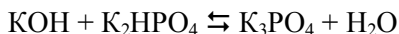
Для знаходження об'єму калій гідроксиду використовуємо готову формулу для розрахунку значення рН фосфатної буферної суміші:

$$\text{pH} = \text{pK}(\text{HPO}_4^-) - \lg \frac{c(\text{K}_2\text{HPO}_4)}{c(\text{K}_3\text{PO}_4)}.$$

$$\begin{aligned} \text{pK}(\text{HPO}_4^-) &= \text{pK}_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg 5,0 \cdot 10^{-13} = \\ &= 12,30. \end{aligned}$$

Оскільки при змішуванні розчинів калій гідроксиду і дикалій гідрогенфосфату молярні концентрації компонентів буферних розчинів змінюються, знаходимо їх концентрації із врахуванням розбавлення розчину. Позначимо об'єм (см^3) доданого розчину калій гідроксиду за x (см^3), тоді його кількість буде дорівнювати:

$$n(\text{KOH}) = 0,5x \text{ ммоль}.$$



$$n \quad 0,5x \quad 50 \cdot 1 - 0,5x \quad 0,5x \quad \text{ммоль}$$

Кількість калій фосфату K_3PO_4 , яка утворюється після реакції, дорівнює також $0,5x$ ммоль, а кількість дикалій гідрогенфосфату, яка залишиться після реакції, дорівнює :

$$n(\text{K}_2\text{HPO}_4)_{\text{залиш.}} = (50 \cdot 1 - 0,5x) \text{ ммоль}.$$

1) Яка молярна концентрація калій фосфату?

$$c(\text{K}_3\text{PO}_4) = \frac{n(\text{K}_3\text{PO}_4)}{V_{\text{розч.}}} = \frac{0,5x \cdot 1000}{50 + x} \text{ (ммоль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яка молярна концентрація дикалій гідрогенфосфату після реакції?

$$c(\text{K}_2\text{HPO}_4) = \frac{n(\text{K}_2\text{HPO}_4)_{\text{залиш.}}}{V_{\text{розч.}}} = \frac{(50 \cdot 1 - 0,5x) \cdot 1000}{50 + x} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Який об'єм розчину калій гідроксиду необхідно додати?

Підставляємо розраховані концентрації дикалій гідрогенфосфату і калій фосфату у формулу для розрахунку рН фосфатної буферної суміші:

$$\text{pH} = \text{p}K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) - \lg \frac{c(\text{K}_2\text{HPO}_4)}{c(\text{K}_3\text{PO}_4)};$$

$$11 - 12,30 = - \lg \frac{c(\text{K}_2\text{HPO}_4)}{c(\text{K}_3\text{PO}_4)};$$

$$- 1,3 = - \lg \frac{(50 \cdot 1 - 0,5x) \cdot 1000}{\frac{0,5x \cdot 1000}{50 + x}};$$

$$- 1,3 = - \lg \frac{50 - 0,5x}{0,5x}.$$

Знаходимо x :

$$\frac{50 - 0,5x}{0,5x} = \text{antlg} 1,3 = 19,95$$

$$50 = 10,48x$$

Звідси

$$x = \frac{50}{10,48} = 4,77$$

$$x = V(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = 4,77 \text{ (см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $V(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = 4,77 \text{ см}^3$.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ОПРАЦЮВАННЯ¹
з тем: «Застосування закону дії мас при дослідженні
слабких електролітів»,
«Стан сильних електролітів в розчині»,
«Зміщення рівноваги іонізації слабких електролітів»,
«Буферні розчини»

61. Визначити константу іонізації ацетатної кислоти у розчині її з молярною концентрацією речовини CH_3COOH $0,12$ моль/дм³, якщо ступінь іонізації цієї кислоти дорівнює $1,21\%$.

В: $1,73 \cdot 10^{-5}$.

62. Обчислити ступінь іонізації нітратної(III) кислоти, якщо молярна концентрація розчину цієї кислоти дорівнює $0,12$ моль/дм³, а $K_{\text{іон}} = 6,90 \cdot 10^{-4}$.

В: $7,6\%$.

63. Розрахувати ступінь іонізації амоній гідроксиду у розчині з молярною концентрацією речовини NH_3 $0,1$ моль/дм³.

В: $1,33\%$.

64. Молярна концентрація гідроген-іонів і ацетат-іонів дорівнює $0,00132$ моль/дм³. Обчислити константу іонізації ацетатної кислоти, якщо концентрація розчину дорівнює $0,1$ моль/дм³.

В: $1,74 \cdot 10^{-5}$.

65. Ступінь іонізації в $0,14$ M розчині форміатної кислоти НСOON дорівнює $3,59\%$. Обчислити константу іонізації цієї кислоти.

В: $1,8 \cdot 10^{-4}$.

¹ Нумерація задач подана згідно посібника Воскресенский А. Г., Солодкин И. С., Семиколенов Г. Ф. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. М. : Просвещение, 1985. С. 38–44.

66. Визначити константу іонізації ацетатної кислоти CH_3COOH , якщо ступінь іонізації її в $0,2 \text{ M}$ розчині дорівнює $0,932\%$.

В: $1,74 \cdot 10^{-5}$.

67. Чому дорівнює молярна концентрація ацетат-іонів у $0,001 \text{ M}$ розчині ацетатної кислоти, якщо ступінь іонізації дорівнює $13,2 \%$.

В: $1,32 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

68. Обчислити ступінь і константу іонізації водного розчину амоній гідроксиду з молярною концентрацією речовини NH_3 $1,028$ моль/дм³, якщо молярна концентрація гідроксид-іонів у цьому розчині дорівнює $0,00425$ моль/дм³.

В: $0,00413$ або $0,413\%$; $1,75 \cdot 10^{-5}$.

69. Визначити і порівняти молярні концентрації гідроген-іонів в $0,1 \text{ M}$ розчинах хлоридної і ацетатної кислоти.

В: $0,1$ моль/дм³, $1,33 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

70. Обчислити молярну концентрацію гідроген іонів у розчині хлоридної кислоти з масовою часткою речовини HCl 6% .

В: $1,69$ моль/дм³.

71. Яка молярна концентрація гідроксид-іонів у розчині ацетатної кислоти з масовою часткою 5% ?

В: $2,6 \cdot 10^{-12}$ моль/дм³.

72. Обчислити молярну концентрацію гідроген іонів у $0,2 \text{ M}$ розчині форміатної кислоти, якщо ступінь іонізації HCOOH дорівнює 3% .

В: $6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

73. Константа іонізації ацетатної кислоти дорівнює $1,74 \cdot 10^{-5}$, ступінь іонізації дорівнює $1,36\%$. Обчислити молярну концентрацію ацетатної кислоти.

В: $0,094$ моль/дм³.

74. Визначити молярну концентрацію гідроген іонів у 0,012 *M* розчині бензойної кислоти ($K_{\text{іон}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6,3 \cdot 10^{-5}$).

В: $8,7 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

75. Обчислити молярну концентрацію ацетат-іонів у 0,55 *M* розчині ацетатної кислоти.

В: $3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

76. Обчислити ступінь іонізації форміатної кислоти у розчині з молярною концентрацією речовини НСООН 0,48 моль/дм³, якщо молярна концентрація гідроген-іонів дорівнює 0,01 моль/дм³.

В: 0,02 або 2%.

77. Розрахувати, як зміниться ступінь іонізації водного розчину ацетатної кислоти з молярною концентрацією речовини СН₃СООН 0,2 моль/дм³, якщо розчин розбавити в 2 рази.

В: збільшиться в 1,4 рази.

78. Обчислити, як зміниться ступінь іонізації розчину форміатної кислоти з молярною концентрацією речовини НСООН 0,15 моль/дм³ при розведенні розчину в 3 рази.

В: збільшиться в 1,73 рази.

79. 0,1 *M* розчин ціанідної кислоти розбавили в 10 разів. Як зміниться при цьому ступінь іонізації ціанідної кислоти?

В: збільшиться в 3,16 рази.

80. Обчислити ступінь іонізації 0,22 *M* розчину форміатної кислоти, в 500 см³ якого розчинили 3,4 г натрій форміату.

В: 0,18%.

81. Визначити рівноважну молярну концентрацію гідроген-іонів в розчині, отриманому при змішуванні 30 см³ 0,1 *M* розчину ацетатної кислоти і 50 см³ 0,3 *M* розчину натрій ацетату.

В: $3,48 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

82. Обчислити ступінь іонізації 0,2 н. розчину формиатної кислоти HCOOH , якщо в 500 см^3 його розчинили 1,71 г натрій формиату HCOONa .

В: $3,5 \cdot 10^{-3}$.

83. Яку масу амоній хлориду слід розчинити в 200 см^3 розчину амоній гідроксиду з молярною концентрацією речовини NH_3 $0,52 \text{ моль/дм}^3$, щоб отримати концентрацію гідроксид-іонів, рівною $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$?

В: $\approx 0,2 \text{ г}$.

84. Обчислити молярну концентрацію розчину формиатної кислоти HCOOH , якщо в 250 см^3 її розчину міститься 1,7 г натрій формиату HCOONa і молярна концентрація гідроген-іонів у цьому розчині дорівнює $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$.

В: $0,2 \text{ моль/дм}^3$.

85. До 100 см^3 $0,05 \text{ M}$ розчину ацетатної кислоти додали 0,982 г калій ацетату CH_3COOK . Як змінилася ступінь іонізації розчину кислоти?

В: зменшиться в 2000 разів.

86. Обчислити молярну концентрацію гідроген-іонів у розчині, який отримали при змішуванні 20 см^3 $0,052 \text{ M}$ розчину нітратної(III) кислоти HNO_2 і 42 см^3 $2,0 \text{ M}$ розчину калій нітрату(III) KNO_2 . Константа іонізації нітратної(III) кислоти дорівнює $6,9 \cdot 10^{-4}$.

В: $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$.

87. Обчислити молярну концентрацію гідроксид-іонів в $0,05 \text{ M}$ розчині амоній гідроксиду, в 1 дм^3 якого міститься 0,1 моль амоній хлориду.

В: $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$.

88. Як зміниться концентрація гідроксид-іонів у $0,1 \text{ M}$ розчині амоній гідроксиду, якщо до 1 дм^3 розчину додали амоній хлорид кількістю речовини 1 моль?

В: зменшиться в 745 разів.

89. Визначити концентрацію ацетат-іонів у розчині, якщо в 1 дм^3 міститься $0,01$ моль ацетатної кислоти і $0,001$ моль хлоридної кислоти.

В: $1,74 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

131. Який об'єм $0,5 \text{ M}$ розчину амоній хлориду слід додати до 100 см^3 $0,5 \text{ M}$ розчину амоній гідроксиду, щоб отримати буферний розчин з рН, рівним $9,25$?

В: 100 см^3 .

132. Змішали 20 см^3 $0,2 \text{ M}$ розчину натрій ацетату з 20 см^3 $0,3 \text{ M}$ розчину ацетатної кислоти. Визначити рН отриманого розчину.

В: $4,58$.

133. Яку масу натрій форміату слід додати до 100 см^3 $0,2 \text{ M}$ розчину форміатної кислоти, щоб отримати буферний розчин з рН, рівним $3,32$?

В: $\approx 0,5 \text{ г}$.

134. Як зміниться рН буферного розчину, що містить $0,1$ моль/дм³ амоній нітрату і $0,01$ моль/дм³ амоній гідроксиду, якщо його розбавити водою в 4 рази?

В: Не зміниться.

135. Розрахувати рН розчину, що містить в $0,5 \text{ дм}^3$ 30 г ацетатної кислоти і 41 г натрій ацетату.

В: $4,76$.

136. Визначити рН і рОН розчину, якщо до 1 дм^3 води додати $11,5 \text{ г}$ форміатної кислоти і $10,5 \text{ г}$ калій форміату.

В: $3,45$; $10,55$.

137. Обчислити молярну концентрацію речовини гідроген-, гідроксид-іонів і рН розчину, отриманого при змішуванні 50 см^3 $0,2 \text{ M}$ розчину ацетатної кислоти і 30 см^3 $0,1 \text{ M}$ розчину натрій ацетату.

В: $5,79 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $1,73 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³; $4,24$.

138. Визначити рН розчину, отриманого при змішуванні 50 см^3 $0,1 \text{ M}$ розчину калій дигідрофосфату KH_2PO_4 і 25 см^3 $0,2 \text{ M}$ розчину дикалій гідрофосфату K_2HPO_4 .

В: 7,21.

139. Розрахувати концентрацію гідроген-іонів і рН розчину, який отримали при змішуванні 15 см^3 $0,1 \text{ M}$ розчину натрій карбонату Na_2CO_3 і 8 см^3 $0,1 \text{ M}$ розчину натрій гідрофосфату NaHCO_3 .

В: $2,5 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³; 10,60;

140. До 100 см^3 амоніачної буферної суміші додали 400 см^3 води. Який рОН одержаного розчину, якщо вихідний розчин мав рН, рівний 10,2?

В: 10,2.

141. Змішали 21 см^3 $0,1 \text{ M}$ розчину натрій бензоату $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ і 9 см^3 $0,1 \text{ M}$ розчину бензойної кислоти $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Обчислити рН одержаної суміші, якщо $K_{\text{іон}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6,3 \cdot 10^{-5}$. Як зміниться величина рН суміші при збільшенні концентрації в 10 разів: а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$?

В: 4,57; а) 3,57; б) 5,57.

142. Визначити рН буферного розчину, що містить 1,1 моль амоній гідроксиду NH_4OH і 1,1 моль амоній хлориду NH_4Cl в 1 дм^3 розчину.

В: 9,24.

143. Як зміниться величина рН у цьому розчині (див. умову задачі 142) при додаванні до 1 дм^3 його а) $0,1$ моль HCl ; б) $0,1$ моль NaOH ?

В: 9,16; 9,32.

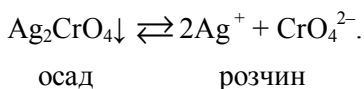
144. Визначити рН розчину, що містить в 1 дм^3 $0,028$ моль амоніаку і $0,05$ моль амоній хлориду.

В: 9,0.

ТЕМА 5. РІВНОВАГА В ГЕТЕРОГЕННІЙ СИСТЕМІ ОСАД – НАСИЧЕНИЙ РОЗЧИН

Короткі теоретичні відомості

У гетерогенній системі осад – насичений розчин є *динамічна рівновага* між насиченим розчином малорозчинної речовини і осадом (наприклад, Ag_2CrO_4), що можна передати таким рівнянням:



За законом дії мас стан цієї рівноваги характеризується константою рівноваги, яка називається добутком розчинності (ДР).

$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = a^2(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{CrO}_4^{2-}).$$

Добуток розчинності – це добуток активних концентрацій іонів у насиченому розчині малорозчинного електроліту у степені їх стехіометричних коефіцієнтів.

$$\text{Сам запис: } \text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = a^2(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{CrO}_4^{2-})$$

або в загальному вигляді

$$\text{ДР}(\text{M}_p\text{X}_q) = a(\text{M}^{q+})^p \cdot a(\text{X}^{p-})^q$$

читається наступним чином: *в насиченому розчині малорозчинної речовини добуток активностей іонів у ступені їх стехіометричних коефіцієнтів є величиною постійною при даній температурі (правило добутку розчинності).*

Добуток розчинності – найважливіша характеристика малорозчинної сполуки. Величиною добутку розчинності прийнято користуватися лише по відношенню до

електролітів, розчинність яких у воді не більша, ніж $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Значення ДР залежить від природи речовини, від температури, від природи розчинника.

Враховуючи зв'язок активностей іонів з їх молярною концентрацією, рівняння добутку активностей можна переписати таким чином:

$$\text{ДР}(\text{M}_p\text{X}_q) = [\text{M}^{q+}]^p \cdot [\text{X}^{p-}]^q \cdot f^p \cdot f^q.$$

У практиці якісного аналізу, де обчислення, які ґрунтуються на використанні правила добутку розчинності, не вимагають великої точності, часто користуються спрощеними, приблизними формулами. Для проведення наближених розрахунків коефіцієнти активностей іонів вважають рівними одиниці і проводять заміну активностей іонів рівноважними молярними концентраціями іонів:

$$\text{ДР}(\text{M}_p\text{X}_q) = [\text{M}^{q+}]^p \cdot [\text{X}^{p-}]^q.$$

Якщо в розчині малорозчинного електроліту присутні сильні електроліти, не можна проводити заміну активностей іонів малорозчинного електроліту молярними концентраціями іонів, так як сильні електроліти підвищують іонну силу розчину і тим самим зменшують коефіцієнти активності іонів.

Правило добутку розчинності дозволяє розрахувати розчинність малорозчинної сполуки у воді та у присутності електролітів з однойменним іоном, обчислити концентрацію реагенту осаджувача, необхідну для практично повного осадження, оцінити можливість утворення осаду в даних умовах, можливість перетворення одних малорозчинних сполук в інші, розібратися у процесах дробного осадження тощо.

Приклади розв'язування типових задач

Обчислення добутку розчинності за даними розчинності

Для знаходження добутку розчинності малорозчинних електролітів визначають експериментально їх розчинність (S) за даною температурою, а потім розраховують величину ДР. Розчинність речовин може бути виражена в будь-яких одиницях: моль/дм³ (молярна розчинність), в г/дм³ (масова розчинність), в г/100 г розчинника, в г/100 г розчину тощо. Однак, *необхідно пам'ятати, що для розрахунку ДР необхідно використовувати значення **молярної** розчинності (S , моль/дм³). Для перерахунку масової розчинності, вираженої в г/дм³, в молярну розчинність необхідно значення розчинності, вираженої в г/дм³, поділити на молярну масу сполуки.*

Приклад 5.1. Розчинність Ag_2CrO_4 при $t = 25^\circ\text{C}$ рівна $1,31 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Розрахувати значення ДР(Ag_2CrO_4).

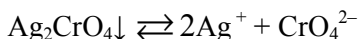
Дано:

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = ?$$

Розв'язування:

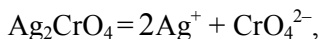
Рівновагу в насиченому розчині малорозчинної речовини



описуємо правилом добутку розчинності:

$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}].$$

Дисоціація розчиненої частини аргентум хромату (сильний електроліт) проходить за рівнянням:



з якого можна визначити концентрацію іонів у насиченому розчині.

1) Яка молярна концентрація Ag^+ - і CrO_4^{2-} -іонів у насиченому розчині?

При дисоціації з кожної молекули Ag_2CrO_4 утворюється два іони Аргентуму та один хромат-іон, тому концентрація хромат-іонів дорівнює молярній розчинності солі, а концентрація аргентум-іонів удвічі більша.



за р.р. n 1 моль 2 моль 1 моль

за у.з. $1,31 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 1,31 \cdot 10^{-4}$ $1,31 \cdot 10^{-4}$ (моль/дм³).

2. Яке значення $\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$?

Визначені молярні концентрації іонів підставляємо у вираз добутку розчинності:

$$\begin{aligned} \text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) &= [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2,62 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1,31 \cdot 10^{-4} = \\ &= 9,00 \cdot 10^{-12}. \end{aligned}$$

Умовно прийнято, що значення добутку розчинності не має розмірності.

Відповідь: $\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9,00 \cdot 10^{-12}$.

Приклад 5.2. В 1 дм³ насиченого за 25 °С водного розчину міститься $2,88 \cdot 10^{-6}$ г аргентум йодиду. Розрахувати значення $\text{ДР}(\text{AgI})$.

Дано:

$$m(\text{AgI}) = 2,88 \cdot 10^{-6} \text{ г}$$

$$V(\text{AgI}_{\text{розч.}}) = 1 \text{ дм}^3$$

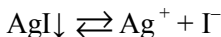
$$\text{ДР}(\text{AgI}) = ?$$

З довідника:

$$M(\text{AgI}) = 234,77 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

Рівновагу в насиченому розчині малорозчинної речовини



описуємо правилом добутку розчинності:

$$\text{ДР}(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\Gamma^-]$$

Дисоціація розчиненої частини аргентум йодиду (сильний електроліт) проходить за рівнянням:



з якого можна визначити концентрацію іонів у насиченому розчині. Для цього необхідно визначити молярну розчинність аргентум йодиду.

1) Яка молярна розчинність речовини аргентум йодиду?

$$S(\text{AgI}) = \frac{m(\text{AgI})}{M(\text{AgI}) \cdot V(\text{AgI}_{\text{розч.}})};$$

$$S(\text{AgI}) = \frac{2,88 \cdot 10^{-6}}{234,77 \cdot 1} = 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яка молярна концентрація Ag^+ і Γ^- іонів?



$$\begin{array}{ccc} \text{за р.р. } n & 1 \text{ моль} & 1 \text{ моль} & 1 \text{ моль} \\ \text{за у.з} & 1,23 \cdot 10^{-8} & 1,23 \cdot 10^{-8} & 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/дм}^3\text{)}. \end{array}$$

Оскільки при дисоціації 1 моль аргентум йодиду утворюється 1 моль аргентум-іонів і 1 моль йодид-іонів, рівноважна молярна концентрація аргентум- і йодид-іонів у насиченому розчині дорівнює молярній розчинності AgI .

3) Яке значення $\text{ДР}(\text{AgI})$?

Визначені молярні концентрації іонів у насиченому розчині AgI підставляємо у вираз добутку розчинності:

$$\text{ДР}(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\Gamma^-] = (1,23 \cdot 10^{-8})^2 = 1,51 \cdot 10^{-16}.$$

Відповідь: $\text{ДР}(\text{AgI}) = 1,51 \cdot 10^{-16}$.

Обчислення розчинності за даними добутку розчинності

Значення добутків розчинності деяких малорозчинних сполук вказані в довідниках. У різних довідниках наводяться дещо різні величини добутків розчинності. Відмінності частше всього залежать від температури, за якої визначали добуток розчинності, і від точності обчислень, але порядок величин добутку розчинності один і той же.

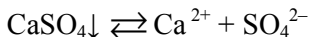
За табличними значеннями ДР малорозчинних електролітів (див. Додаток 3) можна розрахувати молярну розчинність. За молярною розчинністю малорозчинного електроліту можна обчислити його масу у будь-якому об'ємі насиченого розчину.

Приклад 5.3. Знайти молярну розчинність кальцій сульфату(VI) CaSO_4 в воді без врахування коефіцієнтів активності, якщо $\text{ДР}(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$

Дано:	З довідника:	
$\text{ДР}(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$		$M(\text{CaSO}_4) = 136,14 \text{ г/моль.}$
$S(\text{CaSO}_4), \text{ моль/дм}^3 - ?$		

Розв'язування:

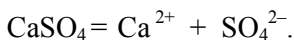
Рівновагу в насиченому розчині малорозчинної речовини



описуємо правилом добутку розчинності:

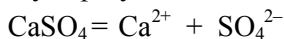
$$\text{ДР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Дисоціація розчиненої частини кальцій сульфату (сильний електроліт) проходить за рівнянням:



1) Яка рівноважна молярна концентрація кальцій- і сульфат-іонів в насиченому розчині?

Позначимо молярну розчинність кальцій сульфату за x моль/дм³. Так як 1 моль CaSO_4 при розчиненні дає 1 моль Ca^{2+} - і 1 моль SO_4^{2-} -іонів, то рівноважна молярна концентрація кальцій- і сульфат-іонів дорівнює молярній розчинності кальцій сульфату, тобто x моль/дм³



за р.р. n 1 моль 1 моль 1 моль

$S(\text{CaSO}_4)$ x моль/дм³

$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-})$ x x (моль/дм³).

Оскільки прийнято рівноважну молярну концентрацію позначати квадратними дужками, то можемо записати

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яка молярна розчинність CaSO_4 ?

Значення рівноважних молярних концентрацій кальцій- і сульфат-іонів підставляємо у вираз добутку розчинності:

$$\text{ДР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}];$$

$$\text{ДР}(\text{CaSO}_4) = x^2.$$

$$x^2 = 2,5 \cdot 10^{-5};$$

$$x = S(\text{CaSO}_4) = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-5}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $S(\text{CaSO}_4) = 5,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

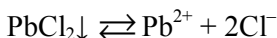
Приклад 5.4. Обчислити молярну розчинність плумбум дихлориду в чистій воді із врахуванням іонної сили розчину.

Дано:

$$\frac{ДР(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}}{S^a(\text{PbCl}_2), \text{ моль/дм}^3 - ?}$$

Розв'язування:

Рівновагу в насиченому розчині малорозчинної речовини плюмбум дихлориду



описуємо правилом добутку розчинності:

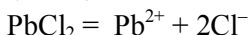
$$ДР^a(\text{PbCl}_2) = a(\text{Pb}^{2+}) \cdot a^2(\text{Cl}^-) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot f(\text{Pb}^{2+}) \cdot f^2(\text{Cl}^-).$$

1) Яка іонна сила насиченого водного розчину плюмбум дихлориду?

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (c(\text{Pb}^{2+}) \cdot z^2(\text{Pb}^{2+}) + c(\text{Cl}^-) \cdot z^2(\text{Cl}^-)).$$

Приблизну концентрацію іонів Pb^{2+} і Cl^- для знаходження іонної сили можна знайти із виразу для добутку розчинності без врахування коефіцієнтів активності:

$$ДР(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$$



за р.р. n 1 моль 1 моль 2 моль

$$S(\text{PbCl}_2) \quad x \text{ моль/дм}^3$$

$$c \quad \quad \quad x \quad \quad 2x \quad (\text{моль/дм}^3).$$

Оскільки прийнято рівноважну молярну концентрацію позначати квадратними дужками, то можемо записати

$$[\text{Pb}^{2+}] = x \text{ моль/дм}^3; [\text{Cl}^-] = 2x \text{ моль/дм}^3.$$

$$ДР(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 1,6 \cdot 10^{-5};$$

$$x = S(\text{PbCl}_2) = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Звідси, $[\text{Pb}^{2+}] = x = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$;

$$[\text{Cl}^-] = 2x = 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-2} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Розраховані концентрації Pb^{2+} - і Cl^- -іонів підставляємо у формулу для розрахунку іонної сили:

$$I = \frac{1}{2} (c(\text{Pb}^{2+}) \cdot z^2(\text{Pb}^{2+}) + c(\text{Cl}^-) \cdot z^2(\text{Cl}^-)) = \frac{1}{2} (1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 + 3,2 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2) = 4,8 \cdot 10^{-2} \approx 0,05.$$

Іонна сила є безрозмірною величиною.

2) Які значення коефіцієнтів активності Pb^{2+} - і Cl^- -іонів?

Коефіцієнти активності згідно теорії сильних електролітів можна розрахувати за формулою:

$$-\lg f = \frac{0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Знаходимо коефіцієнт активності плюмбум-іону:

$$-\lg f(\text{Pb}^{2+}) = \frac{0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,05}}{1 + \sqrt{0,05}} = \frac{0,4472}{1,2236} = 0,3655;$$

$$\lg f(\text{Pb}^{2+}) = -0,3655;$$

$$f(\text{Pb}^{2+}) = \text{antlg}(-0,3655) = 0,43.$$

Знаходимо коефіцієнт активності хлорид-іону:

$$-\lg f(\text{Cl}^-) = \frac{0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,05}}{1 + \sqrt{0,05}} = \frac{0,1118}{1,2236} = 0,09137;$$

$$\lg f(\text{Cl}^-) = -0,09137;$$

$$f(\text{Cl}^-) = \text{antlg}(-0,09137) = 0,81.$$

Значення коефіцієнтів активності іонів можна було знайти із таблиці «Наближені значення коефіцієнтів активності при різній іонній силі розчину» (Додаток 2). З цієї таблиці $f(\text{Pb}^{2+}) = 0,45$ і $f(\text{Cl}^-) = 0,81$ при іонній силі розчину 0,05 (наближені значення).

3) Яка молярна розчинність плумбум дихлориду за цієї іонної сили?

$$ДР^a(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot f(\text{Pb}^{2+}) \cdot f^2(\text{Cl}^-).$$

Позначимо молярну розчинність за цієї іонної сили за y моль/дм³.



за р.р. n	1 моль	1 моль	2 моль
$S(\text{PbCl}_2)$	y моль/дм ³		
c	y	$2y$	(моль/дм ³).

$$\text{Тоді } [\text{Pb}^{2+}] = y \text{ моль/дм}^3; [\text{Cl}^-] = 2y \text{ моль/дм}^3.$$

$$ДР^a(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot f(\text{Pb}^{2+}) \cdot f^2(\text{Cl}^-) = y \cdot (2y)^2 \cdot 0,43 \cdot (0,81)^2 = 4y^3 \cdot 0,282 = 1,128y^3 = 1,6 \cdot 10^{-5};$$

$$y = S^a(\text{PbCl}_2) = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{1,128}} = 2,42 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Якщо використовувати наближені значення коефіцієнтів активності іонів, отримаємо $S^a(\text{PbCl}_2) = 2,38 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Відповідь: $S^a(\text{PbCl}_2) = 2,42 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Приклад 5.5. Знайти розчинність барій фосфату(V) ($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$) (моль/дм³, г/дм³) в воді, якщо ДР ($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$) = $6,0 \cdot 10^{-39}$?

Дано:

$$ДР(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = 6,0 \cdot 10^{-39}$$

$$S_1(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2), \text{ моль/дм}^3 - ?$$

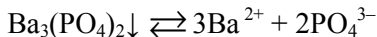
$$S_2(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2), \text{ г/дм}^3 - ?$$

З довідника:

$$M(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = 602,02 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

Рівновагу в насиченому розчині малорозчинної речовини



описуємо правилом добутку розчинності:

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

Дисоціація розчиненої частини барій фосфату (сильний електроліт) проходить за рівнянням:



1) Яка рівноважна молярна концентрація барій- і фосфат-іонів в насиченому розчині?

Позначимо молярну розчинність барій фосфату за x моль/дм³. Так як 1 моль $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ при розчиненні дає 3 моль Ba^{2+} -іонів і 2 моль PO_4^{3-} -іонів, то рівноважна молярна концентрація барій- і фосфат-іонів дорівнює $3x$ моль/дм³ і $2x$ моль/дм³, відповідно.



за р.р. n 1 моль 3 моль 2 моль

$S(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2)$ x моль/дм³

c $3x$ $2x$ (моль/дм³).

Оскільки прийнято рівноважну молярну концентрацію позначати квадратними дужками, то можемо записати

$$[\text{Ba}^{2+}] = 3x \text{ моль/дм}^3; [\text{PO}_4^{3-}] = 2x \text{ моль/дм}^3.$$

2) Яка молярна розчинність $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$?

Значення рівноважних молярних концентрацій барій- і фосфат-іонів підставляємо у вираз добутку розчинності:

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

$$\text{ДР}(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 6,0 \cdot 10^{-39};$$

$$27x^3 \cdot 4x^2 = 6,0 \cdot 10^{-39};$$

$$108 x^5 = 6,0 \cdot 10^{-39};$$

$$x = S_1(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = \sqrt[5]{\frac{6,0 \cdot 10^{-39}}{108}} = 8,89 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яка розчинність (г/дм³) Ва₃(РО₄)₂?

Для знаходження розчинності $S_2(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2)$ (г/дм³) необхідно молярну розчинність $S_1(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2)$ помножити на молярну масу барій фосфату:

$$S_2(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = S_1 \cdot M(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2).$$

$$S_2(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = 8,89 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3 \cdot 602,02 \text{ г/моль} = \\ = 5,35 \cdot 10^{-6} \text{ (г/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $S_1(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = 8,89 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$;
 $S_2(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = 5,35 \cdot 10^{-6} \text{ г/дм}^3$.

Приклад 5.6. Яка сіль більш розчинна у воді: AgCl чи Ag₂CrO₄ і у скільки разів? Порівняти розчинності аргентум хромату(VI) і аргентум хлориду в розмірностях моль/дм³ та г/дм³.

Дано:

AgCl

Ag₂CrO₄

$\frac{S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{S(\text{AgCl})} - ?$

З довідника:

$$\text{ДР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10};$$

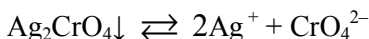
$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12};$$

$$M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331,73 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{AgCl}) = 143,32 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

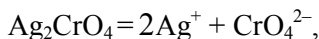
Рівновагу в насиченому розчині малорозчинної речовини



описуємо правилом добутку розчинності:

$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}].$$

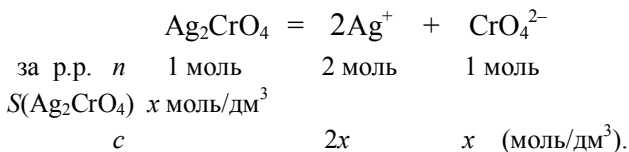
Дисоціація розчиненої частини аргентум хромату (сильний електроліт) проходить за рівнянням:



з якого можна визначити концентрацію іонів у насиченому розчині.

1) Яка рівноважна молярна концентрація аргентум- і хромат-іонів в насиченому розчині?

Позначимо молярну розчинність аргентум хромату за x моль/дм³. Так як 1 моль Ag_2CrO_4 при розчиненні дає 2 моль Ag^+ -іонів і 1 моль CrO_4^{2-} -іонів, то рівноважна молярна концентрація аргентум- і хромат-іонів дорівнює $2x$ моль/дм³ і x моль/дм³, відповідно.



Оскільки прийнято рівноважну молярну концентрацію позначати квадратними дужками, то можемо записати

$$[\text{Ag}^+] = 2x \text{ моль/дм}^3; [\text{CrO}_4^{2-}] = x \text{ моль/дм}^3.$$

2) Яка молярна розчинність Ag_2CrO_4 ?

Значення рівноважних молярних концентрацій аргентум- і хромат-іонів підставляємо у вираз добутку розчинності:

$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}];$$

$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2x)^2 \cdot x = 4x^3.$$

$$x^3 = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4} = 2,75 \cdot 10^{-13};$$

$$x = \sqrt[3]{2,75 \cdot 10^{-13}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

Отже, молярна розчинність аргентум хромату дорівнює:

$$S_1(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = x = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яка розчинність Ag_2CrO_4 у г/дм^3 ?

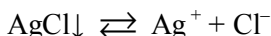
Для знаходження розчинності $S_2(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ (г/дм^3) необхідно молярну розчинність $S_1(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ помножити на молярну масу аргентум хромату:

$$S_2(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = S_1 \cdot M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4).$$

$$S_2(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \cdot 331,73 \text{ г/моль} = \\ = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ (г/дм}^3\text{)}.$$

4) Яка молярна розчинність $\text{AgCl} \downarrow$?

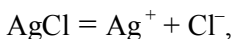
Рівновагу в насиченому розчині малорозчинної речовини



описуємо правилом добутку розчинності:

$$\text{ДР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Дисоціація розчиненої частини аргентум хлориду (сильний електроліт) проходить за рівнянням:



з якого можна визначити концентрацію іонів у насиченому розчині.

Позначимо молярну розчинність аргентум хлориду за x моль/дм³. Так як 1 моль AgCl при розчиненні дає 1 моль Ag^+ - і 1 моль Cl^- -іонів, то рівноважна молярна концентрація аргентум- і хлорид-іонів дорівнює молярній розчинності аргентум хлориду, тобто x моль/дм³



за р.р. n	1 моль	1 моль	1 моль
$S(\text{AgCl})$	x моль/дм ³		
$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-)$		x	x (моль/дм ³).

Оскільки прийнято рівноважну молярну концентрацію позначати квадратними дужками, то можемо записати:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Значення рівноважних молярних концентрацій аргентум- і хлорид-іонів підставляємо у вираз добутку розчинності:

$$\text{ДР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-];$$

$$\text{ДР}(\text{AgCl}) = x \cdot x = x^2.$$

$$x^2 = 1,78 \cdot 10^{-10};$$

$$x = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

$$S_1(\text{AgCl}) = x = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$S_2(\text{AgCl}) = S_1(\text{AgCl}) \cdot M(\text{AgCl});$$

$$S_2(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot 143,32 = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ (г/дм}^3\text{)}.$$

5) Яке відношення молярних розчинностей аргентум хромату(VI) і аргентум хлориду?

$$\frac{S_1(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{S_1(\text{AgCl})} = \frac{6,5 \cdot 10^{-5}}{1,3 \cdot 10^{-5}} = 5;$$

6) Яке відношення масових розчинностей аргентум хромату(VI) і аргентум хлориду?

$$\frac{S_2(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{S_2(\text{AgCl})} = \frac{2,16 \cdot 10^{-2}}{1,86 \cdot 10^{-3}} = 11,6.$$

Відповідь: у 5 і 11,6 разів.

Вплив однойменних іонів на розчинність малорозчинного електроліту. Сольовий ефект

Якщо до насиченого розчину малорозчинного електроліту додати розчин іншого електроліту, який містить однойменний (спільний) іон з осадом, то добуток молярних

концентрацій іонів стане більшим за величину добутку розчинності, розчин стає пересиченим, а пересичені розчини нестійкі; при стоянні вони виділяють частину розчиненої речовини у вигляді осаду. Отже, *при додаванні однойменних іонів до насичених розчинів малорозчинних електролітів розчинність цих малорозчинних електролітів зменшується.*

При додаванні до насиченого розчину малорозчинного електроліту сильних електролітів, що не містять однойменних з осадом іонів, розчинність малорозчинного електролітів збільшується. Це явище називається сольовим ефектом. Наприклад, експериментально встановлено, що розчинність CaSO_4 , SrSO_4 і BaSO_4 збільшується при додаванні до їх насичених розчинів розчинів KCl , NaCl , KNO_3 , NaNO_3 тощо.

Сольовий ефект пояснюється на основі вчення про активність іонів і іонну силу розчину. При додаванні до насиченого розчину малорозчинного електроліту сильного електроліту, який не має спільних іонів з малорозчинним електролітом, іонна сила розчину зростає, а коефіцієнти активності іонів зменшуються. Добуток розчинності (ДР) при цьому залишається сталим.

Це веде до того, що рівноважні концентрації $[\text{M}^{q+}]$ і $[\text{X}^{p-}]$ згідно рівняння

$$\text{ДР}(\text{M}_p\text{X}_q) = [\text{M}^{q+}]^p \cdot [\text{X}^{p-}]^q \cdot f^p \cdot f^q$$

у присутності сильних електролітів збільшуються, тобто розчинність малорозчинних речовин зростає.

Різні електроліти, прилиті в однаковій кількості, дають різний сольовий ефект, оскільки іони мають різну величину зарядів, що впливає на величину іонної сили.

Осадження не може бути абсолютно повним. Частина осаджуваних іонів завжди залишається у розчині. Осадження можна вважати практично повним, якщо в розчині залишається така кількість речовини осаджуваних іонів, яка не заважає в подальших операціях розділення і виявлення іонів (*це звичайно $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/дм³*). Для більш повного осадження до розчину додають деякий надлишок реагенту-осаджувача, який *спільним іоном зменшує розчинність*. Практично при осадженні будь-якого іона дають півторакратний надлишок осаджувача у порівнянні зі стехіометричною кількістю. Проте дуже великий надлишок осаджувача веде до часткового розчинення осаду *за рахунок сольового ефекту, тобто сольовий ефект (підвищення розчинності) проявляється і при дії однойменного іона, але дія спільного іона (зменшення розчинності) переважає. При наближених розрахунках сольовим ефектом при дії однойменного іона нехтують.*

Приклад 5.7. Обчислити, у скільки разів молярна розчинність (моль/дм³) барій сульфату(VI) у насиченому водному розчині більша, ніж у водному 0,025 M розчині натрій сульфату(VI)?

Дано:

Нас. розч. BaSO₄

$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,025$ моль/дм³

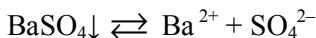
$\frac{S(\text{BaSO}_4)_{\text{H}_2\text{O}}}{S(\text{BaSO}_4)_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} - ?$

З довідника:

$\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язування:

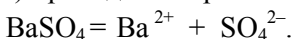
Рівновагу в насиченому розчині малорозчинної речовини барій сульфату:



описуємо правилом добутку розчинності:

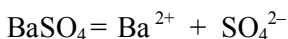
$$\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Дисоціація розчиненої частини барій сульфату (сильний електроліт) проходить за рівнянням:



1) Яка рівноважна молярна концентрація барій- і сульфат-іонів у насиченому розчині?

Позначимо молярну розчинність барій сульфату за x моль/дм³. Так як 1 моль BaSO_4 при розчиненні дає 1 моль Ba^{2+} -іонів і 1 моль SO_4^{2-} -іонів, то рівноважна молярна концентрація барій- і сульфат-іонів дорівнює молярній розчинності барій сульфату, тобто x моль/дм³.



за р.р. n 1 моль 1 моль 1 моль

$S(\text{BaSO}_4)$ x моль/дм³

$c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-})$ x x (моль/дм³).

Оскільки прийнято рівноважну молярну концентрацію позначати квадратними дужками, то можемо записати

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яка молярна розчинність BaSO_4 ?

Значення рівноважних молярних концентрацій барій- і сульфат-іонів підставляємо у вираз добутку розчинності:

$$\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}];$$

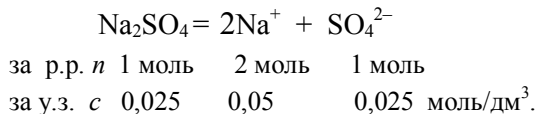
$$\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = x^2.$$

$$x^2 = 1,1 \cdot 10^{-10};$$

$$x = S(\text{BaSO}_4)_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

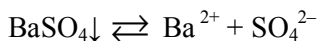
4) Яка молярна концентрація речовини SO_4^{2-} -іонів у $0,025 \text{ M}$ розчині натрій сульфату(VI)?

Записуємо рівняння дисоціації Na_2SO_4 .



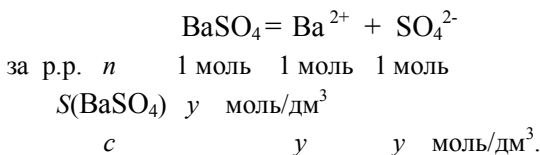
5) Яка розчинність барій сульфату(VI) у $0,025 \text{ M}$ розчині натрій сульфату(VI)?

При введенні в насичений розчин барій сульфату розчину натрій сульфату рівновага



зміщується вліво до тих пір, поки не встановиться новий рівноважний стан. При цьому розчинність барій сульфату зменшується. Значення $\text{ДР}(\text{BaSO}_4)$ при цьому залишається сталим.

Позначимо нову молярну розчинність BaSO_4 (у присутності Na_2SO_4) за y моль/дм³. Тоді в розчині будуть знаходитися y моль/дм³ Ba^{2+} -іонів і y моль/дм³ SO_4^{2-} -іонів.



Але в розчині буде ще знаходитися $0,025$ моль/дм³ SO_4^{2-} -іонів, які утворюються при дисоціації Na_2SO_4 , тому загальна концентрація SO_4^{2-} -іонів при встановленні нової рівноваги дорівнює $(y + 0,025)$ моль/дм³.

Значення рівноважних молярних концентрацій барій- і сульфат-іонів підставляємо у вираз добутку розчинності:

$$ДР(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = y \cdot (y + 0,025) = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Оскільки величина $y < x$, тобто $y < 1,05 \cdot 10^{-5}$, то величиною y в співмножнику $(y + 0,025)$ можна знехтувати.

Звідси

$$ДР(\text{BaSO}_4) = 0,025 \cdot y = 1,1 \cdot 10^{-10};$$

$$y = S(\text{BaSO}_4)_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 4,4 \cdot 10^{-9};$$

$$S(\text{BaSO}_4)_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

б) У скільки разів молярна концентрація речовини барій сульфату(VI) у насиченому водному розчині більша, ніж у водному $0,025 \text{ M}$ розчині Na_2SO_4 ?

$$\frac{S(\text{BaSO}_4)_{\text{H}_2\text{O}}}{S(\text{BaSO}_4)_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} = \frac{1,05 \cdot 10^{-5}}{4,4 \cdot 10^{-9}} = 2386.$$

Відповідь: більша у 2386 разів.

Приклад 5.8. У скільки разів збільшиться розчинність SrSO_4 , якщо до 1 дм^3 насиченого розчину його додати $0,01$ моль речовини калій нітрату?

Дано:

$$n(\text{KNO}_3) = 0,01 \text{ моль}$$

$$V(\text{SrSO}_4_{\text{розч.}}) = 1,0 \text{ дм}^3$$

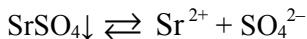
$$\frac{S(\text{SrSO}_4)_{\text{KNO}_3} - ?}{S(\text{SrSO}_4)_{\text{H}_2\text{O}}}$$

З довідника:

$$ДР(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}.$$

Розв'язування:

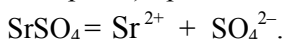
Рівновагу в насиченому розчині малорозчинної речовини стронцій сульфату:



описуємо правилом добутку розчинності:

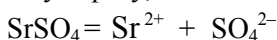
$$\text{ДП}(\text{SrSO}_4) = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Дисоціація розчиненої частини речовини стронцій сульфату (сильний електроліт) проходить за рівнянням:



1) Яка рівноважна молярна концентрація стронцій- і сульфат-іонів у насиченому розчині?

Позначимо молярну розчинність стронцій сульфату за x моль/дм³. Так як 1 моль SrSO_4 при розчиненні дає 1 моль Sr^{2+} -іонів і 1 моль SO_4^{2-} -іонів, то рівноважна молярна концентрація стронцій- і сульфат-іонів дорівнює молярній розчинності стронцій сульфату, тобто x моль/дм³.



за р.р. n 1 моль 1 моль 1 моль

$S(\text{SrSO}_4)$ x моль/дм³

$$c(\text{Sr}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) \quad x \quad x \quad (\text{моль/дм}^3).$$

Оскільки прийнято рівноважну молярну концентрацію позначати квадратними дужками, то можемо записати

$$[\text{Sr}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яка молярна розчинність SrSO_4 ?

