

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

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ.
ТИТРИМЕТРИЧНИЙ
АНАЛІЗ**

Черкаси – 2010

УДК 543 (073)
ББК 24.4 я 73 – 1
М 54

Рецензенти:

кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології Черкаського державного технологічного університету *Т.В. Солодовник*;

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

Мінаєва В.О., Нінова Т.С., Шафорост Ю.А. Аналітична хімія. Титриметричний аналіз: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Черкаси, Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2010. – 456 с.

Посібник включає лекційний матеріал, запитання для самоконтролю, значну кількість задач з титриметричного аналізу та їх розв'язування. 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 №3 від 29 грудня 2010 р.)

ISBN 978-966-353-192-2 ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2010

В.О. Мінаєва
Т.С. Нінова
Ю.А. Шафорост

ЗМІСТ

ВСТУП	11
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ	12
1.1. Сутність титриметричного аналізу	12
1.2. Вимоги до реакцій у титриметричному аналізі	13
1.3. Класифікації методів титриметричного аналізу	13
1.4. Хімічний еквівалент речовини. Залежність еквівалента речовини та молярної маси речовини еквівалента від характеру реакції	16
1.4.1. Хімічний еквівалент речовини у кислотно- основних реакціях	17
1.4.2. Хімічний еквівалент речовини у реакціях осадження	19
1.4.3. Хімічний еквівалент речовини в окисно- відновних реакціях	20
1.4.4. Хімічний еквівалент речовини у реакціях комплексоутворення	22
1.4.5. Молярна маса речовини еквівалента	24
1.5. Способи вираження кількісного складу розчинів у титриметричному аналізі	25
1.6. Способи приготування стандартних розчинів у титриметричному аналізі	30
1.7. Розрахунки в титриметричному аналізі	34

1.7.1. Обчислення вмісту визначуваної речовини при прямому титруванні та титруванні замісника	35
1.7.2. Обчислення вмісту визначуваної речовини при зворотному титруванні	37
1.8. Питання для самоконтролю з теми „Загальна характеристика титриметричного аналізу”	38
РОЗДІЛ 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ	41
2.1. Загальна характеристика методу	41
2.1.1. Питання для самоконтролю з теми „Загальна характеристика методу кислотно-основного титрування”	44
2.2. Криві кислотно-основного титрування	45
2.2.1. Розрахунок, побудова та аналіз кривої титрування сильної кислоти сильною основою	47
2.2.2. Розрахунок, побудова та аналіз кривої титрування слабкої кислоти сильною основою	55
2.2.3. Розрахунок, побудова та аналіз кривої титрування слабкої основи сильною кислотою	62
2.2.4. Титрування слабкої кислоти слабкою основою (або навпаки)	68
2.2.5. Питання для самоконтролю з теми „Криві кислотно-основного титрування”	69
2.3. Індикатори кислотно-основного титрування	70
2.3.1. Короткі відомості з історії кислотно-основних індикаторів	70
2.3.2. Теорії кислотно-основних індикаторів	71

2.3.2.1. Йонна теорія кислотно-основних індикаторів	72
2.3.2.2. Хромофорна теорія індикаторів	76
2.3.2.3. Йонно-хромофорна теорія індикаторів	78
2.3.2.4. Теорія резонансу та інші теорії	87
2.3.3. Індикаторні похибки кислотно-основного титрування	89
2.3.3.1. Причина виникнення індикаторних похибок та їх типи	89
2.3.3.2. Розрахунок гідрогенної індикаторної похибки	91
2.3.3.3. Розрахунок гідроксидної індикаторної похибки	93
2.3.3.4. Розрахунок кислотної індикаторної похибки	95
2.3.3.5. Розрахунок основної індикаторної похибки	97
2.3.3.6. Розрахунок сольової індикаторної похибки	99
2.3.3.7. Питання для самоконтролю з теми „Індикатори кислотно-основного титрування”	101
2.4. Титрування складних кислотно-основних систем	103
2.4.1. Титрування суміші сильної та слабкої кислот	103
2.4.2. Титрування багатоосновних кислот	109
2.4.3. Титрування солей	119

2.4.3.1. Розрахунок, побудова та аналіз кривої титрування солі, яка утворена сильною основою та слабкою кислотою	119
2.4.3.2. Титрування динатрій карбонату та різноманітних сумішей, які містять динатрій карбонат	125
2.4.3.3. Титрування солей, які утворені слабкою основою та сильною кислотою	133
2.4.4. Питання для самоконтролю з теми „Титрування складних кислотно-основних систем”	139
2.5. Приклади розв’язування задач з теми „Кислотно-основне титрування”	142
2.5.1. Розрахунки при приготуванні та стандартизації робочих розчинів кислотно-основного титрування	142
2.5.2. Обчислення результатів аналізів	157
2.5.3. Обчислення індикаторних похибок кислотно-основного титрування	187
РОЗДІЛ 3. ОКИСНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ (РЕДОКСМЕТРІЯ, ОКСРЕДМЕТРІЯ)	191
3.1. Загальна характеристика методів окисно-відновного титрування	191
3.2. Теоретичні основи окисно-відновного титрування	193
3.2.1. Напрявленість окисно-відновних процесів. Константа рівноваги окисно-відновних реакцій	193

3.2.2. Криві окисно-відновного титрування	196
3.2.3. Способи фіксування точки еквівалентності в редоксметрії	205
3.2.4. Особливості окисно-відновних реакцій, що заважають їх використанню в аналізі	210
3.2.5. Питання для самоконтролю з тем „Загальна характеристика методів окисно-відновного титрування”, „Теоретичні основи окисно-відновного титрування”	217
3.3. Методи окисно-відновного титрування	218
3.3.1. Перманганатометрія	218
3.3.1.1. Загальна характеристика методу	218
3.3.1.2. Приготування, стандартизація та зберігання розчинів калій перманганату	220
3.3.1.3. Застосування перманганатометрії	224
3.3.1.4. Переваги і недоліки перманганатометрії	228
3.3.1.5. Питання для самоконтролю з теми „Перманганатометрія”	229
3.3.1.6. Приклади розв’язування задач з теми „Перманганатометрія”	232
3.3.2. Дихроматометрія	263
3.3.2.1. Сутність методу	263
3.3.2.2. Застосування дихроматометрії	268
3.3.2.3. Питання для самоконтролю з теми „Дихроматометрія”	270
3.3.2.4. Приклади розв’язування задач з теми „Дихроматометрія”	271

3.3.3. Йодометрія	281
3.3.3.1. Сутність методу	281
3.3.3.2. Приготування робочого розчину йоду	283
3.3.3.3. Приготування робочого розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5)	285
3.3.3.4. Застосування йодометрії	288
3.3.3.5. Джерела похибок у йодометрії	294
3.3.3.6. Питання для самоконтролю з теми „Йодометрія”	295
3.3.2.7. Приклади розв’язування задач з теми „Йодометрія”	298
3.3.4. Цериметрія	321
3.3.4.1. Сутність методу	321
3.3.4.2. Питання для самоконтролю з теми „Цериметрія”	322
3.4. Попередня обробка проб в редоксметрії	322
3.4.1. Попереднє відновлення речовин	323
3.4.2. Попереднє окиснення речовин	327
3.4.3. Питання для самоконтролю з теми „Попередня обробка проб в редоксметрії”	329
РОЗДІЛ 4. ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ	331
4.1. Загальна характеристика методів осаджувального титрування	331
4.2. Криві осаджувального титрування	332
4.3. Індикаторні похибки осаджувального титрування	340

4.4. Аргентометрія	341
4.4.1. Безіндикаторні методи фіксування точки еквівалентності в аргентометрії	342
4.4.2. Індикаторні методи фіксування точки еквівалентності в аргентометрії	344
4.4.2.1. Метод Мора	344
4.4.2.2. Метод Фаянса-Ходакова (титрування з адсорбційними індикаторами)	348
4.5. Тіоціанатометрія (метод Фольгарда)	352
4.5.1. Сутність методу	352
4.5.2. Застосування тіоціанатометрії	354
4.6. Меркурометрія	357
4.7. Питання для самоконтролю з теми „Осаджувальне титрування”	360
4.8. Приклади розв’язування задач з теми „Осаджувальне титрування”	363
РОЗДІЛ 5. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ (КОМПЛЕКСОМЕТРІЯ)	379
5.1. Методи титриметричного аналізу, що засновані на утворенні комплексних сполук з неорганічними лігандами	379
5.1.1. Метод Лібіха	380
5.1.2. Меркуриметрія	380
5.1.3. Флуоридометрія	383
5.2. Титрування амінополікарбоновими кислотами	385