Значення рівноважних молярних концентрацій стронцій- і сульфат-іонів підставляємо у вираз добутку розчинності:

$$\text{ДП}(\text{SrSO}_4) = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}];$$

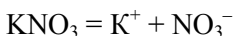
$$\text{ДП}(\text{SrSO}_4) = x^2.$$

$$x^2 = 3,2 \cdot 10^{-7};$$

$$x = S(\text{SrSO}_4)_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-7}} = 5,66 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яка молярна концентрація речовини калій нітрату у насиченому розчині стронцій сульфату і молярна концентрація калій- і нітрат-іонів?

$$c(\text{KNO}_3) = \frac{n(\text{KNO}_3)}{V(\text{SrSO}_4_{\text{розч.}})} = \frac{0,01}{1} = 0,01 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$



за р.р.	n	1 моль	1 моль	1 моль	
	c	0,01	0,01	0,01	моль/дм ³ .

$$c(\text{K}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,01 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

При додаванні калій нітрату до насиченого розчину стронцій сульфату іонна сила розчину збільшується. Це приводить до зменшення коефіцієнтів активності стронцій- і сульфат-іонів, які ми у попередньому розрахунку не враховували, тому що вони були близькі до одиниці (точніше 0,90 для іонної сили 0,0005 (Додаток 2). Значення $\text{ДР}^a(\text{SrSO}_4)$ при цьому залишається сталим.

$$\text{ДР}^a(\text{SrSO}_4) = a(\text{Sr}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f(\text{Sr}^{2+}) \cdot f(\text{SO}_4^{2-}).$$

З цього рівняння випливає, що істинна рівноважна концентрація стронцій- і сульфат-іонів у присутності калій нітрату збільшується.

Для розрахунку істинної молярної концентрації стронцій- і сульфат-іонів необхідно розрахувати іонну силу насиченого розчину стронцій сульфату у присутності калій нітрату і коефіцієнти активності стронцій- і сульфат-іонів у цьому розчині.

4) Яка іонна сила насиченого водного розчину стронцій сульфату у присутності калій нітрату?

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (c(\text{K}^+) \cdot z^2(\text{K}^+) + c(\text{NO}_3^-) \cdot z^2(\text{NO}_3^-) + c(\text{Sr}^{2+}) \cdot z^2(\text{Sr}^{2+}) + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot z^2(\text{SO}_4^{2-})).$$

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 5,66 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2 + 5,66 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2) = \\ = \frac{1}{2} (0,02 + 0,0045) = \frac{1}{2} \cdot 0,0245 = 0,0122.$$

При розрахунку іонної сили зазвичай нехтують вкладом добутку концентрації іонів **малорозчинного електроліту** на квадрат заряду, тобто доданками $c(\text{Sr}^{2+}) \cdot z^2(\text{Sr}^{2+}) + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot z^2(\text{SO}_4^{2-})$ можна було б знехтувати і отримати іонну силу розчину, що дорівнює 0,01.

5) Які значення коефіцієнтів активності Sr^{2+} - і SO_4^{2-} -іонів?

Коефіцієнти активності згідно теорії сильних електролітів можна розрахувати за формулою:

$$-\lg f = \frac{0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Знаходимо коефіцієнт активності стронцій-іону:

$$-\lg f(\text{Sr}^{2+}) = \frac{0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,01}}{1 + \sqrt{0,01}} = 0,198;$$

$$\lg f(\text{Sr}^{2+}) = -0,198;$$

$$f(\text{Sr}^{2+}) = \text{antlg}(-0,198) = 0,63.$$

Коефіцієнт активності стронцій-іону дорівнює коефіцієнту активності сульфат-іону:

$$f(\text{Sr}^{2+}) = f(\text{SO}_4^{2-}) = 0,63.$$

6) Яка істинна молярна розчинність стронцій сульфату у присутності калій нітрату?

Отже, можливість утворення осаду при змішуванні двох чи кількох розчинів визначають за добутком розчинності. Значення ДР вказані в довідниках.

Алгоритм обчислення можливості утворення осаду

1. Розрахувати молярні концентрації речовин у розчині після змішування розчинів.
2. Визначити молярні концентрації у розчині тих іонів, які утворюють осад.
3. Знайти добуток молярних концентрацій іонів, які утворюють осад, у степені їх стехіометричних коефіцієнтів (знаходження іонного добутку (ІД)).
4. Порівняти одержаний іонний добуток молярних концентрацій іонів у розчині (ІД) з добутком розчинності речовини (ДР), яка може утворювати осад.

Якщо добуток молярних концентрацій іонів (ІД) буде більшим, ніж добуток розчинності осаду, то осад випаде.

Приклад 5.9. Чи утвориться осад барій сульфату(IV) (BaSO_3), якщо до 0,02 М розчину барій хлориду додати рівний об'єм 0,02 М розчину натрій сульфату(IV)?

Дано:

$$V(\text{BaCl}_2_{\text{розч.}}) = V(\text{Na}_2\text{SO}_3_{\text{розч.}})$$

$$c(\text{BaCl}_2) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$$

Чи випаде осад BaSO_3 – ?

З довідника:

$$\text{ДР}(\text{BaSO}_3) = 8,0 \cdot 10^{-7}.$$

Розв'язування:

1) Яка умова утворення осаду?

Осад випаде, якщо $IД(\text{BaSO}_3) > ДР(\text{BaSO}_3)$.

$$IД(\text{BaSO}_3) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_3^{2-}].$$

2) Які молярні концентрації кожної речовини у розчині після змішування розчинів?

Так, як $V(\text{BaCl}_2) = V(\text{Na}_2\text{SO}_3)$ то при їх змішуванні концентрації розчинів зменшуються вдвічі:

$$c(\text{BaCl}_2) = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Які молярні концентрації речовин Ba^{2+} - і SO_3^{2-} -іонів у розчині після змішування розчинів?



за р.р.	<i>n</i>	1 моль	1 моль	2 моль
	<i>c</i>	0,01	0,01	0,02 моль/дм ³ .

$$c(\text{Ba}^{2+}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3.$$



за р.р.	<i>n</i>	1 моль	2 моль	1 моль
	<i>c</i>	0,01	0,02	0,01 моль/дм ³ .

$$c(\text{SO}_3^{2-}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3.$$

4) Яке значення добутку молярних концентрацій речовин Ba^{2+} - і SO_3^{2-} -іонів у розчині?

$$IД(\text{BaSO}_3) = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_3^{2-}];$$

$$IД(\text{BaSO}_3) = 0,01 \cdot 0,01 = 1,00 \cdot 10^{-4}.$$

5) Чи випаде осад BaSO_3 ?

Порівнюємо іонний добуток барій сульфату(IV) з добутком розчинності барій сульфату(IV).

$$1,00 \cdot 10^{-4} > 8,0 \cdot 10^{-7}.$$

Отже, $IД(\text{BaSO}_3) > ДР(\text{BaSO}_3)$, тому осад BaSO_3 випаде.

Відповідь: осад BaSO_3 випаде.

Приклад 5.10. Чи випаде осад аргентум хромату при змішуванні 10 см^3 $0,01 \text{ M}$ розчину аргентум нітрату і 15 см^3 $0,01 \text{ M}$ розчину калій хромату?

Дано:

$$V_{\text{вих.}}(\text{AgNO}_3_{\text{розч.}}) = 10 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{вих.}}(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

$$V_{\text{вих.}}(\text{K}_2\text{CrO}_4_{\text{розч.}}) = 15 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{вих.}}(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

Чи випаде осад Ag_2CrO_4 – ?

З довідника:

$$ДР(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

Розв'язування:

1) Яка умова випадання осаду?

Осад випаде, якщо іонний добуток більше добутку розчинності: $IД(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) > ДР(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$.

2) Які молярні концентрації кожної речовини у розчині після змішування розчинів?

При змішуванні двох розчинів концентрації їх змінюються. Так як концентрації розчинів обернено пропорційні їх об'ємам, тобто

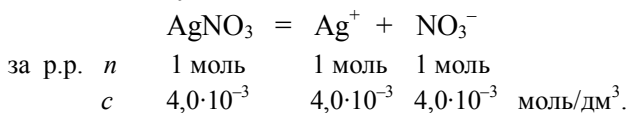
$$\frac{c_{\text{вих.}}}{c_{\text{кінц.}}} = \frac{V_{\text{заг.}}}{V_{\text{вих.}}}, \quad c_{\text{кінц.}} = \frac{c_{\text{вих.}} \cdot V_{\text{вих.}}}{V_{\text{заг.}}},$$

$$\begin{aligned} \text{то } c_{\text{кінц.}}(\text{AgNO}_3) &= \frac{c_{\text{вих.}}(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{вих.}}(\text{AgNO}_3)}{V_{\text{заг.розч.}}} = \frac{0,01 \cdot 10}{25} = \\ &= 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}; \end{aligned}$$

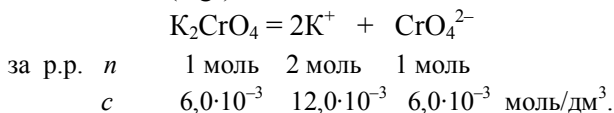
$$c_{\text{кінц.}}(\text{K}_2\text{CrO}_4) = \frac{c_{\text{вих.}}(\text{K}_2\text{CrO}_4) \cdot V_{\text{вих.}}(\text{K}_2\text{CrO}_4)}{V_{\text{заг.розч.}}} = \frac{0,01 \cdot 15}{25} =$$

$$= 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Які молярні концентрації речовин Ag^+ - і CrO_4^{2-} -іонів у розчині після змішування?



$$c(\text{Ag}^+) = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$



$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

4) Яке значення іонного добутку (добутку молярних концентрацій речовин Ag^+ - і CrO_4^{2-} -іонів у розчині у степені їх стехіометричних коефіцієнтів)?

$$\text{ІД}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}].$$

$$\text{ІД}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (4,0 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 6,0 \cdot 10^{-3} = 9,6 \cdot 10^{-8}.$$

6. Чи випаде осад Ag_2CrO_4 ?

Порівнюємо іонний добуток аргентум хромату з добутком розчинності аргентум хромату:

$$9,6 \cdot 10^{-8} > 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

Отже, $\text{ІД}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) > \text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, тому осад Ag_2CrO_4 випаде.

Відповідь: осад Ag_2CrO_4 випаде.

Приклад 5.11. Розчинність CaSO_4 у воді дорівнює 2 г/дм³. Насичений розчин CaSO_4 змішують з рівним об'ємом розчину амоній оксалату, що містить 0,0248 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 1 дм³. Встановити, чи випаде осад кальцій оксалату?

Дано:

$$S_1(\text{CaSO}_4) = 2 \text{ г/дм}^3$$

$$V(\text{CaSO}_4_{\text{розч.}}) = 1 \text{ дм}^3$$

$$V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1 \text{ дм}^3$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0248 \text{ г}$$

Чи випаде осад CaC_2O_4 – ?

З довідника:

$$\text{ДР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9};$$

$$M(\text{CaSO}_4) = 136,14 \text{ г/моль};$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 124,12 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1) Яка умова утворення осаду?

Осад випаде, якщо іонний добуток більше добутку розчинності:

$$\text{ІД}(\text{CaC}_2\text{O}_4) > \text{ДР}(\text{CaC}_2\text{O}_4).$$

$$\text{ІД}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].$$

Молярну концентрацію кальцій-іонів знаходимо з розчинності кальцій сульфату з врахуванням розбавлення.

2) Яка молярна розчинність кальцій сульфату у розчині?²

$$S_2(\text{CaSO}_4) = \frac{S_1(\text{CaSO}_4)}{M(\text{CaSO}_4)} = \frac{2}{136,14} = 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яка початкова молярна концентрація кальцій-іонів у розчині?



за р.р. n 1 моль 1 моль 1 моль

$$S_2(\text{CaSO}_4) \quad 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$$

$$c \quad \quad \quad 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$$

$$c_{\text{вих}}(\text{Ca}^{2+}) = 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

² Якщо в умові задачі розчинність малорозчинної речовини не вказується, а говориться, що розчин є насиченим, то молярну концентрацію малорозчинної речовини у розчині знаходять за добутком розчинності (за довідником).

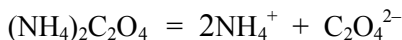
4) Яка початкова молярна концентрація амоній оксалату у розчині?

Початкову молярну концентрацію амоній оксалату знаходимо за готовою формулою:

$$c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ розч.})}$$

$$c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{0,0248}{124,12 \cdot 1} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

5) Яка початкова молярна концентрація оксалат-іонів у розчині?



за р.р. n 1 моль 2 моль 1 моль

$$c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \quad 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$c \quad \quad \quad 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$c_{\text{вих.}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

6) Які молярні концентрації кальцій- і оксалат-іонів у розчині після змішування?

Так як $V(\text{CaSO}_4 \text{ розч.}) = V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ розч.})$, то при їх змішуванні концентрації розчинів зменшуються вдвічі:

$$c(\text{CaSO}_4) = \frac{1,47 \cdot 10^{-2}}{2} = 7,35 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{2} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

7) Який добуток молярних концентрацій речовин Ca^{2+} - і $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -іонів у розчині?

$$\text{ІД}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}];$$

$$\text{ІД}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 7,35 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} = 7,35 \cdot 10^{-7}.$$

8) Чи випаде осад CaC_2O_4 ?

Порівнюємо $\text{ІД}(\text{CaC}_2\text{O}_4)$ з $\text{ДР}(\text{CaC}_2\text{O}_4)$.

$$7,35 \cdot 10^{-7} > 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

Отже, $I\text{D}(\text{CaC}_2\text{O}_4) > \text{ДР}(\text{CaC}_2\text{O}_4)$, тому осад CaC_2O_4 випаде.

Відповідь: осад CaC_2O_4 випаде.

Приклад 5.12. Чи випаде осад магній дигідроксиду при змішуванні 25 см^3 $0,0001 \text{ M}$ розчину магній дихлориду, що містить амоній хлорид масою $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ г}$, з 25 см^3 $1,0 \text{ M}$ розчину амоній гідроксиду?

Дано:

$$V(\text{MgCl}_2_{\text{розч.}}) = 25 \text{ см}^3$$

$$c(\text{MgCl}_2) = 0,0001 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{NH}_4\text{OH}_{\text{розч.}}) = 25 \text{ см}^3$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

$$c(\text{NH}_4\text{OH}_{\text{розч.}}) = 1,0 \text{ моль/дм}^3$$

Чи випаде осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

З довідника:

$$\text{ДР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,0 \cdot 10^{-10};$$

$$K_{\text{іон.}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5};$$

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1) Яка умова утворення осаду?

Осад випаде, якщо іонний добуток більше добутку розчинності:

$$I\text{D}(\text{Mg}(\text{OH})_2) > \text{ДР}(\text{Mg}(\text{OH})_2).$$

$$I\text{D}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2.$$

2) Який загальний об'єм розчину?

$$V_{\text{заг.}} = V(\text{MgCl}_2_{\text{розч.}}) + V(\text{NH}_4\text{OH}_{\text{розч.}}) = 25 + 25 = 50 \text{ (см}^3\text{)}.$$

3) Які молярні концентрації магній хлориду і амоній гідроксиду у розчині після змішування?

Так, як $V(\text{MgCl}_2_{\text{розч.}}) = V(\text{NH}_4\text{OH}_{\text{розч.}})$, то при їх змішуванні концентрації розчинів зменшуються вдвічі:

$$c(\text{MgCl}_2) = \frac{0,0001}{2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{1,0}{2} = 0,5 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4) Яка кількість речовини амоній хлориду в 50 см³ розчину?

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{8,0 \cdot 10^{-3}}{53,49} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}.$$

5) Яка молярна концентрація амоній хлориду в розчині?

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot 1000}{V(\text{розч.})_{\text{заг.}}}$$

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1000}{50} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

6) Яка молярна концентрація гідроксид-іонів у розчині?

Молярну концентрацію гідроксид-іонів у розчині можна знайти із константи іонізації амоній гідроксиду або із формули для розрахунку рН амоніачної буферної суміші.

Запишемо формулу для розрахунку рН амоніачної буферної суміші:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{c_{\text{осн.}}}{c_{\text{солі}}}$$

Знаходимо спочатку значення силового показника (pK) амоній гідроксиду:

$$\text{p}K = -\lg K(\text{NH}_4\text{OH}) = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = 4,76.$$

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,5}{3,0 \cdot 10^{-3}} = 14 - 4,76 + 2,22 = 11,46.$$

Далі знаходимо рОН:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 11,46 = 2,54.$$

Звідси знаходимо молярну концентрацію гідроксид-іонів:

$$pOH = -\lg[OH^-];$$

$$\lg[OH^-] = -pOH;$$

$$[OH^-] = \text{antlg}(-pOH) = \text{antlg}(-2,54) = 2,88 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

7) Яка концентрація магній-іонів у розчині?

Сіль магній хлорид дисоціює як сильний електроліт:



за р.р. n 1 моль 1 моль 2 моль

$$c(MgCl_2) \quad 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

$$c \quad \quad \quad 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

$$c(Mg^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

8) Яке значення іонного добутку магній гідроксиду?

$$ID(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2;$$

$$ID(Mg(OH)_2) = 5 \cdot 10^{-5} \cdot (2,88 \cdot 10^{-3})^2 = 4,15 \cdot 10^{-10}.$$

9) Чи випаде осад $Mg(OH)_2$?

Порівнюємо $ID(Mg(OH)_2)$ з $DP(Mg(OH)_2)$.

$$4,15 \cdot 10^{-10} < 6,0 \cdot 10^{-10}.$$

Отже, $ID(Mg(OH)_2) < DP(Mg(OH)_2)$, тому осад $Mg(OH)_2$ не випаде.

Відповідь: осад $Mg(OH)_2$ не випаде.

Вплив рН середовища розчину на процеси осадження

Кислотність розчину впливає на розчинність осадів, особливо тих, у складі яких є аніони слабких кислот, оскільки молярна концентрація речовини аніона-осаджувача залежить від рН розчину.

Для вияснення умов осадження малорозчинної сполуки необхідно визначити рівноважну молярну концентрацію аніона-осаджувача при заданій величині рН

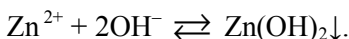
або розв'язати обернену задачу: знайти рН розчину або молярну концентрацію речовини гідроген-іона, за якої молярна концентрація аніона-осаджувача, наприклад, гідроксид-іона, буде достатньою для утворення осаду. Величину рН розчину регулюють, додаючи до нього відповідно кислоту, луг чи буферну суміш.

Приклад 5.13. При якому значенні рН почнеться осадження цинк гідроксиду із 0,05 М розчину його солі цинк хлориду?

<p>Дано: $c(\text{ZnCl}_2_{\text{розч.}}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ рН – ?</p>	<p>З довідника: $\text{ДР}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 1,4 \cdot 10^{-17}$.</p>
--	---

Розв'язування:

Для знаходження величини рН необхідно знайти молярну концентрацію гідроксид-іонів, достатню для утворення осаду цинк гідроксиду:

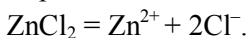


Умова утворення осаду: $\text{ІД}(\text{Zn}(\text{OH})_2) > \text{ДР}(\text{Zn}(\text{OH})_2)$.

$$\text{ІД}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2, \text{ тоді}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 > \text{ДР}(\text{Zn}(\text{OH})_2);$$

1) Яка молярна концентрація цинк-іонів у розчині солі?



$$n \quad 1 \text{ моль} \quad 1 \text{ моль}$$

$$c \quad 0,05 \quad 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

Отже, $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$.

2) За якої молярної концентрації гідроксид-іонів починається осадження цинк гідроксиду?

$$[\text{OH}^-] > \sqrt{\frac{\text{ДР}(\text{Zn}(\text{OH})_2)}{[\text{Zn}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.4 \cdot 10^{-17}}{0.05}} = 1,67 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яке значення рОН початку осадження розчину цинк гідроксиду?

$$\text{рОН} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 1,67 \cdot 10^{-8} = 7,8.$$

4) Яке значення рН початку осадження цинк гідроксиду?

рН початку осадження знаходимо з виразу іонного добутку води в логарифмічному вигляді:

$$\text{рН} + \text{рОН} = 14$$

$$\text{рН} = 14 - \text{рОН};$$

$$\text{рН} = 14 - 7,8 = 6,2.$$

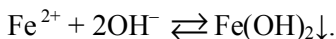
Відповідь: рН = 6,2.

Приклад 5.14. При якому значенні рН осадження ферум(II) гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_2$ буде проходити практично повністю?

Дано:	З довідника:
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{ДР}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 7,2 \cdot 10^{-16}$.
$\text{рН}_{\text{осадж.}} - ?$	

Розв'язування:

Для знаходження величини рН необхідно знайти молярну концентрацію гідроксид-іонів, необхідну для практично повного осадження ферум(II) гідроксиду:



Молярну концентрацію гідроксид-іонів, необхідну для практично повного осадження ферум(II) гідроксиду знаходимо із умови утворення осаду.

Умова утворення осаду: $\text{ІД}(\text{Fe}(\text{OH})_2) > \text{ДР}(\text{Fe}(\text{OH})_2)$.

$$\text{ІД}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2, \text{ тоді}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 > \text{ДР}(\text{Fe}(\text{OH})_2).$$

Звідси знаходимо концентрацію гідроксид-іонів, необхідну для практично повного осадження $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

$$[\text{OH}^-] > \sqrt{\frac{\text{ДР}(\text{Fe}(\text{OH})_2)}{[\text{Fe}^{2+}]}}.$$

1) За якої молярної концентрації речовини OH^- -іона осадження $\text{Fe}(\text{OH})_2$ буде практично повним?

Осадження Fe^{2+} -іона можна вважати практично повним тоді, коли у розчині залишилось $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/дм³ Fe^{2+} -іонів. Візьмемо найменше значення, тобто $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6}$ моль/дм³.

$$[\text{OH}^-] > \sqrt{\frac{\text{ДР}(\text{Fe}(\text{OH})_2)}{[\text{Fe}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,2 \cdot 10^{-16}}{10^{-6}}} = 2,68 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яке значення рОН практично повного осадження $\text{Fe}(\text{OH})_2$?

$$\text{рОН} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 2,68 \cdot 10^{-5} = 4,57.$$

3) Яке значення рН практично повного осадження $\text{Fe}(\text{OH})_2$?

$$\text{рН} = 14 - \text{рОН};$$

$$\text{рН} = 14 - 4,57 = 9,43.$$

Відповідь: рН = 9,43.

Дробне осадження

В аналітичній практиці приходиться мати діло з реагентами-осаджувачами, які утворюють малорозчинні сполуки з декількома іонами, які знаходяться в розчині. Прикладом можуть бути групові реагенти. Правило ДР дає можливість сформулювати умови осадження іонів в подібних випадках.

Якщо в розчині присутні декілька іонів, які утворюють з осаджувачем малорозчинні сполуки, то ці іони будуть осаджуватися з розчину послідовно (дробно) в міру досягнення добутоків розчинності їх малорозчинних сполук.

Порядок, в якому осаджуються іони, буде залежати також і від концентрації цих іонів в розчині. Відповідними змінами концентрацій порядок може бути змінений на протилежний. *Змінити порядок осадження іонів можна тоді, коли сполуки, що осаджуються, мають близькі величини ДР.*

Правило ДР дозволяє розрахувати повноту осадження кожного іону до початку осадження наступного іону.

З цього правила також слідує, що два іони, які є у розчині, при додаванні спільного реактиву-осаджувача будуть випадати в осад одночасно тільки за умови, що їх молярні концентрації відносяться між собою, як величини добутків розчинності осадів, які утворюються.

Приклад 5.15. Розчин містить $0,1$ моль/дм³ SO_4^{2-} -іонів і $0,01$ моль/дм³ CrO_4^{2-} -іонів. Який осад випаде першим, якщо додавати краплями розчин барій хлориду?

Дано:

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

BaCl_2 – осаджувач

Який осад випаде першим?

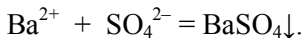
З довідника:

$$\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10};$$

$$\text{ДР}(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}.$$

Розв'язування:

1) За якої найменшої молярної концентрації речовини Ba^{2+} -іона буде утворюватися осад BaSO_4 ?



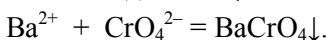
Умова утворення осаду барій сульфату:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > \text{ДР}(\text{BaSO}_4).$$

Звідси знаходимо найменшу концентрацію барій-іонів, необхідну для утворення осаду барій сульфату:

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{BaSO}_4} > \frac{\text{ДР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) За якої найменшої молярної концентрації речовини Ba^{2+} -іона буде утворюватися осад BaCrO_4 ?



Умова утворення осаду барій хромату:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] > \text{ДР}(\text{BaCrO}_4).$$

Звідси знаходимо найменшу концентрацію барій-іонів, необхідну для утворення осаду барій хромату:

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{BaCrO}_4} > \frac{\text{ДР}(\text{BaCrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1,2 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, першим буде осаджуватися BaSO_4 , оскільки для його осадження необхідно меншу молярну концентрацію речовини Ba^{2+} -іона, ніж для осадження BaCrO_4 .

Відповідь: першим випаде осад BaSO_4 .

Приклад 5.16. При якому значенні рН і який з осадів – ферум(III) гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ чи манган(II) гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ буде випадати першим при поступовому додаванні розчину натрій гідроксиду до суміші, яка містить $0,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ MnCl}_2$ і $0,01 \text{ моль/дм}^3 \text{ FeCl}_3$?

Дано:

$$c(\text{MnCl}_2) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{FeCl}_3) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

NaOH – осаджувач

$$\text{pH}_{\text{осадж.}} = ?$$

Який осад випаде першим?

З довідника:

$$\text{ДР}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 1,9 \cdot 10^{-13};$$

$$\text{ДР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 6,3 \cdot 10^{-38}.$$

Розв'язування:

1) Які молярні концентрації речовин Mn^{2+} - і Fe^{3+} -іонів у розчині?



за р.р. n 1 моль 1 моль

c 0,2 0,2 моль/дм³

Отже, $c(Mn^{2+}) = 0,2$ моль/дм³.

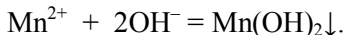


за р.р. n 1 моль 1 моль

c 0,01 0,01 моль/дм³

Отже, $c(Fe^{3+}) = 0,01$ моль/дм³.

2) Яка молярна концентрація речовини OH^- -іонів необхідна для осадження манган гідроксиду?



Умова утворення осаду: $ID(Mn(OH)_2) > DP(Mn(OH)_2)$.

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

Отже, умова утворення осаду: $[Mn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 > DP(Mn(OH)_2)$.

Звідси:

$$[OH^-] > \sqrt{\frac{DP(Mn(OH)_2)}{[Mn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-13}}{0,2}} = 9,75 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яке значення pOH початку осадження $Mn(OH)_2$?

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 9,75 \cdot 10^{-7} = 6,01.$$

4) Яке значення pH початку осадження $Mn(OH)_2$?

$$pH = 14 - pOH;$$

$$pH = 14 - 6,01 = 7,99.$$

5) Яка молярна концентрація речовини OH^- -іонів необхідна для осадження ферум(III) гідроксиду?



Умова утворення осаду: $ID(Fe(OH)_3) > DP(Fe(OH)_3)$.

$$ID(Fe(OH)_3) = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3.$$

Отже, умова утворення осаду: $[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 > \text{ДР}(\text{Fe}(\text{OH})_3)$.

Звідси:

$$[\text{OH}^-] > \sqrt[3]{\frac{\text{ДР}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{0,01}} = 1,85 \cdot 10^{-12} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, для початку випадання осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ необхідна менша молярна концентрація гідроксид-іонів і він буде першим випадати в осад.

6) Яке значення рОН початку осадження $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

$$\text{рОН} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 1,85 \cdot 10^{-12} = 11,73.$$

7) Яке значення рН початку осадження $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

$$\text{рН} = 14 - \text{рОН};$$

$$\text{рН} = 14 - 11,73 = 2,27.$$

Відповідь: першим випадає осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$; рН = 7,99 (для $\text{Mn}(\text{OH})_2$) і 2,27 (для $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Приклад 5.17. Розчин містить еквівалентні кількості катіонів Барію і Стронцію ($0,1$ моль/дм³). На скільки повно буде осаджений барій-іон сульфатною кислотою до початку осадження SrSO_4 . Яка частка (%) барій-іонів залишиться в розчині?

Дано:

$$c(\text{Ba}^{2+}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{Sr}^{2+}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

H_2SO_4 – осаджувач

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{залиш.}} - ?$$

$$w(\text{Ba}^{2+})(\%) - ?$$

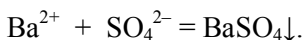
З довідника:

$$\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10};$$

$$\text{ДР}(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}.$$

Розв'язування:

1) За якої найменшої молярної концентрації речовини SO_4^{2-} -іона буде утворюватися осад BaSO_4 ?



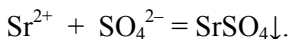
Умова утворення осаду барій сульфату:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > \text{ДП}(\text{BaSO}_4).$$

Звідси знаходимо найменшу концентрацію сульфат-іонів, необхідну для утворення осаду барій сульфату:

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{BaSO}_4} > \frac{\text{ДП}(\text{BaSO}_4)}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) За якої найменшої молярної концентрації речовини SO_4^{2-} -іона буде утворюватися осад SrSO_4 ?



Умова утворення осаду стронцій сульфату:

$$[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > \text{ДП}(\text{SrSO}_4).$$

Звідси знаходимо найменшу концентрацію сульфат-іонів, необхідну для утворення осаду стронцій сульфату:

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{SrSO}_4} > \frac{\text{ДП}(\text{SrSO}_4)}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{0,1} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, першим буде осаджуватись барій сульфат.

3) Яка молярна концентрація речовини барій-іонів залишиться у розчині за молярної концентрації речовини сульфат-іонів, необхідної для утворення осаду SrSO_4 ?

В умову утворення осаду барій сульфату

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

підставляємо концентрацію сульфат-іонів, необхідну для утворення осаду SrSO_4 :

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{SrSO}_4} > 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/дм}^3\text{)},$$

і отримуємо молярну концентрацію речовини барій-іонів, яка залишиться в розчині до початку утворення осаду SrSO_4 .

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{3,2 \cdot 10^{-6}} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Осадження можна вважати практично повним, якщо у розчині залишається така кількість речовини осаджуваних іонів, яка не заважає в подальших операціях розділення і виявлення іонів. Це звичайно $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/дм³.

Звідси слідує, що осадження іонів Барію до початку осадження SrSO₄ буде не повним і ми будемо спостерігати спільне осадження BaSO₄ і SrSO₄.

Залишкову рівноважну концентрацію барій-іонів можна також розрахувати за готовою формулою:

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{залиш.}} = \frac{\text{ДР}(\text{BaSO}_4) \cdot [\text{Sr}^{2+}]}{\text{ДР}(\text{SrSO}_4)} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}}{3,2 \cdot 10^{-7}} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4) Яка частка (%) барій-іонів залишиться в розчині?

$$w(\text{Ba}^{2+})(\%) = \frac{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{залиш.}}}{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{початк.}}} \cdot 100 = \frac{3,5 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 = 0,035.$$

Відповідь: $[\text{Ba}^{2+}]_{\text{залиш.}} = 3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $w(\text{Ba}^{2+})(\%) = 0,035$.

Приклад 5.18. За якого співвідношення молярних концентрацій речовин сульфат- і хромат-іонів при додаванні плюмбум-іонів осаді PbSO₄ і PbCrO₄ будуть випадати одночасно.

Дано:	З довідника:
SO ₄ ²⁻ і CrO ₄ ²⁻	ДР(PbSO ₄) = $1,8 \cdot 10^{-8}$;
Pb ²⁺ – осаджувач	ДР(PbCrO ₄) = $1,8 \cdot 10^{-14}$;
$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} - ?$	

Розв'язування:

Два іони, які є у розчині, при додаванні спільного реактиву-осаджувача будуть випадати в осад одночасно тільки за умови, що їх рівноважні молярні концентрації відносяться між собою як величини добутоків розчинності осадів, які утворюються, тобто:

$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{\text{ДР}(\text{PbSO}_4)}{\text{ДР}(\text{PbCrO}_4)}.$$

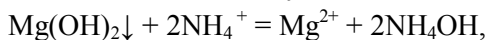
1) За якої умови PbSO_4 і PbCrO_4 будуть випадати в осад одночасно?

$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-8}}{1,8 \cdot 10^{-14}} = \frac{10^6}{1}.$$

Відповідь: $\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{10^6}{1}.$

Розчинення осадів

Якщо в насиченому розчині малорозчинного електроліту зменшити концентрацію одного із іонів (наприклад, зв'язати його з яким-небудь іншим іоном):

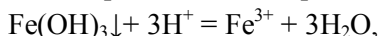


то іонний добуток (ІД) стане меншим добутку розчинності (ДР), розчин стане ненасиченим і рівновага зміститься в сторону розчинення осаду. Таким чином **умова розчинення осаду малорозчинного електроліту: $\text{ІД} < \text{ДР}$.**

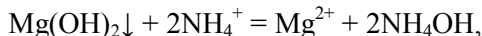
Розчинення сполуки, тобто перехід речовини з твердої фази в розчин, буде протікати до тих пір, поки іонний добуток (добуток молярних концентрацій іонів в розчині у відповідному степені) не стане рівним добутку розчинності. Якщо в такий розчин, що знаходиться в динамічній рівновазі

з осадом, ввести реагент, здатний взаємодіяти з катіоном або аніоном, або одночасно з тим і іншим, що приведе до зменшення їх концентрації, то рівновага знову порушиться і в розчин будуть переходити нові порції твердої речовини.

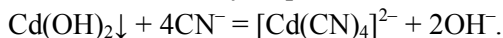
Малорозчинні гідроксиди можна розчинити в кислотах:



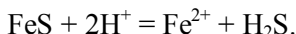
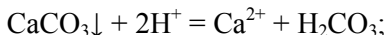
в міцному розчині амоній хлориду (для гідроксидів: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$):



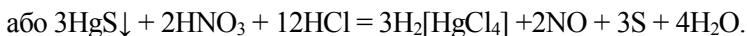
завдяки процесам комплексоутворення:



Малорозчинні солі слабких кислот розчиняються в мінеральних кислотах або в сильних кислотах-окисниках:



Часто застосовують комбінований спосіб розчинення, де дія реактивів взаємопов'язана. Наприклад, HNO_3 діє як сильна кислота і сильний окисник. Суміш HNO_3 і HCl («царська горілка») діє як сильна кислота і сильний окисник та ще й має комплексоутворюючі властивості (іон Cl^- дає комплексні сполуки з Hg^{2+} та деякими іншими катіонами):



Малорозчинні в воді аргентум галогеніди розчиняють завдяки процесам комплексоутворення:



Малорозчинні в воді солі сильних кислот і сильних основ, наприклад, BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 нерозчинні в сильних

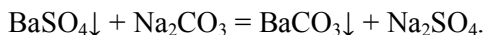
кислотах и лугах, тому такі осаді перетворюють в інші сполуки, які легко розчиняються у розчинах мінеральних кислот чи навіть в ацетатній кислоті. Цей спосіб перетворення одних малорозчинних сполук в інші можливий лише тоді, коли відмінність у величині добутоків розчинності осадів невелика.

Приклад 5.19. За якої молярної концентрації речовини натрій карбонату можливе переведення осаду барій сульфату в барій карбонат?

Дано:	З довідника:
$\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaCO}_3$	$\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10};$
$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$	$\text{ДР}(\text{BaCO}_3) = 5,1 \cdot 10^{-9}.$

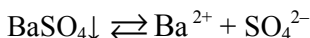
Розв'язування:

Перетворення барій сульфату в барій карбонат проходить за реакцією:



1) Яка рівноважна молярна концентрація барій-іонів у насиченому розчині барій сульфату?

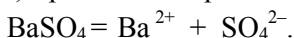
Рівновагу в насиченому розчині малорозчинної речовини барій сульфату:



описуємо правилом добутку розчинності:

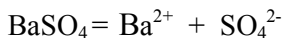
$$\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Дисоціація розчиненої частини барій сульфату (сильний електроліт) проходить за рівнянням:



Позначимо молярну розчинність барій сульфату за x моль/дм³. Так як 1 моль BaSO_4 при розчиненні дає 1 моль

Ba^{2+} - і 1 моль SO_4^{2-} -іонів, то рівноважна молярна концентрація барій- і сульфат-іонів дорівнює молярній розчинності барій сульфату, тобто x моль/дм³.



за р.р. n 1 моль 1 моль 1 моль

$S(BaSO_4)$ x моль/дм³

$c(Ba^{2+}) = c(SO_4^{2-})$ x x (моль/дм³).

Оскільки прийнято рівноважну молярну концентрацію позначати квадратними дужками, то можемо записати

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = x \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Значення рівноважних молярних концентрацій барій- і сульфат-іонів підставляємо у вираз добутку розчинності:

$$ДР(BaSO_4) = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}];$$

$$ДР(BaSO_4) = x^2.$$

$$x^2 = 1,1 \cdot 10^{-10};$$

$$x = [Ba^{2+}] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яка молярна концентрація натрій карбонату необхідна для переведення барій сульфату в барій карбонат?

Умова утворення осаду барій карбонату:

$$[Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] > ДР(BaCO_3).$$

Звідси знаходимо концентрацію карбонат-іонів, необхідну для переведення барій сульфату в барій карбонат:

$$[CO_3^{2-}]_{BaCO_3} > \frac{ДР(BaCO_3)}{[Ba^{2+}]} = \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1,05 \cdot 10^{-5}} = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $[CO_3^{2-}]_{BaCO_3} > 4,9 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

На практиці користуються більшою концентрацією натрій карбонату ($1 \div 1,5$ моль/дм³). Щоб змістити рівновагу реакції перетворення барій сульфату в барій карбонат вправо

і довести реакцію до кінця, розчин, що містить Na_2CO_3 і SO_4^{2-} -іони, зливають з відстоююного осаду. До осаду приливають нову порцію Na_2CO_3 , нагрівають і після відстоювання осаду зливають розчин, що містить сульфат-іони. Так, діючи надлишком натрій карбонату і виводячи із реакційної суміші SO_4^{2-} -іони, досягають повного перетворення BaSO_4 в BaCO_3 .

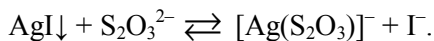
Приклад 5.20. Який об'єм 1,0 М розчину натрій тіосульфату ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) потрібно взяти для повного розчинення 0,1 г аргентум йодиду (AgI)?

Дано:	З довідника:
$m(\text{AgI}) = 0,1 \text{ г}$	$M(\text{AgI}) = 234,77 \text{ г/моль};$
$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1,0 \text{ моль/дм}^3$	$\text{ДР}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17};$
$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ розч.}) - ?$	$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-) = 1,51 \cdot 10^{-9}.$

Розв'язування:

1) Яка константа рівноваги процесу розчинення аргентум йодиду в розчині натрій тіосульфату?

Константа рівноваги обчислюється як відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції (або їхніх парціальних тисків) до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин із врахуванням стехіометричних коефіцієнтів.



Тверда фаза AgI не входить у вираз константи рівноваги.

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-] \cdot [\text{I}^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}.$$

Домножимо чисельник і знаменник на рівноважну концентрацію аргентум-іонів:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-] \cdot [\Gamma^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-] \cdot [\Gamma^-] \cdot [\text{Ag}^+]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{Ag}^+]}$$

і виведемо формулу для розрахунку константи рівноваги за відомими константами ДР і $K_{\text{нест.}}$.

$$\frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{Ag}^+]} = \frac{1}{K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\Gamma^-]}$$

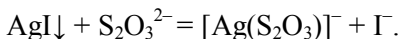
$$[\Gamma^-] \cdot [\text{Ag}^+] = \text{ДР}(\text{AgI}).$$

Звідси отримуємо формулу для розрахунку константи рівноваги:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{\text{ДР}(\text{AgI})}{K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\Gamma^-]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1,51 \cdot 10^{-9}} = 5,53 \cdot 10^{-8}.$$

2) Яка молярна розчинність аргентум йодиду у розчині натрій тіосульфату?

Позначимо молярну розчинність аргентум йодиду у розчині натрій тіосульфату за x моль/дм³. Так як 1 моль AgI при розчиненні дає 1 моль комплексних-іонів $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ і 1 моль Γ^- іонів, то рівноважна молярна концентрація комплексних- і йодид-іонів дорівнює молярній розчинності аргентум йодиду, тобто x моль/дм³.



за р.р. n 1 моль 1 моль 1 моль 1 моль

$S(\text{AgI})$ x моль/дм³

c x x x (моль/дм³).

Так як на початку був 1,0 M розчин натрій тіосульфату, а прореагувало x моль/дм³, то залишилось у розчині $(1,0 - x)$ моль/дм³ натрій тіосульфату, тому рівноважна концентрація тіосульфат-іонів дорівнює $(1,0 - x)$ моль/дм³.

Значення рівноважних молярних концентрацій іонів підставляємо у вираз константи рівноваги:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- \cdot [\text{I}^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]};$$

$$5,53 \cdot 10^{-8} = \frac{x \cdot x}{(1,0 - x)}.$$

Так як величина x у порівнянні з 1,0 мала, то її значенням у знаменнику можна знехтувати. Тоді:

$$x^2 = 5,53 \cdot 10^{-8};$$

$$x = \sqrt{5,53 \cdot 10^{-8}} = 2,35 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

$$S(\text{AgI}) = x = 2,35 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, в 1 дм³ 1,0 М розчину Na₂S₂O₃ може розчинитися 2,35 · 10⁻⁴ моль AgI.

3) Яка маса аргентум йодиду може розчинитися в 1 дм³ 1,0 М розчину Na₂S₂O₃?

$$m(\text{AgI}) = S(\text{AgI}) \cdot M(\text{AgI}) = 2,35 \cdot 10^{-4} \cdot 234,77 = 5,52 \cdot 10^{-2} \text{ г.}$$

4) Який об'єм 1,0 М розчину Na₂S₂O₃ потрібно взяти для розчинення 0,1 г AgI?

Якщо в 1000 см³ 1 М розчину Na₂S₂O₃ може розчинитися 5,52 · 10⁻² г AgI, то для повного розчинення аргентум йодиду масою 0,1 г необхідно у см³ 1 М розчину Na₂S₂O₃. Складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ см}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ————— } 5,52 \cdot 10^{-2} \text{ г AgI} \\ y \text{ см}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ————— } 0,1 \text{ г AgI} \end{array}$$

$$y = V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{\text{розч.}} = \frac{0,1 \cdot 1000}{5,52 \cdot 10^{-2}} = 1812 \text{ (см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{\text{розч.}} = 1812 \text{ см}^3$.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ОПРАЦЮВАННЯ³ З ТЕМИ: «РІВНОВАГА В ГЕТЕРОГЕННІЙ СИСТЕМІ ОСАД – НАСИЧЕНИЙ РОЗЧИН»

145. Розчинність AgI при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $2,865 \cdot 10^{-6}\text{ г/дм}^3$.
Обрахувати добуток розчинності AgI.

В: $1,5 \cdot 10^{-16}$.

146. Розчинність Ag_2CrO_4 при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $1,31 \cdot 10^{-4}\text{ моль/дм}^3$. Обрахувати добуток розчинності аргентум хромату.

В: $9,00 \cdot 10^{-12}$.

147. Розчинність PbSO_4 та PbI_2 дорівнює відповідно $0,045\text{ г/дм}^3$ та $0,300\text{ г/дм}^3$. Обчислити добуток розчинності цих солей.

В: $2,2 \cdot 10^{-8}$; $1,1 \cdot 10^{-9}$.

148. Розчинність аргентум нітрату(III) дорівнює $1,95\text{ г/дм}^3$. Обрахувати значення ДР(AgNO_2) з урахуванням коефіцієнтів активності іонів.

В: $1,27 \cdot 10^{-4}$.

149. У скільки разів розчинність CaC_2O_4 в $0,01\text{ M}$ розчині $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ менше його розчинності в чистій воді без урахування коефіцієнта активності? $\text{ДР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$.

В: у 209 разів.

³ Нумерація задач подана згідно посібника Воскресенский А. Г., Солодкин И. С., Семиколенов Г. Ф. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. М. : Просвещение, 1985. С. 50–53.

150. Розчинність CaSO_4 дорівнює 2 г/дм^3 . Насичений розчин кальцій сульфату змішують з рівним об'ємом розчину амоній оксалату, що містить $0,0248 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 1 дм^3 . Обчислити добуток концентрацій Ca^{2+} та $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в момент змішування розчинів. Чи буде випадати осад CaC_2O_4 ? $\text{ДР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$.

В: $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 7,3 \cdot 10^{-7}$; осад утворюється.

151. Користуючись добутком розчинності AgCl і AgBr , визначити, в якому з насичених розчинів цих солей міститься більше аргентум-іонів. Відповідь підтвердити розрахунком. $\text{ДР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $\text{ДР}(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$.

В: у розчині AgCl .

152. Яка з солей, Ag_3PO_4 чи Ag_2CrO_4 , матиме меншу концентрацію аргентум-іонів в насиченому водному розчині? $\text{ДР}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-20}$, $\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

В: Ag_3PO_4 ; $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$; $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$

153. Добуток розчинності AgSCN рівний $1,16 \cdot 10^{-12}$. Обчислити молярну розчинність аргентум тіоціанату в воді і молярну концентрацію аргентум-іонів у насиченому розчині AgSCN .

В: $1,08 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$; $1,08 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$.

154. Добуток розчинності SrSO_4 дорівнює $2,8 \cdot 10^{-7}$. Обчислити молярну розчинність цієї солі.

В: $5,29 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$.

155. Добуток розчинності Ag_3PO_4 дорівнює $1,8 \cdot 10^{-32}$. Обчислити молярну розчинність Ag_3PO_4 .

В: $1,61 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

156. У скільки разів зменшиться концентрація аргентум-іонів, якщо: а) до 0,005 М розчину AgNO_3 додати еквівалентну кількість HCl ; б) до того ж розчину AgNO_3 додати 10% надлишок HCl ?

В: ≈ 376 та 14045 разів.

157. Добуток розчинності $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ дорівнює $1,5 \cdot 10^{-32}$. Обчислити розчинність цієї солі в г/дм^3 .

В: $1,38 \cdot 10^{-4} \text{ г/дм}^3$.