5.2.1. Теоретичні питання комплексонометричного титрування	391
5.2.1.1. Криві комплексонометричного титрування	391
5.2.1.2. Способи фіксування кінцевої точки титрування в комплексонометрії	398
5.2.1.3. Способи комплексонометричного титрування	402
5.2.2. Застосування комплексонометрії	405
5.2.3. Загальна оцінка методу комплексонометричного титрування	409
5.3. Питання для самоконтролю з теми „Комплексометричне титрування”	409
5.4. Приклади розв’язування задач з теми „Комплексонометрія”	411
ЛІТЕРАТУРА	431
ДОДАТКИ	433

ВСТУП

Дане видання є навчальним посібником, який пропонується студентам хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів до вивчення курсу „Аналітична хімія”.

Навчальний посібник має значно полегшити самостійну роботу студентів з курсу аналітичної хімії, на що в останній час відводиться значна кількість навчальних годин.

Враховуючи багаторічний досвід викладання дисципліни «Аналітична хімія» у вищих навчальних закладах, окремі теми (побудова та аналіз кривих титрування, визначення вмісту солей кислотно-основним титруванням, особливості окисно-відновних реакцій, що заважають їх використанню в аналізі тощо) представлені детальніше, ніж у підручниках, що, на думку авторів, повинно сприяти кращому засвоєнню початкового матеріалу. У кінці кожної теми запропоновані запитання для самоконтролю набутих знань.

Посібник містить приклади розв’язування різних типів задач, що допоможе студентам у виконанні індивідуальних завдань.

При написанні посібника автори дотримувалися правил сучасної хімічної номенклатури та термінології у відповідності з Державним стандартом України (ДСТУ 2439-94).

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

Автори висловлюють глибоку подяку рецензентам та магістранту навчально-наукового інституту природничих наук Баришнікову Г.В. за допомогу в оформленні посібника.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

1.1. Сутність титриметричного аналізу

Кількісний хімічний аналіз, заснований на точному вимірюванні об'єму розчину реагенту точно відомої концентрації, який витрачається в реакції з еквівалентною кількістю речовини, що визначають, називається *титриметричним*. Титриметричні методи аналізу застосовуються більш широко, ніж гравіметричні, оскільки вони є достатньо швидкими і зручними, хоча і мають меншу чутливість.

Процес визначення концентрації речовини X поступовим додаванням невеликих кількостей речовини A (у вигляді розчину точно відомої концентрації), при якому забезпечується виявлення стану, коли вся речовина X прореагувала, називається *титруванням*. Можливий *реверсивний процес* – додавання порціями речовини X (у вигляді розчину невідомої концентрації) до розчину речовини A.

Розчин, який містить хімічно активну речовину і використовується під час проведення титрування, називається *титрантом*. Титрант поміщують у бюретку. Розчин (титрант) з точно відомою концентрацією хімічно активної речовини називається *стандартним розчином*.

Момент титрування, коли кількість речовини титранта, яку додали, хімічно еквівалентна кількості речовини, яку титрують, називається *точкою еквівалентності*. Точка еквівалентності – це поняття теоретичне. Для того, щоб визначити експериментально

кінець титрування, спостерігають зміну будь-якої фізико-хімічної властивості розчину візуально (за зміною забарвлення реагуючих речовин) чи за допомогою приладів (інструментальними методами). Частіше за все для визначення кінця титрування використовують додаткову хімічну сполуку, здатну змінювати своє забарвлення поблизу точки еквівалентності. Таку речовину називають *індикатором*. Момент титрування, коли деяка властивість розчину (наприклад, колір) різко змінюється, називається *кінцевою точкою титрування*.

1.2. Вимоги до реакцій у титриметричному аналізі

До реакцій, що використовуються в титриметричних методах аналізу, висувають ряд важливих вимог:

1. Достатньо велика швидкість;
2. Необоротність;
3. Стехіометричність, тобто при їх проходженні не повинно виникати побічних реакцій;
4. Можливість фіксування точки еквівалентності.

У тому випадку, коли реакція не задовольняє цим вимогам, для усунення недоліків використовують спеціальні прийоми. Наприклад, швидкість реакції можна збільшити нагріванням, введенням каталізатора, додаванням надлишку реагенту.