158. Яка маса MgNH_4PO_4 розчиниться в 250 см^3 розчину, що містить: а) 0,05 моль/ дм^3 магній-іонів; б) 0,25 моль/ дм^3 амоній-іонів? $\text{ДР}(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

В: 0,077 мг; 0,034 мг.

159. Чи утвориться осад CaSO_4 , якщо змішати рівні об'єми 0,2 М розчину кальцій нітрату і 0,02 М розчину калій сульфату? $\text{ДР}(\text{CaSO}_4) = 9,1 \cdot 10^{-6}$.

В: випадає.

160. Чи випаде осад плюмбум хлориду при змішуванні рівних об'ємів 0,1 М розчинів плюмбум нітрату і натрій хлориду. $\text{ДР}(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

В: випадає.

161. $\text{ДР}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$. Обчислити молярну розчинність цієї солі з урахуванням коефіцієнтів активності.

В: $1,12 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

162. Обчислити молярну розчинність BaSO_4 в 0,01 М розчині Na_2SO_4 з урахуванням коефіцієнтів активності. $\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

В: $4,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3$.

163. Яка маса BaSO_4 залишиться в 200 см^3 розчину при осадженні Барію еквівалентною кількістю H_2SO_4 ?
 $\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

В: $\approx 0,0005 \text{ г}$.

164. Для осадження аргентум-іонів на розчин, що містить $0,3398 \text{ г AgNO}_3$ в 100 см^3 розчину, витрачено 17 см^3 $0,1 \text{ M}$ розчину HCl . Обчислити кількість речовини (моль) аргентум-іонів, що залишиться в розчині після осадження?
 $\text{ДР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

В: $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ моль.

165. Чи буде осаджуватись стронцій сульфат при змішуванні рівних об'ємів $0,001 \text{ M}$ розчинів стронцій(II) хлориду і дикалій сульфату? $\text{ДР}(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$.

В: ні.

166. Чи випаде осад плюмбум сульфату(VI), якщо до насиченого розчину плюмбум хлориду додати рівний об'єм $0,2 \text{ M}$ розчину сульфатної(VI) кислоти? $\text{ДР}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$.
 $\text{ДР}(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

В: так.

167. У скільки разів розчинність кальцій оксалату в $0,01 \text{ M}$ розчині амоній оксалату менше в порівнянні з розчинністю в чистій воді? $\text{ДР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$.

В: \approx у 208 разів.

168. Як зміниться розчинність барій сульфату(VI) в $0,01 \text{ M}$ розчині калій сульфату в порівнянні з розчинністю в чистій воді? $\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

В: зменшується в 954 разів.

169. Розрахувати розчинність барій хромату у воді і в 500 см^3 розчину, що містить калій хромат(VI) масою $0,97 \text{ г}$.
 $\text{ДР}(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$.

В: $2,78 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$; $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ г/}500 \text{ см}^3$.

170. На розчин, що містить 0,1 моль/дм³ іонів Ва²⁺ і 0,01 моль/дм³ іонів Са²⁺, подіяли амоній оксалатом. Який з катіонів буде осаджуватися першим? $ДР(СаС_2О_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$, $ДР(ВаС_2О_4) = 1,1 \cdot 10^{-7}$.

В: іон Са²⁺.

171. На розчин, що містить 0,2 моль/дм³ іонів Ва²⁺ і 0,001 моль/дм³ іонів Аg⁺, подіяли калій хроматом. Яка з солей утворюється в першу чергу? $ДР(ВаСrО_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$, $ДР(Аg_2СrО_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

В: ВаСrО₄.

172. Розчин містить 0,1 моль/дм³ сульфат-іонів і 0,01 моль/дм³ хромат-іонів. Який осад випаде першим, якщо розчин обробити барій хлоридом? $ДР(ВаСrО_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$, $ДР(ВаSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

В: ВаSO₄.

173. Чи випаде осад аргентум хлориду, якщо до 10 см³ 0,01 М розчину АgNO₃ додати 10 см³ 0,01 М розчину NaCl? $ДР(АgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

В: так.

174. До розчину, отриманого при зішуванні рівних об'ємів 0,2 М розчинів NH₄Cl та NH₄OH, додали розчин MgSO₄. Чи відбудеться осадження Mg(OH)₂, якщо молярна концентрація магній сульфату в отриманому розчині 0,2 моль/дм³? $ДР(Mg(OH)_2) = 6,0 \cdot 10^{-10}$.

В: Ні.

ТЕМА 6. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Короткі теоретичні відомості

Крім процесів дисоціації або іонізації в розчині відбуваються реакції обміну між розчиненою речовиною і розчинником (для водних розчинів – гідроліз, для неводних – сольволиз). **Гідролізом солі називається взаємодія іонів солі з іонами води, яка супроводжується зміщенням рівноваги іонізації води, і, як правило, зміною рН розчину.**

В залежності від природи кислоти і основи, які утворюють сіль, розрізняють три типи гідролізу солей:

1) гідроліз солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою (NH_4Cl , NH_4NO_3 , CuSO_4 , FeCl_3 та ін.);

2) гідроліз солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою (CH_3COONa , Na_2CO_3 , KCN та ін.);

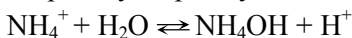
3) гідроліз солей, утворених слабкою основою і слабкою кислотою ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN , Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$ та ін.).

Солі, які утворені сильною основою і сильною кислотою, не зазнають гідролізу, так як ні катіон, ні аніон солі не порушують рівновагу процесу іонізації води.

Процес гідролізу є оборотним і характеризується константою гідролізу, ступенем гідролізу і, як правило, змінюється рН розчину.

Константою гідролізу називається відношення добутку рівноважних молярних концентрацій продуктів гідролізу до рівноважних молярних концентрацій негідролізованих іонів солі.

Наприклад, для процесу гідролізу солі NH_4Cl



константа гідролізу має наступний вираз:

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

Ступенем гідролізу h називається відношення числа молекул гідролізованої частини солі до загального числа молекул солі в розчині.

$$h = \frac{N_{\text{гідр.}}}{N_{\text{заг.}}}$$

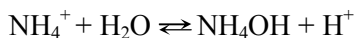
Він показує, яка частина розчиненої солі прогідролізувала.

Ступінь гідролізу солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою, а також солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою, як правило, має невелике значення. Проте ступінь гідролізу солей, утворених слабкою основою і слабкою кислотою, значно більший, тому що гідролізу піддається і катіон і аніон солі.

Ступінь гідролізу солей зростає з розведенням розчину (для солей I і II типу) і з підвищенням температури (кип'ятіння), оскільки підвищується іонний добуток води K_w . Ступінь гідролізу солей, які утворені слабкою основою і слабкою кислотою, не залежить від концентрації солі.

Застосування закону дії мас до оборотніх процесів гідролізу і деякі перетворення дозволяють отримати робочі формули для розрахунку константи гідролізу, ступеня гідролізу і рН розчинів солей різних типів. Ці формули для бінарних солей зображені у таблиці 6.1.

За протолітичною теорією кислот і основ Бренстеда-Лоурі гідроліз солі можна розглядати як кислотно-основну взаємодію. Наприклад, класичний процес гідролізу солі NH_4Cl

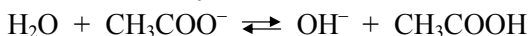


розглядається як взаємодія кислоти NH_4^+ з основою – молекулами води.



кислота 1 основа 2 основа 1 кислота 2

а при гідролізі ацетат-іону:



кислота 1 основа 2 основа 1 кислота 2

молекули води за протолітичною теорією розглядаються вже як кислота, ацетат-іони – як основа.

Таблиця 6.1

Робочі формули для обчислення K_r , h та рН солей різного типу

K_r	h	рН
I тип		
Сіль утворена слабкою основою і сильною кислотою (NH_4Cl , NH_4NO_3 та ін.)		
$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{осн.}}}$	$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot c_{\text{солі}}}}$	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{солі}}$ Середовище кисле, $\text{pH} < 7$
II тип		
Сіль утворена сильною основою і слабкою кислотою (CH_3COONa , KCN та ін.)		
$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{кисл.}}}$	$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл.}} \cdot c_{\text{солі}}}}$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{солі}}$ Середовище лужне, $\text{pH} > 7$
III тип		
Сіль утворена слабкою основою і слабкою кислотою ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN)		
$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}$	$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}}$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}}$ рН залежить від $\text{p}K_{\text{кисл.}}$ і $\text{p}K_{\text{осн.}}$

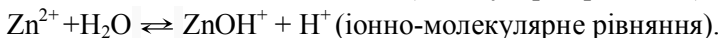
Постадійний гідроліз

Гідроліз солей багатовалентних катіонів

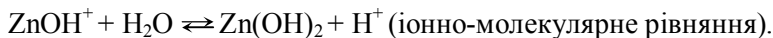
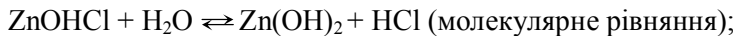
Гідроліз солей багатовалентних катіонів (AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , MgCl_2 та інших) проходить постадійно. Середовище також кисле (сіль I типу). Гідроліз таких солей ускладнюється тим, що утворюються малорозчинні сполуки.

Приклад: гідроліз солі ZnCl_2 .

Перша стадія:



Друга стадія:



$$K_{r1} = \frac{[\text{ZnOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{K_w}{K_{\text{осн.2}}};$$

$$K_{r2} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_2] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{ZnOH}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{осн.1}}}.$$

При розрахунку константи гідролізу, ступеня гідролізу і рН солей багатовалентних катіонів за першою стадією константа іонізації слабкої основи береться за останнім ступенем іонізації.

$$h_1 = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн.2}} \cdot c_{\text{солі}}}};$$

$$h_2 = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн.1}} \cdot c_{\text{солі}}}}.$$

Так як $K_{\text{осн.2}} < K_{\text{осн.1}}$, то $h_1 > h_2$. Друга стадія гідролізу проходить в незначній мірі, в основному утворюються малорозчинні основні солі, тому розрахунок ступеня гідролізу зазвичай проводять за першою стадією.

Подібно гідролізу ZnCl_2 проходить гідроліз AlCl_3 , FeCl_3 , але вже за трьома стадіями.

При розрахунку рН можна також враховувати тільки першу стадію гідролізу. Наприклад, для гідролізу солі, що утворена двоохисотною слабкою основою і сильною кислотою, розрахунок рН проводять за формулою:

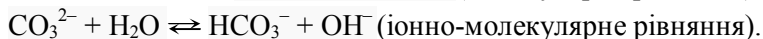
$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.2}} - \frac{1}{2} \text{lg} c_{\text{солі}}.$$

Гідроліз солей багатоосновних слабких кислот

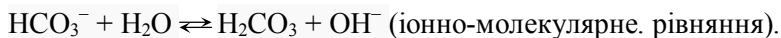
Гідроліз солей, утворених сильною основою і дво- або багатоосновними слабкими кислотами, також проходить поетапно. Середовище лужне (сіль II типу).

Наприклад, гідроліз солі Na_2CO_3 проходить наступним чином.

Перша стадія:



Друга стадія:



Солі цього типу гідролізують переважно також за першою стадією.

Константу гідролізу солей двоосновних кислот за першою стадією розраховують за рівнянням:

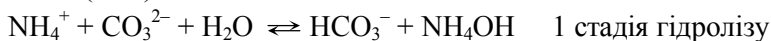
$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл.2}}}$$

Ступінь гідролізу за першою стадією визначають за рівнянням:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл.2}} \cdot c_{\text{солі}}}}$$

Гідроліз солей, утворених слабкою основою і слабкою багатоосновною кислотою

При розчиненні солі, яка при дисоціації утворює катіон слабкої однокислотної основи і аніон багатоосновної слабкої кислоти (сіль III типу), гідроліз проходить за катіоном і *постадійно* за аніоном. Наприклад, гідроліз діамоній карбонату $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



У більшості випадків гідроліз є оборотним процесом. Проте, відомі випадки і повного (необоротного) гідролізу. Якщо речовина, що утворюється в результаті гідролізу, випадає в осад або випаровується у вигляді газу, то це робить гідроліз необоротним. Наприклад:



Такі солі не можуть існувати в розчині.

Методичні рекомендації до вивчення теми

1. Перш ніж приступити до вирішення конкретної задачі певного розділу, необхідно вивчити відповідний розділ з курсу аналітичної хімії. Пам'ятайте, якщо Вам не вдається

вирішити дану задачу, то найчастіше це відбувається через недостатньо глибоке, поверхнєве знання теорії.

2. Продумайте, який спосіб розв'язання задачі та хід розв'язку більшою мірою полегшує розкриття сутності досліджуваного явища. **Не намагайтеся вирішувати завдання чисто механічно, користуючись засвоєними прийомами.**

3. Привчіть себе до короткого запису умови задачі. Умову задачі запишіть за допомогою загальноприйнятих літерних позначень з **написанням рівнянь реакцій**, це надає завданню наочності, сприяє успішному аналізу її змісту і допомагає її вирішенню. У ході вирішення задачі використовуйте знання, набуті у відповідних областях хімії, математики і фізики.

Приклади розв'язування типових задач

Приклад 6.1. Обчислити константу і ступінь гідролізу солі натрій ацетату в 0,025 M розчині його за температури 25 °C.

Дано:

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,025 \text{ моль/дм}^3$$

$$t \text{ } ^\circ\text{C} = 25$$

$$K_r - ?$$

$$h - ?$$

З довідника:

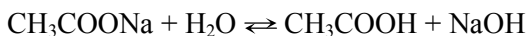
$$K_w = 1 \cdot 10^{-14};$$

$$K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

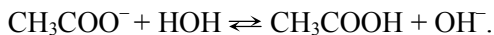
Розв'язування:

Сіль натрій ацетат утворена сильною основою і слабкою кислотою, тому гідроліз солі проходить за аніоном.

Запишемо молекулярне рівняння гідролізу солі:



і іонно-молекулярне рівняння:



середовище лужне

Константа гідролізу натрій ацетату має наступний вираз:

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

1) Яке значення константи гідролізу солі натрій ацетату?

Оскільки сіль натрій ацетат утворена сильною основою і слабкою кислотою (сіль I типу), то запишемо наступну робочу формулу для розрахунку константи гідролізу:

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,74 \cdot 10^{-10}.$$

2) Який ступінь гідролізу натрій ацетату?

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COONa})}}.$$

$$h = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,025}} = 1,51 \cdot 10^{-4} = 0,0001516$$

або 0,015%.

Відповідь: $h = 0,015\%$.

Приклад 6.2. До 60 см³ води долили 25 см³ 2 М розчину калій діоксонітрату (KNO₂). Обчислити ступінь гідролізу солі за температури 25 °С і рН розчину.

Дано:

$$c_1(\text{KNO}_2) = 2 \text{ моль/дм}^3$$

$$V_1(\text{KNO}_2) = 25 \text{ см}^3$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 60 \text{ см}^3$$

$$h - ? \quad \text{рН} - ?$$

З довідника:

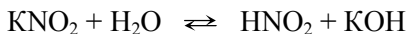
$$K_{\text{іон.}}(\text{HNO}_2) = 5,1 \cdot 10^{-4};$$

$$\text{р}K(\text{HNO}_2) = 3,29.$$

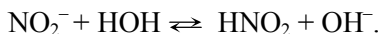
Розв'язування:

Сіль калій діоксонітрат утворена сильною основою і слабкою кислотою, тому гідроліз солі проходить за аніоном.

Запишемо молекулярне рівняння гідролізу солі:



і іонно-молекулярне рівняння:



середовище лужне

Ступінь гідролізу солі, утвореної сильною основою і слабкою кислотою, розраховуємо за формулою:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл.}} \cdot c_{\text{солі}}}}$$

Для обчислення ступеня гідролізу необхідно розрахувати молярну концентрацію солі після розбавлення.

1) Яка молярна концентрація солі після розбавлення?

Для знаходження концентрації солі у розчині після розбавлення використаємо наступне співвідношення:

$$\frac{c_{\text{вих.}}}{c_{\text{кінц.}}} = \frac{V_{\text{заг.}}}{V_{\text{вих.}}},$$

тобто концентрації розчинів обернено пропорційні їх об'ємам.

Звідси
$$c_{\text{кінц.}} = \frac{c_{\text{вих.}} \cdot V_{\text{вих.}}}{V_{\text{заг.}}}$$

$$c_{\text{кінц.}} = \frac{c_{\text{вих.}} \cdot V_{\text{вих.}}}{V_{\text{заг.}}} = \frac{2 \cdot 25}{85} = 0,59 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Який ступінь гідролізу солі KNO_2 ?

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл.}} \cdot c_{\text{соли}}}}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{юн.}}(\text{HNO}_2) \cdot c(\text{KNO}_2)}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,59}} = 5,8 \cdot 10^{-6}$$

3) Яке значення рН водного розчину солі KNO_2 ?

Виходячи з того, що калій діоксонітрат утворений катіоном сильної основи і аніоном слабкої кислоти, запишемо формулу для розрахунку рН:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K(\text{HNO}_2) + \frac{1}{2} \lg c(\text{KNO}_2).$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{3,29}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,59 = 8,42.$$

Відповідь: $h = 5,8 \cdot 10^{-6}$; $\text{pH} = 8,42$.

Приклад 6.3. Яка маса речовини амоній хлориду розчинена у 15 см^3 водного розчину його, якщо рН розчину дорівнює 5,2?

Дано:

$$V(\text{NH}_4\text{Cl}) = 15 \text{ см}^3$$

$$\text{pH} = 5,2$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) - ?$$

З довідника:

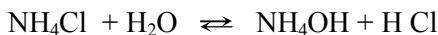
$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49 \text{ г/моль};$$

$$\text{p}K(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,76.$$

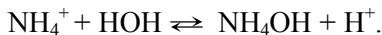
Розв'язування:

Сіль амоній хлорид утворена слабкою основою і сильною кислотою, тому гідроліз солі проходить за катіоном.

Запишемо молекулярне рівняння гідролізу солі:



і іонно-молекулярне рівняння:



середовище кисле

Виходячи з того, що амоній хлорид утворений катіоном слабкої основи і аніоном сильної кислоти, запишемо формулу для знаходження рН розчину:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \text{lg}c_{\text{соли}}.$$

1) Яка молярна концентрація речовини амоній хлориду в розчині?

$$\frac{1}{2} \text{lg}c_{\text{соли}} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} - \text{pH};$$

$$\frac{1}{2} \text{lg}c_{\text{соли}} = 7 - 2,38 - 5,2 = -0,58;$$

$$\text{lg}c_{\text{соли}} = -1,16;$$

$$c_{\text{соли}} = \text{antlg}(-1,16) = 0,069 \text{ моль/дм}^3.$$

2) Яка маса речовини амоній хлориду розчинена у 15 см³ водного розчину?

$$\begin{aligned} m(\text{NH}_4\text{Cl}) &= c(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V(\text{NH}_4\text{Cl}) = \\ &= 0,069 \cdot 53,49 \cdot 0,015 = 0,0554 \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Відповідь: $m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,0554 \text{ г}$.

Приклад 6.4. Визначити рівноважні концентрації гідроген-, гідроксид-іонів та рН в 0,15 М розчині калій ацетату.

Дано:

$$c(\text{CH}_3\text{COOK}) = 0,15 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{H}^+] - ?$$

$$[\text{OH}^-] - ?$$

$$\text{pH} - ?$$

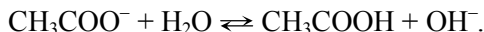
З довідника:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Розв'язування:

Сіль калій ацетат утворена сильною основою і слабкою кислотою, тому гідроліз солі проходить за аніоном.

Запишемо іонно-молекулярне рівняння гідролізу солі:



середовище лужне

Константа гідролізу калій ацетату має наступний вираз:

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

і розраховується за формулою:

$$K_r = \frac{K_w}{K(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

1) Яка концентрація гідроксид-іонів ?

Із іонно-молекулярного рівняння реакції гідролізу ацетат-іонів видно, що якщо 1 моль ацетат-іонів прогідролізує, то утвориться 1 моль ацетатної кислоти і 1 моль гідроксид-іонів, тобто рівноважні концентрації гідроксид-іонів і ацетатної кислоти рівні: $[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$. Тому можна записати:

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

$$\text{Звідси: } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_r \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{\text{солі}}}{K_{\text{кисл.}}}}.$$

Рівноважну концентрацію ацетат-іонів $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ можна вважати рівною початковій концентрації ацетат-іонів, тобто концентрації солі ($c_{\text{солі}}$), оскільки ступінь гідролізу солі невелика:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx c_{\text{солі}}.$$

Звідки:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{\text{соли}}}{K_{\text{кисл.}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,15}{1,74 \cdot 10^{-5}}} = 9,28 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яка концентрація гідроген-іонів?

Рівноважну концентрацію гідроген-іонів знаходимо з іонного добутку води:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14};$$
$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{9,28 \cdot 10^{-6}} = 1,08 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яке значення рН розчину?

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1,08 \cdot 10^{-9} = 8,97.$$

рН розчину можна було також розрахувати за формулою:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}} = 7 + 2,38 + \frac{1}{2} \lg 0,15 = 8,97.$$

Відповідь: $[\text{H}^+] = 1,08 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³; $\text{pH} = 8,97$;

$[\text{OH}^-] = 9,28 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Приклад 6.5. Обчислити константу і ступінь іонізації форміатної кислоти НСООН, якщо 0,1 М розчин солі амоній ацетату НСООНН₄ має рН 6,50?

Дано:

$$c(\text{НСООНН}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{pH} = 6,50$$

$$K(\text{НСООН}) - ?$$

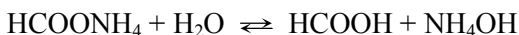
З довідника:

$$\text{p}K(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,76.$$

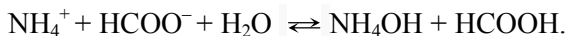
Розв'язування:

Сіль амоній форміат утворена слабкою основою і слабкою кислотою, тому гідроліз солі проходить за катіоном і за аніоном.

Запишемо молекулярне рівняння гідролізу солі:



і іонно-молекулярне рівняння:



pH розчину солі, утвореної слабкою основою і слабкою кислотою, визначається за формулою:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K(\text{HCOOH}) - \frac{1}{2} \text{p}K(\text{NH}_4\text{OH}).$$

Із цієї формули виведемо формулу для розрахунку константи іонізації форміатної кислоти.

1) Чому дорівнює константа іонізації форміатної кислоти?

$$\frac{1}{2} \text{p}K(\text{HCOOH}) = \text{pH} - 7 + \frac{1}{2} \text{p}K(\text{NH}_4\text{OH});$$

$$\text{p}K(\text{HCOOH}) = 2(\text{pH} - 7 + \frac{1}{2} \text{p}K(\text{NH}_4\text{OH})).$$

$$\text{p}K(\text{HCOOH}) = 2(6,50 - 7 + 2,38) = 3,76;$$

$$-\lg K(\text{HCOOH}) = 3,76;$$

$$\lg K(\text{HCOOH}) = -3,76;$$

$$K(\text{HCOOH}) = \text{antlg}(-3,76);$$

$$K(\text{HCOOH}) = 1,74 \cdot 10^{-4}.$$

Відповідь: $K(\text{HCOOH}) = 1,74 \cdot 10^{-4}$.

Приклад 6.6. Чому дорівнює константа і ступінь гідролізу 0,1 М розчину калій фосфату за першою стадією.

Дано:

$$c(\text{K}_3\text{PO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$K_{\Gamma} - ? \quad h_1 - ?$$

З довідника:

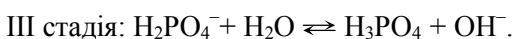
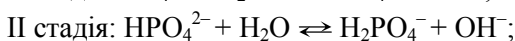
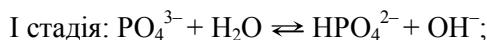
$$K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,1 \cdot 10^{-3};$$

$$K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,2 \cdot 10^{-8};$$

$$K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5,0 \cdot 10^{-13}.$$

Розв'язування:

Оскільки фосфатна(V) кислота, що утворює сіль K_3PO_4 , трьохосновна, то гідроліз фосфат(V)-іона йде за трьома стадіями:



Другою і третьою стадією гідролізу можна нехтувати, тому що ступені гідролізу іонів HPO_4^{2-} і H_2PO_4^- малі.

1) Яке значення константи гідролізу за першою стадією?

При розрахунку константи і ступеня гідролізу солі K_3PO_4 за першою стадією враховуємо $K_{\text{іон.}(\text{H}_3\text{PO}_4)}$ за третьою стадією:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл.3}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,0 \cdot 10^{-13}} = 2,0 \cdot 10^{-2}.$$

1) Яке значення ступеня гідролізу за першою стадією?

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл.3}} \cdot c_{\text{солі}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,0 \cdot 10^{-13} \cdot 0,1}} = 0,447 \text{ або } 44,72\%.$$

Відповідь: $K_{\Gamma} = 2,0 \cdot 10^{-2}$, $h = 44,72\%$.

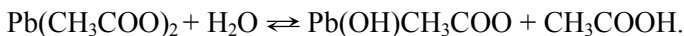
Приклад 6.7. Обчислити константу і ступінь гідролізу солі плюмбум діацетату за першою стадією.

Дано:	З довідника:
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5};$ $K_{\text{іон.1}}(\text{Pb}(\text{OH})_2) = 9,55 \cdot 10^{-8};$ $K_{\text{іон.2}}(\text{Pb}(\text{OH})_2) = 3,0 \cdot 10^{-8};$ $K_w = 1 \cdot 10^{-14}.$
$h - ? \quad K_r - ?$	

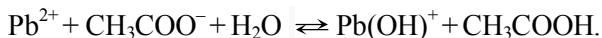
Розв'язування:

Сіль $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ утворена слабкою основою $\text{Pb}(\text{OH})_2$ і слабкою кислотою CH_3COOH , тому гідроліз солі йде за катіоном і за аніоном. Оскільки основа $\text{Pb}(\text{OH})_2$, що утворює сіль, двоокислотна, то гідроліз йде постадійно:

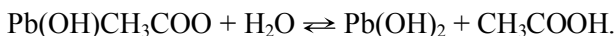
I стадія гідролізу, молекулярне рівняння:



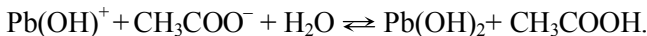
I стадія гідролізу, іонно-молекулярне рівняння:



II стадія гідролізу, молекулярне рівняння:



II стадія гідролізу, іонно-молекулярне рівняння:



При розрахунку першої стадії гідролізу солі $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ враховується $K_{\text{іон.}}(\text{Pb}(\text{OH})_2)$ за другою стадією.

1) Яка константа гідролізу солі за першою стадією?

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{іон.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot K_{\text{іон.2}}(\text{Pb}(\text{OH})_2)} =$$

$$= \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 3,0 \cdot 10^{-8}} = 1,85 \cdot 10^{-2}.$$

2) Який ступінь гідролізу плюмбум діацетату за першою стадією?

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{K_r} = \sqrt{1,85 \cdot 10^{-2}} = 0,136;$$

$$\frac{h}{1-h} = 0,136;$$

$$1 \cdot h = 0,136 - 0,136 \cdot h;$$

$$1,136 \cdot h = 0,136;$$

$$h = 0,12 \text{ або } 12\%.$$

Відповідь: $h = 12\%$; $K_{r1} = 1,85 \cdot 10^{-2}$.

Приклад 6.8. Обчислити константу, ступінь гідролізу і рН натрій гідрогенсульфату(IV) (NaHSO_3) в 1 M розчині, знаючи константи іонізації сульфатної(IV) кислоти (H_2SO_3): $K_{\text{іон.1}} = 1,4 \cdot 10^{-2}$; $K_{\text{іон.2}} = 6,2 \cdot 10^{-8}$.

Дано:

$$c(\text{NaHSO}_3) = 1 \text{ моль/дм}^3$$

$$K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,4 \cdot 10^{-2};$$

$$K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6,2 \cdot 10^{-8}.$$

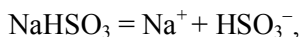
$$K_r - ? \quad h - ?$$

Розв'язування:

Задачу розв'язуємо *способом послідовних дій*.

Гідроген-сіль натрій гідрогенсульфат(IV) (NaHSO_3) гідролізує за аніоном.

Запишемо рівняння дисоціації даної солі:

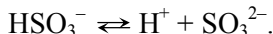


із якого слідує, що вихідна молярна концентрація аніона HSO_3^- рівна вихідній молярній концентрації солі NaHSO_3 , тобто 1 моль/дм³.

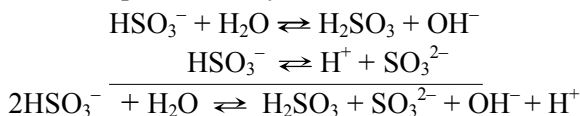
Складаємо іонно-молекулярне рівняння гідролізу солі:



З іншого боку, в результаті іонізації гідрогенсульфат(IV)-іонів HSO_3^- утворюються гідроген-іони:



При встановленні рівноваги гідроліз HSO_3^- -іонів можна остаточно виразити наступним чином:



або після скорочення



Константа гідролізу солі відповідно до попереднього рівняння має наступний вигляд:

$$K_r(\text{HSO}_3^-) = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]^2}.$$

1) Яке значення константи гідролізу HSO_3^- -іонів?

Виведемо робочу формулу для розрахунку константи гідролізу. Для цього в попередньому рівнянні чисельник і знаменник домножимо на концентрацію гідроген-іонів:

$$K_r(\text{HSO}_3^-) = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]^2} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3] \cdot [\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}$$

Відношення $\frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}$ виражає обернену

константу іонізації сульфатної(IV) кислоти за першою стадією:

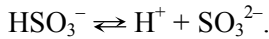


$$K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}; \quad K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,4 \cdot 10^{-2}.$$

$$\frac{1}{K_{\text{іон.1}}} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}$$

Вираз $\frac{[\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HSO}_3^-]}$

є константою іонізації сульфатної(IV) кислоти за другою стадією:



$$K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{[\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HSO}_3^-]}; \quad K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

Звідси:

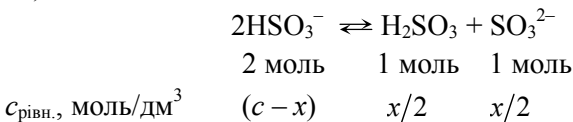
$$K_1(\text{HSO}_3^-) = \frac{K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{6,2 \cdot 10^{-8}}{1,4 \cdot 10^{-2}} = 4,43 \cdot 10^{-6}$$

2) Який ступінь гідролізу солі натрій гідрогенсульфату(IV)?

З рівняння гідролізу солі



видно, що при гідролізі двох іонів HSO_3^- утворюється 1 молекула H_2SO_3 та 1 іон SO_3^{2-} . Тому, якщо гідролізує x моль/дм³ іонів HSO_3^- , то, відповідно, утворюється $x/2$ моль/дм³ сульфатної(IV) кислоти та $x/2$ моль/дм³ сульфат(IV)-іонів. Негідролізованими залишаються $(c - x)$ моль/дм³ іонів HSO_3^- :



Підставляючи ці значення у вираз для константи гідролізу, отримаємо наступне:

$$K_r(\text{HSO}_3^-) = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]^2} = \frac{\frac{x}{2} \cdot \frac{x}{2}}{(c-x)^2} = \frac{x^2}{4(c-x)^2}.$$

Оскільки x значно менше від концентрації гідроген-солі $c(\text{NaHSO}_3)$, значенням x в знаменнику можна знехтувати:

$$K_r(\text{HSO}_3^-) = \frac{x^2}{4c^2}.$$

Розв'язування даного рівняння відносно x , дозволить вивести формулу для розрахунку ступеня гідролізу гідроген-солі:

$$x = \sqrt{4c^2 \cdot K_r(\text{HSO}_3^-)} = 2c \sqrt{\frac{K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}}.$$

Оскільки ступінь гідролізу солі – це відношення числа молекул гідролізованої частини солі до загального числа молекул солі в розчині або відношення молярної концентрації гідролізованої частини солі до загальної молярної концентрації солі в розчині

$$h = \frac{c_{\text{гідр.}}}{c_{\text{заг.}}},$$

тому ступінь гідролізу солі можна виразити таким чином:

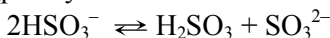
$$h = \frac{x}{c_{\text{заг.}}} = 2 \sqrt{\frac{K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}}.$$

Як бачимо, концентрація солі не впливає на її ступінь гідролізу.

$$h = 2 \cdot \sqrt{4,43 \cdot 10^{-6}} = 4,21 \cdot 10^{-3} \text{ або } 0,42\%.$$

Формулу для розрахунку рН розчинів гідроген-солей можна вивести також із виразу для константи гідролізу.

З рівняння гідролізу солі



можна стверджувати, що рівноважні концентрації продуктів гідролізу рівні між собою $[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{SO}_3^{2-}]$. Тому K_r можна виразити таким чином:

$$K_r(\text{HSO}_3^-) = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]^2} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]^2}{[\text{HSO}_3^-]^2} = \frac{K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}$$

Чисельник і знаменник виразу

$$K_r(\text{HSO}_3^-) = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]^2}{[\text{HSO}_3^-]^2}$$

домножимо на квадрат концентрації гідроген-іонів. Отримуємо:

$$\begin{aligned} K_r(\text{HSO}_3^-) &= \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{HSO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{іон.1}}^2(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \\ &= \frac{K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}. \end{aligned}$$

$$\text{Звідси: } [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1(\text{H}_2\text{SO}_3) + \frac{1}{2} \text{p}K_2(\text{H}_2\text{SO}_3).$$

$$\text{p}K_1(\text{H}_2\text{SO}_3) = -\lg 1,4 \cdot 10^{-2} = 1,85; \quad \text{p}K_2(\text{H}_2\text{SO}_3) = -\lg 6,2 \cdot 10^{-8} = 7,20.$$

$$\text{pH} = \frac{1,85 + 7,20}{2} = 4,525.$$

Відповідь: $K_r(\text{HSO}_3^-) = 4,43 \cdot 10^{-6}$; $h = 0,42\%$; $\text{pH} = 4,525$.

Приклад 6.9. Обчислити pH розчину натрій гідрогенсилікату NaHSiO_3 , якщо константи іонізації силікатної кислоти відповідно дорівнюють: $K_{\text{іон.1}} = 1 \cdot 10^{-10}$; $K_{\text{іон.2}} = 2 \cdot 10^{-12}$.

Дано:
NaHSiO₃

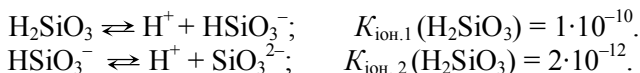
pH – ?

$$K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{SiO}_3) = 1 \cdot 10^{-10};$$
$$K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{SiO}_3) = 2 \cdot 10^{-12}.$$

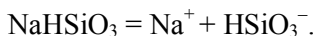
Розв'язування:

Розв'язуємо задачу *за готовою формулою*.

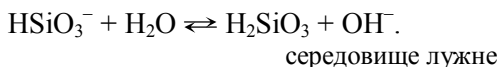
Запишемо рівняння іонізації силікатної кислоти:



Рівняння дисоціації даної солі:



Гідроген-сіль натрій гідрогенсилікат NaHSiO₃ гідролізує за аніоном. Запишемо іонно-молекулярне рівняння гідролізу гідроген-солі:



1) Яке значення pH розчину натрій гідрогенсилікату?

Підставляючи дані в готову формулу, отримаємо значення pH:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1(\text{H}_2\text{SiO}_3) + \frac{1}{2} \text{p}K_2(\text{H}_2\text{SiO}_3).$$
$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{іон.1}}(\text{H}_2\text{SiO}_3) - \frac{1}{2} \lg K_{\text{іон.2}}(\text{H}_2\text{SiO}_3) =$$
$$= -\frac{1}{2} \lg 1 \cdot 10^{-10} - \frac{1}{2} \lg 2 \cdot 10^{-12} = 5 + 5,8495 = 10,8495 \approx 10,85.$$

Відповідь: pH = 10,85.

Приклад 6.10. Обчислити рН розчинів гідроген-солей NaH_2PO_4 і Na_2HPO_4 , якщо константи іонізації фосфатної кислоти відповідно дорівнюють: $K_{\text{іон.1}} = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_{\text{іон.2}} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{іон.3}} = 5,0 \cdot 10^{-13}$.

Дано:

NaH_2PO_4 Na_2HPO_4	$K_{\text{іон.1}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_{\text{іон.2}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{іон.3}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5,0 \cdot 10^{-13}$.
рН – ?	

Розв'язування:

Розв'язуємо задачу *за готовими формулами.*

1) Які значення $\text{p}K_1$, $\text{p}K_2$ і $\text{p}K_3$ фосфатної(V) кислоти?

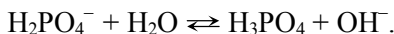
$$\text{p}K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg 7,1 \cdot 10^{-3} = 2,15.$$

$$\text{p}K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg 6,2 \cdot 10^{-8} = 7,21.$$

$$\text{p}K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = -\lg 5,0 \cdot 10^{-13} = 12,30.$$

2) Яке значення рН розчину натрій дигідрогенфосфату?

Дигідроген-сіль натрій дигідрогенфосфат NaH_2PO_4 гідролізує за аніоном. Складемо іонно-молекулярне рівняння гідролізу дигідрогенфосфат-аніону:



Робоча формула для розрахунку рН виводиться аналогічно **прикладу 6.8**. Отримаємо:

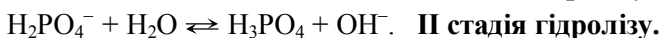
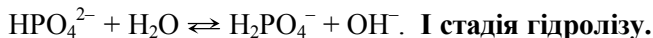
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) + \frac{1}{2} \text{p}K_2(\text{H}_3\text{PO}_4).$$

Підставляючи дані в готову формулу, отримаємо значення рН:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 2,15 + \frac{1}{2} \cdot 7,21 = 4,68.$$

3) Яке значення рН розчину динатрій гідрогенфосфату?

Гідроген-сіль динатрій гідрогенфосфат Na_2HPO_4 гідролізує за аніоном, поетапно. Складемо іонно-молекулярні рівняння гідролізу гідрогенфосфат-аніону:



Якщо нехтувати другою стадією гідролізу, отримаємо формулу для розрахунку рН:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \text{p}K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) + \frac{1}{2} \cdot \text{p}K_3(\text{H}_3\text{PO}_4).$$

Підставляючи дані в готову формулу, отримаємо значення рН:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 7,21 + \frac{1}{2} \cdot 12,30 = 9,76.$$

Відповідь: $\text{pH}(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 4,68$; $\text{pH}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 9,76$.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ОПРАЦЮВАННЯ⁴ з теми: «Гідроліз солей»

181. Обчислити константу і ступінь гідролізу солі калій ацетату CH_3COOK , якщо в 1 дм^3 розчину міститься 11,76 г цієї солі. **В:** $5,74 \cdot 10^{-10}$; $6,92 \cdot 10^{-3}\%$.

182. Яку наважку калій ацетату CH_3COOK необхідно розчинити в 250 см^3 води, щоб рН у розчині став рівним 8,5? **В:** 0,426 г.

183. Обчислити константу і ступінь гідролізу солі натрій форміату HCOONa з молярною концентрацією солі в розчині $0,12 \text{ моль/дм}^3$. **В:** $5,55 \cdot 10^{-11}$; $2,14 \cdot 10^{-3}\%$.

184. Обчислити константу і ступінь гідролізу солі амоній броміду NH_4Br та рН цього розчину, якщо молярна концентрація солі $0,01 \text{ моль/дм}^3$. **В:** $5,56 \cdot 10^{-10}$; $2,36 \cdot 10^{-2}\%$; 5,62.

185. Визначити ступінь гідролізу і рН розчину солі амоній хлориду, якщо в 1 дм^3 розчину міститься 10,7 г солі. **В:** $5,33 \cdot 10^{-3}\%$; 4,97.

186. Яку наважку амоній нітрату(V) необхідно розчинити в 1 дм^3 води, щоб рН у розчині став рівним 5,6? **В:** 0,88 г.

187. Розрахувати константу гідролізу, ступінь гідролізу і рН розчину амоній форміату HCOONH_4 у $0,1 \text{ M}$ розчині солі. **В:** $3,15 \cdot 10^{-6}$; $0,176 \%$; 6,5.

⁴ Нумерація задач подана згідно посібника Воскресенский А. Г., Солодкин И. С., Семиколенов Г. Ф. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. М. : Просвещение, 1985. С. 59–60.

- 188.** Визначити K_r солі і рН в 0,01 М розчині амоній ціаніду при 28 °С. **В:** 1,48; 9,22.
- 189.** Розрахувати константу гідролізу, ступінь гідролізу і рН розчину солі натрій гідрогенсульфату(IV) NaHSO_3 . **В:** $4,43 \cdot 10^{-6}$; 0,42%; 4,53.
- 190.** Визначити K_r солі, рН і рОН 0,1 М розчину калій гідрогенкарбонату KHCO_3 . **В:** $1,06 \cdot 10^{-4}$; 8,33; 5,67.
- 191.** Обчислити ступінь гідролізу солі і рН 0,052 М розчину натрій карбонату Na_2CO_3 при гідролізі за першою стадією. **В:** 6,3%; 11,52.
- 192.** Розрахувати константу гідролізу, ступінь гідролізу і рН у 0,05 М розчині калій сульфату(IV) K_2SO_3 при гідролізі за першою стадією. **В:** $1,61 \cdot 10^{-7}$; 0,18%; 9,95.
- 193.** Розрахувати константу гідролізу, ступінь гідролізу калій фосфату K_3PO_4 за першою стадією у 0,12 М розчині цієї солі. **В:** $2,38 \cdot 10^{-2}$; 44,5%.
- 194.** Вказати реакцію водного розчину солей: KBr , NH_4Br , Na_2CO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{S}$?
- 195.** У 0,5 дм^3 розчину міститься амоній ацетат масою 4,8 г. Визначити ступінь гідролізу $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ і рН у цьому розчині. **В:** 0,57%; 7.
- 196.** Обчислити константу, ступінь гідролізу солі і рН розчину при гідролізі за першою стадією, якщо в 250 см^3 цього розчину міститься 2,88 г амоній карбонату $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. **В:** 11,84; 77,5%; 9,77.
- 197.** Визначити ступінь гідролізу за першою стадією 0,012 М розчину манган дихлориду MnCl_2 . $pK_2(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 13,30$. **В:** $4,09 \cdot 10^{-3}$ %.

198. Визначити константу і ступінь гідролізу за першою стадією солі плюмбум діацетату $Pb(CH_3COO)_2$, якщо константа іонізації основи $Pb(OH)_2$ за другою стадією дорівнює $4,8 \cdot 10^{-11}$. **В:** 11,6; 77,2%.

199. Визначити константу і ступінь гідролізу солі трикалій фосфату K_3PO_4 за третьою стадією і рН у 0,12 М розчині цієї солі. **В:** $1,41 \cdot 10^{-12}$; 0,000343%; 12,7.

200. У 500 см³ розчину міститься 1,07 г амоній хлориду. Визначити ступінь гідролізу солі і рН даного розчину. **В:** $1,19 \cdot 10^{-2}$ %; 5,32.

201. Розрахувати ступінь гідролізу солі за першою стадією та рН розчину діамоній сульфіді $(NH_4)_2S$, якщо молярна концентрація солі 0,02 моль/дм³. **В:** 97,9%; 10,9.

ТЕМА 7. РІВНОВАГИ ПРИ ПРОХОДЖЕННІ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ПРОЦЕСІВ

Загальні теоретичні відомості

Окисно-відновні процеси належать до числа найбільш розповсюджених хімічних реакцій і мають величезне значення в теорії і практиці. Окисно-відновні реакції широко застосовують в аналітичній хімії для виявлення, кількісного визначення і розділення іонів.

Окисно-відновними реакціями називаються реакції, що супроводжуються переходом електронів від одних атомів або іонів до інших. *Характерною ознакою окисно-відновних реакцій є зміна ступеня окиснення елементів. Ступінь окиснення елемента – це умовний заряд атома в молекулі речовини, обчислений із припущенням, що вона складається з іонів.* Ступінь окиснення, на відміну від валентності, може мати позитивне, негативне, нульове і дробове значення. Це значення зі знаком плюс чи мінус перед арабською цифрою зазначається над символом елемента:

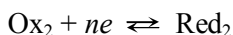
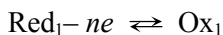


або справа зверху від нього $\text{H}^{+1}\text{O}^{-2}$. Коли в тексті (не у формулі) необхідно позначити ступінь окиснення елемента, його записують одразу після символу або назви елемента *без пробілів у круглих дужках*. Наприклад: Окисген(–2), O(–2), Ферум(+3), Fe(+3) чи залізо(0), Fe(0).

Окиснення – це хімічний процес, під час якого атом, молекула або іон віддає електрони (ступінь окиснення збільшується). *Відновлення* — це процес приєднання електронів атомами, молекулами або іонами (ступінь окиснення понижується). Атом, молекула чи іон, які в ході

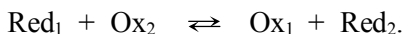
хімічної реакції здатні отримувати електрони від відновника (тобто відновлюватися), називаються *окисниками*. Атом, молекула чи іон, які в ході хімічної реакції віддають електрони окиснику (тобто окиснюються) називаються *відновниками*. Окисниками і відновниками можуть бути як нейтральні атоми, так і іони і молекули.

Процеси віддачі і приєднання електронів



розглядають як *напівреакції* окиснення і відновлення відповідно. У кожній напівреакції речовину у більш високому ступені окиснення називають *окисненою формою*, а речовину в нижчому ступені окиснення – *відновленою формою*. Окиснена і відновлена форми речовини складають спряжену окисно-відновну пару *Ox/Red*, наприклад, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, Cu^{2+}/Cu , Zn^{2+}/Zn , H^+/H . Розподіл окисно-відновних реакцій на напівреакції є формальним прийомом, який полегшує розуміння процесу передачі електронів.

Процеси відновлення та окиснення нерозривно поєднані. Якщо одні атоми або іони окиснюються, то одночасно відбувається відновлення інших атомів або іонів, тобто реально проходить окисно-відновна реакція:



Число електронів, які віддає відновник, повинно бути рівним числу електронів, які приймає окисник.

В аналітичній хімії з окисників найчастіше застосовують хлорну або бромну воду, дигідроген пероксид H_2O_2 , нітратну(V) кислоту HNO_3 , нітрити, наприклад KNO_2 , плюмбум діоксид PbO_2 , калій хлорат(V) KClO_3 , калій

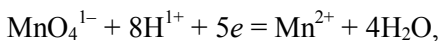
перманганат KMnO_4 , натрій оксопероксодисульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ або амоній оксопероксодисульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, «царську водку» та ін. Як відновники найбільш широко застосовують метали (Zn , Al , Fe), станум(II) хлорид SnCl_2 , дигідроген сульфід H_2S , солі сульфатної(IV) кислоти, наприклад Na_2SO_3 , дінатрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, оксалатну кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ та ін.

Деякі речовини (H_2O_2 , KNO_2 , Na_2SO_3 та ін.) залежно від умов проходження окисно-відновного процесу (середовище, концентрація, температура, склад сполук, що реагують, та ін.) можуть бути окисниками або відновниками. Наприклад, дигідроген пероксид є сильним окисником і слабким відновником. У лужному середовищі він окиснює іони Cr^{3+} :

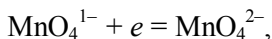
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$,
а в реакції з калій перманганатом у сульфатнокислому середовищі виявляє відновні властивості:

$5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$,
тому що атом Оксигену в сполуці H_2O_2 має проміжний ступінь окиснення (-1).

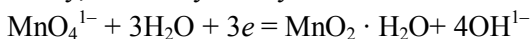
Залежно від рН середовища часто один і той же окисник утворює різні продукти реакції. Наприклад, перманганат-іон MnO_4^- у кислому середовищі відновлюється до іонів Mn^{2+} :



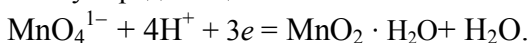
у лужному середовищі – до манганат-іонів MnO_4^{2-} :



у нейтральному, слабколужному



і слабкокислому середовищі



– до манган діоксиду ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$).

Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Пристаючи до складання рівняння окисно-відновної реакції, необхідно передусім з'ясувати, які речовини можуть виконати в ній функцію окисника, а які – відновника, які можливі продукти реакції і вплив на них характеру середовища – нейтрального, кислого або лужного. Після цього складають схему рівняння реакції. Далі кожну окисно-відновну реакцію розділяють на дві частини (на дві напівреакції). Одна з них відображає окиснення відновника, а інша – відновлення окисника. Підбір коефіцієнтів у рівняннях напівреакцій і у сумарній реакції проводиться двома методами: методом електронного балансу і методом напівреакцій (іонно-електронний метод).

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій будь-яким методом слід пам'ятати про такі закономірності:

число атомів одних і тих же елементів у вихідних речовинах і продуктах реакцій повинне бути однаковим;

число електронів, які віддає відновник, повинно бути рівним числу електронів, які приймає окисник;

сума зарядів вихідних речовин повинна бути рівною сумі зарядів продуктів реакції.

При написанні рівнянь окисно-відновних реакцій дотримуються певної послідовності.

Ліва частина рівняння (вихідні речовини):

на першому місці пишеться формула відновника;

на другому місці – формула окисника;

на третьому місці – формула середовища (якщо потрібно).

Права частина рівняння (продукти реакції):

на першому місці пишеться формула окисненого відновника;

на другому місці – формула відновленого окисника;

на третьому місці – формула солі (чи солей, якщо їх декілька);

на останньому місці – формула води.

Метод електронного балансу

В основі методу електронного балансу лежить порівняння ступенів окиснення атомів елементів у вихідних речовинах і продуктах окисно-відновної реакції і врівнювання в лівій і правій частинах схем ступенів окиснення атомів тих елементів, які змінюють ступені окиснення, за допомогою додавання або віднімання необхідного числа електронів.

Метод електронного балансу – універсальний метод складання рівнянь окисно-відновних реакцій. Він дозволяє підбирати коефіцієнти для окисно-відновних реакцій, що протікають в будь-якій гомогенній або гетерогенній системі. Зазвичай його застосовують для складання рівнянь ОВР між газоподібними, твердими і рідкими (розплавленими) речовинами, що протікають без електролітичної дисоціації. Рівняння ОВР записують в молекулярному вигляді.

Порядок складання рівнянь окисно-відновних реакцій методом електронного балансу такий:

1. Записують схему окисно-відновної реакції у молекулярному вигляді.

2. Визначають ступені окиснення атомів елементів вихідних речовин і продуктів реакції.

3. Визначають відновник і окисник.

4. Записують схему передачі електронів (електронний баланс) при окисненні відновника.⁵

5. Записують схему передачі електронів (електронний баланс) при відновленні окисника.

6. На основі закону збереження числа електронів (*число електронів, які віддає відновник, повинно бути рівним числу електронів, які приймає окисник*) визначають додаткові множники, які встановлюють електронний баланс для окисника і відновника. Ці множники підбираються за правилом знаходження найменшого спільного кратного і являють собою стехіометричні коефіцієнти перед окисником та його відновленою формою і перед відновником та його окисненою формою.

7. Урівнюють числа атомів, які не беруть участі в окисненні-відновленні, в наступному порядку:

а) урівнюють числа атомів металів (катіонів), які не брали участі в окисненні-відновленні;

б) урівнюють числа атомів кислотних залишків (аніонів), які не брали участі в окисненні-відновленні;

в) урівнюють числа атомів Гідрогену, які не брали участі в окисненні-відновленні;

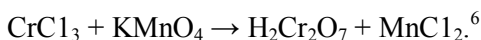
г) урівнюють числа атомів Оксигену, які не брали участі в окисненні-відновленні.

8. Перевірку правильності складання повного молекулярного рівняння здійснюють підрахунком загального числа атомів Оксигену у лівій і правій частинах рівняння.

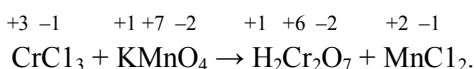
⁵ У схему передачі електронів завжди включають те число атомів відновника чи окисника, яке є в складі молекули, і урівнюють числа атомів у правій і лівій частинах схеми.

Приклад 7.1. Методом електронного балансу скласти рівняння реакції окиснення хром(III) хлориду калій перманганатом (калій тетраоксоманганатом(VII)) у кислому середовищі.

1. Схема окисно-відновної реакції:

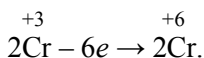


2. У відповідності з наведеними вище правилами необхідно перш за все визначити ступені окиснення атомів елементів вихідних речовин і продуктів реакції:

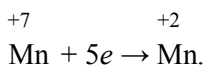


3. Як видно із наведеної схеми, ступінь окиснення змінюють тільки атоми Хрому і Мангану. Супінь окиснення Мангану зменшується, тобто атоми Mn^{+7} є окисниками, а супінь окиснення Хрому збільшується, тобто атоми Cr^{+3} є відновниками

4. Записуємо схему передачі електронів (електронний баланс) при окисненні відновника

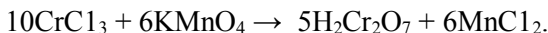
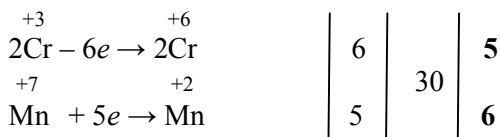


5. Записуємо схему передачі електронів (електронний баланс) при відновленні окисника.



6. Визначемо додаткові множники. Найменше спільне кратне 30.

⁶ При складанні схеми необхідно знати, на що перетворюється окисник і відновник в результаті окисно-відновної реакції. Це можна заздалегідь передбачити на підставі відомих властивостей реагуючих речовин.



7. Урівнюємо числа атомів, які не беруть участі в окисненні-відновленні.

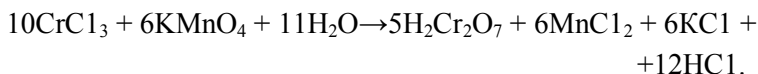
а) урівнюємо числа атомів металів (катіонів):



б) урівнюємо числа атомів кислотних залишків (аніонів Cl^{1-}):



в) урівнюємо числа атомів Гідрогену:



Якщо продукти окиснення відновника містять більше атомів Оксигену, ніж вихідні речовини (разом окисник і відновник), то недостає зліва число атомів Оксигену у кислотних і нейтральних розчинах беруть від молекул води, а в лужних розчинах – від гідроксид-іонів.

г) урівнюємо числа атомів Оксигену і перевіряємо правильність складання повного молекулярного рівняння:

$$35\text{O}^{-2} = 35\text{O}^{-2}.$$

Метод напівреакцій (іонно-електронний метод або метод іонно-електронного балансу)

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій методом напівреакцій (іонно-електронним методом) ступені окиснення атомів елементів у вихідних речовинах і продуктах реакції не визначають і не пишуть, а *складають*

іонно-електронне рівняння окремо для процесу окиснення і процесу відновлення (іонно-електронні рівняння напівреакцій). При цьому слід пам'ятати:

1) у іонно-електронних рівняннях сильні електроліти записують у вигляді іонів, а слабкі електроліти, газоподібні і малорозчинні речовини – у вигляді молекул;

2) в іонну схему входять ті частинки, які змінюються, а також ті, які характеризують середовище (іони H^+ , OH^- , молекули H_2O).

Порядок складання рівнянь окисно-відновних реакцій методом напівреакцій

1. Складають загальну молекулярну схему реакції окиснення-відновлення.

2. Складають загальну іонно-молекулярну схему реакції окиснення-відновлення. *Іони, що не змінюються в результаті реакції, в іонно-молекулярну схему не включаються.*

3. Визначають відновник і окисник.

4. Складають іонно-електронне рівняння (іонно-електронний баланс) для окиснення відновника (перша напівреакція). *Кожна напівреакція повинна бути збалансована по числу атомів кожного елемента і повинен виконуватися закон збереження зарядів.* Для цього спочатку урівнюють числа атомів кожного елемента у схемі напівреакції, а потім урівнюють числа зарядів у лівій і правій частинах схеми напівреакції *за допомогою додавання або віднімання необхідного числа електронів.*

5. Складають іонно-електронне рівняння (іонно-електронний баланс) для відновлення окисника (друга напівреакція).

6. На основі закону збереження числа електронів (*число електронів, які віддає відновник, повинно бути рівним числу електронів, які приймає окисник*) визначають додаткові множники, які встановлюють електронний баланс для окисника і відновника. Ці множники підбираються за правилом знаходження найменшого спільного кратного.

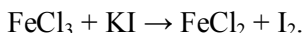
7. Кожну складову напівреакцій домножують на додаткові множники і знаходять суму першої і другої напівреакцій (іонно-молекулярне рівняння).

8. Здійснюють перевірку правильності складання іонно-молекулярного рівняння, підраховуючи число атомів кожного елемента в лівій і в правій частинах рівняння. Аналогічним чином підраховуємо загальний заряд лівої та правої частин рівняння. *Загальний заряд лівої та правої частин іонно-молекулярного рівняння повинен бути однаковим.*

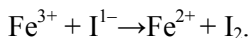
9. Записують молекулярне рівняння реакції, підбравши до іонів, які входять в іонно-молекулярне рівняння, необхідне число протиіонів, які нейтралізують їхній заряд, але не беруть участі в окисно-відновному процесі.

Приклад 7.2. Методом напівреакцій скласти рівняння реакції окиснення калій йодиду ферум(III) хлоридом.

1. Складаємо загальну молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



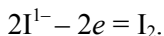
2. Складаємо загальну іонно-молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



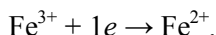
Іони калію і хлорид-іони не беруть участі в окисно-відновному процесі, тому в іонно-молекулярну схему не входять.

3. Відновник – іони I^{-} ; окисник – іони Fe^{3+} .

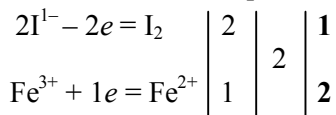
4. Складаємо іонно-електронне рівняння (іонно-електронний баланс) для окиснення відновника:



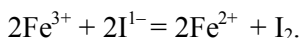
5. Складаємо іонно-електронне рівняння (іонно-електронний баланс) для відновлення окисника:



6. Визначаємо додаткові множники за правилом знаходження найменшого спільного кратного:



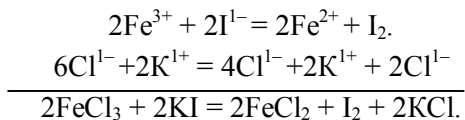
7. Кожну складову напівреакцій домножуємо на додаткові множники і знаходимо суму першої і другої напівреакцій:



Отримуємо іонно-молекулярне рівняння.

8. Загальний заряд лівої та правої частин іонно-молекулярного рівняння однаковий $((+6) + (-2) = +4)$. Отже, іонно-молекулярне рівняння окисно-відновної реакції складено правильно.

9. Записуємо молекулярне рівняння реакції підібравши протиіони:



Складання рівнянь окисно-відновних реакцій методом напівреакцій за участю середовища

Реакції окиснення-відновлення можуть проходити за участю середовища. У цьому випадку в молекулярної і іонно-молекулярної схемах окисно-відновного процесу вказують частинку, що визначає середовище – H^{1+} (кисле), H_2O (нейтральне) або OH^{1-} (лужне). При складанні рівнянь **напівреакцій** за участю середовища слід пам'ятати про такі правила.

Правило 1. Якщо продукти окиснення відновника містять більше атомів Оксигену, ніж вихідна речовина, то недостаючи атоми Оксигену беруть в кислих і нейтральних розчинах від води ($\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^{1+}$), а в лужних розчинах – від гідроксид-іонів ($2\text{OH}^{1-} = \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$), причому на один атом Оксигену (тобто оксид-іон), який приєднується до частинки відновника, в кислому і нейтральному середовищі витрачається одна молекула H_2O і звільняються два іона Гідрогену (H^{1+}), а в лужному середовищі витрачаються два гідроксид-іона (OH^{1-}) і звільняється одна молекула H_2O .

Правило 2. Якщо окисник складний оксигеновмісний, то на один атом Оксигену, що втрачається частинкою окисника (молекулою або іоном) у кислому середовищі витрачається два гідроген-іона і утворюється одна молекула води ($\text{O}^{2-} + 2\text{H}^{1+} = \text{H}_2\text{O}$); в нейтральному і лужному середовищі витрачається одна молекула води і утворюється два гідроксид-іона ($\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^{1-}$).

Правило 3. Метал-іони, які утворюють нерозчинні гідроксиди, в лужному середовищі утворюють відповідні нерозчинні гідроксиди.

Правило 4. Метал-іони (ступінь окиснення (+2), (+3), (+4)), які утворюють амфотерні гідроксиди, у сильнолужному середовищі утворюють гідроксокомплекси.

Наводимо приклади складання рівнянь окисно-відновних реакцій за участю середовища з застосуванням правил 1 – 4.

Приклад 7.3. Методом напівреакцій скласти рівняння реакції окиснення натрій оксалату калій перманганатом в кислому середовищі.

1. Складаємо загальну молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



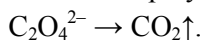
2. Складаємо загальну іонно-молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



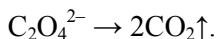
3. Визначаємо відновник і окисник:

Відновник – $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -іони, окисник – MnO_4^{1-} -іони.

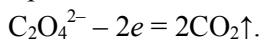
4. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції окиснення відновника – першу напівреакцію.



Спочатку урівнюємо число атомів кожного елемента у схемі:



Потім зарядами електронів урівнюємо число зарядів у лівій і правій частинах схеми і отримуємо іонно-електронне рівняння першої напівреакції:



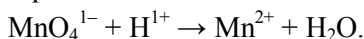
5. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції відновлення окисника – другу напівреакцію.

Перманганат-іон у кислому середовищі відновлюється до манган(II)-іону, що схематично можна уявити так:

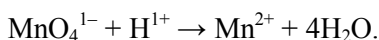


Відповідно **правилу 2**, якщо окисник складний оксигеновмісний, то на один атом Оксигену, що витрачається частинкою окисника, у кислому середовищі витрачається два гідроген-іона і утворюється одна молекула води ($\text{O}^{2-} + 2\text{H}^{1+} = \text{H}_2\text{O}$). Як середовище застосовують сульфатну кислоту H_2SO_4 . Хлоридну і нітратну(V) кислоти як середовище застосовують рідко, бо протікають побічні процеси.

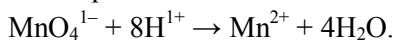
Сульфатна(VI) кислота – сильна кислота, тому в розчині існує у вигляді іонів H^{1+} - і SO_4^{2-} . Отже, в загальну іонну схему треба включати H^{1+} -іони як частинки, що характеризують середовище:



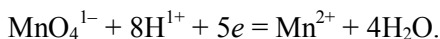
Урівнюємо число атомів Оксигену в лівій і правій частинах схеми:



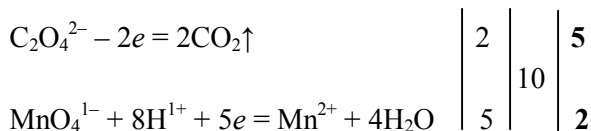
Урівнюємо тепер число H^{1+} -іонів:



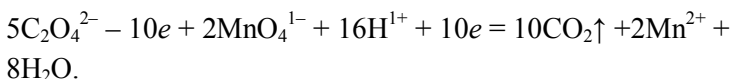
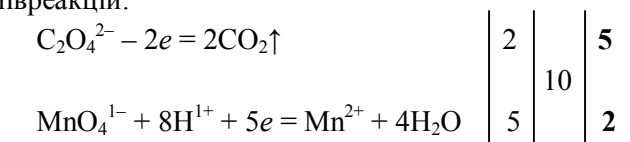
Щоб одержати рівняння другої напівреакції, треба урівняти число зарядів у лівій і правій частинах схеми. Сума зарядів у лівій частині дорівнює +7: $[(-1) + 8 \cdot (+1)] = +7$, а в правій частині (+2). Отже, в ліву частину схеми треба додати 5 електронів (тоді $[(-1) + (+8) + (-5)] = +2$). Зрівнявши число зарядів, одержують іонно-електронне рівняння відновлення окисника:



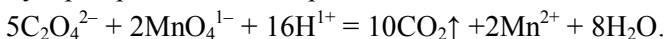
6. Знаходимо найменше спільне кратне для відданих і приєднаних електронів (10) і додаткові множники:



7. Кожну складову напівреакцій домножуємо на додаткові множники і знаходимо суму першої і другої напівреакцій:



Скорочуємо подібні складові і отримуємо повне іонно-молекулярне рівняння даної реакції:

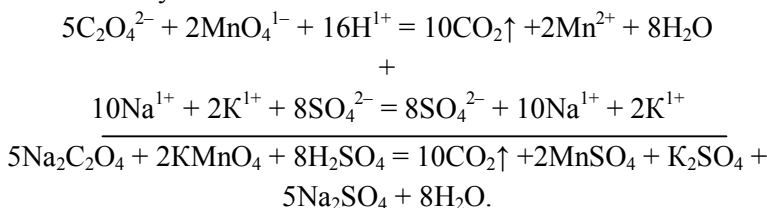


8. Перевіряємо правильність складання іонно-молекулярного рівняння. Для цього підраховуємо число атомів кожного елемента в лівій і в правій частинах рівняння. Аналогічним чином підраховуємо число зарядів. Сума зарядів у лівій частині дорівнює +4: $[5(-2) + 2(-1) + 16(+1) = +4]$, а в правій частині також +4: $[2(+2) = +4]$. Число зарядів рівне. Отже, іонно-молекулярне рівняння окисно-відновної реакції складено правильно.

9. Записуємо молекулярне рівняння.

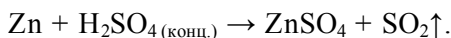
Оксалат-іон $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ міститься в складі молекули солі $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Перманганат-іон MnO_4^{1-} міститься в складі калій перманганату. Тобто до аніонів підібрали катіони, а до катіонів – аніони.

Потім під іонно-молекулярним рівнянням зліва підписуємо ті іони, які будуть в складі молекули відновника, окисника і середовища. Ці іони і в такій же кількості дописуємо в праву частину рівняння, після чого об'єднуємо іони в молекули:

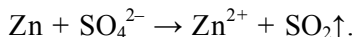


Приклад 7.4. Скласти рівняння реакції взаємодії цинку з концентрованою сульфатною(VI) кислотою.

1. Складаємо загальну молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



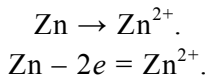
2. Складаємо загальну іонно-молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



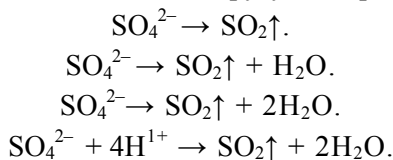
3. Визначаємо відновник і окисник:

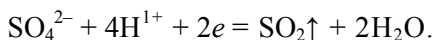
Відновник – Zn, окисник – $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$.

4. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції окиснення відновника – першу напівреакцію.

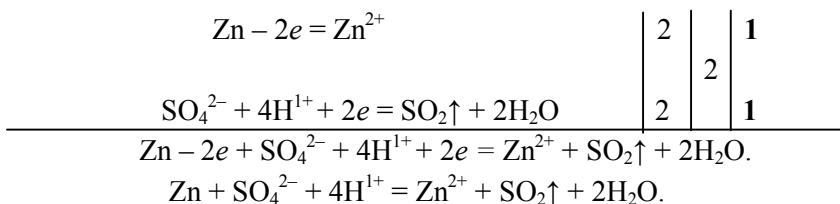


5. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції відновлення окисника – другу напівреакцію.





6. Знаходимо суму першої і другої напівреакцій, знайшовши найменше спільне кратне для відданих і приєднаних електронів, і виводимо повне іонно-електронне рівняння даної реакції і потім іонно-молекулярне рівняння:



6. Перевіряємо правильність складання іонно-молекулярного рівняння.

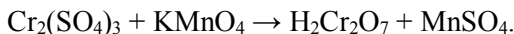
7. Записуємо молекулярне рівняння.



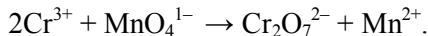
Одна молекула сульфатної кислоти відновлюється до SO_2 , а ще одна витрачається на утворення солі ZnSO_4 .

Приклад 7.5. Скласти рівняння реакції окиснення хром(III) сульфату калій перманганатом у **кислому середовищі**.

1. Складаємо загальну молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



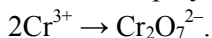
2. Складаємо загальну іонно-молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



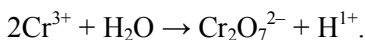
3. Визначаємо відновник і окисник:

Відновник – Cr^{3+} -іони, окисник – MnO_4^{1-} -іони.

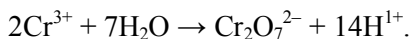
4. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції окиснення відновника – першу напівреакцію.



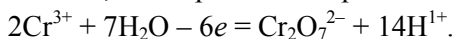
Відповідно **правилу 1**, якщо продукти окиснення відновника містять більше атомів Оксигену, ніж вихідна речовина, то недостаючи у лівій частини атоми Оксигену беруть в кислих і нейтральних розчинах від води ($\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^{1+}$), причому на один атом Оксигену, який приєднується до частинки відновника, в кислому і нейтральному середовищі витрачається одна молекула H_2O і звільняються два іона H^{1+} :



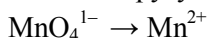
Урівнюємо число атомів кожного елемента у схемі:



Потім урівнюємо число зарядів у лівій і правій частинах схеми зарядами електронів і отримуємо іонно-електронне рівняння, тобто рівняння першої напівреакції:



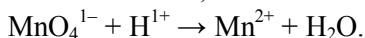
5. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції відновлення окисника – другу напівреакцію.



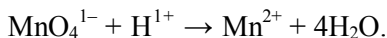
Перманганат-іон у кислому середовищі відновлюється до манган(II)-іону, що схематично можна уявити так:



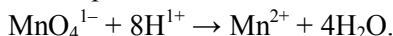
Відповідно **правилу 2**, якщо окисник складний оксигеновмісний, то на один атом Оксигену, що витрачається частинкою окисника у кислому середовищі витрачається два гідроген-іона і утворюється одна молекула води ($\text{O}^{2-} + 2\text{H}^{1+} = \text{H}_2\text{O}$).



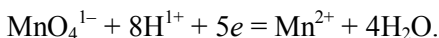
Урівнюємо число атомів Оксигену в лівій і правій частинах схеми:



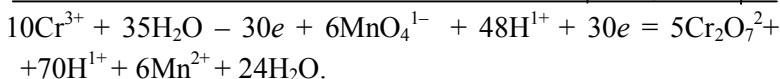
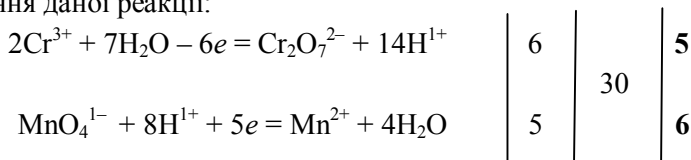
Урівнюємо тепер число H^{1+} -іонів:



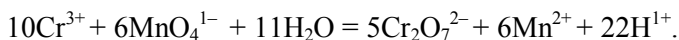
Щоб одержати рівняння другої напівреакції, треба урівняти число зарядів у лівій і правій частинах схеми. Сума зарядів у лівій частині дорівнює +7: $[(-1) + 8 \cdot (+1)] = +7$, а в правій частині (+2). Отже, в ліву частину схеми треба додати 5 електронів (тоді $[(-1) + (+8) + (-5)] = +2$). Зрівнявши число зарядів, одержують іонно-електронне рівняння відновлення окисника:



6. Знаходимо суму першої і другої напівреакцій, знайшовши найменше спільне кратне для відданих і приєднаних електронів, і виводимо повне іонно-електронне рівняння даної реакції:

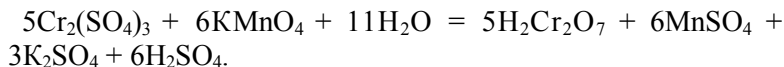
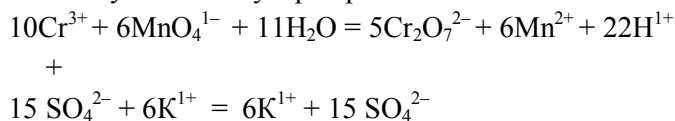


7. Проводимо спрощення рівняння шляхом скорочення числа електронів і складання подібних членів:



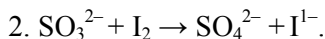
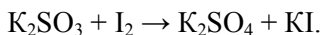
8. Перевіряємо правильність складання іонно-молекулярного рівняння, підраховуючи число атомів кожного елемента в лівій і в правій частинах рівняння і число зарядів.

9. Записуємо молекулярне рівняння.



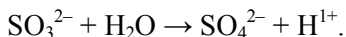
Приклад 7.6. Скласти рівняння реакції окиснення калій сульфату(IV) йодом в нейтральному середовищі.

1. Реакція окиснення калій сульфату(IV) йодом в нейтральному середовищі проходить за схемою:

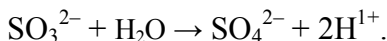


3. Окисник – I_2 ; відновник – SO_3^{2-} .

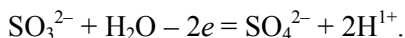
4. Відповідно **правилу 1**, якщо продукти окиснення відновника містять більше атомів Оксигену, ніж вихідна речовина, то недостаючи атоми Оксигену беруть в кислих і нейтральних розчинах від води ($\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^{1+}$), причому на один атом Оксигену, який приєднується до частинки відновника, в кислому і нейтральному середовищі витрачається одна молекула H_2O і звільняються два іона Гідрогену (H^{1+}).

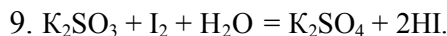
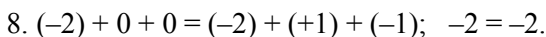
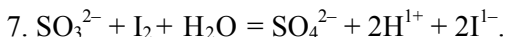
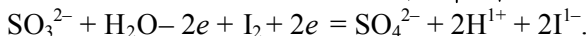
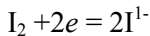
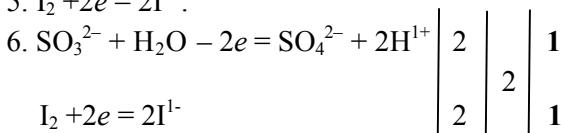
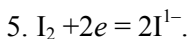


Урівнюємо число атомів кожного елемента у схемі:



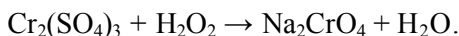
Урівнюємо число зарядів у лівій і правій частинах схеми зарядами електронів і отримуємо іонно-електронне рівняння, тобто рівняння першої напівреакції:



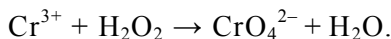


Приклад 7.7. Скласти рівняння реакції окиснення хром(III) сульфату дигідроген пероксидом у лужному середовищі:

1. Складаємо загальну молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



2. Складаємо загальну іонно-молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



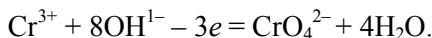
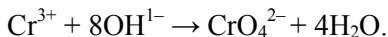
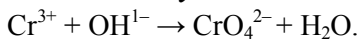
3. Визначаємо відновник і окисник:

Відновник – Cr^{3+} -іони, окисник – H_2O_2 .

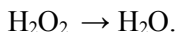
4. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції окиснення відновника – першу напівреакцію.

Відповідно **правилу 1**, якщо продукти окиснення відновника містять більше атомів Оксигену, ніж вихідна речовина, то недостаючи атоми Оксигену в лужних розчинах беруть від гідроксид-іонів ($2\text{OH}^{1-} = \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$), причому на один атом Оксигену, який приєднується до частинки відновника, в лужному середовищі витрачаються два іона OH^{1-} і звільняється одна молекула H_2O , тобто **число гідроксидних груп в лівій частині рівняння має бути в два рази більше, ніж число**

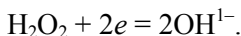
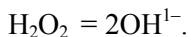
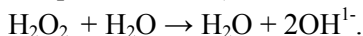
відсутніх атомів Оксигену, щоб зайві атоми Гідрогену можна було зв'язати в молекули води.



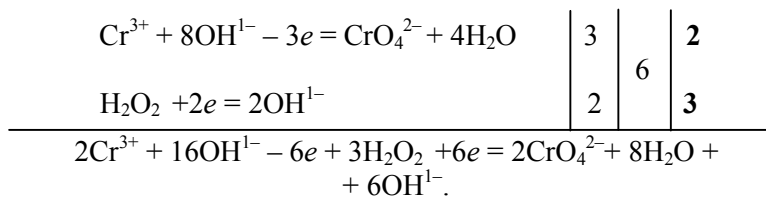
5. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції відновлення окисника – другу напівреакцію.



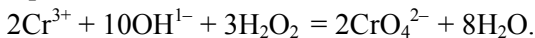
Відповідно **правилу 2**, якщо окисник складний оксигеновмісний, то на один атом Оксигену, що витрачається частинкою окисника, в нейтральному і лужному середовищі витрачається одна молекула води і утворюється два гідроксид-іона ($\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^{1-}$).



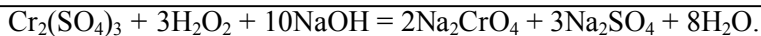
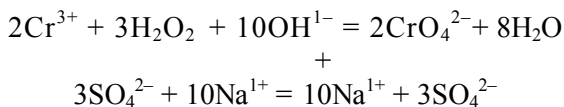
6. Знаходимо суму першої і другої напівреакцій, знайшовши найменше спільне кратне для відданих і приєднаних електронів, і виводимо повне іонно-електронне рівняння даної реакції:



7. Проводимо спрощення рівняння шляхом скорочення числа електронів і складання подібних членів:



8. Записуємо молекулярне рівняння:



Окиснення натрій сульфату(IV) калій перманганатом проходить в кислому і в нейтральному середовищі.

Приклад 7.8. Скласти рівняння реакції окиснення натрій сульфату(IV) калій перманганатом **в кислому середовищі**.

Як середовище застосовують сульфатну кислоту.

1. Складаємо загальну молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



2. Складаємо загальну іонно-молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



3. Визначаємо відновник і окисник:

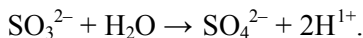
Відновник – іони SO_3^{2-} , окисник – MnO_4^{1-} -іони.

4. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції окиснення відновника – першу напівреакцію.

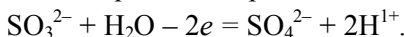
Відповідно **правилу 1**, якщо продукти окиснення відновника містять більше атомів Оксигену, ніж вихідна речовина, то недостаючи атоми Оксигену беруть в кислих і нейтральних розчинах від води ($\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^{1+}$), причому на один атом Оксигену, який приєднується до частинки відновника, в кислому і нейтральному середовищі витрачається одна молекула H_2O і звільняються два гідроген-іона (H^{1+}).



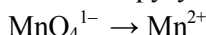
Урівнюємо число атомів кожного елемента у схемі.



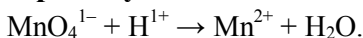
Потім урівнюємо число зарядів у лівій і правій частинах схеми зарядами електронів і отримуємо іонно-електронне рівняння першої напівреакції:



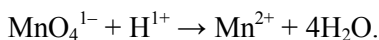
5. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції відновлення окисника – другу напівреакцію.



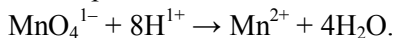
Відповідно **правилу 2:**



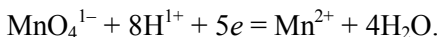
Урівнюємо число атомів Оксигену в лівій і правій частинах схеми:



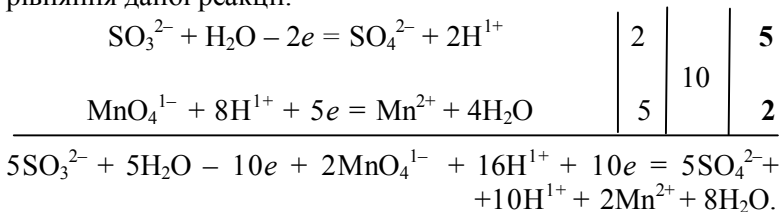
Урівнюємо тепер число H^{1+} -іонів:



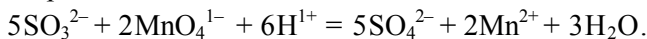
Урівнюємо число зарядів у лівій і правій частинах схеми.



6. Знаходимо суму першої і другої напівреакцій, знайшовши найменше спільне кратне для відданих і приєднаних електронів, і виводимо повне іонно-електронне рівняння даної реакції:

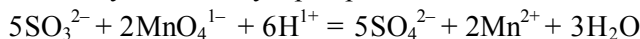


7. Проводимо спрощення рівняння шляхом скорочення числа електронів і складання подібних членів:

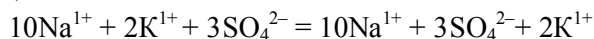


8. Перевіряємо правильність складання іонно-молекулярного рівняння, підраховуючи число атомів кожного елемента в лівій і в правій частинах рівняння і число зарядів.

9. Записуємо молекулярне рівняння.



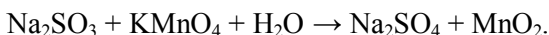
+



Сульфат(IV)-іони окиснюються калій перманганатом і в нейтральному середовищі.

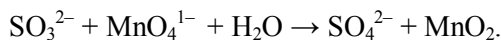
Приклад 7.9. Скласти рівняння реакції окиснення натрій сульфату(IV) калій перманганатом в нейтральному середовищі.

1. Складаємо загальну молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



У нейтральному середовищі калій перманганат відновлюється до манган діоксиду.

2. Складаємо загальну іонно-молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:

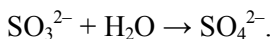


3. Визначаємо відновник і окисник:

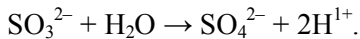
Відновник – іони SO_3^{2-} , окисник – MnO_4^{1-} -іони.

4. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції окиснення відновника – першу напівреакцію.

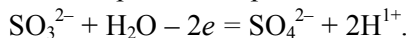
Схему окиснення відновника можна записати за **правилом 1**: якщо продукти окиснення відновника містять більше атомів Оксигену, ніж вихідна речовина, то недостаючи атоми Оксигену беруть в кислих і **нейтральних розчинах** від води ($\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^{1+}$), причому на один атом Оксигену, який приєднується до частинки відновника, в кислому і нейтральному середовищі витрачається одна молекула H_2O і звільняються два іона H^{1+} .



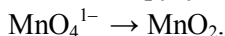
Урівнюємо число атомів кожного елемента у схемі.



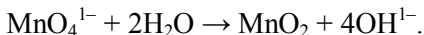
Потім урівнюємо число зарядів у лівій і правій частинах схеми зарядами електронів і отримуємо іонно-електронне рівняння першої напівреакції:



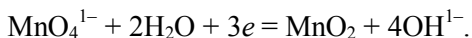
5. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції відновлення окисника – другу напівреакцію.



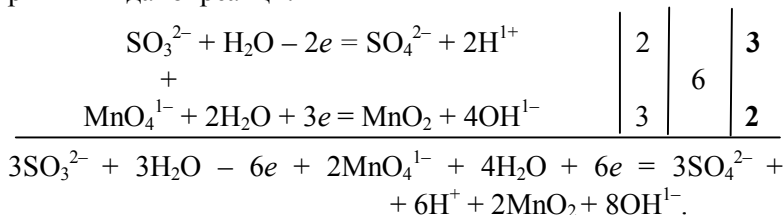
Відповідно **правилу 2**, якщо окисник складний оксигеновмісний, то на один атом Оксигену, що витрачається частинкою окисника, в **нейтральному і лужному середовищі** витрачається одна молекула води і утворюється два гідроксид-іона ($\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^{1-}$):



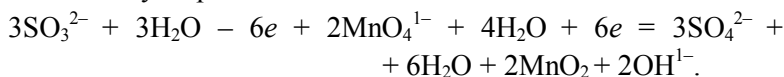
Урівнюємо число зарядів у лівій і правій частинах схеми.



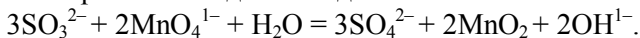
6. Знаходимо суму першої і другої напівреакцій, знайшовши найменше спільне кратне для відданих і приєднаних електронів, і виводимо повне йонно-електронне рівняння даної реакції:



При додаванні рівнянь напівреакцій (**пункт 6**) у правій частині загального йонно-молекулярного рівняння 6OH^{1-} і 6H^{1+} -іонів утворюють $6\text{H}_2\text{O}$.

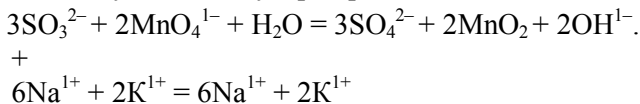


7. Проводимо спрощення рівняння шляхом скорочення числа електронів і складання подібних членів:



8. Перевіряємо правильність складання йонно-молекулярного рівняння, підраховуючи число атомів кожного елемента в лівій і в правій частинах рівняння і число зарядів.

9. Записуємо молекулярне рівняння.



Приклад 7.10. Скласти рівняння реакції окиснення амоній сульфїду калій дихроматом у лужному середовищі.

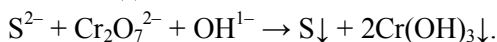
При окисненні сульфїдів калій дихроматом у лужному середовищі хром(VI) відновлюється до хрому(III), який,

відповідно **правилу 3**, у лужному середовищі утворює осад хром(III) гідроксиду.

1. Складаємо загальну молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



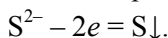
2. Складаємо загальну іонно-молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



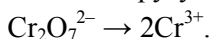
3. Визначаємо відновник і окисник:

Відновник – S^{2-} -іони, окисник – $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

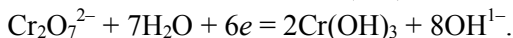
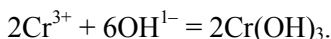
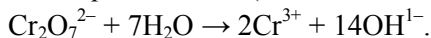
4. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції окиснення відновника – першу напівреакцію:



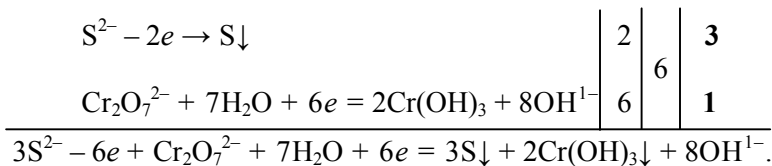
5. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції відновлення окисника – другу напівреакцію.



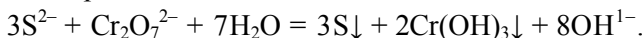
Відповідно **правилу 2**, якщо окисник складний оксигеновмісний, то на один атом Оксигену, що втрачається частинкою окисника, в нейтральному і лужному середовищі втрачається одна молекула води і утворюється два гідроксид-іона ($\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^{1-}$):



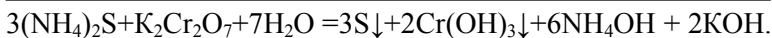
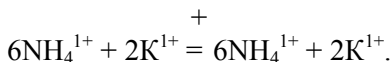
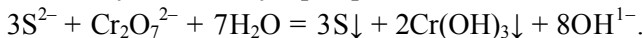
6. Знаходимо суму першої і другої напівреакцій, знайшовши найменше спільне кратне для відданих і приєднаних електронів, і виводимо повне іонно-електронне рівняння даної реакції:



7. Проводимо спрощення рівняння шляхом скорочення числа електронів і складання подібних членів:

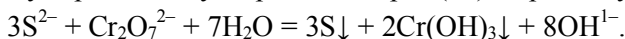


8. Записуємо молекулярне рівняння:

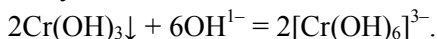


Приклад 7.11. Скласти рівняння реакції окиснення амоній сульфїду калій дихроматом у сильнолужному середовищі.

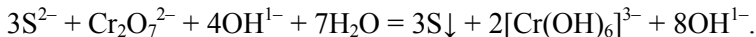
При окисненні сульфїдів калій дихроматом у лужному середовищі хром(VI) відновлюється до хрому(III), який у лужному середовищі утворює осад хром(III) гідроксиду:



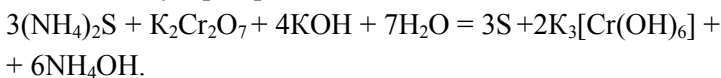
У надлишку лугу утворений хром(III) гідроксид (амфотерний гідроксид) розчиняється з утворенням гідроксокомплексу:



Відповідно **правилу 4**, сумарне рівняння реакції взаємодії сульфїд-іонів з дихромат(VI)-іонами і реакції комплексоутворення має такий вигляд:

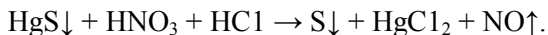


Молекулярне рівняння:

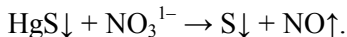


Приклад 7.12. Скласти рівняння реакції взаємодії меркурій(II) сульфід з «царською водкою» (за нагрівання).

1. Складаємо загальну молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



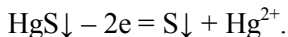
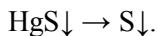
2. Складаємо загальну іонно-молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



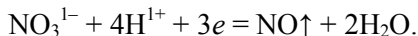
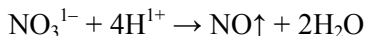
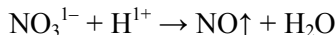
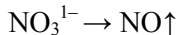
3. Визначаємо відновник і окисник:

Відновник – HgS, окисник – NO_3^{1-} -іони.

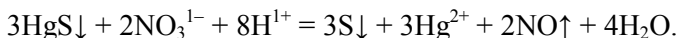
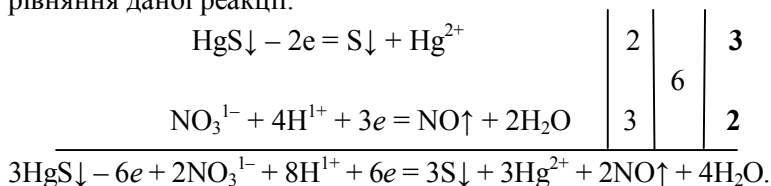
4. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції окиснення відновника – першу напівреакцію:



5. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції відновлення окисника – другу напівреакцію.

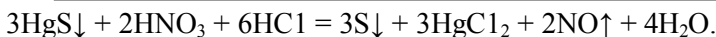
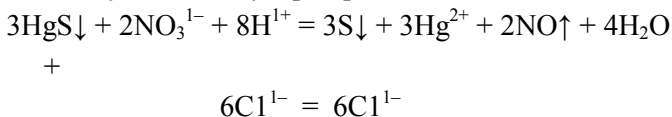


6. Знаходимо суму першої і другої напівреакцій, знайшовши найменше спільне кратне для відданих і приєднаних електронів, і виводимо повне іонно-електронне рівняння даної реакції:

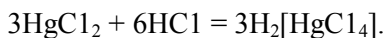


7. Перевіряємо правильність складання іонно-молекулярного рівняння.

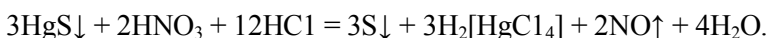
8. Записуємо молекулярне рівняння.



9. Утворений меркурій(II) хлорид взаємодіє з надлишком хлоридної кислоти, утворюючи комплексну сполуку:



Отже, сумарне молекулярне рівняння реакції окиснення меркурій(II) сульфідів «царською водкою» має такий вигляд:



Приклад 7.13. Скласти рівняння реакції окиснення арсен(III) сульфідів нітратною кислотою за схемою:



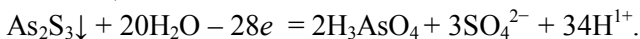
1. Складаємо загальну іонно-молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



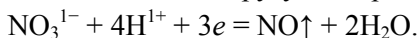
2. Визначаємо відновник і окисник:

Відновник – As_2S_3 , окисник – NO_3^{1-} -іони.