1.3. Класифікації методів титриметричного аналізу

Методи титриметричного аналізу класифікують:

- 1) за типом аналітичної реакції;

2) за прийомами виконання операцій (за способами титрування);

3) в залежності від способу відбору наважки для титрування.

За типом аналітичної реакції розрізняють:

1. **Кисотно-основне титрування**, яке ґрунтується на перенесенні протонів (Бренстед-Лоурі) у розчині від однієї речовини до іншої.

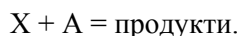
2. **Окисно-відновне титрування** – титрування, яке ґрунтується на перенесенні одного або декількох електронів від відновника до окисника.

3. **Осаджувальне титрування** – титрування, при якому речовина, яку титрують, осаджується з розчину внаслідок взаємодії з титрантом.

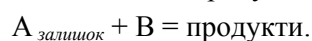
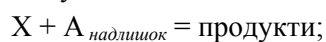
4. **Комплексометричне титрування** – титрування, при якому визначувані йони металу утворюють малодисоційовані розчинні комплекси внаслідок взаємодії з титрантом.

За прийомами виконання операцій розрізняють:

Пряме титрування – безпосереднє титрування розчину речовини X, який аналізують, стандартним розчином речовини A:



Зворотнє титрування (обернене титрування, титрування залишку) – титрування залишку першого стандартного розчину речовини A, який доданий до розчину, що аналізують, другим стандартним розчином, який містить речовину B:

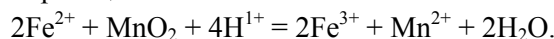


Титрування замісника – титрування, при якому речовина X, яку аналізують, безпосередньо не взаємодіє з титрантом, а заміщується еквівалентною кількістю іншої речовини, наприклад D, яку титрують стандартним розчином речовини А.

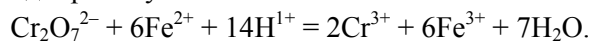
X + допоміжний розчин = D;

D + А = продукти.

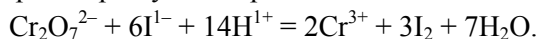
Приклад 1. Пряме титрування манган діоксиду розчином ферум(II) сульфату неможливо через малу швидкість реакції:



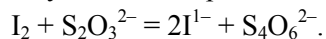
Тому наважку манган діоксиду обробляють стандартним розчином ферум(II) сульфату, взятим з наперед відомим надлишком, і нагрівають до повного закінчення реакції. Залишок Fe^{2+} -іонів відтитровують стандартним розчином дикалій дихромату:



Приклад 2. Взаємодія дихромат- і тіосульфат-іонів проходить нестехіометрично. Тому, при визначенні дихромат-іонів до розчину, який містить $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -іони, додають допоміжний розчин калій йодиду, який стехіометрично реагує з дихромат-іонами:



Йод, який виділився в кількості, еквівалентній дихромат-іонам, відтитровують розчином динатрій тіосульфату. Процесу відповідає рівняння:



Як видно з наведених прикладів, зворотне титрування та титрування замісника застосовують у тих випадках, коли основна реакція між речовиною X, яку аналізують, і

речовиною А стандартного розчину не задовольняє вимогам до реакцій у титриметричному аналізі (наприклад, реакція проходить з низькою швидкістю або є оборотною, при титруванні проходять побічні реакції, немає можливості фіксувати точку еквівалентності).

У залежності від способу відбору наважки для титрування розрізняють **метод окремих наважок** і **метод піпеткування**. У **методі окремих наважок** наважку речовини ($m(X)$) переносять у колбу для титрування, розчиняють у довільному об'ємі розчинника і титрують. У **методі піпеткування** більшу наважку речовини ($m(X)$) розчиняють у мірній колбі певної місткості ($V_{м.к.}$); для кожного титрування відбирають піпеткою порцію розчину – *аліквотний об'єм* (V^a), тобто частину наважки, що дорівнює $m(X) \cdot V^a / V_{м.к.}$. Піпеткування замінює декілька зважувань більш простим, але менш точним прийомом – відбором аліквотних об'ємів. Піпеткування застосовують у тих випадках, коли розрахована маса окремої наважки мала і тому похибка зважування буде більша, ніж допустима.