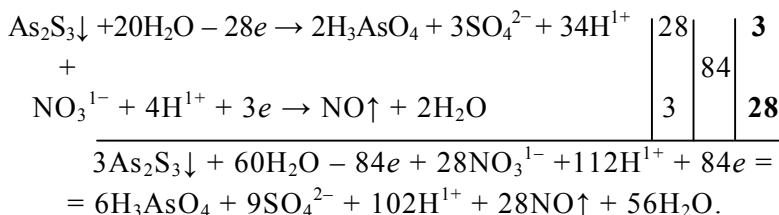
3. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції окиснення відновника – першу напівреакцію.



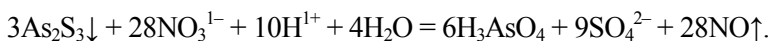
4. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції відновлення окисника – другу напівреакцію.



5. Знаходимо суму першої і другої напівреакцій, знайшовши найменше спільне кратне для відданих і приєднаних електронів, і виводимо повне іонно-електронне рівняння даної реакції:

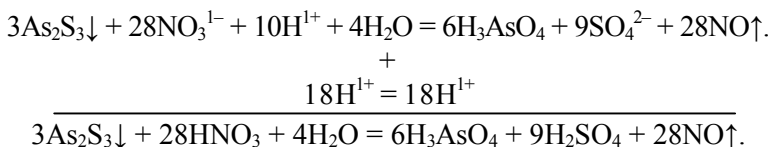


6. Проводимо спрощення рівняння шляхом скорочення числа електронів і складання подібних членів:

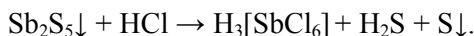


7. Перевіряємо правильність складання іонно-молекулярного рівняння.

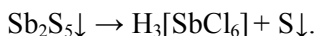
8. Записуємо молекулярне рівняння:



Приклад 7.14. Скласти рівняння окисно-відновної реакції за схемою:



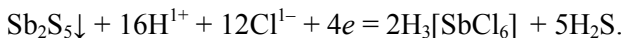
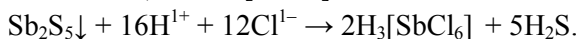
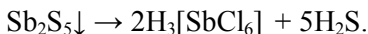
1. Складаємо загальну іонно-молекулярну схему реакції окиснення-відновлення:



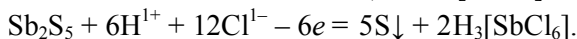
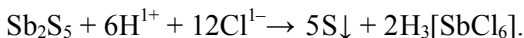
2. Визначаємо відновник і окисник:

Відновник – S^{-2} , окисник – Sb^{+5} .

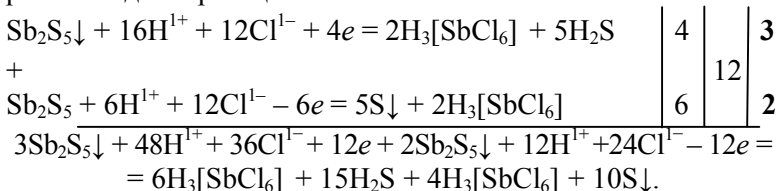
3. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції окиснення відновника – першу напівреакцію.



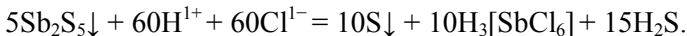
4. Складаємо окремо іонно-електронне рівняння для реакції відновлення окисника – другу напівреакцію:



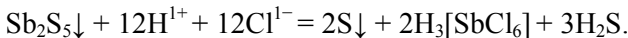
5. Знаходимо суму першої і другої напівреакцій, знайшовши найменше спільне кратне для відданих і приєднаних електронів, і виводимо повне іонно-електронне рівняння даної реакції:



6. Проводимо спрощення рівняння шляхом скорочення числа електронів і складання подібних членів:

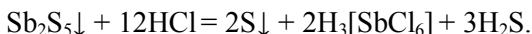


Скорочуємо коефіцієнти рівняння шляхом ділення на 5:



7. Перевіряємо правильність складання іонно-молекулярного рівняння.

8. Записуємо молекулярне рівняння:



Переваги і недоліки іонно-електронного методу в порівнянні з методом електронного балансу

Переваги методу:

1. В електронно-іонному методі розглядаються реально існуючі частинки, а не гіпотетично існуючі. Адже, в справжньому розчині немає іонів Mn^{+7} , Cr^{+6} , S^{+6} , а є MnO_4^{1-} -, $Cr_2O_7^{2-}$ - та SO_4^{2-} -іони.

2. Немає потреби знати ступені окиснення атомів елементів.

3. Очевидна роль середовища, як активного учасника всього окисно-відновного процесу.

4. Немає потреби знати всі продукти реакції, адже вони з'являються у рівняннях напівреакцій при їх складанні.

5. За іонно-молекулярним рівнянням нескладно написати молекулярне рівняння, підібравши протиіони.

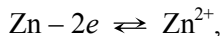
Недоліком іонно-електронного методу є те, що його можна застосовувати для підбору коефіцієнтів окисно-відновних реакцій, які проходять тільки у розчинах.

Окисно-відновний потенціал. Рівняння Нернста

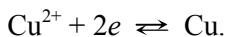
Короткі теоретичні відомості

Розподіл окисно-відновних реакцій на напівреакції є не тільки формальним прийомом, який полегшує розуміння процесу передачі електронів, але і дозволяє визначити потенціал окремої редокс-пари.

Якщо компоненти кожної напівреакції розмістити в різних посудинах, розчини у яких з'єднані мембраною, або солевим містком (трубка, заповнена гелем агар-агару, просоченим насиченим розчином KCl), в кожному з посудин опустити електроди (платиновий дріт (інертний електрод), або електродами можуть бути і самі компоненти напівреакцій, наприклад, металічний цинк, залізо, мідь та ін.) і замкнути їх на гальванометр, то останній покаже наявність електричного струму. Такий пристрій називають гальванічним елементом, а кожному з посудин із розчином і металічним дротом – напівелементом. На рис. 7.1 наведена схема мідно-цинкового гальванічного елемента (елемента Данієля–Якобі), у якому цинкова пластинка занурена у водний розчин солі цього ж металу ($ZnSO_4$) і мідна пластинка занурена в розчин $CuSO_4$. У мідно-цинковому гальванічному елементі проходить напівреакція окиснення цинку:



далі електрони переносяться за допомогою зовнішнього металевого провідника до мідної пластинки, на якій проходить відновлення іонів Cu^{2+} .



Електрод, на якому проходить окиснення, називають *анодом* (у нашому прикладі цинкова пластинка), а електрод, на якому проходить відновлення, називають *катодом* (у нашому прикладі мідна пластинка). Анод є негативним полюсом гальванічного елемента, катод – позитивним.

Загальний процес описується сумою цих напівреакцій:

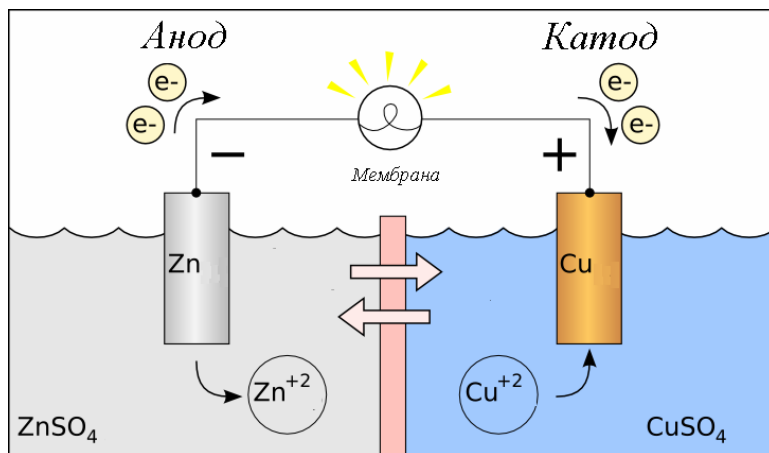
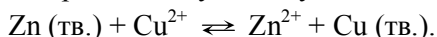


Рис. 7.1. Схема мідно-цинкового гальванічного елемента

При проходженні реакції в гальванічному елементі хімічна енергія перетворюється на електричну. Електричною характеристикою електроду (напівелементу) є *потенціал*, а електрохімічного ланцюга – *електрорушійна сила* (ЕРС) гальванічного елемента. *Електрорушійна сила* є різницею потенціалів двох електродів ($ЕРС = E_1 - E_2$) і характеризує здатність електронів відновника переходити до окисника.

Потенціал окремої редокс-пари (в нашому прикладі Zn^{2+}/Zn і Cu^{2+}/Cu) виміряти неможливо. Тому напівелемент,

потенціал якого необхідно визначити, комбінують з напівелементом, потенціал якого прийнятий за стандарт. Як такий напівелемент (електрод) використовують стандартний водневий електрод.

Водневий електрод складається із платинової пластинки, покритої шаром платинової чорноти для забезпечення достатньої площі поверхні і зануреної в розчин, що містить гідроген-іони. Таку платинову пластинку повинен постійно обтікати газоподібний водень.

Якщо активність гідроген-іонів у розчині дорівнює 1 моль/дм³ і тиск газоподібного водню рівний 101325 Па (1 атм), водневий електрод називають стандартним.

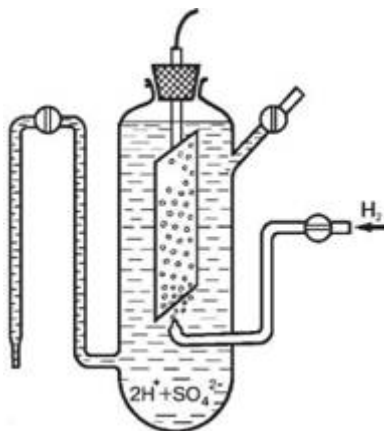
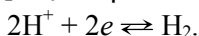


Рис. 7.2. Водневий електрод

Водневому електроду $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$ відповідає реакція:

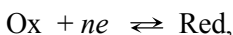


Платина не бере участі в електрохімічній реакції і служить тільки для перенесення електронів. Потенціал

стандартного водневого електрода прийнятий рівним нулю при всіх температурах ($E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В}$).⁷

Стандартні електродні потенціали⁸ великої кількості окисно-відновних пар ($E^0(\text{Ох}/\text{Red})$) виміряні і наводяться в таблицях, наприклад, таблиця 7.1. Форми таблиць стандартних електродних потенціалів можуть дещо відрізнятися. Наприклад, в таблиці Додатку 4 напівреакції згруповані по елементах.

Знак стандартного потенціалу вказує, самочинно або ні проходить реакція відновлення в парі із стандартним водневим електродом. Якщо $E^0(\text{Ох}/\text{Red})$ позитивний, то в даному напівелементі проходить реакція відновлення:



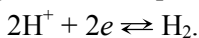
а водневому електроду відповідає реакція окиснення:



Якщо $E^0(\text{Ох}/\text{Red})$ негативний, то в даному напівелементі проходить реакція окиснення:



а водневому електроду відповідає реакція відновлення:



Незалежно від знаку стандартного потенціалу, рівняння електродних реакцій записують так, щоб окиснена форма компонента була зліва (див. табл. 7.1).

⁷ На практиці для вимірювання потенціалів найчастіше використовують інші електроди порівняння – аргентум хлоридний і насичений каломельний. Потенціали цих електродів виміряні з великою точністю.

⁸ Стандартні умови: активність реагуючих речовин рівна одинці, тиск рівний 101325 Па, температура 298 К.

Таблиця 7.1

Стандартні електродні потенціали⁹

Напівреакція	E^0 , В
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
$NaBiO_3 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	1,8
$H_2O_2 + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,776
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1,74
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2(тв.) + 2H_2O$	1,695
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cl_2(газ) + H_2O$	1,63
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2} Br_2 + 3H_2O$	1,52
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cl_2 + 3H_2O$	1,47
$PbO_2(тв.) + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$ClO_4^- + 8H^+ + 8e \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O$	1,380
$Cl_2(газ) + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,359
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$MnO_2(тв.) + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,229
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2 + 3H_2O$	1,178
$Br_2(рід.) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,065
$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO(газ) + H_2O$	1,00
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0,96
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,94
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,920

⁹ Значення E^0 узяті із підручника: Skoog D. West D. Fundamentals of analytical Chemistry. Vol. 2. New York. : Holt. Rinehart and Winston, 1976. 438 p.

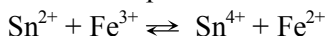
$\text{Cu}^{+} + e \rightleftharpoons \text{CuI (тв.)}$	0,86
$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg (рід.)}$	0,854
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{O}_2(\text{газ}) + 2\text{H}^{+} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{MnO}_4^{-} + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^{+} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,559
$\text{I}_2(\text{тв.}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^{-}$	0,5355
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^{+} + 4e \rightleftharpoons \text{S(тв.)} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,45
$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	0,36
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu (тв.)}$	0,345
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв.}) + 2e \rightleftharpoons \text{Hg (рід.)}$	0,268
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,154
$\text{S (тв.)} + 2\text{H}^{+} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S (газ)}$	0,141
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08
$2\text{H}^{+} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{газ})$	0,000
$\text{NO}_3^{-} + 7\text{H}_2\text{O} + 8e \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^{-}$	-0,12
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb (тв.)}$	-0,12
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni (тв.)}$	-0,25
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe (тв.)}$	-0,44
$2\text{CO}_2(\text{газ}) + 2\text{H}^{+} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn (тв.)}$	-0,763
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al (тв.)}$	-1,66

Стандартний потенціал редокс-системи Oх/Red використовують як характеристику окисно-відновних властивостей сполук. Чим більше позитивне значення стандартного потенціалу, тим сильніший окисник (Oх), проте відновлені форми (Red) сильних окисників мають слабо виражені відновні властивості. Окиснені форми сильних відновників мають слабкі окисні властивості.

Наприклад, KMnO_4 – сильніший окисник ніж $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, тому що $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В} > E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}$, проте відновні властивості іона Mn^{2+} слабкіші, ніж іона Cr^{3+} .

Якщо у розчині є декілька відновників, то першим буде окиснюватися той відновник, який сильніше, тобто у якого найменший окисно-відновний потенціал.

Порівняння величин стандартних потенціалів може бути використане для прогнозування напрямку окисно-відновних реакцій. *Якщо різниця стандартних потенціалів окисно-відновних пар, що виступають у даній реакції як окисник і як відновник, позитивна ($E^0(\text{Ox}) - E^0(\text{Red}) > 0$), реакція самочинно проходить у прямому напрямі.* Наприклад, окисно-відновна реакція :



самочинно проходить у прямому напрямі, тому що електрорушійна сила ΔE^0 має позитивне значення:

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,771 - (+0,15) = 0,621 \text{ В.}$$

$$\Delta E^0 > 0.$$

Залежність між *реальним* рівноважним окисно-відновним потенціалом E (потенціал електрода в нестандартних умовах) і стандартним електродним потенціалом передається рівнянням Нернста:

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})},$$

де R – універсальна газова стала, яка дорівнює $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

T – абсолютна температура, К;

n – число електронів, які беруть участь в електродному процесі;

F – стала Фарадея, яка дорівнює 96500 Кл ;

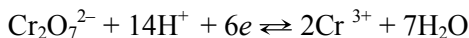
$a(\text{Ox})$, $a(\text{Red})$ – активності окисненої та відновленої форм редокс-пари в степенях їх стехіометричних коефіцієнтів, моль/дм³.

Якщо в рівнянні Нернста підставити чисельні значення констант і перейти до десяткових логарифмів, то за температури 298 К (25 °С) воно набуває вигляд:

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}.$$

На величину реального потенціалу впливають такі чинники, як рН середовища, концентрації компонентів, комплексоутворення, утворення осадів тощо.

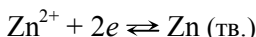
Якщо гідроген- або гідроксид-іони беруть участь в напівреакції окиснення (або відновлення), тоді активність цих іонів враховується в рівнянні Нернста. Наприклад, для напівреакції відновлення дихромат-іонів у кислому середовищі



реальний рівноважний окисно-відновний потенціал за рівнянням Нернста визначається так:

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot a(\text{H}^+)^{14}}{a^2(\text{Cr}^{3+})}$$

*Якщо в реакції компоненти знаходяться в стандартному стані (тверді форми, газу), їх можна **виключити** з рівняння Нернста, оскільки їх активності дорівнюють 1.* Наприклад, для напівреакції відновлення іонів цинку



форма запису рівняння Нернста така:

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Zn}^{2+}).$$

Концентрація води в розбавлених водних розчинах – величина практично стала, тому її значення включене у величину стандартного потенціалу системи.

На практиці зручніше користуватися концентраціями, а не активностями.

Потенціал водневого електрода в нестандартних умовах (реальний рівноважний окисно-відновний потенціал) за рівнянням Нернста визначається так:

$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{H}^+)^2}{a(\text{H}_2)}.$$

$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,059 \lg[\text{H}^+] \quad \text{або} \quad E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \text{pH}.$$

Приклади розв'язування типових задач

Приклад 7.15. Обчислити е.р.с. гальванічного елемента, який складається із стандартного водневого електрода і пари Ni^{2+}/Ni , якщо рівноважна молярна концентрація іонів нікелю дорівнює $0,01$ моль/дм³.

Дано:

Ni^{2+}/Ni

$[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³

е.р.с. – ?

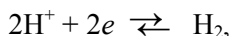
З довідника:

$E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ В;

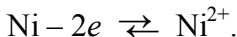
$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25$ В.

Розв'язування:

Окисно-відновна пара H^+/H_2 з більшим стандартним окисно-відновним потенціалом є окисником по відношенню до окисно-відновної пари Ni^{2+}/Ni з меншим стандартним окисно-відновним потенціалом, тому водневому електроду в гальванічному елементі відповідає реакція відновлення:



а в нікелевому напівелементі проходить реакція окиснення:



1) Чому дорівнює реальний рівноважний окисно-відновний потенціал пари Ni^{2+}/Ni ?

Реальний рівноважний окисно-відновний потенціал пари Ni^{2+}/Ni за рівнянням Нернста визначається так:

$$\begin{aligned} E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) &= E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Ni}^{2+}] = \\ &= -0,25 + 0,0295 \lg 0,01 = -0,25 - 0,059 = -0,309 \text{ (В)}. \end{aligned}$$

2) Чому дорівнює е.р.с. гальванічного елемента?

$$\text{Е.р.с.} = E(2\text{H}^+/\text{H}_2) - E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}).$$

Оскільки водневий електрод стандартний, $E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$, то е.р.с. гальванічного елемента рівна $-E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$.

$$\text{Е.р.с.} = 0 - E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}),$$

$$\text{Е.р.с.} = -E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = 0,309 \text{ В.}$$

Відповідь: е.р.с. = 0,309 В¹⁰.

Приклад 7.16. Обчислити окисно-відновний потенціал пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ у розчині за умови: $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,2$ моль/дм³; $[\text{Cr}^{3+}] = 0,01$ моль/дм³; $[\text{H}^+] = 0,001$ моль/дм³.

Дано:

$$\left. \begin{aligned} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] &= 0,2 \text{ моль/дм}^3 \\ [\text{Cr}^{3+}] &= 0,01 \text{ моль/дм}^3 \\ [\text{H}^+] &= 0,001 \text{ моль/дм}^3 \\ E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) &= ? \end{aligned} \right\}$$

З довідника:

$$\begin{aligned} E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) &= 0 \text{ В;} \\ E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) &= 1,33 \text{ В.} \end{aligned}$$

¹⁰ Електрорушійна сила (е.р.с.) гальванічного елемента завжди має позитивне значення.

Розв'язування:

1) Яке значення реального окисно-відновного потенціалу пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$?

Для напівреакції:



реальний окисно-відновний потенціал можна розрахувати за рівнянням Нернста:

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$\begin{aligned} E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) &= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,2 \cdot 0,001^{14}}{0,01^2} = \\ &= 1,33 + 0,009833 \cdot \lg(2 \cdot 10^{-39}) = 1,33 - 0,38 = 0,95 \text{ (В)}. \end{aligned}$$

Відповідь: $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 0,95 \text{ В}$.

Приклад 7.17. Розрахувати, чи можна здійснити в стандартних станах речовин реакції окиснення йодид- та бромід-іонів іонами феруму(III)?

Дано:

$$[\text{I}^-] = 1 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{Br}^-] = 1 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ моль/дм}^3$$

$$\Delta E^0 = ?$$

З довідника:

$$E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,5355 \text{ В};$$

$$E^0(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,065 \text{ В};$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}.$$

Розв'язування:

1) Записуємо рівняння першої реакції, яке відповідає окисненню йодид-іонів іонами феруму(III).

Визначаємо окисно-відновні пари в рівнянні реакції і знаходимо величини стандартних окисно-відновних потенціалів цих редокс-пар:

Окисно-відновні пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і $\text{I}_2/2\text{I}^-$.

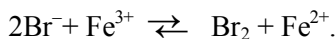
Стандартний окисно-відновний потенціал пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ дорівнює 0,771 В, а пари $\text{I}_2/2\text{I}^-$ 0,5355 В, тому окисником буде іон Fe^{3+} , який належить парі $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

2) Яка різниця стандартних окисно-відновних потенціалів редокс-пар, що беруть участь в реакції?

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Ox}) - E^0(\text{Red}) = 0,771 - 0,5355 = 0,2355(\text{В}) > 0.$$

Різниця позитивна, тому реакція окиснення йодид-іонів іонами феруму(III) можлива.

3) Записуємо рівняння другої реакції, яке відповідає окисненню бромід-іонів іонами феруму(III):

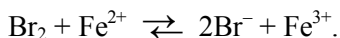


Визначаємо окисно-відновні пари в рівнянні реакції і знаходимо величини стандартних окисно-відновних потенціалів цих редокс-пар:

Окисно-відновні пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$.

Стандартний окисно-відновний потенціал пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ дорівнює 0,771 В, а пари $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ рівний 1,065 В.

$E^0(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) > E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, тому окисником буде Br_2 , який належить парі $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$, і реакція буде проходити у зворотньому напрямі:



Відповідь: Fe^{3+} -іон може окиснювати йодид-іон у стандартних станах, але не може окиснювати бромід-іон.

Приклад 7.18. Змішали 30 см³ розчину хром(III) сульфату з молярною концентрацією речовини Cr₂(SO₄)₃ 0,10 моль/дм³ і 20 см³ розчину калій дихромату з молярною концентрацією речовини K₂Cr₂O₇ 0,20 моль/дм³. Розрахувати реальний електродний потенціал отриманої системи, якщо рН отриманого розчину дорівнює 1.

Дано:

$$c_1(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,10 \text{ моль/дм}^3$$

$$c_1(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,20 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ розч.}) = 30 \text{ см}^3$$

$$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) = 20 \text{ см}^3$$

$$\text{pH} = 1$$

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) - ?$$

З довідника:

$$E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В.}$$

Розв'язування:

Для обчислення електродного потенціалу отриманої системи Cr₂O₇²⁻/2Cr³⁺ необхідно визначити рівноважні концентрації дихромат-іонів, іонів хрому(III) і гідроген-іонів в розчині.

1) Які молярні концентрації кожної речовини у розчині після змішування?

Загальний об'єм розчину дорівнює:

$$V_{\text{заг.}} = V_1 + V_2 = 20 + 30 = 50 \text{ (см}^3\text{)};$$

$$c_2(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{c_1(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot V(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3)}{V_{\text{заг.}}} = \frac{0,10 \cdot 30}{50} = 0,06 \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$c_2(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{c_1(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V_{\text{зар.}}} = \frac{0,20 \cdot 20}{50} = 0,08 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

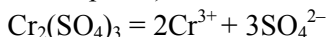
2) Які молярні концентрації іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і Cr^{3+} у розчині після змішування?

Відповідно до рівняння дисоціації солі калій дихромату (сильний електроліт)



рівноважна молярна концентрація дихромат-іонів дорівнює молярній концентрації калій дихромату, тобто 0,08 моль/дм³.

Відповідно до рівняння дисоціації солі хром(III) сульфату (сильний електроліт)



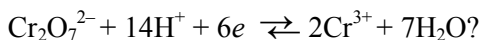
маємо:

$$c(\text{Cr}^{3+}) = 2 \cdot c(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 2 \cdot 0,060 = 0,12 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3) Яка рівноважна молярна концентрація гідроген-іонів у розчині?

$$\text{pH} = 1; -\lg[\text{H}^+] = 1; \lg[\text{H}^+] = -1; [\text{H}^+] = \text{antlg}(-1) = 0,1 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4) Яке значення реального потенціалу напівреакції



Підставивши відповідні числові значення в рівняння Нернста для даної системи:

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}) = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2},$$

отримаємо:

$$E = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,08 \cdot (0,1)^{14}}{(0,12)^2} = 1,20 \text{ (В)}.$$

Відповідь: $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}) = 1,20 \text{ В}$.

Приклад 7.19. Обчислити потенціал водневого електрода в 0,5 M розчині натрій ацетату.

Дано:

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,5 \text{ моль/дм}^3}{E(2\text{H}^+/\text{H}_2) - ?}$$

З довідника:

$$pK(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76.$$

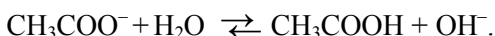
Розв'язування:

Потенціал водневого електрода $2\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$ розраховуємо за формулою:

$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059\text{pH}.$$

1) Яке значення pH розчину?

pH розчину визначається гідролізом солі, утвореної сильною основою і слабкою кислотою (лужне середовище):



$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{солі}}$$

$$\text{pH} = 7 + 2,38 + \frac{1}{2} \lg 0,5 = 9,23.$$

2) Яке значення потенціалу водневого електроду?

$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059\text{pH}.$$

$$E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \cdot 9,23 = -0,545 \text{ В}.$$

Відповідь: $E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,545 \text{ В}.$

Приклад 7.20. У якому напрямку може проходити реакція в системі, яка містить арсенатну(V) і арсенатну(III) кислоти з молярними концентраціями 0,1 моль/дм³ кожна і пару йод і йодид-іони з молярними концентраціями 0,001 і 0,1 моль/дм³, відповідно, при pH розчину: а) 0; б) 3?

Дано:

$$c(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{HAsO}_2) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{I}_2) = 0,001 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\Gamma) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{pH} = 0; 3$$

$$\Delta E - ?$$

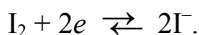
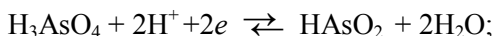
З довідника:

$$E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2) = 0,559 \text{ В};$$

$$E^0(\text{I}_2 / 2\Gamma) = 0,5355 \text{ В}.$$

Розв'язування:

Запишемо рівняння можливих напівреакцій:



1) Яка рівноважна молярна концентрація гідроген-іонів при $\text{pH} = 0$?

$$\text{pH} = 0; -\lg[\text{H}^+] = 0; [\text{H}^+] = \text{antlg}(0) = 10^0 = 1 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2) Яка рівноважна молярна концентрація гідроген-іонів при $\text{pH} = 3$?

$$\begin{aligned} \text{pH} = 3; -\lg[\text{H}^+] = 3; \lg[\text{H}^+] = -3; [\text{H}^+] = \text{antlg}(-3) = \\ = 1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}. \end{aligned}$$

3) Яке значення реального потенціалу пари $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2$ при $\text{pH} = 0$?

За рівнянням Нернста для даної системи обчислюємо реальний потенціал пари $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2$ при $\text{pH} = 0$.

$$\begin{aligned} E(\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2) = E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2) + \\ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]}. \end{aligned}$$

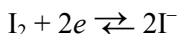
Підставляємо в останнє рівняння чисельні значення концентрацій всіх учасників реакції і отримуємо:

$$E(\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2) = 0,559 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1 \cdot 1^2}{0,1} = 0,559 \text{ В.}$$

4) Яке значення реального потенціалу пари $\text{I}_2/2\Gamma^-$?

$$E(\text{I}_2/2\Gamma^-) = E^0(\text{I}_2 / 2\Gamma^-) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\Gamma^-]^2}.$$

Реальний потенціал пари $\text{I}_2/2\Gamma^-$ не залежить від концентрації гідроген-іонів, тому що напівреакція



проходить без участі середовища.

$$E(\text{I}_2/2\Gamma^-) = 0,5355 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,001}{(0,1)^2} = 0,5355 - 0,0295 = 0,506 \text{ В.}$$

5) Чи може арсенатна(V) кислота окиснювати йодид-іон при $\text{pH} = 0$?

$$E(\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2) = 0,559 \text{ В; } E(\text{I}_2/2\Gamma^-) = 0,506 \text{ В.}$$

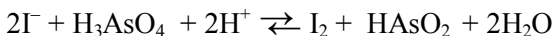
$$E(\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2) > E(\text{I}_2/2\Gamma^-),$$

тому пара $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2$ буде окисником по відношенню до пари $\text{I}_2/2\Gamma^-$.

6) Яка різниця реальних окисно-відновних потенціалів при $\text{pH} = 0$?

$$\Delta E = 0,559 - 0,506 = 0,053 \text{ (В).}$$

Різниця позитивна, тому реакція



при $\text{pH} = 0$ можлива.

7) Яке значення реального потенціалу пари $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2$ при $\text{pH} = 3$?

За рівнянням Нернста для даної системи обчислюємо реальний потенціал пари $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2$ при $\text{pH} = 3$.

$$E(\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2) = E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]}$$

Підставляємо в останнє рівняння чисельні значення концентрацій учасників напівреакції і отримуємо:

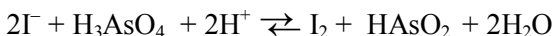
$$E(\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2) = 0,559 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1 \cdot 0,001^2}{0,1} = 0,382 \text{ В.}$$

8) Чи може арсенатна(V) кислота окиснювати йодид-іон при $\text{pH} = 3$?

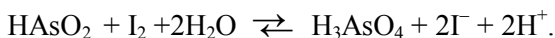
$$E(\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2) = 0,382 \text{ В; } E(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,506 \text{ В}$$

$$E(\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2) < E(\text{I}_2/2\text{I}^-),$$

тому пара $\text{I}_2/2\text{I}^-$ буде окисником по відношенню до пари $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2$ і реакція



буде проходити у зворотньому напрямку – у напрямку окиснення арсенатної(III) кислоти йодом:



Відповідь: при $\text{pH} = 0$ ($\Delta E > 0$) можлива пряма реакція; при $\text{pH} = 3$ пряма реакція неможлива, реакція буде проходити у зворотньому напрямку.

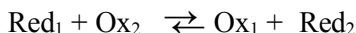
Таким чином, зміна величини pH може впливати не тільки на величину окисно-відновного потенціалу, але іноді і на напрямок перебігу реакції.

Константа рівноваги окисно-відновної реакції

Короткі теоретичні відомості

При вивченні окисно-відновних реакцій у деяких випадках необхідно знати не тільки напрям проходження процесу, а й наскільки глибоко проходить даний процес. Так, наприклад, в кількісному аналізі можна спиратися лише на ті реакції, які проходять практично до кінця, або ж наближаються до цього.

Повнота (глибина) проходження реакції зліва направо (прямої реакції) визначається значенням константи рівноваги для будь-яких оборотних процесів. Оборотні реакції, як відомо, призводять до встановлення хімічної рівноваги, яка характеризується константою рівноваги $K_{\text{рівн.}}$. *В окисно-відновному процесі стан рівноваги настає тоді, коли окисно-відновні потенціали обох спряжених окисно-відновних пар стають рівними один одному.* Для оборотньої реакції:



стан рівноваги відповідає рівності $E(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$ і $E(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$, де $E(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$ і $E(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ — окисно-відновні потенціали обох спряжених окисно-відновних пар.

Константа рівноваги окисно-відновної реакції матиме вигляд:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{a(\text{Red}_2) \cdot a(\text{Ox}_1)}{a(\text{Red}_1) \cdot a(\text{Ox}_2)}$$

Використовуючи рівняння Нернста для спряжених окисно-відновних пар, що беруть участь в реакції, можна показати, що при 298 К (25 °С)

$$\lg K = \frac{(E^0(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) - E^0(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)) \cdot n}{0,059}$$

або у загальному вигляді:

$$\lg K = \frac{(E^0(\text{Ox}) - E^0(\text{Red})) \cdot n}{0,059},$$

де $E^0(\text{Ox})$ і $E^0(\text{Red})$ – стандартні потенціали пар, що виступають у даній реакції як окисник і відновник відповідно; n – збалансоване число електронів, відданих відновником (або прийнятих окисником).

Звідси випливає, що

$$K = 10^{\left(\frac{(E^0(\text{Ox}) - E^0(\text{Red})) \cdot n}{0.059} \right)}.$$

Якщо різниця $(E^0(\text{Ox}) - E^0(\text{Red})) > 0$, то $K_{\text{рівн.}} > 1$, відповідно реакція проходить в заданому напрямі. І чим більша різниця стандартних окисно-відновних потенціалів $E^0(\text{Ox}) - E^0(\text{Red})$, тим повніше буде проходити реакція зліва направо.

Якщо $K_{\text{рівн.}}$ менше одиниці ($K_{\text{рівн.}} < 1$), то відповідно реакція буде йти у зворотньому напрямку.

У випадку, якщо різниця $E^0(\text{Ox}) - E^0(\text{Red})$ незначна і $K_{\text{рівн.}} \approx 1$, то реакція не може дійти до кінця, якщо не створити умов, що сприяють зміщенню рівноваги в бажаному напрямку (наприклад, варіюванням концентраціями реагуючих речовин, рН середовища, температурою).

При наявності в системі сумісних рівноваг (розчинення осадів, комплексоутворення, протолітичних реакцій) загальна константа рівноваги реакції дорівнює добутку поетапних констант рівноваги.

Приклади розв'язування типових задач

Приклад 7.21. Розрахувати константу рівноваги окисно-відновної реакції окиснення натрій оксалату калій перманганатом у кислому середовищі.

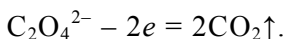
Дано:	З довідника:
KMnO_4	$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В};$
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$E^0(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,49 \text{ В}.$
$K_{\text{рвн.}} - ?$	

Розв'язування:

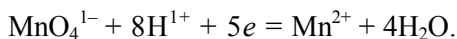
1) Складаємо іонно-молекулярне рівняння окисно-відновної реакції і визначаємо збалансоване число електронів, відданих відновником (або прийнятих окисником).

Оскільки $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$, а $E^0(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,49 \text{ В}$, пара $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ по відношенню до пари $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ буде окисником, а пара $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – відновником.

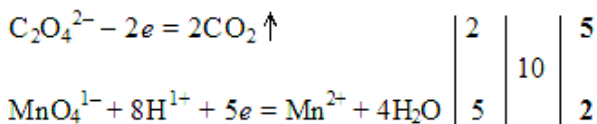
Іонно-електронне рівняння першої напівреакції – окиснення відновника:



Іонно-електронне рівняння другої напівреакції – відновлення окисника:

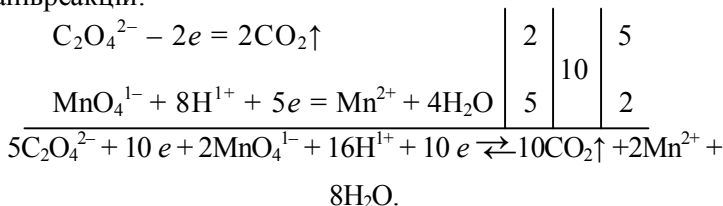


Знаходимо найменше спільне кратне для відданих і приєднаних електронів (10) і додаткові множники:

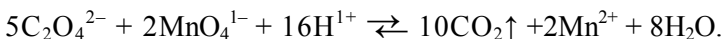


Збалансоване число електронів (n), відданих відновником (або прийнятих окисником), дорівнює 10.

Кожну складову напівреакції домножуємо на додаткові множники і знаходимо суму першої і другої напівреакцій:



При необхідності скорочуємо подібні складові і отримуємо повне іонно-молекулярне рівняння даної реакції:



2) Яка константа рівноваги реакції?

Розраховуємо константу рівноваги за готовою формулою:

$$\begin{aligned}
 \lg K &= \frac{(E^0(\text{Ox}) - E^0(\text{Red})) \cdot n}{0,059} \\
 \lg K &= \frac{(E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-})) \cdot n}{0,059} = \\
 &= \frac{(1,51 - (-0,49)) \cdot 10}{0,059} = 338,98.
 \end{aligned}$$

$$K_{\text{рівн.}} = 10^{338,98} \approx 10^{339}.$$

Відповідь: $K_{\text{рівн.}} \approx 10^{339}$. $K_{\text{рівн.}} \gg 1$, тому реакція проходить вправо практично до кінця.

Приклад 7.22. Визначити, чи можна повністю витіснити іони купрум(II) із розчину купрум сульфату залізними ошурками?

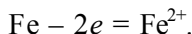
Дано:	З довідника:
Cu^{2+}/Cu	$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345 \text{ В};$
Fe^{2+}/Fe	$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}.$
$K_{\text{ривн.}} - ?$	

Розв'язування:

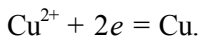
1) Складаємо іонно-молекулярне рівняння окисно-відновної реакції і визначаємо збалансоване число електронів, відданих відновником (або прийнятих окисником).

Оскільки $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345 \text{ В}$, а $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$, пара Cu^{2+}/Cu по відношенню до пари Fe^{2+}/Fe буде окисником, а пара Fe^{2+}/Fe – відновником.

Іонно-електронне рівняння першої напівреакції – окиснення відновника:



Іонно-електронне рівняння другої напівреакції – відновлення окисника

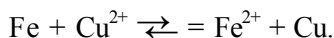


Знаходимо найменше спільне кратне для відданих і приєднаних електронів (2) і додаткові множники:



Збалансоване число електронів (n), відданих відновником (або прийнятих окисником), дорівнює 2.

Знаходимо суму першої і другої напівреакцій і отримуємо повне іонно-молекулярне рівняння даної реакції:



2) Яка константа рівноваги реакції?

Константа рівноваги окисно-відновної реакції матиме вигляд:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} \cdot 11$$

Розраховуємо константу рівноваги за готовою робочою формулою:

$$\begin{aligned} \lg K &= \frac{(E^0(\text{Ox}) - E^0(\text{Red})) \cdot n}{0,059} \\ \lg K &= \frac{(E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})) \cdot n}{0,059} = \\ &= \frac{(0,345 - (-0,44)) \cdot 2}{0,059} = 26,61. \end{aligned}$$

$$K_{\text{рівн.}} = 10^{26,61} = 4,08 \cdot 10^{26}.$$

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} = 4,08 \cdot 10^{26}.$$

У стані рівноваги активність іонів Fe^{2+} в розчині більше активності іонів Cu^{2+} , що залишилися, в 10^{26} разів. Отже, даний процес проходить практично повністю.

Відповідь: $K_{\text{рівн.}} = 4,08 \cdot 10^{26}$. $K_{\text{рівн.}} \gg 1$, тому реакція проходить вправо і практично до кінця.

Приклад 7.23. Порівняти повноту окиснення іонів феруму(II) розчином церій(IV) сульфату і розчином нітратної кислоти в стандартних станах речовин.

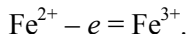
¹¹ Нагадаємо, що активності твердих форм дорівнюють 1.

Дано:	З довідника:
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74 \text{ В};$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В};$
NO_3^-/NO	$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ В}.$
$K_{\text{рівн.1}} - ?$	
$K_{\text{рівн.2}} - ?$	
$\frac{K_1}{K_2} = ?$	

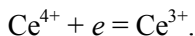
Розв'язування:

1) Складаємо іонно-молекулярне рівняння окисно-відновної реакції окиснення іонів феруму(II) розчином церій(IV) сульфату і визначаємо збалансоване число електронів, відданих відновником (або прийнятих окисником).

Іонно-електронне рівняння напівреакції – окиснення відновника Fe^{2+} :

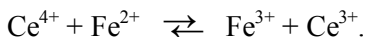


Іонно-електронне рівняння другої напівреакції – відновлення окисника Ce^{4+} :



Найменше спільне кратне чисел електронів у двох напівреакціях дорівнює 1, тому збалансоване число електронів (n), відданих відновником (або прийнятих окисником), дорівнює 1.

Повне іонно-молекулярне рівняння даної реакції:



2) Яка константа рівноваги реакції окиснення феруму(II) іонами церію(IV)?

Константу рівноваги розраховуємо за готовою робочою формулою:

$$\lg K = \frac{(E^0(\text{Ox}) - E^0(\text{Red})) \cdot n}{0,059}$$

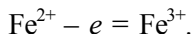
$$\lg K_1 = \frac{(E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})) \cdot 1}{0,059}$$

$$= \frac{1,74 - 0,771}{0,059} = 16,42.$$

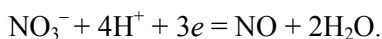
$$K_{\text{рівн.1}} = 10^{16,42} = 2,65 \cdot 10^{16}.$$

3) Складаємо іонно-молекулярне рівняння окисно-відновної реакції окиснення іонів феруму(II) нітратною кислотою і визначаємо збалансоване число електронів, відданих відновником (або прийнятих окисником).

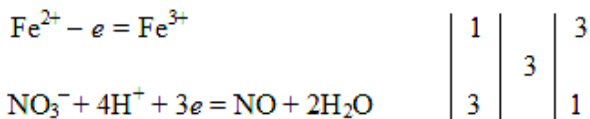
Іонно-електронне рівняння напівреакції окиснення відновника Fe^{2+} :



Іонно-електронне рівняння другої напівреакції – відновлення окисника NO_3^- :



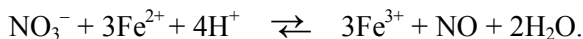
Знаходимо найменше спільне кратне для відданих і приєднаних електронів і додаткові множники:



Найменше спільне кратне чисел електронів у двох напівреакціях дорівнює 3, тому збалансоване число

електронів (n), відданих відновником (або прийнятих окисником), дорівнює 3.

Повне іонно-молекулярне рівняння даної реакції:



4) Розраховуємо константу рівноваги реакції окиснення іонів феруму(II) розчином нітратної кислоти:

$$\lg K_2 = \frac{(E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})) \cdot 3}{0,059} =$$

$$= \frac{(0,96 - 0,771) \cdot 3}{0,059} = 9,61.$$

$$K_{\text{рівн.2}} = 10^{9,61} = 4,08 \cdot 10^9.$$

5) Порівнюємо повноту окиснення іонів феруму(II) в обох реакціях

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{2,65 \cdot 10^{16}}{4,08 \cdot 10^9} = 6,5 \cdot 10^6.$$

Відповідь: в першій реакції досягається в $6,5 \cdot 10^6$ разів більш повне окиснення феруму(II), ніж у другій реакції.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ОПРАЦЮВАННЯ¹²

з теми: «Рівноваги при проходженні окисно-відновних процесів»

202. Чи можна хром(III) сульфат $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ окиснити нітратною(V) кислотою до дихроматної кислоти $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$? $E^0(\text{NO}_3/\text{NO}) = 0,96 \text{ В}$.

В: Ні.

203. Чи буде проходити процес розчинення срібла в розведений сульфатній(VI) кислоті? Дайте пояснення.

В: Ні.

204. Розрахувати окред-потенціал пари $\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}$ у розчині за умови: $[\text{MnO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, $[\text{Mn}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ і $\text{pH} = 7$.

В: + 0,86 В.

205. Чи буде взаємодіяти натрій сульфат(IV) Na_2SO_3 з Hg_2Cl_2 $E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,268 \text{ В}$; $E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3) = 0,17 \text{ В}$. ?

В: Так.

206. З якими солями (KCl, KBr і KI) і в якому середовищі буде реагувати NaNO_2 у водному розчині?

В: з KI у кислому середовищі.

207. Чи можна провести реакцію окиснення дихром трисульфату $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ до діамоній дихромату $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, діючи діамоній гексаоксопероксодисульфатом $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$?

В: Так.

208. У якому напрямі буде проходити реакція взаємодії редокс-пар $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ і NO_3^-/NO ? Написати рівняння реакції і обчислити ΔE^0 .

В: 0,27 В.

¹² Нумерація задач подана згідно посібника Воскресенский А. Г., Солодкин И. С., Семиколенов Г. Ф. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. М. : Просвещение, 1985. С. 65–74.

209. Чи буде проходити реакція між SnCl_2 і FeCl_3 , SnCl_2 і Br_2 ? Напишіть рівняння окисно-відновних реакцій.

В: Так.

210. Обчислити оксеред-потенціал пари $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ у розчині за умови: $[\text{Br}_2] = 0,21$ моль/дм³; $[\text{Br}^-] = 0,012$ моль/дм³.

В: 1,18 В.

211. Обчислити оксеред-потенціал пари $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ в розчині за умови: $[\text{MnO}_4^-] = 1$ моль/дм³, $[\text{Mn}^{2+}] = 1$ моль/дм³ і $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ моль/дм³.

В: +1,416 В.

212. а) Обчислити оксеред-потенціал пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ в розчині за умови: що $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,22$ моль/дм³, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,32$ моль/дм³ і $[\text{H}^+] = 0,5$ моль/дм³?

В: 1,29 В.

б) Обчислити оксеред-потенціал системи $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ при $n = 2$, $m = 2$, $\text{pH} = 1$. $E^0(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}) = 0,559$ В. **В:** 0,50 В.

в) Обчислити оксеред-потенціал пари $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ в розчині за умови: $[\text{MnO}_4^-] = 0,027$ моль/дм³; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,013$ моль/дм³ і $\text{pH} = 6,56$.

В: 0,89 В.

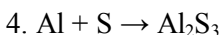
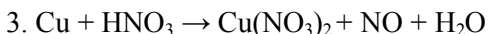
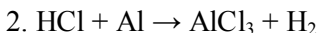
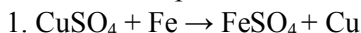
г) Визначити, чи буде проходити оксеред-реакція при змішуванні розчинів калій перманганату KMnO_4 і калій броміду KBr , якщо $[\text{MnO}_4^-] = 1$ моль/дм³, $[\text{Mn}^{2+}] = 1$ моль/дм³, $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/дм³.

В: Так.

д) Знайти оксеред-потенціал пари $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, якщо $[\text{Sn}^{4+}] = 0,2$ моль/дм³, $[\text{Sn}^{2+}] = 0,002$ моль/дм³.

В: 0,209 В.

213. Скласти рівняння окисно-відновних реакцій:



5. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{S} + \text{OH}^-$
6. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
7. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HSbO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
8. $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
9. $\text{KClO}_3 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
10. $\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$
11. $\text{BaSO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{BaS} + \text{CO}$
12. $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
13. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
14. $\text{AgCl} + \text{MnSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Ag} + \text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
15. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
16. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HI}$
17. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$
18. $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
19. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \downarrow + \text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{CO}_2$
20. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CrO}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
21. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
22. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
23. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{SnO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Bi} + \text{K}_2\text{SnO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
24. $\text{SnCl}_2 + \text{NaOH} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Bi} + \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \text{NaCl} + \text{NaNO}_3$
25. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
26. $\text{I}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaIO} + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$
27. $\text{KIO}_3 + \text{KI} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
28. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaHSO}_4 + \text{S}$
29. $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{I}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
30. $\text{Fe}_3\text{P} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
31. $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

ТЕМА 8. РІВНОВАГИ В РОЗЧИНАХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Наряду зі сполуками звичайного типу, що утворюються за правилами валентності (ці сполуки називають сполуками першого порядку), є сполуки «вищого порядку» або комплексні сполуки, в утворенні яких беруть участь зв'язки за донорно-акцепторним типом (механізмом).

Терміни «комплексні сполуки» та «координаційні сполуки» вживаються як синоніми.

Значна роль в розробці теорії комплексних сполук належить швейцарському вченому А. Вернеру, який в 1893 році запропонував координаційну теорію комплексних сполук. У подальшому розвитку хімії комплексних сполук значний внесок зробили вчені-хіміки Л. О. Чугаєв, І. І. Черняєв, О. А. Грінберг, В. В. Лебединський, М. О. Тананасєв та інші.

В даний час строгого визначення поняття «комплексна сполука» немає. Зазвичай використовується наступне визначення **комплексні сполуки** — це сполуки, до складу яких входять комплексні частинки (комплекси), що вміщують центральний атом (комплексоутворювач), оточений лігандами.

Утворення комплексів можна представити як результат взаємодії за донорно-акцепторним механізмом стабільних при звичайних умовах частинок: атомів, іонів або молекул. Наприклад, комплексна сполука $K_4[Fe(CN)_6]$ є молекулярною сполукою чотирьох молекул KCN і однієї молекули $Fe(CN)_2$. Негативно заряджений складний комплексний іон $[Fe(CN)_6]^{4-}$ бере участь і в утворенні кристалічної ґратки сполуки $K_4[Fe(CN)_6]$, й існує в розчинах даної сполуки.

Згідно теорії А. Вернера елемент-комплексоутворювач (Fe(II)) прагне наситити і головну валентність (ступінь окиснення) і побічну валентність (координаційне число). Головна валентність феруму(II) насичується двома ціанід-іонами, а координаційне число (побічна валентність) рівне шести. Чотири ціанід-іона приєднуються до центрального іона-комплексоутворювача через атом Нітрогену за рахунок координаційних (донорно-акцепторних) зв'язків, тобто кожен з чотирьох ціанід-аніонів є донором однієї неподіленої пари електронів, а іон феруму(II) є акцептором чотирьох пар електронів. В дійсності, внаслідок d^2sp^3 гібридизації орбіталей центрального атома (Fe) всі зв'язки в комплексному іоні рівноцінні.

Заряд комплексного іона визначається алгебраїчною сумою центрального іона і лігандів. Комплексний іон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ має заряд 4-. Комплексоутворювач і ліганди складають внутрішню сферу комплексної сполуки, яка відокремлюється від зовнішньої квадратними дужками. Протіони (у даному прикладі – чотири іона калію) нейтралізують заряд комплексного іона і утворюють зовнішню сферу сполуки $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Зв'язок між внутрішньою і зовнішньою сферою аналогічний зв'язку між катіонами і аніонами в простих солях.

Як ліганди можуть виступати нейтральні молекули (H_2O , NH_3 , різні аміни, фосфіни, CO , C_2H_4 і багато інших) або аніони – одноатомні (F^- , Cl^- , S^{2-} , N^{3-} та ін.) і багатоатомні (CN^- , NCS^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ та ін.).

Комплексні (координаційні) сполуки широко використовуються в аналітичній хімії для виявлення, маскування, розділення іонів, розчинення осадів, зміни

окисно-відновних властивостей іонів, стабілізації нестійких ступенів окиснення атомів деяких хімічних елементів, наприклад, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{SbCl}_6]^{2-}$, $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ тощо.

Номенклатура комплексних сполук

1.1. Загальні положення

1.1.1. Центральні атоми

При написанні формул комплексних сполук символ центрального атома-комплексоутворювача чи атомів вказується на *першому* місці (за виключенням структурних формул), за ним слідує *іонні та нейтральні ліганди*, а весь комплекс береться в квадратні дужки.

В *назвах* центральний атом-комплексоутворювач треба вказувати після лігандів. В *назвах* координаційних сполук використовують два вида помножуючих префіксів: прості – ди, три, тетра і т.д., які утворені із кількісних грецьких числівників і які використовуються з простими назвами, а також кратні, які використовуються в складних назвах або для уникнення двозначності, – біс, тріс, тетракіс і т. д., що утворені від прислівникових форм грецьких числівників.

1.1.2. Вказування ступеня окиснення і стехіометричних відношень

В *назвах* координаційних сполук завжди вказується заряд центрального атома. Оскільки заряд координаційної сполуки є алгебраїчною сумою зарядів його складових, то необхідну інформацію можна представити застосовуючи або число Штока (формальний заряд центрального іона, тобто ступінь окиснення або його ще називають валентністю) або число Еванса-Бассета (заряд всього комплексного іона). Стехіометричне співвідношення можна вказувати за

допомогою стехіометричних префіксів або не вказувати взагалі. Наприклад:

1. $K_3[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат(III), калій гексаціаноферат(3–), трикалій гексаціаноферат.

2. $K_4[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат(II), калій гексаціаноферат(4–), тетракалій гексаціаноферат.

1.1.3. Структурні префікси

Якщо необхідно вказати інформацію про структуру сполуки, то в формулах і назвах застосовують такі префікси, як *цис*, *транс* і т.д.

1.1.4. Закінчення

Аніонні комплекси мають такі закінчення: –ид, –ід, –ит, –іт або –ат. Назви катіонних і нейтральних комплексів не мають спеціальних закінчень. Більш детальна інформація про назви лігандів див. в розділі 1.2.

1.1.5. Порядок перерахування лігандів в координаційних сполуках

Ліганди перераховують в алфавітному порядку незалежно від їх числового префікса. Назва ліганда розглядається як одне ціле. Наприклад, вважається, що «диамін» починається з «а», а «диметиламін» – з «м».

1.2. Назви лігандів

1.2.1. Аніонні ліганди

1.2.1.1. Назви аніонних лігандів утворюються додаванням до назв аніонів закінчення –о. Якщо назва аніона закінчується на –ид, –ід, –ат, –іт, –ит, то після додавання закінчення –о утворюється відповідно –ідо, –идо, –ато, –іто, –ито.

Наприклад,

Формула	Аніон	Ліганд
SO_4^{2-}	сульфат	сульфато–
PO_3S^{3-}	тіофосфат	тіофосфато–
NO_3^-	нітрат	ніtrato–
NO_2^-	нітрит	нітро–
ONO^-	нітрит	нітрито–
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалат	оксалато–
CH_3COO^-	ацетат	ацетато–
CO_3^{2-}	карбонат	карбонато–
SCN^-	тіоціанат	тіоціанато–
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3S^{2-}	тіосульфат	тіосульфато–
SO_3^{2-}	сульфіт	сульфіто–
N^{3-}	нітрид	нітридо–
N_3^-	азид	азидо–

1.2.1.2. Для деяких поширених лігандів спостерігається відхилення у назвах від пункту 1.2.1.1, тобто поруч з систематичними назвами можна використовувати традиційні назви. Наприклад,

Формула	Аніон	Ліганд
F^-	флуорид	флуоро–
Cl^-	хлорид	хлоро–
Br^-	бромід	бромо–
I^-	йодид	йодо–
O^{2-}	оксид	оксо–
H^-	гідрид	гідридо–
OH^-	гідроксид	гідроксо–
O_2^{2-}	пероксид	пероксо–
S^{2-}	сульфід	тіо–
CN^-	ціанід	ціано–

Назви лігандів перелічуються в алфавітному порядку і назва ліганда є одним цілим. Для багатьох сполук ступінь окиснення центрального атома (або заряд іона) є загальновідомим, і тому не виникає необхідності застосовувати для них числа Штока та Еванса-Бассета. Проте, застосування цих чисел не є помилковим, і в даних прикладах вони будуть вказані.

Приклади:

1. $\text{Na}[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$
натрій тетранітратоборат(III);
натрій нітратоборат(1–).
2. $\text{K}_2[\text{OsCl}_5\text{N}]$
калій нітридопентахлороосмат(VI);
калій нітридопентахлороосмат(2–);
дикалій нітридопентахлороосмат.
3. $[\text{CoN}_3(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$
азидопентаамінкобальт(III) сульфат;
азидопентаамінкобальт(2+) сульфат.
4. $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$
натрій біс(тіосульфато)аргентат(I);
натрій біс(тіосульфато)аргентат(3–);
тринатрій біс(тіосульфато)аргентат.
(префікс біс в даному випадку вводиться для складної назви ліганду комплексу)
5. $[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$
тетраамінбіс(гідрогенсульфіто)рутеній;
тетраамінбіс(гідрогенсульфіто)рутеній(II).
6. $\text{K}[\text{AgF}_4]$
калій тетрафлуороаргентат(III);
калій тетрафлуороаргентат(1–).

7. Cs[ICl₄]
цезій тетрахлоройодат(III);
цезій тетрахлоройодат(1–).
8. K₂[Cr(CN)₂O₂(O₂)NH₃]
калій амін(диоксо)пероксодиціанохромат(VI);
калій амін(диоксо)пероксодиціанохромат(2–);
дикалій амін(диоксо)пероксодиціанохромат.
9. K[Au(OH)₄]
калій тетрагідроксоаурат(III);
калій тетрагідроксоаурат(1–).
10. Na[AuS(S₂)]
натрій (дисульфід)тіоаурат(III);
натрій (дисульфід)тіоаурат(1–).

1.2.2. Нейтральні та катіонні ліганди

1.2.2.1. Назви координованих молекул (нейтральних лігандів) використовуються без змін, за виключенням конкретних випадків, які передбачені в правилах 1.2.2.2 та 1.2.2.3.

Всі нейтральні ліганди, окрім тих лігандів, які вказані в правилах 1.2.2.2 та 1.2.2.3, відділяються дужками. Найчастіше зустрічаються такі скорочені назви: М – метал, L – ліганд, Me – метил, Et – етил, Ph – феніл, ant – антипін, en – етилендіамін, py – піридин, ur – сечовина. Наприклад,

1. [CoCl₂(C₄H₈N₂O₂)₂]
біс(2,3-бутандіон діоксим)дихлорокобальт(II);
біс(2,3-бутандіон діоксим)дихлорокобальт.
2. *цис*-[PtCl₂(Et₃P)₂]
цис-дихлоробіс(триетилфосфін)платина(II);
цис-дихлоробіс(триетилфосфін)платина.
3. [Pt(py)₄][PtCl₄]

тетракіс(піридин)платина(II) тетрахлоороплатинат(II);
тетракіс(піридин)платина(2+) тетрахлоороплатинат(2-).

4. $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$
тріс(2,2'-біпіридин)ферум(II) хлорид;
тріс(2,2'-біпіридин)ферум(2+) хлорид;
тріс(2,2'-біпіридин)ферум дихлорид.
5. $[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$
тріс(етилендіамін)кобальт(III) сульфат;
тріс(етилендіамін)кобальт(3+) сульфат;
тріс(етилендіамін)кобальт трисульфат.
6. $[\text{UO}_2\text{SO}_3(\text{ur})_2]$
біс(сечовина)сульфітоураніл.

1.2.2.2. Нейтральні ліганди вода (H_2O) та амоніак (NH_3) в координаційних комплексах називаються «аква» та «амін» відповідно і входять при написанні у *назву* комплексу без дужок. Наприклад,

1. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
гексааквахром(III) хлорид;
гексааквахром(3+) хлорид;
гексааквахром трихлорид.
2. $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
пентааквагідроксоалюміній(III)-іон;
пентааквагідроксоалюміній(2+)-іон.
3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{SO}_4)$
гексаамінкобальт(III) сульфатхлорид;
гексаамінкобальт(3+) сульфатхлорид.
4. $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$
пентаамінхлорокобальт(III) хлорид;
пентаамінхлорокобальт(2+) хлорид;
пентаамінхлорокобальт дихлорид.

5. $[\text{CrOH}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]\text{SO}_4$
діакватриамінгідроксохром(III) сульфат;
діакватриамінгідроксохром(2+) сульфат.

1.2.2.3. Групи NO та CO, які пов'язані безпосередньо з атомом метала, називаються відповідно нітрозил та карбоніл. При підрахунку ступеня окиснення ці ліганди розглядаються як нейтральні (при написанні входять у назву комплексу без дужок). Наприклад,

1. $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$
натрій нітрозилпентаціаноферат(III);
натрій нітрозилпентаціаноферат(2–);
динатрій нітрозилпентаціаноферат.
2. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]$
калій карбонілпентаціаноферат(II);
калій карбонілпентаціаноферат(3–);
трикалій карбонілпентаціаноферат.
3. $\text{K}[\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})_2(\text{NO})]$
калій дикарбонілнітрозилціанокобальт(0);
калій дикарбонілнітрозилціанокобальт(1–).
4. $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$
гідридотетракарбонілкобальт(I);
гідридотетракарбонілкобальт.
5. $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$
натрій тетракарбонілкобальтат(II);
натрій тетракарбонілкобальтат(2–).

Для підкреслення способу координації лігандів атоми (групи атомів), через які здійснюється координація, вказують після назви лігандів через дефіс за допомогою символів елементів. Наприклад,

$K_2[Hg(-SCN)_4]$ – калій тетра(тіоціанато-S)меркурат(II).
 $[Co(-NCS)_4]^{2-}$ – тетра(тіоціанато-N)кобальтат(II)-іон.
 $Na_3[Co(-NO_2)_6]$ – тринатрій (гексанітро-N)кобальтат.
 $[Co(-ONO)_6]^{3-}$ – (гексанітро-O)кобальтат(III)-іон.

Приклади назв нейтральних координаційних сполук

$[Fe(SCN)_3]$ – тритіоціанатоферум.
 $[Ni(CO)_4]$ – тетракарбонілнікель.
 $[Zn(py)_2Cl_2]$ – дипіридиндихлороцинк.
 $[PtCl_2(NH_3)_2]$ – діаміндихлороплатина.
 $[Cr(H_2O)_4(OH)_2]$ – тетрааквадигідроксохром.

Дисоціація комплексних сполук

За здатністю до дисоціації комплексні сполуки можна розділити на електроліти та неелектроліти:

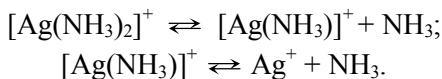
$K_4[Fe(CN)_6]$ – електроліт; $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – неелектроліт.

Неелектроліти не розпадаються на іони у водних розчинах. Електроліти дисоціюють на іони.

Іони, що знаходяться у зовнішній сфері, дисоціюють за типом сильних електролітів, тобто повністю розпадаються на іони:



Комплексний іон дисоціює за типом слабких електролітів, тобто частково і через окремі стадії, як багатоосновні слабкі кислоти:



Застосовуючи ЗДМ до процесу дисоціації комплексного іона, отримаємо константи дисоціації (нестійкості) комплексного іона за окремими стадіями:

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

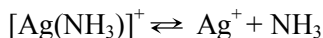
$$K_2 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}$$

Загальна константа дисоціації комплексного іону є добутком констант дисоціації комплексних іонів за окремими стадіями:

$$K_{\text{нест.}} = K_{\text{заг.}} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 5,89 \cdot 10^{-8}$$

Ця константа називається загальною константою нестійкості комплексного іона або константою розпаду. За її величиною роблять висновок про міцність комплексного іона. Чим меншою є константа нестійкості, тим стійкіший комплекс. Наприклад, $K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1,41 \cdot 10^{-20}$; $K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 5,89 \cdot 10^{-8}$, отже комплексний іон $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ міцніший.

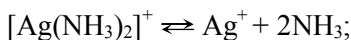
Із рівнянь дисоціації комплексного іона:

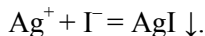


можна зробити такі практичні висновки:

1. Зменшити дисоціацію комплексного іона можна додаванням надлишку реагенту, що зв'язує іон-комплексоутворювач в комплексну сполуку. Так, додавання надлишку амоніаку зменшить дисоціацію комплексу.

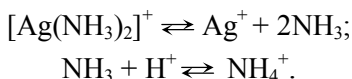
2. Збільшення електролітичної дисоціації комплексу можна досягнути за рахунок зв'язування продуктів дисоціації в більш стійкі комплекси або в малорозчинні сполуки та іншим чином:



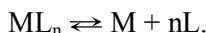


Додавання KI призводить до того, що відбувається зв'язування іону Ag^+ в малорозчинну сполуку AgI, а отже рівновага дисоціації комплексного іону $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ зміщується вправо.

Додавання, наприклад, нітратної кислоти HNO_3 зв'язує молекули амоніаку в комплексні іони NH_4^+ :



У загальному вигляді оборотний процес загальної дисоціації комплексного іона на іон металу-комплексоутворювача та ліганди, розглянутий вище на прикладі дисоціації комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, може бути виражений таким рівнянням:



Ця рівновага характеризується термодинамічною константою нестійкості:

$$K_{\text{нест.}}^{\circ}(\text{ML}_n) = \frac{a(\text{M}) \cdot a^n(\text{L})}{a(\text{ML}_n)},$$

де $a(\text{ML}_n)$, $a(\text{M})$ та $a(\text{L})$ – відповідно активності комплексного іона, іона-комплексоутворювача та ліганда в розчині, моль/дм³; n – координаційне число.

Частинки ML_n та M мають заряд, частинки L також можуть мати заряд, але в наведених розмірковуваннях це не має значення, тому ми заряд частинок L не вказуємо.

Значення термодинамічних констант нестійкості деяких комплексних іонів наведені в Додатку 5.

У розведених розчинах комплексних сполук реакція дисоціації комплексного іона характеризується загальною концентраційною константою нестійкості:

$$K_{\text{нест.}}(\text{ML}_n) = \frac{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]},$$

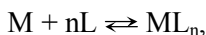
де $[\text{ML}_n]$, $[\text{M}]$ та $[\text{L}]$ – відповідно рівноважні концентрації комплексного іона, іона-комплексоутворювача та ліганда в розчині, моль/дм³. Розглянута вище загальна константа нестійкості комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$$K_{\text{нест.}} = K_{\text{заг.}} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 5,89 \cdot 10^{-8}$$

є концентраційною константою.

Концентраційні і термодинамічні константи нестійкості у розведених розчинах комплексних сполук близькі за значенням, тому при розв'язуванні задач у вирази концентраційних констант нестійкості ми підставляємо значення термодинамічних констант.

Обернена реакція, яка проходить в розчині комплексної сполуки, називається реакцією утворення комплексного іона



Реакція утворення комплексного іона характеризується загальною термодинамічною константою стійкості:

$$\beta^\circ(\text{ML}_n) = \frac{a(\text{ML}_n)}{a(\text{M}) \cdot a(\text{L})^n},$$

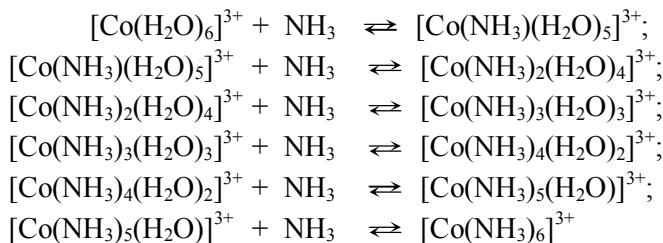
або загальною концентраційною константою стійкості:

$$\beta(\text{ML}_n) = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n}.$$

Загальна константа стійкості (константа утворення) комплексного іона обернена до загальної константи нестійкості:

$$\beta = \frac{1}{K_{\text{нест.}}}$$

Якщо комплексна сполука **утворюється** поетапно, то, застосовуючи ЗДМ до процесів утворення комплексних іонів, отримуємо константи **утворення (стійкості)** комплексного іона за окремими стадіями $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$. Наприклад, комплексний іон $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ утворюється в шість стадій:



і має шість ступінчастих констант стійкості $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_6$.

$$\beta_1([\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}) = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}}{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot [\text{NH}_3]}$$

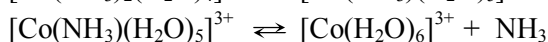
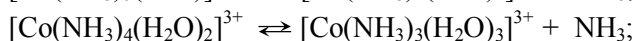
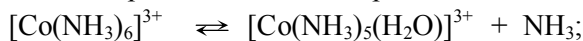
$$\beta_2([\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}) = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}}{[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} \cdot [\text{NH}_3]}$$

$$\beta_3([\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}) = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} \cdot [\text{NH}_3]}$$

.....

$$\beta_6([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} \cdot [\text{NH}_3]}$$

Постадійну **дисоціацію** комплексного іона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ можна можна представити такими рівняннями:



і константами нестійкості $K_1, K_2, K_3, \dots, K_6$:

$$K_1([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}};$$

$$K_2([\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}) = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+} \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}};$$

$$K_3([\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}) = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+} \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}};$$

$$K_4([\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}) = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}};$$

$$K_5([\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}) = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}};$$

$$K_6([\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}) = \frac{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}}.$$

Як видно із наведених констант,

$$\beta_1 = \frac{1}{K_6}; \quad \beta_2 = \frac{1}{K_5}; \quad \beta_3 = \frac{1}{K_4}; \quad \beta_4 = \frac{1}{K_3}; \quad \beta_5 = \frac{1}{K_2}; \quad \beta_6 = \frac{1}{K_1}.$$

Значення загальних та ступінчастих термодинамічних констант стійкості деяких комплексних іонів у вигляді $\lg \beta$ наведені в Додатку 6.

Відношення загальної концентрації солі метала ($c(M)$) до рівноважної концентрації його іонів ($[M]$) є *функцією закомплексованості* Φ :

$$\Phi = \frac{c(M)}{[M]}, \quad \Phi = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n,$$

де $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ – відповідні константи стійкості проміжних комплексів.

Частка комплексу, що утворюється, розраховується наступним чином:

$$\chi_i = \frac{\beta_i[L]^i}{\Phi} \quad \text{або} \quad \chi_i = \frac{\beta_i[ML]^i}{\Phi}.$$

Якщо лігандом є аніон слабкої кислоти чи основи, то функція закомплексованості залежить від рН розчину, а рівноважна концентрація ліганда $[L^{m-}]$ дорівнює:

$[L^{m-}] = c_{(HmL)} \cdot \alpha_m$, де $c_{(HmL)}$ – загальна концентрація кислоти, α_m – частка аніона кислоти.

$$\alpha_m = \frac{K_1 K_2 \dots K_m}{[H^+]^m + K_1 [H^+]^{m-1} + K_1 K_2 [H^+]^{m-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_m},$$

де K_1, K_2, \dots, K_m – константи іонізації кислоти.

В даному випадку краще користуватися значенням умовної константи стійкості β'_n :

$$\beta'_n = \beta_n \cdot \alpha_m.$$

Закомплексованість у цьому випадку розраховують за рівнянням:

$$\Phi = 1 + \beta'_1 c'(H_m L) + \beta'_2 c'^2(H_m L) + \dots + \beta'_n c'^n(H_m L),$$

де $c'(H_m L)$ – молярна концентрація речовини кислоти, яка не зв'язана в комплекс.

Методичні рекомендації до вивчення теми «Рівноваги в розчинах комплексних сполук»

1. При вивченні теми «Рівноваги в розчинах комплексних сполук» необхідно з'ясувати, які саме хімічні сполуки відносяться до комплексних, їх особливості, будову, номенклатуру.
2. Звернути увагу на те, що комплексоутворення широко застосовується в практиці хімічного аналізу.
3. Ознайомитися з особливостями дисоціації комплексних сполук, методикою розрахунку рівноважних концентрацій іонів, констант нестійкості.
4. Розглянути, яким чином впливають величини константи нестійкості утвореного комплексу і добуток розчинності малорозчинної солі на руйнування комплексного іона.
5. Пропоновані задачі з теми «Рівноваги в розчинах комплексних сполук» умовно можна поділити на такі групи:
 - розрахунок концентрації іонів комплексоутворювача та лігандів в розчинах комплексних сполук;
 - розрахунок концентрації іонів комплексоутворювача в присутності надлишку ліганда;
 - розрахунок ступеню дисоціації (розпаду) комплексних іонів;
 - розрахунок можливості осадження іонів метала-комплексоутворювача при додаванні іонів, які утворюють з ним малорозчинні сполуки;
 - розрахунок закомплексованості іона метала та інші.

Приклади розв'язування типових задач

Знаходження концентрацій іонів комплексоутворювача та лігандів в розчинах комплексних сполук

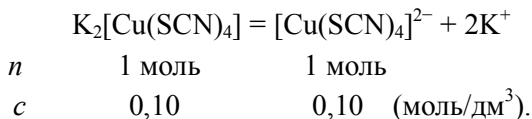
Приклад 8.1. Розрахувати рівноважні концентрації катіонів купрум(II) та тіоціанат-іонів в розчині калій тетраціанатокупрату(II) з молярною концентрацією речовини $K_2[Cu(SCN)_4]$ $0,10$ моль/дм³.

Дано:

$c(K_2[Cu(SCN)_4]) = 0,10$ моль/дм ³	З довідника: $K_{\text{нест.}}([Cu(SCN)_4]^{2-}) =$ $= 3,03 \cdot 10^{-7}$.
$[Cu^{2+}] - ?$	
$[SCN^-] - ?$	

Розв'язування:

1) Оскільки сіль $K_2[Cu(SCN)_4]$ – сильний електроліт, то концентрація комплексних іонів $[Cu(SCN)_4]^{2-}$ дорівнює концентрації солі.



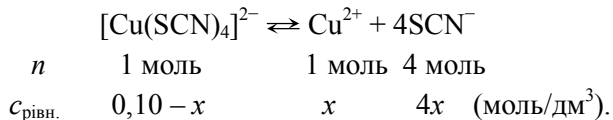
Отже, $c([Cu(SCN)_4]^{2-}) = 0,10$ моль в 1 дм³ розчину.

2) Які рівноважні молярні концентрації речовин купрум(II)-іона та тіоціанат-іона у розчині?

Оскільки комплексний іон дисоціює за типом слабого електроліту, то рівноважні молярні концентрації продуктів дисоціації комплексного іона знаходимо з застосуванням загальної константи нестійкості іона $[Cu(SCN)_4]^{2-}$.

Позначимо концентрацію продисоційованих комплексних іонів $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ за x , моль/дм³. Тоді рівноважні концентрації Cu^{2+} - та SCN^- -іонів будуть рівні x та $4x$ моль/дм³, відповідно.

Рівняння загальної дисоціації комплексного іона:



Підставляємо отримані значення рівноважних концентрацій іонів Cu^{2+} , SCN^- та $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ у вираз для загальної константи нестійкості:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}) = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}}$$

Отримаємо:
$$3,03 \cdot 10^{-7} = \frac{x \cdot (4x)^4}{(0,10 - x)}$$

Оскільки x значно менше від $0,10$, то значенням x в знаменнику можна знехтувати.

$$\begin{aligned} \text{Тоді } 3,03 \cdot 10^{-7} \cdot 0,10 &= x \cdot (4x)^4; \\ 3,03 \cdot 10^{-8} = 256x^5; \quad x &= [\text{Cu}^{2+}] = 0,010 \text{ (моль/дм}^3\text{)}. \end{aligned}$$

Отже, рівноважна концентрація купрум(II)-іонів дорівнює $0,010$ моль/дм³, а рівноважна концентрація тіоціанат-іонів рівна $0,010 \cdot 4 = 0,040$ (моль/дм³).

Відповідь: $[\text{Cu}^{2+}] = 0,010$ моль/дм³; $[\text{SCN}^-] = 0,040$ моль/дм³.

Приклад 8.2. Знайти рівноважні концентрації іонів комплексоутворювача та амоніаку в $0,10$ M розчині тетраамінкупрум(II) сульфату(VI).

Дано:

$$c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4) = 0,10 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{Cu}^{2+}] - ?$$

$$[\text{NH}_3] - ?$$

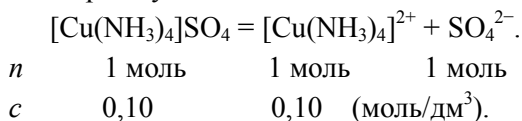
З довідника:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 9,33 \cdot 10^{-13}.$$

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація речовини комплексного іона в розчині?

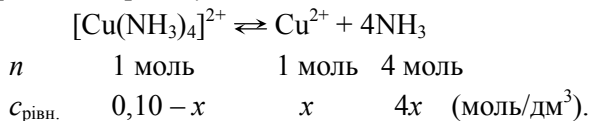
Записуємо рівняння дисоціації комплексної солі як сильного електроліту:



Відповідно до стехіометрії реакції концентрація іонів $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в розчині дорівнює $0,10 \text{ моль/дм}^3$.

2) Які рівноважні молярні концентрації речовин купрум(II)-іона та амоніаку в розчині?

Записуємо рівняння загальної дисоціації комплексного іона як *оборотного процесу*:



Кількісно дисоціацію комплексного іона можна охарактеризувати загальною константою нестійкості комплексу:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}.$$

Знаходимо рівноважну концентрацію іонів комплексоутворювача. Для цього позначимо концентрацію

продисоційованих комплексних іонів за x моль/дм³. Тоді, як видно із рівняння дисоціації комплексного іона, рівноважна концентрація комплексоутворювача (іонів Cu^{2+}) дорівнює також x моль/дм³, а рівноважна концентрація амоніаку відповідно буде рівна $4x$ моль/дм³. Рівноважна концентрація комплексного іона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ дорівнює $(0,10 - x)$ моль/дм³.

Підставляємо отримані значення рівноважних концентрацій в вираз для загальної константи нестійкості даного комплексу:

$$9,33 \cdot 10^{-13} = \frac{x \cdot (4x)^4}{(0,10 - x)}$$

Величина x мала у порівнянні з $0,10$, тому значенням x у знаменнику можна знехтувати. Тоді отримаємо:

$$[\text{Cu}^{2+}] = x = \sqrt[5]{\frac{9,33 \cdot 10^{-14}}{256}} = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, рівноважна концентрація купрум(II)-іонів дорівнює $8,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, а рівноважна концентрація амоніаку рівна $8,2 \cdot 10^{-4} \cdot 4 = 3,3 \cdot 10^{-3}$ (моль/дм³).

Відповідь: $[\text{Cu}^{2+}] = 8,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $[\text{NH}_3] = 3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Приклад 8.3. У якому з розчинів рівноважна концентрація іонів кадмію більша: в $0,10 \text{ M}$ розчині $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ чи в $0,10 \text{ M}$ розчині $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$?

Дано:

$$c(\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]) = 0,10 \text{ моль/дм}^3$$

$$c([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4) = 0,10 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = ? \quad [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = ?$$

З довідника:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) =$$

$$= 7,76 \cdot 10^{-18};$$

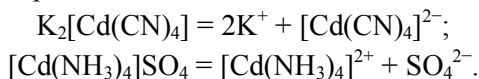
$$K_{\text{нест.}}([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) =$$

$$= 2,75 \cdot 10^{-7}.$$

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація речовин *комплексних* іонів у розчині?

Записуємо рівняння дисоціації комплексних сполук як сильних електролітів:

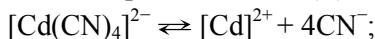


Відповідно до стехіометрії реакції концентрації комплексних іонів в розчині дорівнюють:

$$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 0,10 \text{ моль/дм}^3, [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0,10 \text{ моль/дм}^3.$$

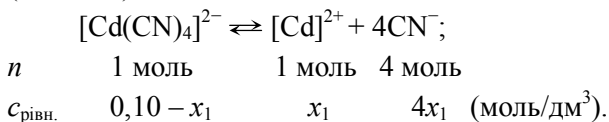
2) Яка рівноважна молярна концентрація речовини іонів кадмію в розчині $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$?

Записуємо рівняння загальної дисоціації комплексного іона як слабого електроліту та вираз для загальної константи нестійкості тетраціанокадмат(II)-іона:



$$K_{\text{нест.}}([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}$$

Знаходимо рівноважну концентрацію іонів комплексоутворювача. Для цього позначимо концентрацію продисоційованих комплексних іонів $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ за x_1 моль/дм³. Тоді рівноважна концентрація іонів Cd^{2+} (комплексоутворювача) дорівнює x_1 моль/дм³, а рівноважна концентрація ціанід-іонів відповідно дорівнює $4x_1$ моль/дм³. Рівноважна концентрація комплексних іонів $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ становить $(0,10 - x_1)$ моль/дм³.



Підставляємо отримані значення рівноважних концентрацій у вираз для загальної константи нестійкості комплексного іона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]};$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_1 = \frac{K_{\text{нест.}}([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) \cdot [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{CN}^-]^4} =$$

$$= \frac{7,76 \cdot 10^{-18} \cdot (0,10 - x_1)}{(4x_1)^4}.$$

Значенням x_1 в чисельнику нехтуємо, оскільки ця величина мала у порівнянні з 0,10.

$$x_1 = \frac{7,76 \cdot 10^{-18} \cdot 0,10}{(4x_1)^4}; \quad 256x_1^5 = 7,76 \cdot 10^{-19};$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_1 = x_1 = \sqrt[5]{\frac{7,76 \cdot 10^{-19}}{256}} = 7,875 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, рівноважна концентрація іонів Cd^{2+} у розчині $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ дорівнює $7,875 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

3) Яка рівноважна молярна концентрація речовини іонів кадмію в розчині $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$?

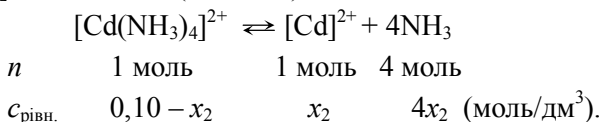
Записуємо рівняння загальної дисоціації комплексного іона як слабого електроліту та вираз для загальної константи нестійкості тетраамінкадмій(II)-іона:



$$K_{\text{нест.}}([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}.$$

Знаходимо рівноважну концентрацію іонів комплексоутворювача. Для цього позначимо концентрацію

продисоційованих комплексних іонів $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ за x_2 моль/дм³. Тоді рівноважна концентрація іонів Cd^{2+} (комплексотворювача) дорівнює x_2 моль/дм³, а рівноважна концентрація молекул амоніаку відповідно дорівнює $4x_2$ моль/дм³. Рівноважна концентрація комплексних іонів $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ становить $(0,10 - x_2)$ моль/дм³.



Підставляємо отримані значення рівноважних концентрацій у вираз для загальної константи нестійкості комплексного іона $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

$$x_2 = [\text{Cd}^{2+}]_2 = \frac{2,75 \cdot 10^{-7} \cdot (0,10 - x_2)}{(4x_2)^4}$$

Значенням x_2 в чисельнику нехтуємо, оскільки ця величина мала у порівнянні з 0,10.

$$x_2 = \frac{2,75 \cdot 10^{-7} \cdot 0,10}{(4x_2)^4}; \quad 256x_2^5 = 2,75 \cdot 10^{-8};$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_2 = x_2 = \sqrt[5]{\frac{2,75 \cdot 10^{-8}}{256}} = 1,014 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, рівноважна концентрація іонів Cd^{2+} у розчині $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ дорівнює $1,014 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

4) У скільки разів рівноважна концентрація $[\text{Cd}^{2+}]$ -іонів у розчині $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ більша у порівнянні з розчином $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$?

$$\frac{[\text{Cd}^{2+}]_2}{[\text{Cd}^{2+}]_1} = \frac{1,014 \cdot 10^{-2}}{7,875 \cdot 10^{-5}} = 128,52 \approx 129.$$

Відповідь: у розчині $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ рівноважна концентрація $[\text{Cd}^{2+}]$ -іонів у 129 разів більша у порівнянні з розчином $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$.

Розрахунок концентрації іонів комплексоутворювача при утворенні комплексних сполук в присутності надлишку ліганда

Приклад 8.4. Розрахувати рівноважну концентрацію іонів купруму(II) в розчині комплексного іона тетратіоціанатокупрату(II) з концентрацією $0,10$ моль/дм³, який містить надлишок калій тіоціанату з концентрацією $1,0$ моль/дм³.

Дано:

$$c([\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}) = 0,10 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{KSCN}) = 1,0 \text{ моль/дм}^3$$

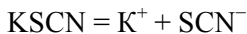
$$[\text{Cu}^{2+}] - ?$$

З довідника:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}) = 3,03 \cdot 10^{-7}.$$

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація тіоціанат-іонів в розчині, що утворюються в результаті дисоціації надлишку калій тіоціанату як сильного електроліту?

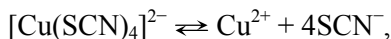


$$1 \text{ моль} \quad 1 \text{ моль} \quad 1 \text{ моль}$$

$$1,0 \text{ моль/дм}^3 \quad 1,0 \text{ моль/дм}^3$$

2) Які молярні концентрації речовини купрум(II)-іона та тіоціанат-іона в розчині в результаті дисоціації комплексного іона тетратіоціанатокупрату(II)?

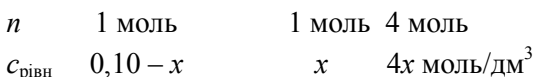
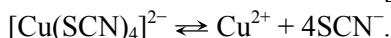
Тіоціанат-іони, що утворюються при дисоціації надлишку KSCN, пригнічують дисоціацію комплексного іона $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$,



тобто зміщують рівновагу дисоціації комплексного іона $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ вліво до встановлення нового рівноважного стану.

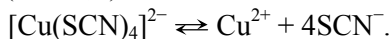
Рівноважні концентрації продуктів дисоціації комплексного іона знаходимо з застосуванням загальної константи нестійкості комплексного іона $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

Рівняння дисоціації комплексного іона $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$:



Позначимо концентрацію продисоційованих комплексних іонів $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ за x моль/дм³. Тоді рівноважні концентрації іонів Cu^{2+} та SCN^- відповідно дорівнюють x та $4x$ моль/дм³, а рівноважна концентрація комплексних іонів $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ рівна $(0,10 - x)$ моль/дм³.

Але, враховуючи присутність в розчині калій тіоціанату, який пригнічує дисоціацію комплексного іона $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$, рівноважна концентрація тіоціанат-іонів дорівнює $(4x + 1,0)$ моль/дм³.



Підставляємо отримані значення рівноважних концентрацій іонів Cu^{2+} , SCN^- та $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ у вираз для загальної константи нестійкості:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}) = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}};$$

$$3,03 \cdot 10^{-7} = \frac{x \cdot (4x + 1,0)^4}{(0,10 - x)}$$

Числове значення x – мала величина, тому можна прийняти, що $(4x + 1,0) \approx 1,0$, а $(0,10 - x) \approx 0,10$. Тоді:

$$3,03 \cdot 10^{-7} \approx \frac{x \cdot (1,0)^4}{0,10}; \quad x \approx 3,03 \cdot 10^{-8}$$

Отже, рівноважна концентрація іонів купруму(II) у присутності надлишку калій тіоціанату рівна $3,03 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.

Якщо порівнювати отриманий результат зі значенням рівноважної концентрації іонів купруму(II) у прикладі 8.1, то можна зробити висновок, що присутність у розчині надлишку ліганда з концентрацією 0,10 моль/дм³ зменшує рівноважну концентрацію іона-комплексоутворювача в

$$\frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{3,03 \cdot 10^{-8}} = 3,3 \cdot 10^5 \text{ разів.}$$

Відповідь: $[\text{Cu}^{2+}] = 3,03 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.

Приклад 8.5. Як зміниться рівноважна концентрація іонів алюмінію в розчині калій тетрагідроксоалюмінату з молярною концентрацією 0,20 моль/дм³ при зміні рН розчину від 11 до 13?

Дано:

$$c(\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = 0,20 \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{pH}_1 = 11$$

$$\text{pH}_2 = 13$$

$$\frac{[\text{Al}^{3+}]_1}{[\text{Al}^{3+}]_2} = ?$$

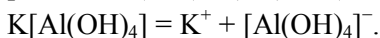
З довідника:

$$K_{\text{несг.}}([\text{Al}(\text{OH})_4]^-) = 1,0 \cdot 10^{-33}$$

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація речовини тетрагідроксоалюмінат-іона в розчині?

Оскільки сіль калій тетрагідроксоалюмінат $K[Al(OH)_4]$ – сильний електроліт, то $c([Al(OH)_4]^-) = c(K[Al(OH)_4])$.



n	1 моль	1 моль
c	0,20	0,20 (моль/дм ³)

Отже, $c([Al(OH)_4]^-) = 0,20$ моль/дм³.

2) Яка концентрація гідроксид-іонів в розчині, якщо рН розчину дорівнює 11?

Концентрацію гідроксид-іонів в розчині розраховуємо із виразу іонного добутку води в логарифмічному вигляді:

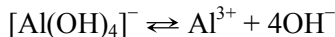
$$pH + pOH = 14; \quad pOH = 14 - pH; \quad pOH = 14 - 11 = 3;$$

$$pOH = -\lg[OH^-]; \quad \lg[OH^-] = -pOH;$$

звідси $[OH^-] = \text{antlg}(-pOH) = \text{antlg}(-3) = 1 \cdot 10^{-3}$ (моль/дм³).

3) Які рівноважні молярні концентрації речовин алюміній-іона та гідроксид-іона в розчині, якщо рН розчину дорівнює 11?

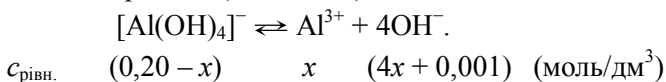
Надлишок гідроксид-іонів зміщує рівновагу дисоціації комплексного іона $[Al(OH)_4]^-$:



поки в розчині не встановиться новий рівноважний стан.

Позначимо концентрацію продисоційованих комплексних іонів $[Al(OH)_4]^-$ в умовах рівноважного стану за x моль/дм³. Тоді рівноважна концентрація іонів Al^{3+} та OH^- відповідно дорівнюють x та $4x$ моль/дм³, а рівноважна концентрація комплексних іонів $[Al(OH)_4]^-$ рівна $(0,20 - x)$ моль/дм³. Але, враховуючи присутність в розчині надлишку гідроксид-іонів, які пригнічують дисоціацію

комплексного іона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, рівноважна концентрація гідроксид-іонів дорівнює $(4x + 0,001)$ моль/дм³.



Підставляємо отримані значення рівноважних концентрацій іонів Al^{3+} , OH^- та $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ у вираз для загальної константи нестійкості:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Al}(\text{OH})_4]^-) = \frac{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^4}{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}; \quad 1 \cdot 10^{-33} = \frac{x \cdot (4x + 0,001)^4}{(0,20 - x)}$$

Числове значення x – мала величина, тому можна прийняти, що $(4x + 0,001) \approx 0,001$, а $(0,20 - x) \approx 0,20$. Тоді:

$$1 \cdot 10^{-33} = \frac{x \cdot (0,001)^4}{0,20}; \quad x = [\text{Al}^{3+}]_1 = 2,0 \cdot 10^{-22}$$

Отже, рівноважна концентрація іонів алюмінію в розчині калій тетрагідроксоалюмінату при $\text{pH} = 11$ рівна $2,0 \cdot 10^{-22}$ моль/дм³.

4) Яка концентрація гідроксид-іонів в розчині, якщо pH розчину дорівнює 13?

Концентрацію гідроксид-іонів в розчині розраховуємо із виразу іонного добутку води в логарифмічному вигляді:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH}; \quad \text{pOH} = 14 - 13 = 1;$$

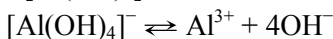
$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]; \quad \lg[\text{OH}^-] = -\text{pOH};$$

звідси $[\text{OH}^-] = \text{antlg}(-\text{pOH}) = \text{antlg}(-1) = 1 \cdot 10^{-1}$ (моль/дм³).

5) Які рівноважні молярні концентрації речовин алюміній-іона та гідроксид-іона в розчині, якщо pH розчину дорівнює 13?

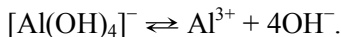
Рівноважні концентрації іонів алюмінію та гідроксид-іонів в розчині при $\text{pH} = 13$ розраховуємо аналогічно пункту 3.

Надлишок гідроксид-іонів зміщує рівновагу дисоціації комплексного іона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$:



поки в розчині не встановиться новий рівноважний стан.

Позначимо концентрацію продисоційованих комплексних іонів $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ в умовах рівноважного стану за y моль/дм³. Тоді рівноважні концентрації іонів Al^{3+} та OH^- відповідно дорівнюють y та $4y$ моль/дм³, а рівноважна концентрація комплексних іонів $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ рівна $(0,20 - y)$ моль/дм³. Але, враховуючи присутність в розчині надлишку гідроксид-іонів, які пригнічують дисоціацію комплексного іона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, рівноважна концентрація гідроксид-іонів дорівнює $(4y + 0,1)$ моль/дм³.



$$c_{\text{рівн.}} \quad (0,20 - y) \quad y \quad (4y + 0,1) \quad (\text{моль/дм}^3)$$

Підставляємо отримані значення рівноважних концентрацій іонів Al^{3+} , OH^- та $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ у вираз для загальної константи нестійкості:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Al}(\text{OH})_4]^-) = \frac{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^4}{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-};$$

$$1 \cdot 10^{-33} = \frac{y \cdot (4y + 0,10)^4}{(0,20 - y)}$$

Числове значення y – мала величина, тому можна прийняти, що $(4y + 0,10) \approx 0,10$, а $(0,20 - y) \approx 0,20$. Тоді:

$$1 \cdot 10^{-33} = \frac{y \cdot (0,10)^4}{0,20}; \quad y = [\text{Al}^{3+}]_2 = 2,0 \cdot 10^{-30} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, при $\text{pH} = 13$ рівноважна концентрація іонів алюмінію в розчині рівна $2,0 \cdot 10^{-30}$ моль/дм³.