1.4. Хімічний еквівалент речовини. Залежність еквівалента речовини та молярної маси речовини еквівалента від характеру реакції

Як вказувалося вище, методи титриметричного аналізу за типом аналітичної реакції класифікують на методи кислотно-основного, окисно-відновного, осаджувального та комплексометричного титрування. Вони різняться між собою природою рівноваг, реагентами, а

також способом визначення еквіваленту та молярної маси речовини еквівалента.

Поняття еквівалентності речовин, які приймають участь у хімічних реакціях, є одним із основних понять в аналітичній хімії. На еквівалентності засновані розрахунки результатів титриметричного аналізу.

Еквівалентом речовини (хімічним еквівалентом речовини) називають реально або умовно існуючу частинку цієї речовини (атом, молекулу, йон або частину атома, молекули, йону), яка рівноцінна за хімічною дією одному атому Гідрогену в даній реакції^{)}. Загальна форма запису еквівалента речовини X: $f_{\text{екв.}}(\text{X})\text{X}$.*

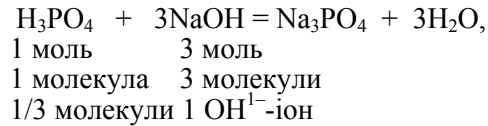
1.4.1. Хімічний еквівалент речовини у кислотно-основних реакціях

Еквівалент кислоти (чи основи) – це така реально або умовно існуюча частинка цієї речовини, яка в даній кислотно-основній реакції рівноцінна одному гідроген-іону (звільняє його, або сполучається з ним, або будь-яким іншим способом еквівалента йому).

^{*)} Атом Гідрогену, найлегший і простий за будовою, є еталоном хімічної дії.

Атом Гідрогену може віддавати тільки один електрон, утворюючи H^{1+} -іон – носій одиничного заряду в кислотно-основних реакціях, тому H^{1+} -іон використовується в якості еталону при визначенні еквівалента кислоти чи основи в кислотно-основних реакціях, а *один електрон* – в якості еталона при визначенні еквівалента речовин, що окиснюються чи відновлюються.

Приклад 1. Для реакції, рівняння якої

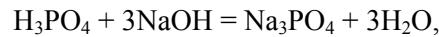


еквівалент фосфатної(V) кислоти дорівнює $1/3\text{H}_3\text{PO}_4$, оскільки $1/3$ молекули фосфатної кислоти реагує з одним гідроксид-іоном, який завжди еквівалентний одному гідроген-іону.

Число, що показує, яка частина реальної частинки речовини X рівноцінна (еквівалентна) одному гідроген-іону в кислотно-основних реакціях, називається *фактором еквівалентності речовини X* у даній реакції.

Загальна форма запису фактора еквівалентності: $f_{\text{екв.}}(\text{X})$. Фактор еквівалентності – величина, яка не має розмірності.

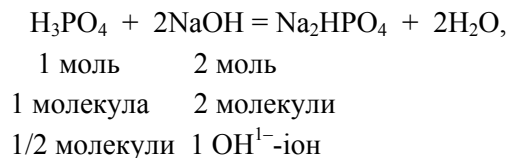
У реакції, рівняння якої



фактор еквівалентності фосфатної(V) кислоти дорівнює $1/3$. Форма запису: $f_{\text{екв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$. Форма запису еквівалента фосфатної(V) кислоти ($f_{\text{екв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4$) для даного рівняння приймає вигляд: $1/3\text{H}_3\text{PO}_4$.

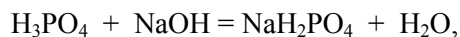
У загальному випадку для деякої речовини X фактор еквівалентності має вигляд $1/z$; z називають *числом еквівалентності*.

Приклад 2. Для реакції, рівняння якої



$f_{екв.}(H_3PO_4) = 1/2$, а еквівалент фосфатної(V) кислоти дорівнює $1/2H_3PO_4$.

Приклад 3. Для реакції, рівняння якої



1 моль 1 моль

1 молекула 1 молекула

1 молекула 1 OH^{1-} -іон

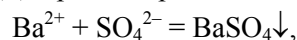
$f_{екв.}(H_3PO_4) = 1$, а еквівалент фосфатної(V) кислоти дорівнює $1H_3PO_4$ (або спрощено H_3PO_4).