6. Як змінюється рівноважна концентрація іонів алюмінію в розчині?

$$\frac{[\text{Al}^{3+}]_1}{[\text{Al}^{3+}]_2} = \frac{2,0 \cdot 10^{-22}}{2,0 \cdot 10^{-30}} = 1 \cdot 10^8.$$

При збільшенні рН розчину від 11 до 13 рівноважна концентрація іонів алюмінію в розчині зменшилась у $1,0 \cdot 10^8$ разів.

Відповідь: рівноважна концентрація іонів алюмінію в розчині зменшилась у 10^8 разів.

Приклад 8.6. До 10 см^3 $0,25 \text{ M}$ розчину аргентум нітрату добавили 40 см^3 $0,50 \text{ M}$ розчину калій ціаніду. Розрахувати рівноважну концентрацію іонів аргентуму в суміші.

Дано:

$$\begin{array}{l} V_1(\text{AgNO}_3) = 10 \text{ см}^3 \\ c_1(\text{AgNO}_3) = 0,25 \text{ моль/дм}^3 \\ V_1(\text{KCN}) = 40 \text{ см}^3 \\ c_1(\text{KCN}) = 0,50 \text{ моль/дм}^3 \\ \hline [\text{Ag}^+] - ? \end{array}$$

З довідника:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1,41 \cdot 10^{-20}.$$

Розв'язування:

1) Який загальний об'єм розчину?

$$V_{\text{заг.}} = V_1(\text{AgNO}_3) + V_1(\text{KCN}) = 10 + 40 = 50 \text{ (см}^3\text{)}.$$

2) Яка молярна концентрація аргентум нітрату з урахуванням розбавлення розчину?

Згідно закону еквівалентів:

$$V_1(\text{AgNO}_3) \cdot c_1(\text{AgNO}_3) = V_{\text{заг.}} \cdot c_2(\text{AgNO}_3),$$

де $c_2(\text{AgNO}_3)$ – молярна концентрація розчину з урахуванням розбавлення.

Звідси:

$$c_2(\text{AgNO}_3) = \frac{V_1(\text{AgNO}_3) \cdot c_1(\text{AgNO}_3)}{V_{\text{заг.}}};$$

$$c_2(\text{AgNO}_3) = \frac{0,25 \cdot 10}{50} = 0,05 \text{ моль/дм}^3.$$

$$c(\text{Ag}^+) = 0,05 \text{ моль/дм}^3.$$

3) Яка молярна концентрація калій ціаніду з урахуванням розбавлення розчину?

Молярну концентрацію калій ціаніду після розбавлення знаходимо аналогічно:

$$V_1(\text{KCN}) \cdot c_1(\text{KCN}) = V_{\text{заг.}} \cdot c_2(\text{KCN})$$

$$c_2(\text{KCN}) = \frac{V_1(\text{KCN}) \cdot c_1(\text{KCN})}{V_{\text{заг.}}};$$

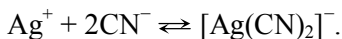
$$c_2(\text{KCN}) = \frac{0,50 \cdot 40}{50} = 0,40 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

$$c(\text{CN}^-) = 0,40 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4) Які рівноважні молярні концентрації речовин диціаноаргентат(I)-іона і надлишку ціанід-іонів у розчині?

Проаналізувавши розрахунки, можна зробити висновок, що калій ціанід взятий в значному надлишку (по відношенню до аргентум нітрату).

У розчині спостерігається наступний процес комплексоутворення:



<i>n</i>	1	2	1	моль
<i>n</i>	0,05	2·0,05	0,05	моль

Із рівняння реакції утворення комплексу знаходимо концентрацію іонів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

0,05 моль Ag^+ -іонів зв'язують в комплекс в два рази більшу кількість ціанід-іонів і утворюють 0,05 моль комплексних іонів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Надлишок калій ціаніду складає $0,40 - 0,10 = 0,30$ моль/дм³. Надлишок калій ціаніду знижує здатність утвореного комплексу до дисоціації.

5) Яка рівноважна молярна концентрація Ag^+ -іонів ?

Рівновагу дисоціації комплексного іона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$



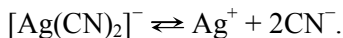
можна кількісно охарактеризувати загальною константою нестійкості:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$$

Для знаходження рівноважної концентрації Ag^+ -іонів позначимо концентрацію продисоційованих комплексних іонів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ за x моль/дм³. Тоді згідно рівняння дисоціації



утворюється x моль/дм³ Ag^+ -іонів і $2x$ моль/дм³ CN^- -іонів. У розчині, крім того, є надлишок ціанід-іонів ($0,30$ моль/дм³), тому загальна рівноважна концентрація CN^- -іонів у розчині дорівнює $(2x + 0,30)$ моль/дм³, а рівноважна концентрація комплексного іона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ дорівнює $(0,05 - x)$ моль/дм³.



$$c_{\text{рівн.}} \quad 0,05 - x \quad x \quad 2x + 0,30 \quad (\text{моль/дм}^3)$$

Підставляємо знайдені значення рівноважних концентрацій іонів у вираз загальної константи нестійкості:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = \frac{x(2x + 0,30)^2}{0,02 - x}$$

Враховуючи, що комплексний іон $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ є стійким, величина x – мала, тому можна прийняти, що $2x + 0,30 \approx 0,30$, а $0,05 - x \approx 0,05$. Тоді:

$$\frac{x \cdot (0,30)^2}{0,05} = 1,41 \cdot 10^{-20}; [\text{Ag}^+] = x = \frac{7,05 \cdot 10^{-22}}{0,09} = 7,83 \cdot 10^{-21} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, рівноважна концентрація іонів аргентуму в розчині рівна $7,83 \cdot 10^{-21}$ моль/дм³.

Відповідь: $[\text{Ag}^+] = 7,83 \cdot 10^{-21}$ моль/дм³.

Приклад 8.7. Знайти рівноважну концентрацію іонів кобальту(III) в 0,30 М розчині $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, який містить 0,20 моль/дм³ розчину амоніаку.

Дано:

$$\frac{c([\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3) = 0,30 \text{ моль/дм}^3}{c(\text{NH}_3) = 0,20 \text{ моль/дм}^3} \quad \frac{[\text{Co}^{3+}] - ?}{}$$

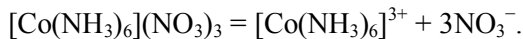
З довідника:

$$K_{\text{нес.}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 6,2 \cdot 10^{-36}.$$

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація гексаамінкобальт(III)-іонів?

Записуємо рівняння дисоціації комплексної солі як сильного електроліту



n	1 моль	1 моль	3 моль
c	0,30	0,30	(моль/дм ³)

Молярна концентрація гексаамінкобальт(III)-іонів рівна молярній концентрації солі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, тобто 0,30 моль/дм³.

2) Яка рівноважна молярна концентрація Co^{3+} -іонів ?

Записуємо рівняння дисоціації комплексного іона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ як слабкого електроліту, а також вираз для загальної константи нестійкості комплексного іона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



$$K_{\text{нест.}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = \frac{[\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}.$$

Знаходимо рівноважну концентрацію іонів комплексоутворювача. Для цього позначимо концентрацію продисоційованих комплексних іонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ за x моль/дм³. Тоді згідно рівняння дисоціації утворюється x моль/дм³ іонів Co^{3+} і $6x$ моль/дм³ амоніаку. У розчині, крім того, є надлишок амоніаку $0,20$ моль/дм³, тому загальна рівноважна концентрація амоніаку в розчині дорівнює $(6x + 0,20)$ моль/дм³, а рівноважна концентрація недисоційованих комплексних іонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ дорівнює різниці між загальною концентрацією комплексних іонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($0,30$ моль/дм³) та концентрацією продисоційованих комплексних іонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (x моль/дм³), тобто $(0,30 - x)$ моль/дм³:



$$c_{\text{рівн.}} \quad 0,30 - x \quad x \quad 6x + 0,20 \text{ моль/дм}^3$$

Підставляємо знайдені значення рівноважних концентрацій іонів у вираз загальної константи нестійкості:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = \frac{[\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}$$

і отримаємо:

$$6,2 \cdot 10^{-36} = \frac{(6x + 0,20)^6 \cdot x}{(0,30 - x)}.$$

Оскільки комплексний іон $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ стійкий, тому можна прийняти, що $6x + 0,20 \approx 0,20$, а рівноважну концентрацію комплексного іона $(0,30 - x)$ моль/дм³ прийняти за початкову концентрацію комплексного іона $(0,30 \text{ моль/дм}^3)$. Звідси:

$$6,2 \cdot 10^{-36} = \frac{(0,20)^6 \cdot x}{0,30}; [\text{Co}^{3+}] = x = \frac{1,86 \cdot 10^{-36}}{6,4 \cdot 10^{-5}} = 2,91 \cdot 10^{-32} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $[\text{Co}^{3+}] = 2,91 \cdot 10^{-32} \text{ моль/дм}^3$.

Знаходження ступеня розпаду комплексних іонів

Приклад 8.8. Який з комплексних іонів – $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ – найменш стійкий? Обчислити ступінь руйнування (дисоціації) (%) його в $0,20 \text{ M}$ розчині відповідної комплексної солі.

Дано:

$$c([\text{HgBr}_4]^{2-}) = 0,20 \text{ моль/дм}^3$$

$$c([\text{HgI}_4]^{2-}) = 0,20 \text{ моль/дм}^3$$

$$c([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}) = 0,20 \text{ моль/дм}^3$$

$$\alpha([\text{HgBr}_4]^{2-}) - ?$$

$$\alpha([\text{HgI}_4]^{2-}) - ?$$

$$\alpha([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}) - ?$$

З довідника:

$$K_{\text{нест.}}([\text{HgBr}_4]^{2-}) = 2,2 \cdot 10^{-22};$$

$$K_{\text{нест.}}([\text{HgI}_4]^{2-}) = 5,0 \cdot 10^{-31};$$

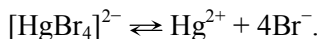
$$K_{\text{нест.}}([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}) = 4,0 \cdot 10^{-42}$$

Розв'язування:

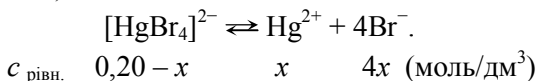
1) Яка рівноважна молярна концентрація речовини меркурій(II)-іона у розчині $[\text{HgBr}_4]^{2-}$?

Записуємо рівняння загальної дисоціації комплексного іона $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ як слабкого електроліту, а також вираз для загальної константи нестійкості комплексного іона $[\text{HgBr}_4]^{2-}$.

Рівняння загальної дисоціації тетрабромомеркурат(II)-іона:



Позначимо молярну концентрацію продисоційованих комплексних іонів $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ за x моль/дм³. Тоді згідно рівняння дисоціації утворюється x моль/дм³ іонів Hg^{2+} і $4x$ моль/дм³ бромід-іонів. Рівноважна молярна концентрація недисоційованих комплексних іонів $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ дорівнює різниці між загальною концентрацією комплексних іонів $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ (0,20 моль/дм³) та концентрацією продисоційованих комплексних іонів $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ (x моль/дм³), тобто $(0,20 - x)$ моль/дм³:



Підставляємо знайдені значення рівноважних концентрацій іонів у вираз загальної константи нестійкості:

$$K_{\text{нест.}}([\text{HgBr}_4]^{2-}) = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^4}{[\text{HgBr}_4]^{2-}}; 2,2 \cdot 10^{-22} = \frac{x \cdot (4x)^4}{(0,20 - x)}.$$

(Значенням x в знаменнику можна знехтувати, оскільки комплекс стійкий і величина x мала порівняно з 0,20).

$$256 x^5 = 4,4 \cdot 10^{-23}; \quad x = [\text{Hg}^{2+}] = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Отже, рівноважна молярна концентрація речовини меркурій(II)-іона у розчині $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ рівна $1,12 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

2) Яка частка розпаду комплексного іона $[\text{HgBr}_4]^{2-}$?

Ступінь дисоціації (руйнування або розпаду) комплексного іона α дорівнює відношенню молярної концентрації дисоційованої частини комплексу до загальної концентрації комплексного іона. Ступінь розпаду комплексного іона зазвичай виражають у відсотках:

$$\alpha(\%) = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{c([\text{HgBr}_4]^{2-})} \cdot 100.$$

$$\alpha([\text{HgBr}_4]^{2-}) = \frac{1,12 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{0,20} = 5,6 \cdot 10^{-3}\%.$$

3) Ступінь розпаду комплексних іонів $[\text{HgI}_4]^{2-}$ та $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ розраховуємо аналогічно, тому проводимо тільки математичні обчислення без пояснення:

$$K_{\text{нест.}}([\text{HgI}_4]^{2-}) = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4]^{2-}}; 5,0 \cdot 10^{-31} = \frac{x \cdot (4x)^4}{0,20};$$

$$x = [\text{Hg}^{2+}] = 2,08 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Отже, рівноважна молярна концентрація речовини меркурій(II)-іона у розчині $[\text{HgI}_4]^{2-}$ рівна $2,08 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

Ступінь розпаду комплексу $[\text{HgI}_4]^{2-}$ дорівнює:

$$\alpha([\text{HgI}_4]^{2-}) = \frac{2,08 \cdot 10^{-7} \cdot 100}{0,20} = 1,04 \cdot 10^{-4}\%.$$

$$K_{\text{нест.}}([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}) = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}}; 4,0 \cdot 10^{-42} = \frac{x \cdot (4x)^4}{0,20};$$

$$x = [\text{Hg}^{2+}] = 1,26 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

Отже, рівноважна молярна концентрація речовини меркурій(II)-іона у розчині $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ рівна $1,26 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³.

Ступінь розпаду $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ дорівнює:

$$\alpha([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}) = \frac{1,26 \cdot 10^{-9} \cdot 100}{0,20} = 6,3 \cdot 10^{-7}\%.$$

4) Який з комплексних іонів: $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ – найменш стійкий?

За отриманими розрахунками можна зробити висновок, що найменш стійким є комплексний іон $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, так як в порівнянні з іншими комплексами його ступінь розпаду є найбільшою: $5,6 \cdot 10^{-3} > 1,04 \cdot 10^{-4} > 6,3 \cdot 10^{-7} \%$.

Отже, за міцністю дані комплексні іони можна розмістити в такий ряд: $[\text{HgBr}_4]^{2-} < [\text{HgI}_4]^{2-} < [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Відповідь: $\alpha([\text{HgBr}_4]^{2-}) = 5,6 \cdot 10^{-3} \%$; $\alpha([\text{HgI}_4]^{2-}) = 1,04 \cdot 10^{-4} \%$;
 $\alpha([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}) = 6,3 \cdot 10^{-7} \%$.

Визначення можливості осадження іонів метала- комплексоутворювача при додаванні іонів, які утворюють з ним малорозчинні сполуки

Приклад 8.9. Чи випаде в осад аргентум бромід при додаванні до $0,10 \text{ M}$ розчину діамінаргентум(I) хлориду бромід-іонів до концентрації $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ (розбавлення не враховувати)?

Дано:

$$c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}] = 0,10 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{Br}^-) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$\text{AgBr} \downarrow - ?$

З довідника:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) =$$

$$= 5,89 \cdot 10^{-8};$$

$$\text{ДР}(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}.$$

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$?

Записуємо рівняння дисоціації комплексної солі як сильного електроліту



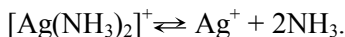
n	1 моль	1 моль	1 моль
c	0,10	0,10	(моль/дм ³)

Молярна концентрація діамінаргентум(I)-іонів рівна молярної концентрації солі $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, тобто $0,10$ моль/дм³.

2) Яка рівноважна молярна концентрація речовини аргентум-іона у розчині комплексної сполуки $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$?

Рівноважні концентрації продуктів дисоціації комплексного іона знаходимо з застосуванням загальної константи нестійкості комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Позначимо молярну концентрацію продисоційованих комплексних іонів $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ за x моль/дм³. Тоді рівноважні концентрації іонів Ag^+ та амоніаку відповідно дорівнюють x та $2x$ моль/дм³, а рівноважна концентрація недисоційованих комплексних іонів $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ рівна $(0,10 - x)$ моль/дм³.



n	1 моль	1 моль	2 моль	
$c_{\text{рівн.}}$	$0,10 - x$	x	$2x$	(моль/дм ³)

$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{x(2x)^2}{0,10 - x} \approx$$

$$\approx \frac{4x^3}{0,10} = 5,89 \cdot 10^{-8}.$$

Оскільки $x \ll 0,10$, тому можна прийняти, що $0,10 - x \approx 0,10$.

Тоді $4x^3 = 5,89 \cdot 10^{-9}$; $x = [\text{Ag}^+] = 1,14 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Рівноважна молярна концентрація аргентум-іонів рівна $1,14 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

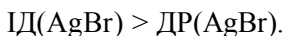
3) Який добуток молярних концентрацій аргентум- та бромід-іонів у розчині, тобто $\text{ID}(\text{AgBr})$?

$$\text{ID}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} =$$

$$= 1,14 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4) Чи випаде в осад аргентум бромід?

Умова утворення осаду аргентум броміду:



Порівнюємо одержаний добуток молярних концентрацій іонів з добутком розчинності осаду аргентум броміду.

$$1,14 \cdot 10^{-7} > 5,3 \cdot 10^{-13}. \text{ Отже, осад AgBr випаде.}$$

Висновок: при концентрації бромід-іонів $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ іонний добуток більше за величину добутка розчинності AgBr. Отже, осад AgBr утворюється і відбувається руйнування комплексного іона.

Відповідь: аргентум бромід випаде в осад.

Приклад 8.10. За якої молярної концентрації хромат(VI)-іонів почнеться утворення осаду аргентум хромату(VI) в 0,20 М розчині діамінаргентум(I) хлориду?

Дано:

$$\frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}) = 0,20 \text{ моль/дм}^3}{c(\text{CrO}_4^{2-}) - ?}$$

З довідника:

$$\begin{aligned} K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) &= \\ &= 5,89 \cdot 10^{-8}; \\ DP(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) &= 1,1 \cdot 10^{-12}. \end{aligned}$$

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ у розчині?

Записуємо рівняння дисоціації комплексної солі як сильного електроліту



<i>n</i>	1 моль	1 моль	1 моль
<i>c</i>	0,20	0,20	(моль/дм ³)

Молярна концентрація діамінаргентум-іонів рівна молярної концентрації солі $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, тобто $0,20 \text{ моль/дм}^3$.

2) Яка рівноважна молярна концентрація речовини аргентум-іона у розчині комплексної сполуки?

Рівноважні концентрації продуктів дисоціації комплексного іона знаходимо з застосуванням загальної константи нестійкості комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Позначимо молярну концентрацію продисоційованих комплексних іонів $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ за $x \text{ моль/дм}^3$. Тоді рівноважні концентрації іонів Ag^+ та амоніаку відповідно дорівнюють x та $2x \text{ моль/дм}^3$, а рівноважна концентрація недисоційованих комплексних іонів $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ рівна $(0,20 - x) \text{ моль/дм}^3$. Оскільки $x \ll 0,20$, тому можна прийняти, що $0,20 - x \approx 0,20$.

$$\begin{array}{cccc}
 & [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ & \rightleftharpoons & \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \\
 n & 1 \text{ моль} & & 1 \text{ моль} \quad 2 \text{ моль} \\
 c_{\text{рівн.}} & 0,20 - x & & x \quad 2x \quad (\text{моль/дм}^3)
 \end{array}$$

$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{x(2x)^2}{0,20 - x} \approx$$

$$\approx \frac{4x^3}{0,20} = 5,89 \cdot 10^{-8};$$

$$4x^3 = 5,89 \cdot 10^{-8} \cdot 0,20 = 1,178 \cdot 10^{-8};$$

$$x = [\text{Ag}^+] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Рівноважна молярна концентрація аргентум-іонів рівна $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

3) Яка концентрація хромат(VI)-іонів необхідна для утворення осаду аргентум хромату(VI)?

Умова утворення осаду Ag_2CrO_4 :

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] > \text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4).$$

Із цього рівняння виводимо концентрацію хромат(VI)-іонів, необхідну для утворення осаду аргентум хромату (VI):

$$[\text{CrO}_4^{2-}] > \frac{\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]^2};$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] > \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{(1,4 \cdot 10^{-3})^2} = 5,62 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, осад аргентум хромату(VI) почне утворюватися за концентрації хромат(VI)-іонів, яка більша за $5,62 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

Відповідь: $[\text{CrO}_4^{2-}] > 5,62 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

Приклад 8.11. Чи утвориться осад кадмій сульфід, якщо до 0,1 М розчину дикалій тетраціанокадмату $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ додати сульфід-іон, концентрація якого у розчині буде дорівнювати $2,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³?

Дано:

$$c(\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{S}^{2-}) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$$

Чи утвориться осад CdS?

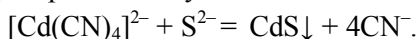
З довідника:

$$\text{ДР}(\text{CdS}) = 1,6 \cdot 10^{-28};$$

$$K_{\text{нест.}}([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) = 1,4 \cdot 10^{-17}.$$

Розв'язування:

1) Яка умова утворення осаду?



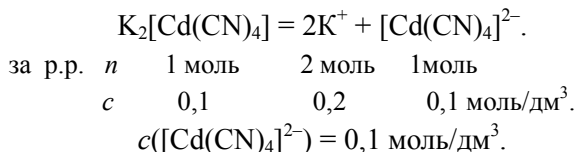
Осад випаде, якщо іонний добуток більше добутку розчинності:

$$I\text{Д}(\text{CdS}) > \text{ДР}(\text{CdS}).$$

$$I\text{Д}(\text{CdS}) = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}].$$

2) Яка молярна концентрація комплексних іонів $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ у розчині?

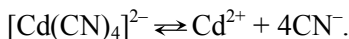
Комплексна сіль дисоціює в розчині як сильний електроліт:



3) Яка рівноважна молярна концентрація кадмій-іонів у розчині?

Комплексний іон $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ дисоціює як слабкий електроліт (оборотно) і постадійно.

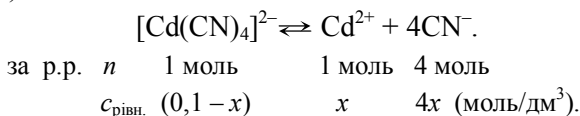
Загальну дисоціацію комплексного іона можна описати рівнянням:



Процес загальної дисоціації характеризується загальною константою рівноваги (загальною константою нестійкості комплексної сполуки).

$$K_{\text{нест.}}([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}.$$

Позначимо молярну концентрацію продисоційованих комплексних іонів $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ за x моль/дм³. Рівноважна концентрація кадмій-іонів за рахунок дисоціації комплексного іона буде дорівнювати також x моль/дм³, а ціанід-іонів – $4x$ моль/дм³. Тоді рівноважна концентрація недисоційованих комплексних іонів буде дорівнювати $(0,1 - x)$ моль/дм³.



Отримані значення рівноважних молярних концентрацій іонів підставляємо у вираз загальної константи нестійкості:

$$1,4 \cdot 10^{-17} = \frac{x \cdot (4x)^4}{(0,1 - x)}$$

Так як величина x у знаменнику в порівнянні з $0,1$ є незначною, то її значенням можна знехтувати. Тоді:

$$1,4 \cdot 10^{-17} = \frac{256x^5}{0,1};$$

$$1,4 \cdot 10^{-17} \cdot 0,1 = 256x^5$$

$$x^5 = \frac{1,4 \cdot 10^{-18}}{256} = 5,47 \cdot 10^{-21};$$

$$x = \sqrt[5]{5,47 \cdot 10^{-21}} = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Рівноважна молярна концентрація кадмій-іонів рівна $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

4) Яке значення добутку молярних концентрацій речовин Cd^{2+} - і S^{2-} -іонів у розчині?

$$I_{\text{D}}(\text{CdS}) = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}];$$

$$I_{\text{D}}(\text{CdS}) = 8,9 \cdot 10^{-5} \cdot 2,0 \cdot 10^{-6} = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

5) Чи випаде осад CdS?

Порівнюємо $I_{\text{D}}(\text{CdS})$ з $D_{\text{P}}(\text{CdS})$.

$$1,8 \cdot 10^{-10} > 1,6 \cdot 10^{-28}.$$

Отже, $I_{\text{D}}(\text{CdS}) > D_{\text{P}}(\text{CdS})$, тому осад CdS випаде.

Відповідь: осад CdS випаде.

Приклад 8.12. За якої молярної концентрації йодид-іонів почне утворюватися осад аргентум йодиду в $0,020 \text{ M}$ розчині калій тріс(тіосульфато)аргентату(I) в присутності натрій

тіосульфату з молярною концентрацією речовини $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,10$ моль/дм³?

Дано:

$$c(\text{K}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]) = 0,020 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,10 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\Gamma) - ?$$

З довідника:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}) = 7,08 \cdot 10^{-15};$$

$$\text{ДР}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}.$$

Розв'язування:

1) Яка молярна концентрація комплексних іонів $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$?

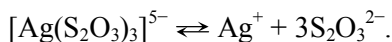


$$n \quad 1 \text{ моль} \quad 5 \text{ моль} \quad 1 \text{ моль}$$

$$c \quad 0,020 \text{ моль/дм}^3 \quad 0,020 \text{ моль/дм}^3$$

2) Яка рівноважна молярна концентрація іонів аргентуму в розчині в присутності надлишку ліганда (натрій тіосульфату)?

Нехай x – молярна концентрація продисоційованого комплексного іона в присутності надлишку ліганда. Тоді в результаті дисоціації утворюється x моль/дм³ іонів аргентуму та $3x$ моль/дм³ тіосульфат-іонів. Враховуючи присутність в розчині надлишку тіосульфат-іонів ($0,10$ моль/дм³), загальна рівноважна концентрація тіосульфат-іонів дорівнює $(3x + 0,10)$ моль/дм³. Тоді рівноважна молярна концентрація недисоційованих комплексних іонів $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ буде дорівнювати $(0,020 - x)$ моль/дм³.



$$n \quad 1 \text{ моль} \quad 1 \text{ моль} \quad 3 \text{ моль}$$

$$c_{\text{рівн.}} \quad (0,020 - x) \quad x \quad (3x + 0,10) \quad (\text{моль/дм}^3)$$

Рівноважну молярну концентрацію іона Ag^+ знаходимо з виразу для загальної константи нестійкості комплексного іона:

$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}) = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]}$$

$$7,08 \cdot 10^{-15} = \frac{x \cdot (3x + 0,10)^3}{(0,020 - x)}$$

Числове значення x – мала величина, тому можна прийняти, що $(3x + 0,10) \approx 0,10$, а $(0,020 - x) \approx 0,020$. Тоді:

$$7,08 \cdot 10^{-15} = \frac{x \cdot (0,10)^3}{0,020}; \quad x = 1,42 \cdot 10^{-13}$$

Отже, $[\text{Ag}^+] = 1,42 \cdot 10^{-13}$ моль/дм³.

3) За якої молярної концентрації йодид-іонів в розчині почне утворюватися осад аргентум йодиду?

Умова утворення осаду AgI : $\text{ID}(\text{AgI}) > \text{ДР}(\text{AgI})$.

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] > \text{ДР}(\text{AgI}); \quad [\text{I}^-] > \frac{\text{ДР}(\text{AgI})}{[\text{Ag}^+]}$$

$$[\text{I}^-] > \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1,42 \cdot 10^{-13}} = 5,85 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, осад аргентум йодиду почне утворюватися за концентрації йодид-іонів, яка більша за $5,85 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Відповідь: $[\text{I}^-] > 5,85 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Визначення можливості розчинення осаду

Приклад 8.13. Обчислити молярну розчинність аргентум хлориду в 0,10 M розчині амоніаку.

Дано: $c(\text{NH}_3) = 0,10$ моль/дм ³ $S(\text{AgCl}) = ?$	З довідника: $\text{ДР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 5,89 \cdot 10^{-8}$.
--	---

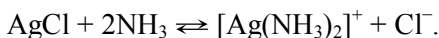
Розв'язування:

Розчинення аргентум хлориду в розчині амоніаку можна представити наступними взаємопов'язаними процесами:

1) розчиненням осаду AgCl під дією молекул розчинника (H_2O): $\text{AgCl} \downarrow \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$;

2) процесом комплексоутворення, при якому іони Ag^+ зв'язуються з молекулами амоніаку, утворюючи стійку комплексу сполуку: $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Сумарне рівняння можна записати таким чином:



Зв'язування іонів аргентуму в комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ зумовлює розчинення осаду аргентум хлориду. Згідно закону дії мас цей оборотний процес характеризується константою рівноваги:

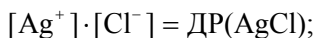
$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}.$$

*Тверді форми, гази **виключають** із виразу константи рівноваги, оскільки їх активності дорівнюють 1.*

Виведемо робочу формулу для обчислення константи рівноваги. Для цього домножимо чисельник та знаменник на $[\text{Ag}]^+$:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}.$$

Відомо, що



$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}.$$

$$\text{Тоді вираз } K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

перетворюється в наступну робочу формулу:

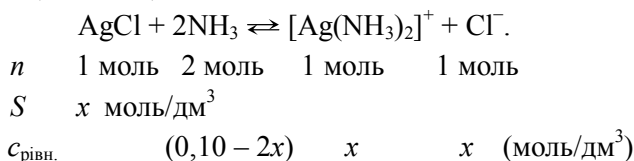
$$K_{\text{рівн.}} = \frac{DP(\text{AgCl})}{K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}$$

1) Яке значення константи рівноваги?

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5,89 \cdot 10^{-8}} = 3,02 \cdot 10^{-3}$$

2) Яка молярна розчинність аргентум хлориду?

Позначимо молярну розчинність аргентум хлориду за x моль/дм³. За сумарним рівнянням, якщо x моль/дм³ аргентум хлориду розчиниться, то молярна концентрація хлорид-іонів і молярна концентрація комплексного іону $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ дорівнює x моль/дм³. З x моль/дм³ аргентум хлориду, що розчинився, згідно рівняння реакції, взаємодіють $2x$ моль/дм³ амоніаку. Рівноважна концентрація молекул амоніаку, які не зв'язані в комплекс, відповідно дорівнює $(0,10 - 2x)$ моль/дм³.



Підставляємо значення рівноважних концентрацій всіх компонентів в вираз для константи рівноваги:

$$\frac{DP(\text{AgCl})}{K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = 3,02 \cdot 10^{-3};$$

$$\frac{x^2}{(0,10 - 2x)^2} = 3,02 \cdot 10^{-3};$$

$$\begin{aligned}
 3,02 \cdot 10^{-3} \cdot (0,010 - 0,40x + 4x^2) &= x^2; \\
 3,02 \cdot 10^{-5} - 1,21 \cdot 10^{-3}x + 1,21 \cdot 10^{-2}x^2 &= x^2; \\
 0,9879x^2 + 1,21 \cdot 10^{-3}x - 3,02 \cdot 10^{-5} &= 0.
 \end{aligned}$$

Розв'язуємо квадратне рівняння:

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{-1,21 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(1,21 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 0,9879 \cdot 3,02 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,9879} = \\
 &= \frac{-1,21 \cdot 10^{-3} + 1,11 \cdot 10^{-2}}{1,9758} = \frac{9,89 \cdot 10^{-3}}{1,9758} = 5,0 \cdot 10^{-3} = 0,0050.
 \end{aligned}$$

Отже, розчинність аргентум хлориду в 0,10 М розчині амоніаку дорівнює 0,0050 моль/дм³.

Якщо нехтувати величиною 2x у знаменнику у виразі

$$\frac{x^2}{(0,10 - 2x)^2} = 3,02 \cdot 10^{-3}$$

то отримаємо менш точне значення молярної розчинності аргентум хлориду: $x = 0,0055$ моль/дм³.

Відповідь: $S(\text{AgCl}) = 0,0050$ моль/дм³.

Приклад 8.14. Яка маса осаду AgBr розчиниться, якщо перемішувати його з 10,0 см³ 4 М розчину динатрій тіосульфату.

Дано:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 4,0 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ розч.}) = 10,0 \text{ см}^3$$

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - ?$$

З довідника:

$$\text{ДР}(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13};$$

$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-) = 1,51 \cdot 10^{-9};$$

$$M(\text{AgBr}) = 187,8 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

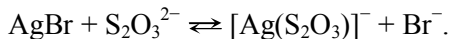
1) Яка константа рівноваги процесу розчинення аргентум броміду у розчині динатрій тіосульфату?

Розчинення аргентум броміду відбувається за участі двох процесів:

1) процес розчинення осаду AgBr під дією молекул розчинника (H_2O): $\text{AgBr} \downarrow = \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$;

2) процес комплексоутворення, при якому іони аргентуму зв'язуються з тіосульфат-іонами, утворюючи стійку комплексну сполуку: $\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$.

Сумарне рівняння можна записати таким чином:



Зв'язування іонів аргентуму в комплекс $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ зумовлює розчинення осаду аргентум броміду. Згідно закону дії мас цей оборотний процес характеризується константою рівноваги:

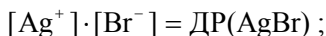
$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-] \cdot [\text{Br}^-]}{[(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}]}$$

*Тверді форми, гази **виключають** із виразу константи рівноваги, оскільки їх активності дорівнюють 1.*

Виведемо робочу формулу для обчислення константи рівноваги. Для цього домножимо чисельник та знаменник на $[\text{Ag}]^+$:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-] \cdot [\text{Br}^-]}{[(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}]} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

Відомо, що



$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-]) = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-]}$$

Тоді вираз $K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-] \cdot [\text{Br}^-]}{[(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}]}$

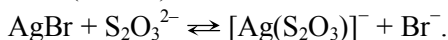
перетворюється в наступну робочу формулу:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{ДР(\text{AgBr})}{K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-)}$$

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{ДР(\text{AgBr})}{K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-)} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{1,51 \cdot 10^{-9}} = 3,51 \cdot 10^{-4}$$

2) Яка молярна розчинність аргентум броміду в 4,0 М розчині динатрій тіосульфату?

Позначимо молярну розчинність аргентум броміду за x моль/дм³. За сумарним рівнянням, якщо x моль/дм³ аргентум броміду розчиниться, то молярна концентрація бромід-іонів і молярна концентрація комплексного іону $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ дорівнює x моль/дм³. З x моль/дм³ аргентум броміду, що розчинився, згідно рівняння реакції, взаємодіють також x моль/дм³ тіосульфат-іонів. Рівноважна концентрація тіосульфат-іонів, які не зв'язані в комплекс, відповідно дорівнює $(4,0 - x)$ моль/дм³.



n	1 моль	1 моль	1 моль	1 моль
S	x моль/дм ³			
$c_{\text{рівн.}}$	$(4,0 - x)$		x	x (моль/дм ³)

Підставляємо значення рівноважних концентрацій всіх компонентів в вираз для константи рівноваги:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- \cdot [\text{Br}^-]}{[(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}]}$$

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- \cdot [\text{Br}^-]}{[(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}]} = \frac{x \cdot x}{4,0 - x} \approx \frac{x^2}{4,0} = 3,51 \cdot 10^{-4};$$

$$x = S(\text{AgBr}) = 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$$

Отже, розчинність AgBr в 4,0 М розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ дорівнює $3,75 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

3) Яка маса аргентум броміду розчиниться в $10,0 \text{ см}^3$ $4,0 \text{ M}$ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

$$\begin{aligned} m(\text{AgBr}) &= S(\text{AgBr}) \cdot M(\text{AgBr}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \\ &= 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3 \cdot 187,8 \text{ г/моль} \cdot 0,010 \text{ дм}^3 = \\ &= 0,0704 \text{ г або } 70,4 \text{ мг.} \end{aligned}$$

Відповідь: $m(\text{AgBr}) = 70,4 \text{ мг}$.

Приклад 8.15. Обчислити початкову молярну концентрацію розчину амоніаку, $5,0 \text{ см}^3$ якого достатньо для повного розчинення $10,0 \text{ мг}$ аргентум хлориду.

Дано:	З довідника:
$m(\text{AgCl}) = 10,0 \text{ мг}$	$\text{ДР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$;
$V(\text{NH}_3 \text{ розч.}) = 5,0 \text{ см}^3$	$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 5,89 \cdot 10^{-8}$.
$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = ?$	

Розв'язування:

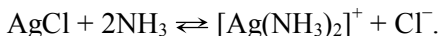
1) Яка константа рівноваги процесу розчинення AgCl у водному розчині амоніаку?

Розчинення аргентум хлориду відбувається за участі двох процесів: (за аналогією задач 8.13; 8.14):

1) розчинення осаду AgCl під дією молекул розчинника (H_2O): $\text{AgCl} \downarrow \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$;

2) процес комплексоутворення, при якому іони Ag^+ зв'язуються з молекулами амоніаку, утворюючи стійку комплексну сполуку: $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Сумарне рівняння можна записати таким чином:



Зв'язування іонів аргентуму в комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ зумовлює розчинення осаду аргентум хлориду. Згідно закону дії мас цей оборотний процес характеризується константою рівноваги:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}.$$

Тверді форми, гази **виключають** із виразу константи рівноваги, оскільки їх активності дорівнюють 1.

Виведемо робочу формулу для обчислення константи рівноваги. Для цього домножимо чисельник та знаменник на $[\text{Ag}^+]$:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}.$$

Відомо, що

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{ДР}(\text{AgCl});$$

$$K_{\text{несст.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]) = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

$$\text{Тоді вираз } K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

перетворюється в наступну робочу формулу:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{\text{ДР}(\text{AgCl})}{K_{\text{несст.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+])}.$$

1) Яке значення константи рівноваги?

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5,89 \cdot 10^{-8}} = 3,02 \cdot 10^{-3}.$$

2) Яка маса аргентум хлориду може повністю розчинитися в 1000,0 см³ (1,0 дм³) розчину амоніаку?

Відповідно до умови задачі в 5,0 см³ розчину амоніаку повністю може розчинитися 10,0 мг аргентум хлориду, а в 1000,0 см³ розчину амоніаку — x мг аргентум хлориду.

$$\begin{aligned}
 &5,0 \text{ см}^3 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ — } 10,0 \text{ мг AgCl;} \\
 &1000,0 \text{ см}^3 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ — } x \text{ мг AgCl.} \\
 &x = \frac{10,0 \cdot 1000,0}{5,0} = 2000,0 \text{ мг} = 2,0 \text{ г AgCl.}
 \end{aligned}$$

3) Яка молярна розчинність аргентум хлориду у водному розчині амоніаку?

$$\begin{aligned}
 S(\text{AgCl}) &= \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl}) \cdot V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{2,0}{143,321 \cdot 1} = \\
 &= 0,0139 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.
 \end{aligned}$$

Отже, молярна розчинність аргентум хлориду у водному розчині амоніаку рівна 0,0139 моль/дм³.

4) Яка кількість речовини амоніаку в 1,0 дм³ розчину зв'язана в комплекс?

При повному розчиненні 0,0139 моль AgCl в 1 дм³ розчину амоніаку кількість речовини амоніаку, що зв'язаний в комплекс, дорівнює:

$$n(\text{NH}_3) = 2 \cdot 0,0139 = 0,0278 \text{ моль в } 1 \text{ дм}^3 \text{ розчину.}$$

5) Яка рівноважна концентрація амоніаку, тобто амоніаку, що не зв'язаний в комплекс?

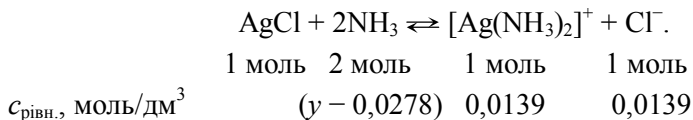
Позначимо початкову молярну концентрацію амоніаку в розчині за y моль/дм³. Тоді рівноважна концентрація амоніаку, тобто амоніаку, що не зв'язаний в комплекс, дорівнює:

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = (y - 0,0278), \text{ моль/дм}^3.$$

5) Яка початкова молярна концентрація речовини амоніаку у водному розчині?

Підставляємо отриманні значення рівноважних концентрацій компонентів у розчині в вираз для $K_{\text{рівн.}}$ і

беремо до уваги те, що при розчиненні AgCl рівноважна концентрація Cl⁻ та [Ag(NH₃)₂]⁺-іонів рівні:



і розв'язуємо рівняння для $K_{\text{рівн.}}$ відносно початкової концентрації амоніаку (y моль/дм³):

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = 3,02 \cdot 10^{-3} = \frac{(0,0139)^2}{(y - 0,0278)^2};$$

$$\frac{0,0139}{y - 0,0278} = \sqrt{3,02 \cdot 10^{-3}}; \quad \frac{0,0139}{y - 0,0278} = 5,5 \cdot 10^{-2};$$

$$0,0139 = 0,055 \cdot y - 0,00153; \quad 0,0154 = 0,055 \cdot y;$$

$$y = \frac{0,0154}{0,055} = 0,281 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, початкова концентрація розчину амоніаку дорівнювала 0,281 моль/дм³.

Відповідь: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,281$ моль/дм³.

Розрахунок закомплексованості іона

Приклад 8.16. Знайти закомплексованість і рівноважну молярну концентрацію речовини аргентум-іонів у 0,001 *M* розчині аргентум нітрату, який містить водний розчин амоніаку з молярною концентрацією речовини $2,2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Іонна сила розчину дорівнює 0,50.

Дано:

$$c(\text{AgNO}_3) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$$

$$I = 0,50$$

$$\Phi - ?$$

$$[\text{Ag}^+] - ?$$

З довідника:

$$\text{Якщо } I = 0,5:$$

$$\lg \beta_1([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 3,24;$$

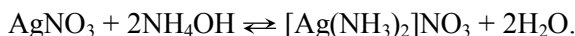
$$\beta_1 = 1,74 \cdot 10^3;$$

$$\lg \beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+) = 7,05;$$

$$\beta_2 = 1,12 \cdot 10^7.$$

Розв'язування:

1) Записуємо рівняння утворення комплексної сполуки:



Оскільки розчин амоніаку введений в надмірному надлишку, в порівнянні з розчином аргентум нітрату, то його рівноважну концентрацію можна прийняти рівною загальній концентрації ($c(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,022 \text{ моль/дм}^3$).

Тоді закомплексованість знаходимо за формулою:

$\Phi = 1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2$, де $[\text{L}]$ – концентрація ліганда, тобто водного розчину амоніаку.

Підставляємо числові значення величин і отримуємо:

$$\begin{aligned} \Phi &= 1 + 1,74 \cdot 10^3 \cdot 0,022 + 1,12 \cdot 10^7 \cdot (0,022)^2 = \\ &= 1 + 38,28 + 5420,8 = 5460,08 = 5,46 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

2) Рівноважну концентрацію іонів аргентуму знаходимо за формулою:

$$\Phi = \frac{c(\text{M})}{[\text{M}]},$$

де $c(\text{M})$ – загальна концентрація іона металу, $[\text{M}]$ – рівноважна концентрація іона металу.

$$\Phi = \frac{c(\text{Ag}^+)}{[\text{Ag}^+]}. \text{ Звідси: } [\text{Ag}^+] = \frac{c(\text{AgNO}_3)}{\Phi};$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{5,46 \cdot 10^3} = 1,83 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $\Phi = 5,46 \cdot 10^3$; $[\text{Ag}^+] = 1,83 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ОПРАЦЮВАННЯ¹³ з теми: «Рівноваги в розчинах комплексних сполук»

214. У якому розчині концентрація Cd^{2+} -іонів більше: в 0,1 М розчині солі $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ чи в 0,1 М розчині солі $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$?

В: У розчині $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

215. Обчислити концентрацію іонів Hg^{2+} в 0,1 М розчині солі $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$. $K_{\text{нест.}}([\text{HgCl}_4]^{2-}) = 8,5 \cdot 10^{-16}$.

В: $[\text{Hg}^{2+}] = 2,01 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

216. Обчислити концентрацію іонів Ag^+ в 0,1 М розчині солі $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. $K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]) = 1,41 \cdot 10^{-20}$.

В: $7,06 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

217. Обчислити концентрацію іонів Fe^{2+} та частку (%) розпаду комплексного іону у 0,1 М розчині солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. $K_{\text{нест.}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 1,00 \cdot 10^{-24}$.

В: $5,78 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $5,78 \cdot 10^{-3}$ %.

218. У якому розчині з однаковою молярною концентрацією речовин $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ та $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$ концентрація іонів Hg^{2+} більше? Відповідь підтвердити розрахунками.

В: У розчині $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

¹³ Нумерація задач подана згідно посібника Воскресенский А. Г., Солодкин И. С., Семиколенов Г. Ф. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. М. : Просвещение, 1985. С. 78–83.

219. Обчислити концентрацію іонів Co^{3+} та частку (%) розпаду комплексного іона у $0,2 \text{ M}$ розчині солі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. $K_{\text{нест.}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 6,20 \cdot 10^{-36}$.

В: $1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $8 \cdot 10^{-4}$ %.

220. Знайти частку (%) розпаду комплексного іона у 1 M розчині солі $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, якщо $K_{\text{нест.}}([\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}) = 1 \cdot 10^{-31}$.

В: $2,08 \cdot 10^{-5}$ %.

221. Обчислити концентрацію іонів Au^{3+} в $0,1 \text{ M}$ розчині кислоти $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, якщо $K_{\text{нест.}}([\text{AuCl}_4]^-) = 5 \cdot 10^{-12}$.

В: $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

222. Яку кількість речовини амоній тіоціанату необхідно додати до 1 дм^3 $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ розчину меркурій динітрату, щоб понизити молярну концентрацію меркурій(II)-іонів до 10^{-11} моль/дм³? $K_{\text{нест.}}([\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}) = 1,7 \cdot 10^{-20}$.

В: $7,4 \cdot 10^{-4}$ моль.

223. Яку кількість речовини KCN необхідно внести в 1 дм^3 $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ розчину кадмій нітрату, щоб понизити молярну концентрацію іонів Cd^{2+} до $1 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³? $K_{\text{нест.}}([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) = 1,76 \cdot 10^{-18}$.

В: $4,65 \cdot 10^{-3}$ моль.

224. Обчислити концентрацію іонів Ag^+ в розчині, що містить в 1 дм^3 $0,1$ моль AgNO_3 і 2 моль KCN. $K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1,41 \cdot 10^{-20}$.

В: $4,35 \cdot 10^{-22}$ моль/дм³.

225. Розрахувати рівноважну молярну концентрацію аргентум іонів у розчині, що містить в 1 дм^3 $0,1$ моль аргентум нітрату і 1 моль амоніаку. $K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 5,75 \cdot 10^{-8}$.

В: $8,98 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³

226. Обчислити молярну концентрацію іонів Hg^{2+} в розчині, який містить в 1 дм³ ртутній динітрат кількістю речовини 0,01 моль і калій йодид кількістю речовини 0,08 моль.
 $K_{\text{нест.}}([\text{HgI}_4]^{2-}) = 1,48 \cdot 10^{-30}$.

В: $5,78 \cdot 10^{-27}$ моль/дм³.

227. Яку кількість речовини амоніаку необхідно додати до 1 дм³ 0,5 М розчину AgNO_3 , щоб понизити молярну концентрацію Ag^+ -іонів до 10^{-5} моль/дм³, якщо у розчині утворюється комплексний іон $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$?
 $K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 5,75 \cdot 10^{-8}$.

В: 1,054 моль.

230. Чи випаде осад кадмій сульфід, якщо до 0,1 М розчину солі $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ додати рівний об'єм 0,1 М розчину Na_2S ?
 $K_{\text{нест.}}([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 2,75 \cdot 10^{-7}$, $\text{ДР}(\text{CdS}) = 7,9 \cdot 10^{-27}$. **В.** Так.

231. Чи випаде осад аргентум хлориду, якщо 0,02 моль аргентум нітрату, 0,02 моль натрій хлориду і 0,5 моль амоніаку розчинити в 1 дм³ води?

$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 5,75 \cdot 10^{-8}$. $\text{ДР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

В. Ні.

232. Чи відбудеться руйнування комплексу, якщо до 0,2 М розчину солі $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ додати рівний об'єм 0,2 М розчину калій йодиду? Відповідь підтвердіть розрахунком.

В: Так.

233. Чи утворюється осад FeS , якщо до 0,2 М розчину комплексної сполуки $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ додати рівний об'єм 0,02 М розчину Na_2S .

В: Так.

234. До розчину, що містить 0,015 моль комплексної сполуки $K_3[Cu(CN)_4]$, 0,1 моль комплексної сполуки $K_2[Cd(CN)_4]$ і 0,25 моль KCN, додали сульфід іон до молярної концентрації його 0,001 моль/дм³. Чи випадуть осади купрум(I) сульфідом і кадмій сульфідом?

В: Випаде кадмій сульфід.

235. Чи утворюється осад кадмій сульфідом, якщо до 0,1 M розчину $K_2[Cd(CN)_4]$ додати сульфід-іон до молярної концентрації його $2 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³?

В: Осад випаде.

236. Чи відбудеться руйнування комплексу, якщо до 10 см³ 0,05 M розчину комплексної сполуки $K_3[AlF_6]$ додати 10 см³ 0,1 M розчину кальцій динітрату. $K_{\text{нест.}}([AlF_6]^{3-}) = 2,14 \cdot 10^{-21}$?

В: Так.

237. Чи випаде осад діаргентум сульфідом, якщо 0,001 M розчин $[Ag(NH_3)_2]Cl$ наситити дигідроген сульфідом до молярної концентрації сульфід-іонів, що дорівнює $1 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³?

В: Так.

238. Обчислити розчинність $Zn(OH)_2$ у водному розчині амоніаку об'ємом 1 дм³ з молярною концентрацією речовини 1 моль/дм³, якщо у розчині утворюються лише комплексні іони $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$? $K_{\text{нест.}}([Zn(NH_3)_4]^{2+}) = 3,50 \cdot 10^{-10}$; $DP(Zn(OH)_2) = 7,1 \cdot 10^{-18}$.

В: $1,72 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Сегеда А. С. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз / А. С. Сегеда, Р. Л. Галаган. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр. – 2002. – 429 с.
2. Джабаров Д. Н. Сборник упражнений и задач по аналитической химии / Д. Н. Джабаров. – М. : Русский врач. – 2002. – 271 с.
3. Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. – М. : ВINITI. – 1979. – С. 106 – 118.
4. Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення: ДСТУ 2439–94. – [Чинний від 1995-01-01]. – К. Держстандарт України, 1995. – 17 с.
5. Меркушева С. А. Методика решения задач по аналитической химии / С. А. Меркушева. – Мн. : Выш. шк., – 1985. – 223 с.
6. Попова Т. И. Сборник задач по аналитической химии / Т. И. Попова, Ю. В. Королева. – Калининград : КГУ. – Ч. 1. – 2003. – 28 с.
7. Білий О. В. Фізична хімія Навчальний посібник для вузів / О. В. Білий. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр. – 2002. – 364 с.
8. Сборник вопросов и задач по аналитической химии. Под ред. В.П. Васильева. – М. : Высш. шк. – 1976. – 216 с.
9. Воскресенский А. Г. Сборник задач и упражнений по аналитической химии / А. Г. Воскресенский, И. С. Солодкин, Г. Ф. Семиколенов. – М. : Просвещение, 1985. – 176 с.

Константи іонізації кислот і основ

Назва кислоти	Формула	Константи іонізації, K_a	pK_a
Ацетатна (етанова)	CH_3COOH	K $1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Етилендіамінтетра-ацетатна	H_4Y (EDTA)	K_1 $1,0 \cdot 10^{-2}$ K_2 $2,1 \cdot 10^{-3}$ K_3 $6,9 \cdot 10^{-7}$ K_4 $5,5 \cdot 10^{-11}$	2,00 2,67 6,16 10,26
Карбонатна	H_2CO_3	K_1 $4,5 \cdot 10^{-7}$ K_2 $4,8 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32
Нітритна (нітратна(III))	HNO_2	K $5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Оксалатна (щавлева)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	K_1 $5,6 \cdot 10^{-2}$ K_2 $5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27
Сульфатна(IV) (сульфітна)	H_2SO_3	K_1 $1,4 \cdot 10^{-2}$ K_2 $6,2 \cdot 10^{-8}$	1,85 7,20
Сульфатна(VI)	H_2SO_4	K_2 $1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сульфідна	H_2S	K_1 $1,0 \cdot 10^{-7}$ K_2 $2,5 \cdot 10^{-13}$	7,00 12,60
Тартратна (винна)	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	K_1 $9,1 \cdot 10^{-4}$ K_2 $4,3 \cdot 10^{-5}$	3,04 4,37
Тетраборатна	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	K_1 $1,8 \cdot 10^{-4}$ K_2 $2,0 \cdot 10^{-8}$	3,74 7,70
Флуоридна	HF	K $6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Форміатна (метанова)	HCOOH	K $1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Фосфатна(V)	H_3PO_4	K_1 $7,6 \cdot 10^{-3}$ K_2 $6,2 \cdot 10^{-8}$ K_3 $4,4 \cdot 10^{-13}$	2,12 7,21 12,36
Ціанідна	HCN	K $5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Янтарна (бурштинова)	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	K_1 $1,6 \cdot 10^{-5}$ K_2 $2,3 \cdot 10^{-6}$	4,21 5,63
Боратна	H_3BO_3	K_1 $7,1 \cdot 10^{-10}$ K_2 $1,8 \cdot 10^{-13}$ K_3 $1,6 \cdot 10^{-14}$	9,15 12,75 13,80

Назва основи	Формула	Константи іонізації, K_b	pK_b
Амоній гідроксид	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	K $1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Аргентум(I) гідроксид	AgOH	K $5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Барій дигідроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	K_2 $2,29 \cdot 10^{-1}$	0,64
Бісмут гідроксид	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	K_1 $3,09 \cdot 10^{-12}$ K_2 $1,00 \cdot 10^{-12}$ K_3 $3,7 \cdot 10^{-13}$	11,51 12,00 11,43
Кальцій дигідроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	K_2 $4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Кобальт(II) гідроксид	$\text{Co}(\text{OH})_2$	K_1 $8,32 \cdot 10^{-5}$ K_2 $8,32 \cdot 10^{-6}$	4,08 5,08
Хром(III) гідроксид	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	K_2 $3,55 \cdot 10^{-9}$ K_3 $8,91 \cdot 10^{-11}$	8,45 10,05
Купрум(II) гідроксид	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	K_1 $2,19 \cdot 10^{-7}$ K_2 $6,61 \cdot 10^{-8}$	6,66 7,18
Ферум(III) гідроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K_1 $4,79 \cdot 10^{-11}$ K_2 $1,82 \cdot 10^{-11}$ K_3 $1,48 \cdot 10^{-12}$	10,32 10,74 11,83
Лантан(III) гідроксид	$\text{La}(\text{OH})_3$	K_3 $5,01 \cdot 10^{-4}$	3,30
Літій гідроксид	LiOH	K $1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
Магній гідроксид	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	K_2 $2,63 \cdot 10^{-3}$	2,58
Манган(II) гідроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	K_2 $3,89 \cdot 10^{-4}$	3,41
Нікель(II) гідроксид	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	K_2 $8,32 \cdot 10^{-4}$	3,08
Плюмбум(II) гідроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	K_1 $9,56 \cdot 10^{-4}$ K_2 $3,0 \cdot 10^{-8}$	3,02 7,52
Станум(II) гідроксид	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	K_1 $3,47 \cdot 10^{-10}$ K_2 $1,26 \cdot 10^{-12}$	9,46 11,90
Станум(IV) гідроксид	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	K_1 $1,66 \cdot 10^{-13}$ K_2 $2,14 \cdot 10^{-14}$	12,78 13,67
Стронцій гідроксид	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	K_2 $1,48 \cdot 10^{-1}$	0,83
Талій(I) гідроксид	TlOH	K $1,51 \cdot 10^{-1}$	0,82
Тітан(IV) гідроксид	$\text{Ti}(\text{OH})_4$	K_1 $1,02 \cdot 10^{-11}$ K_2 $3,09 \cdot 10^{-13}$	10,99 12,51
Цинк гідроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	K_1 $1,32 \cdot 10^{-5}$ K_2 $4,90 \cdot 10^{-7}$	4,88 6,31

**Наближені значення коефіцієнтів активності
при різній іонній силі розчину**

Іонна сила	Коефіцієнти активності іонів			
	одно-зарядні	дво-зарядні	три-зарядні	чотири-зарядні
$1 \cdot 10^{-4}$	0,990	0,950	0,900	0,830
$2 \cdot 10^{-4}$	0,980	0,940	0,870	0,770
$5 \cdot 10^{-4}$	0,975	0,900	0,800	0,670
$1 \cdot 10^{-3}$	0,960	0,860	0,730	0,560
$2 \cdot 10^{-3}$	0,950	0,810	0,645	0,455
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,945	0,805	0,640	0,450
$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,920	0,720	0,510	0,300
$1 \cdot 10^{-2}$	0,890	0,630	0,390	0,190
$2 \cdot 10^{-2}$	0,870	0,570	0,320	0,150
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,855	0,550	0,280	0,120
$5 \cdot 10^{-2}$	0,810	0,450	0,240	0,100
0,1	0,780	0,370	0,180	0,060
0,2	0,700	0,240	0,080	0,030
0,3	0,660	–	–	–
0,5	0,620	–	–	–

**Добутки розчинності (ДР) деяких малорозчинних у воді
сполук (за температури 25 °С)**

Сполука	Назва сполуки	ДР
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
AgBr	Аргентум бромід	$5,3 \cdot 10^{-13}$
AgCH ₃ COO	Аргентум ацетат (етаноат)	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Ag ₂ CO ₃	Аргентум карбонат	$1,2 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	Діаргентум оксалат	$3,5 \cdot 10^{-11}$
AgCl	Аргентум хлорид	$1,78 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ CrO ₄	Діаргентум хромат(VI)	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	Діаргентум дихромат(VI)	$1,0 \cdot 10^{-10}$
AgI	Аргентум йодид	$8,3 \cdot 10^{-17}$
Ag ₃ PO ₄	Аргентум фосфат(V)	$1,3 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ S	Діаргентум сульфід	$6,3 \cdot 10^{-50}$
AgSCN	Аргентум тіоціанат	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ SO ₃	Аргентум сульфат(IV)	$1,5 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ SO ₄	Аргентум сульфат(VI)	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) ₃ (Al ³⁺ , 3OH ¹⁻) (AlOH ²⁺ , 2OH ¹⁻) (H ¹⁺ , AlO ₂ ¹⁻)	Алюміній тригідроксид	$3,2 \cdot 10^{-34}$ $3,2 \cdot 10^{-25}$ $1,6 \cdot 10^{-13}$
AlPO ₄	Алюміній фосфат(V)	$5,75 \cdot 10^{-19}$
Ba(OH) ₂	Барій дигідроксид	$5,0 \cdot 10^{-3}$
BaCO ₃	Барій карбонат	$4,0 \cdot 10^{-10}$
BaC ₂ O ₄	Барій оксалат	$1,1 \cdot 10^{-7}$
BaCrO ₄	Барій хромат(VI)	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	Трибарій дифосфат(V)	$6,0 \cdot 10^{-39}$
BaSO ₃	Барій сульфат(IV)	$8,0 \cdot 10^{-7}$
BaSO ₄	Барій сульфат(VI)	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BiI ₃	Бісмут(III) йодид	$8,1 \cdot 10^{-19}$
BiOCl (BiO ¹⁺ , Cl ¹⁻)	Бісмут(III) оксид хлорид	$7,0 \cdot 10^{-9}$

CaCO_3	Кальцій карбонат	$3,8 \cdot 10^{-9}$
CaC_2O_4	Кальцій оксалат	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CaCrO_4	Кальцій хромат(VI)	$7,1 \cdot 10^{-4}$
CaF_2	Кальцій дифлуорид	$4,0 \cdot 10^{-11}$
CaHPO_4 (Ca^{2+} , HPO_4^{2-})	Кальцій гідрогенфосфат(V)	$2,7 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (Ca^{2+} , H_2PO_4^-)	Кальцій дигідрогенфосфат(V)	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Ca^{2+} , 2OH^{1-}) (CaOH^{1+} , OH^{1-})	Кальцій дигідроксид	$6,5 \cdot 10^{-6}$ $9,1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Трикальцій дифосфат(V)	$2,0 \cdot 10^{-29}$
CaSO_3	Кальцій сульфат(IV)	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaSO_4	Кальцій сульфат(VI)	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Cd^{2+} , 2OH^{1-}) (свіжоосаджений $\text{Cd}(\text{OH})_2$) (Cd^{2+} , 2OH^{1-}) (після старіння $\text{Cd}(\text{OH})_2$) (H^{1+} , HCdO_2^{2-})	Кадмій дигідроксид	$2,2 \cdot 10^{-14}$ $5,9 \cdot 10^{-15}$ $2,0 \cdot 10^{-19}$
CdS	Кадмій сульфід	$1,6 \cdot 10^{-28}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$ (блакитний)	Кобальт дигідроксид	$6,3 \cdot 10^{-15}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$ (рожевий, свіжоосаджений)		$1,6 \cdot 10^{-15}$
$\text{Co}(\text{OH})_3$	Кобальт тригідроксид	$4,0 \cdot 10^{-45}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Cr^{3+} , 3OH^{1-}) (CrOH^{2+} , 2OH^{1-}) (H^{1+} , $\text{H}_2\text{CrO}_3^{1-}$)	Хром тригідроксид	$6,3 \cdot 10^{-31}$ $7,9 \cdot 10^{-21}$ $4,0 \cdot 10^{-15}$
CuCO_3	Купрум(II) карбонат	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CuCrO_4	Купрум(II) хромат(VI)	$3,6 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Купрум(II) гексаціаноферат(II)	$1,3 \cdot 10^{-16}$

CuI	Купрум(I) йодид	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Cu(OH) ₂ (Cu ²⁺ , 2OH ¹⁻) (CuOH ⁺ , OH ¹⁻) (H ¹⁺ , HCuO ₂ ¹⁻)	Купрум дигідроксид	$8,3 \cdot 10^{-20}$ $8,3 \cdot 10^{-12}$ $1,0 \cdot 10^{-19}$
Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ (малахіт)	Дикупрум дигідро-ксид карбонат	$1,7 \cdot 10^{-34}$
Cu ₂ S	Дикупрум сульфід	$2,5 \cdot 10^{-48}$
CuSCN	Купрум(I) тіоціанат	$4,8 \cdot 10^{-15}$
CuS	Купрум(II) сульфід	$6,3 \cdot 10^{-36}$
FeCO ₃	Ферум(II) карбонат	$3,5 \cdot 10^{-11}$
Fe(OH) ₂ (Fe ²⁺ , 2OH ¹⁻) (FeOH ¹⁺ , OH ¹⁻) (H ¹⁺ , HFeO ₂ ¹⁻)	Ферум дигідроксид	$7,2 \cdot 10^{-16}$ $2,2 \cdot 10^{-11}$ $8,0 \cdot 10^{-20}$
Fe(OH) ₃ (Fe ³⁺ , 3OH ¹⁻) (свіжоосаджений) (Fe ³⁺ , 3OH ¹⁻) (після старіння)	Ферум тригідроксид	$6,3 \cdot 10^{-38}$ $3,2 \cdot 10^{-40}$
Fe(OH) ₃ (Fe(OH) ₂ ¹⁻ , OH ¹⁻) (Fe(OH) ²⁺ , 2OH ¹⁻)	Ферум тригідроксид	$6,8 \cdot 10^{-18}$ $2,0 \cdot 10^{-28}$
FePO ₄	Ферум(III) фосфат	$1,3 \cdot 10^{-22}$
FeS	Ферум(II) сульфід	$5,0 \cdot 10^{-18}$
FeS ₂ (Fe ²⁺ , S ₂ ²⁻)	Ферум(II) дисульфід	$6,3 \cdot 10^{-31}$
Hg ₂ Cl ₂ (Hg ₂ ²⁺ , 2Cl ¹⁻)	Димеркурій дихлорид	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Hg ₂ CrO ₄ (Hg ₂ ²⁺ , CrO ₄ ²⁻)	Димеркурій хромат(VI)	$5,0 \cdot 10^{-9}$
Hg ₂ I ₂ (Hg ₂ ²⁺ , 2I ¹⁻)	Димеркурій дийодид	$4,5 \cdot 10^{-29}$
HgS (чорний)	Меркурій(II) сульфід	$1,6 \cdot 10^{-52}$

HgS (червоний)		$4,0 \cdot 10^{-53}$
Hg ₂ (SCN) ₂ (Hg ₂ ²⁺ , 2SCN ¹⁻)	Димеркурій дитіоціанат	$3,0 \cdot 10^{-20}$
Hg ₂ SO ₄ (Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻)	Димеркурій сульфат(VI)	$6,8 \cdot 10^{-7}$
K ₃ [Co(NO ₂) ₆] (3K ¹⁺ , [Co(NO ₂) ₆] ³⁻)	Калій гексанітрокобальтат(III)	$4,3 \cdot 10^{-10}$
K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] (2K ¹⁺ , Na ¹⁺ , [Co(NO ₂) ₆] ³⁻)	Дикалій натрій гексанітрокобальтат(III)	$2,2 \cdot 10^{-11}$
MgNH ₄ PO ₄	Амоній магній фосфат(V)	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Mg(OH) ₂ (свіжоосаджений) Mg(OH) ₂ (Mg ²⁺ , 2OH ¹⁻) (MgOH ¹⁺ , OH ¹⁻) (після старіння)	Магній дигідроксид	$6,0 \cdot 10^{-10}$ $7,1 \cdot 10^{-12}$ $2,6 \cdot 10^{-9}$
Mg ₃ (PO ₄) ₂	Тримагній дифосфат	$1,0 \cdot 10^{-13}$
MgCO ₃	Магній карбонат	$2,1 \cdot 10^{-5}$
MnCO ₃	Манган карбонат	$1,8 \cdot 10^{-11}$
Mn(OH) ₂ (Mn ²⁺ , 2OH ¹⁻) (MnOH ¹⁺ , OH ¹⁻) (H ¹⁺ , HMnO ₂ ¹⁻)	Манган дигідроксид	$1,9 \cdot 10^{-13}$ $4,9 \cdot 10^{-10}$ $1,0 \cdot 10^{-19}$
MnS (тілесного кольору) MnS (зелений)	Манган(II) сульфід	$2,5 \cdot 10^{-10}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$
(NH ₄) ₃ [Co(NO ₂) ₆] (3NH ₄ ⁺ , [Co(NO ₂) ₆] ³⁻)	Амоній гексанітрокобаль- тат(III)	$7,6 \cdot 10^{-6}$
Na[Sb(OH) ₆] (Na ¹⁺ , [Sb(OH) ₆] ¹⁻)	Натрій гексагідроксо- стибат(VI)	$4,8 \cdot 10^{-8}$
Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂	Нікель(II) диметилглюксимат	$2,3 \cdot 10^{-25}$

NiCO ₃	Нікель(II) карбонат	1,3·10 ⁻⁷
Ni(OH) ₂ (свіжоодержаний)	Нікель дигідроксид	2,0·10 ⁻¹⁵
Ni(OH) ₂ (після старіння)		6,3·10 ⁻¹⁸
NiS α	Нікель(II) сульфід	3,2·10 ⁻¹⁹
NiS β		1,0·10 ⁻²⁴
NiS γ		2,0·10 ⁻²⁶
PbCO ₃	Плюмбум(II) карбонат	7,5·10 ⁻¹⁵
PbCl ₂	Плюмбум дихлорид	1,6·10 ⁻⁵
PbCrO ₄	Плюмбум(II) хромат(VI)	1,8·10 ⁻¹⁴
PbI ₂	Плюмбум дийодид	1,1·10 ⁻⁹
PbO ₂ (Pb ⁴⁺ , 4OH ¹⁻)	Плюмбум диоксид	3,0·10 ⁻⁶⁶
Pb(OH) ₂ (Pb ²⁺ , 2OH ¹⁻) (жовтий)	Плюмбум дигідроксид	7,9·10 ⁻¹⁶
(Pb ²⁺ , 2OH ⁻) (червоний)		5,0·10 ⁻¹⁶
(PbOH ¹⁺ , OH ¹⁻)		1,0·10 ⁻⁹
(H ¹⁺ , HPbO ₂ ¹⁻)		3,2·10 ⁻¹⁶
Pb ₂ (OH) ₂ CO ₃	Диплюмбум дигідроксид Карбонат	3,5·10 ⁻⁴⁶
Pb ₃ (PO ₄) ₂	Триплюмбум дифосфат(V)	7,9·10 ⁻⁴³
PbS	Плюмбум(II) сульфід	2,5·10 ⁻²⁷
PbSO ₄	Плюмбум(II) сульфат(VI)	1,6·10 ⁻⁸
Sn(OH) ₂ (Sn ²⁺ , 2OH ¹⁻) (SnOH ¹⁺ , OH ¹⁻) (H ¹⁺ , HsnO ₂ ¹⁻)	Станум дигідроксид	6,3·10 ⁻²⁷
		2,5·10 ⁻¹⁶
		1,3·10 ⁻¹⁵
Sn(OH) ₄	Станум тетрагідроксид	1,0·10 ⁻⁵⁷
SnS	Станум(II) сульфід	2,5·10 ⁻²⁷
SrCO ₃	Стронцій карбонат	1,1·10 ⁻¹⁰
SrC ₂ O ₄	Стронцій оксалат	1,6·10 ⁻⁷
SrCrO ₄	Стронцій хромат(VI)	3,6·10 ⁻⁵

$\text{Sr}(\text{OH})_2$	Стронцій дигідроксид	$3,2 \cdot 10^{-4}$
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	Тристронцій дифосфат(V)	$1,0 \cdot 10^{-31}$
SrSO_4	Стронцій сульфат(VI)	$3,2 \cdot 10^{-7}$
ZnCO_3	Цинк карбонат	$1,45 \cdot 10^{-11}$
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Цинк гексаціаноферат(II)	$2,1 \cdot 10^{-16}$
$\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (Zn^{2+} , $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$)	Цинк тетратіоціанато- меркурат(II)	$2,2 \cdot 10^{-7}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Zn^{2+} , 2OH^{1-}) (ZnOH^{1+} , OH^{1-})	Цинк дигідроксид	$1,4 \cdot 10^{-17}$ $1,4 \cdot 10^{-11}$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	Трицинк дифосфат	$9,1 \cdot 10^{-33}$
ZnS (сфалерит)	Цинк сульфід	$1,6 \cdot 10^{-24}$
ZnS (вюрцит)		$2,5 \cdot 10^{-22}$

**Стандартні електродні потенціали деяких систем
у водних розчинах**

Рівняння процесу	E° , В
АРГЕНТУМ	
$\text{Ag}^{2+} + e = \text{Ag}^{1+}$	2,00
АЛЮМІНІЙ	
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,66
АРСЕН	
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{AsO}_2^{1-} + 4\text{OH}^{1-}$	-0,710
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,560
КАРБОН	
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,490
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{HCOOH}$	-0,200
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,120
$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^{1+} + 4e = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,475
КАЛЬЦІЙ	
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
КАДМІЙ	
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
КОБАЛЬТ	
$\text{Co}^{3+} + 3e = \text{Co}$	0,460
$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	1,950
ХЛОР	
$2\text{ClO}^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^{1-}$	0,400
$\text{ClO}_3^{1-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^{1-} + 6\text{OH}^{-}$	0,630
$\text{ClO}^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^{1-} + 2\text{OH}^{-}$	0,880
$\text{ClO}_4^{1-} + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{ClO}_3^{1-} + \text{H}_2\text{O}$	1,190
$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^{1-}$	1,359
$\text{ClO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+} + 8e = \text{Cl}^{1-} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,380
$\text{ClO}_3^{1-} + 6\text{H}^{1+} + 6e = \text{Cl}^{1-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,450
ХРОМ	
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,740
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^{1-}$	-0,130
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^{1+} + 3e = \text{CrO}_2^{1-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,945
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{1+} + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^{1+} + 3e = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477

КУПРУМ	
$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^{1+}$	0,159
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,640
$\text{Cu}^{2+} + \Gamma^{-} + e = \text{CuI}$	0,860
ФЛУОР	
$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^{1-}$	2,870
ФЕРУМ	
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,473
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,058
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,771
ГІДРОГЕН	
$\text{H}_2 + 2e = 2\text{H}^{1-}$	-2,250
$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^{1-}$	-0,828
$2\text{H}^{1+} (10^{-7} M) + 2e = \text{H}_2$	-0,414
$2\text{H}^{1+} + 2e = \text{H}_2$	0,000
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,770
МЕРКУРІЙ	
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,792
$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,850
$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	0,907
ЙОД	
$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^{1-}$	0,536
$\text{I}_3^{1-} + 2e = 3\text{I}^{1-}$	0,545
$\text{IO}_3^{1-} + 6\text{H}^{+} + 6e = \text{I}^{1-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,080
$2\text{IO}_3^{1-} + 12\text{H}^{+} + 10e = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,190
$2\text{IO}_3^{1-} + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{I}_2 + 12\text{OH}^{1-}$	0,210
$\text{IO}_3^{1-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^{1-} + 6\text{OH}^{1-}$	0,260
МАГНІЙ	
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,370
МАНГАН	
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Mn} + 2\text{OH}^{1-}$	-1,550
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,170
$\text{MnO}_4^{1-} + e = \text{MnO}_4^{2-}$	0,558
$\text{MnO}_4^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^{1-}$	0,600
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^{1+} + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,230
$\text{MnO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+} + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,510

$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$	1,510
$MnO_4^{1-} + 4H^{1+} + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1,690
$MnO_4^{2-} + 4H^{1+} + 2e = MnO_2 + 2H_2O$	2,257
НИТРОГЕН	
$NO_2^{1-} + H_2O + e = NO + 2OH^{1-}$	-0,460
$NO_3^{1-} + 2H_2O + 3e = NO + 4OH^{1-}$	-0,140
$NO_3^{1-} + 7H_2O + 8e = NH_3 \cdot H_2O + 9OH^{1-}$	-0,120
$NO_3^{1-} + H_2O + 2e = NO_2^{1-} + 2OH^{1-}$	0,010
$2NO_2^{1-} + 4H_2O + 6e = N_2 + 8OH^{1-}$	0,410
$NO_3^{1-} + 2H^{1+} + e = NO_2 + H_2O$	0,800
$NO_3^{1-} + 10H^{1+} + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$	0,870
$NO_3^{1-} + 4H^{1+} + 3e = NO + 2H_2O$	0,960
$HNO_2 + H^{1+} + e = NO + H_2O$	0,980
$2HNO_2 + 4H^{1+} + 4e = N_2O + 3H_2O$	1,290
$2HNO_2 + 6H^{1+} + 6e = N_2 + 4H_2O$	1,440
$2NO + 4H^{1+} + 4e = N_2 + 2H_2O$	1,680
$N_2O + 2H^{1+} + 2e = N_2 + H_2O$	1,770
ОКСИГЕН	
$O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2OH^{1-}$	0,020
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^{1-}$	0,401
$O_2 + 2H^{1+} + 2e = H_2O_2$	0,682
$O_2 + 4H^{1+} + 4e = 2H_2O$	1,229
$H_2O_2 + 2H^{1+} + 2e = 2H_2O$	1,770
$O_3 + 2H^{1+} + 2e = O_2 + H_2O$	2,070
ПЛЮМБУМ	
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,126
$PbO_2 + H_2O + 2e = PbO + 2OH^{1-}$	0,280
$Pb^{4+} + 4e = Pb$	0,770
$PbO_2 + 4H^{1+} + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^{1+} + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	1,690
$Pb^{4+} + 2e = Pb^{2+}$	1,694
СУЛЬФУР	
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^{1-}$	-0,930
$2SO_4^{2-} + 5H_2O + 8e = S_2O_3^{2-} + 10OH^{1-}$	-0,760
$SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = S + 6OH^{1-}$	-0,660
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = S_2O_3^{2-} + 6OH^{1-}$	-0,580

$S + 2e = S^{2-}$	-0,480
$S_4O_6^{2-} + 2e = 2S_2O_3^{2-}$	0,090
$S + 2H^{1+} + 2e = H_2S$	0,171
$SO_4^{2-} + 10H^{1+} + 8e = H_2S + 4H_2O$	0,310
$SO_4^{2-} + 8H^{1+} + 6e = S + 4H_2O$	0,360
$H_2SO_3 + 4H^{1+} + 4e = S + 3H_2O$	0,450
$S_2O_3^{2-} + 6H^{1+} + 4e = 2S + 3H_2O$	0,500
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	2,010
СТИБЬ	
$Sb + 3H^{1+} + 3e = SbH_3$	-0,510
$SbO_3^{1-} + H_2O + 2e = SbO_2^{1-} + 2OH^{1-}$	-0,430
$Sb^{3+} + 3e = Sb$	0,200
$SbO_2^{1-} + 4H^{1+} + 3e = Sb + 2H_2O$	0,446
СТАНУМ	
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e = HSnO_2^{1-} + 3OH^{1-} + H_2O$	-0,930
$SnCl_4^{2-} + 2e = Sn + 4Cl^{1-}$	-0,190
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,140
$SnO_2 + 4H^{1+} + 4e = Sn + 2H_2O$	-0,106
$Sn^{4+} + 4e = Sn$	0,010
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	0,150
ЦИНК	
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,764

Додаток 5

Загальні константи нестійкості комплексних іонів,
 $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$

Комплексні іони	Загальна константа нестійкості $K_{\text{нест.}}$	Комплексні іони	Загальна константа нестійкості $K_{\text{нест.}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$5,89 \cdot 10^{-8}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,41 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$	$1,00 \cdot 10^{-13}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2,2 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,75 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$7,76 \cdot 10^{-18}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,00 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$9,33 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6,2 \cdot 10^{-36}$	$[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$

Додаток 6

Загальні та ступінчасті константи стійкості комплексних іонів, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$

Комплексні іони	$\lg \beta$	Комплексні іони	$\lg \beta$			
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	19,85	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	28,6			
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	7,23	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	12,03			
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$	8,82	$[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$	6,52			
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$	14,15	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	16,1			
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	33,0	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	43,9			
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	20,67	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	36,9			
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	18,57	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	21,0			
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$	27,0	$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_3]^{4-}$	24,96			
$[\text{BiI}_6]^{3-}$	19,1	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$	30,3			
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	17,11	$[\text{PbI}_4]^{2-}$	3,92			
$[\text{CdI}_5]^{3-}$	5,15	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	9,08			
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	35,21	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	14,8			
Ліганд L	Центральний іон M	Іонна сила	$\lg \beta$			
			n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
NH_3	Ag^+	0,5	3,24	7,08	–	–
	Cu^{2+}	1	4,16	7,47	10,85	13,05
	Zn^{2+}	2	2,37	4,81	7,31	9,46
	Co^{2+}	1	2,08	3,60	4,77	5,51
	Ni^{2+}	2	2,80	5,40	6,77	7,96
CN^-	Ag^+	0,1	–	21,10	–	–
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Cu^{2+}	0,1	10,35	12,27	13,71	–
	Pb^{2+}	3	–	–	6,34	–
OH^-	In^{3+}	0,1	–	–	–	35,23
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Fe^{3+}	0,5	–	–	17,96	

Додаток 7

Молярні маси речовин та молярні маси речовин еквівалента

Речовина	Молярна маса M , г/моль
Ag	107,87
AgBr	187,78
AgSCN	165,96
AgCl	143,32
Ag ₂ CrO ₄	331,73
Ag ₂ CO ₃	275,75
AgI	234,77
AgNO ₃	169,88
Ag ₂ O	231,74
Ag ₂ S	247,80
Al	26,98
1/3Al	8,99
2Al	53,96
Al(C ₉ H ₆ ON) ₃ (оксіхінолінат)	459,44
Al ₂ O ₃	101,96
1/6Al ₂ O ₃	16,99
Al(OH) ₃	78,00
Al ₂ (SO ₄) ₃	342,15
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	666,42
As	74,92
As ₂ O ₃	197,84
As ₂ S ₃	246,04
1/4As ₂ O ₃	49,46

Речовина	Молярна маса M , г/моль
CO	28,01
CO ₂	44,01
1/2CO ₂	22,01
Ca	40,08
1/2Ca	20,04
CaCO ₃	100,09
1/2CaCO ₃	50,05
CaC ₂ O ₄	128,10
CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	146,12
CaF ₂	78,08
CaCl ₂	110,99
CaCl ₂ ·6H ₂ O	219,08
Ca ₃ (PO ₄) ₂	310,18
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	234,04
CaO	56,08
1/2CaO	28,04
Ca(OH) ₂	74,10
1/2Ca(OH) ₂	37,05
Ca(NO ₃) ₂	164,09
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	252,06
CaSO ₄	136,14
CaSO ₄ ·2H ₂ O	172,17
Cd ₂ P ₂ O ₇	398,74
Cl	35,45

As ₂ O ₅	229,84
Ba	137,34
1/2Ba	68,67
BaBr ₂	297,16
BaCO ₃	197,35
BaCl ₂	208,25
BaCl ₂ ·2H ₂ O	244,28
BaCrO ₄	253,33
Ba(OH) ₂	171,36
BaSO ₄	233,40
BaSO ₃	217,40
B ₂ O ₃	69,62
Br	79,91
C	12,01
Fe	55,85
2Fe	111,70
FeCO ₃	115,86
FeCl ₂	126,75
FeCl ₃	162,21
FeO	71,85
Fe ₂ O ₃	159,69
Fe(OH) ₃	106,87
1/2Fe ₂ O ₃	79,85
Fe ₃ O ₄	231,54
2Fe(OH) ₃	213,74
FeS	87,91
FeSO ₄	151,91
FeSO ₄ ·7H ₂ O	278,02
Fe ₂ (SO ₄) ₃	399,88

2Cl	70,90
C ₆ H ₅ OH	94,11
Cr ₂ O ₃	151,99
1/2Cr ₂ O ₃	76,01
CrO ₃	100,00
1/3CrO ₃	33,33
Cr(OH) ₃	103,02
Cu	63,55
CuSCN	121,62
Cu ₂ O	143,08
CuO	79,54
1/2CuO	39,77
CuSO ₄	159,60
CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,68
Hg	200,59
Hg ₂ Cl ₂	472,09
HgCl ₂	271,50
HgO	216,59
I	126,90
K	39,10
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	474,39
KBr	119,01
KBrO ₃	167,00
1/6KBrO ₃	27,83
KHCO ₃	100,11
K ₂ CO ₃	138,21
1/2K ₂ CO ₃	69,11
KCl	74,56
KClO ₃	122,55

H	1,008
H ₂	2,016
H ₂ O	18,015
1/2H ₂ O	9,008
2H ₂ O	36,030
3H ₂ O	54,045
H ₂ O ₂	34,01
H ₃ BO ₃	61,83
HCOOH	46,03
CH ₃ COOH	60,05
CH ₃ COO ⁻	59,04
H ₂ C ₂ O ₄	90,04
1/2H ₂ C ₂ O ₄	45,02
H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	126,07
1/2H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	63,04
1/2H ₂ C ₄ H ₄ O ₄ (янтарна (бурштинова) кислота)	59,05
C ₆ H ₅ COOH (бензойна кислот а)	122,13
HCl	36,46
2HCl	72,92
HNO ₃	63,01
H ₃ PO ₄	98,00
H ₂ S	34,08
H ₂ SO ₄	98,08
1/2H ₂ SO ₄	49,04
MnCO ₃	114,95

1/6KClO ₃	20,43
K ₂ CrO ₄	194,20
K ₂ Cr ₂ O ₇	294,19
1/6K ₂ Cr ₂ O ₇	49,03
K ₃ [Fe(CN) ₆]	329,23
K ₄ Fe(CN) ₆]	368,33
KI	166,01
KIO ₃	214,00
1/6KIO ₃	35,67
KMnO ₄	158,04
1/5KMnO ₄	31,61
1/3KMnO ₄	52,68
K ₂ O	94,20
1/2K ₂ O	47,10
K ₂ PtCl ₆	486,01
KOH	56,11
K ₂ SO ₄	174,27
Mg	24,31
MgCO ₃	84,32
Mg(NH ₄)PO ₄ ·6H ₂ O	245,43
MgO	40,31
Mg(OH) ₂	58,33
MgC ₂ O ₄	112,33
MgCl ₂ ·KCl·6H ₂ O	277,86
Mg ₂ P ₂ O ₇	222,56
MgSO ₄	120,37
MgSO ₄ ·7H ₂ O	246,48
NaMg(UO ₂) ₃ '	1388,94

MnO ₂	86,94
½MnO ₂	43,47
N	14,007
NH ₃	17,03
2NH ₃	34,06
NH ₄ ⁺	18,04
(NH ₄) ₃ PO ₄ ·12MoO ₃	1876,40
NH ₄ Br	97,95
NH ₄ SCN	76,12
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	142,11
½(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	71,06
NH ₄ Cl	53,49
NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	482,19
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	392,14
NH ₄ H ₂ PO ₄	115,03
(NH ₄) ₂ HPO ₄	132,06
NH ₄ I	144,94
NH ₄ NO ₃	80,00
NH ₄ OH	35,046
(NH ₄) ₂ PtCl ₆	443,88
(NH ₄) ₂ SO ₄	132,14
N ₂ O ₅	108,01
Na	22,99
Na ₂ B ₄ O ₇	201,22
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381,37
½Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	190,69
NaBr	102,90
Na ₂ CO ₃	105,99

(CH ₃ COO) ₉	
NaCl	58,44
Na ₂ CrO ₄	161,98
NaHCO ₃	84,01
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	358,14
NaPO ₃	101,96
NaI	149,89
NaNO ₃	85,00
Na ₂ O	61,98
½Na ₂ O	30,99
Na ₂ O ₂	77,98
NaOH	40,00
Na ₂ S	78,04
½Na ₂ S	39,02
Na ₂ S ₂ O ₃	158,11
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	248,18
Na ₂ SO ₃	126,04
½Na ₂ SO ₃	63,02
Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O	252,15
½Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O	126,08
Na ₂ SO ₄	142,04
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	322,19
Ni	58,71
NiO	74,71
Ni(C ₄ N ₂ O ₂ H ₇) ₂	288,94
NiSO ₄ ·7H ₂ O	280,88
O	15,999
OH ⁻	17,01
P	30,97

NaHCOO	68,02
1/2Na ₂ CO ₃	53,00
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	286,14
1/2Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	143,07
Na ₂ C ₂ O ₄	134,00
Na ₃ AlF ₆	209,94
NaCH ₃ COO	82,03
Na ₂ Cr ₂ O ₇	261,97
1/6Na ₂ Cr ₂ O ₇	43,66
Pb ₃ O ₄	685,57
PbO ₂	239,19
PbS	239,25
PbSO ₄	303,25
Pt	195,09
S	32,06
SO ₂	64,06
SO ₃	80,06
SO ₄ ²⁻	96,06
Sb	121,75
Sb ₂ O ₃	291,50
Si	28,09
SiF ₄	104,08
SiO ₂	60,09
Sn	118,69
SnCl ₂	189,60
SnCl ₂ ·2H ₂ O	225,63

P ₂ O ₅	141,98
P ₂ O ₅ ·24MoO ₃	3596,50
Pb	207,19
PbBr ₂	368,01
PbCO ₃	267,20
PbCl ₂	278,10
PbCrO ₄	323,18
PbI ₂	461,00
PbO	223,19
SnO	134,69
SnO ₂	150,69
Sr	87,62
SrCO ₃	147,63
Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O	265,76
Sr(NO ₃) ₂	211,63
SrSO ₄	183,68
Zn	65,37
ZnCO ₃	125,38
ZnCl ₂	136,28
ZnNH ₄ PO ₄	178,40
ZnO	81,37
Zn(OH) ₂	99,39
Zn ₂ P ₂ O ₇	304,68
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	287,54
ZnS	97,43

Правила складання рівнянь напівреакцій за участю середовища

Правило 1. Якщо продукти окиснення відновника містять більше атомів Оксигену, ніж вихідна речовина, то недостаючи атоми Оксигену беруть *в кислих і нейтральних розчинах від води* ($\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^{1+}$), а *в лужних розчинах – від гідроксид-іонів* ($2\text{OH}^{1-} = \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$), причому на один атом Оксигену (тобто оксид-іон), який приєднується до частинки відновника, в кислому і нейтральному середовищі витрачається одна молекула H_2O і звільняються два іона Гідрогену (H^{1+}), а в лужному середовищі витрачаються два гідроксид-іона (OH^{1-}) і звільняється одна молекула H_2O , тобто *число гідроксидних груп в лівій частині рівняння має бути в два рази більше, ніж число відсутніх атомів Оксигену, щоб зайві атоми Гідрогену можна було зв'язати в молекули води.*

Правило 2. Якщо окисник складний оксигеновмісний, то на один атом Оксигену, що втрачається частинкою окисника (молекулою або іоном) у кислому середовищі витрачається два гідроген-іона і утворюється одна молекула води ($\text{O}^{2-} + 2\text{H}^{1+} = \text{H}_2\text{O}$); в нейтральному і лужному середовищі витрачається одна молекула води і утворюється два гідроксид-іона ($\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^{1-}$).

Правило 3. Метал-іони, які утворюють нерозчинні гідроксиди, в лужному середовищі утворюють відповідні нерозчинні гідроксиди.

Правило 4. Метал-іони (ступінь окиснення (+2), (+3), (+4)), які утворюють *амфотерні гідроксиди, у сильнолужному середовищі утворюють гідроксокомплекси.*

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сегеда. – К. : ЦУЛ. – 2002. – 524 с.
2. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Ю.А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2004.– Т. 1. – 361 с., Т. 2. – 503 с.
3. Сегеда А. С. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз / А. С. Сегеда, Р. Л. Галаган. — К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр. — 2002. — 429 с.
4. Мінаєва В. О. Аналітична хімія: курс лекцій (Частина 1). Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / В. О. Мінаєва. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького. – 2013. – 280 с.
5. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия Т.1–2. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М. : Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с., Т. 2. – 845 с.
6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз / В. В. Болотов, О. М. Свечникова, М. Ю. Голік та ін. : За ред. проф. В. В. Болотова. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.
7. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. – М. : Высш. шк., 1987. – 304 с.
8. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю.А. Золотова. – М. : Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 448 с.
10. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Мн. : Современная школа, 2005. – 608 с.
11. Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення: ДСТУ 2439–94. – [Чинний від 1995-01-01]. – К. Держстандарт України, 1995. – 17 с.

Навчально-методичне видання

**Валентина Олександрівна Мінаєва,
Юлія Анатоліївна Шафорост**

**РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ
З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ
(Загальні теоретичні основи)**

Навчальний посібник

Підписано до друку 30.08.2017. Формат 60x84/16. Гарнітура
Таймс

Папір офсет. Ум. друк. арк. 9.0. Тираж 100 пр. Зам. № 984.

Видавець видавничий відділ
Черкаського національного університету
імені Богдана Хмельницького

Адреса: 18031, м. Черкаси, бул. Шевченка, 81, кім. 117.

Тел. (0472) 37–13–16, факс (0472) 37–22–33,

e-mail: vydav@cdu.edu.ua, <http://www.cdu.edu.ua>

Свідоцтво про внесення до державного реєстру
суб'єктів видавничої справи ДК № 3427 від 17.03.2009 р.

Друк ФОП Чабаненко Ю.А.

Україна, м. Черкаси, вул. Шашкевича, 39

Тел. (0472) 45–99–84, 56–46–66

e-mail: office@2upost.com