1.4.2. Хімічний еквівалент речовини у реакціях осадження

Еквіваленти речовин, які беруть участь в реакціях осадження, визначають виходячи із загального правила: *еквівалентом речовини називають реально або умовно існуючу частинку цієї речовини (атом, молекулу, йон або частину атома, молекули, йону), яка рівноцінна за хімічною дією одному атому Гідрогену в даній реакції.*

Таким чином, в реакціях осадження число еквівалентності (z) буде дорівнювати заряду йона, а фактор еквівалентності – оберненій величині.

Приклад 1. Для реакції, рівняння якої



$$z(Ba^{2+}) = 2; f_{екв.}(Ba^{2+}) = 1/z = 1/2;$$

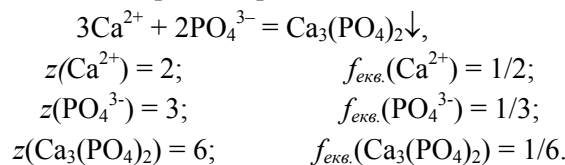
$$z(SO_4^{2-}) = 2; f_{екв.}(SO_4^{2-}) = 1/2.$$

$z(BaSO_4) = 2$ (число еквівалентності солі дорівнює добутку заряду катіона (чи аніона) на стехіометричний коефіцієнт при даному йоні; $f_{екв.}(BaSO_4) = 1/2$).

Форми запису еквівалентів речовин Ba^{2+} -, SO_4^{2-} -іонів та BaSO_4 (формули еквівалентів) мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} f_{\text{екв.}}(\text{Ba}^{2+})\text{Ba}^{2+} &= 1/2\text{Ba}^{2+}; \\ f_{\text{екв.}}(\text{SO}_4^{2-})\text{SO}_4^{2-} &= 1/2\text{SO}_4^{2-}; \\ f_{\text{екв.}}(\text{BaSO}_4)\text{BaSO}_4 &= 1/2\text{BaSO}_4. \end{aligned}$$

Приклад 2. Для реакції, рівняння якої



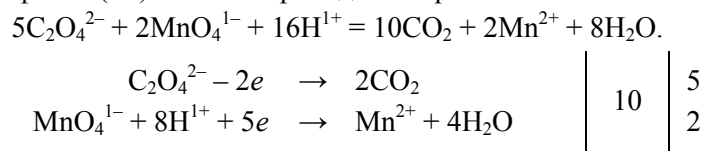
Форми запису еквівалентів речовин Ca^{2+} -, PO_4^{3-} -іонів та $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} f_{\text{екв.}}(\text{Ca}^{2+})\text{Ca}^{2+} &= 1/2\text{Ca}^{2+}; \\ f_{\text{екв.}}(\text{PO}_4^{3-})\text{PO}_4^{3-} &= 1/3\text{PO}_4^{3-}; \\ f_{\text{екв.}}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 &= 1/6\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2. \end{aligned}$$

1.4.3. Хімічний еквівалент речовини в окисно-відновних реакціях

Еквівалент речовини, що окиснюється чи відновлюється, – це така умовна частинка цієї речовини, яка в даній хімічній реакції може приєднувати один електрон або віддавати його, чи будь-яким іншим способом еквівалентна одному електрону.

Приклад 1. Окиснення оксалат-іону перманганат-іоном (тетраоксоманганат(VII)-іоном) в середовищі сульфатної(VI) кислоти проходить за рівнянням:



Як видно із рівняння першої напівреакції, один оксалат-іон при окисненні до карбон(IV) оксиду віддає два електрони, тоді один електрон буде віддано половиною оксалат-іона. Тому фактор еквівалентності $C_2O_4^{2-}$ -іону дорівнює 1/2:

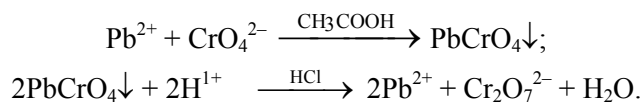
$$f_{екв.}(C_2O_4^{2-}) = 1/2,$$

а еквівалент $C_2O_4^{2-}$ -іону у цій окисно-відновній реакції має вигляд:

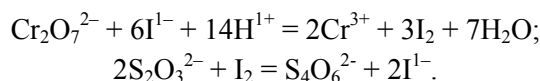
$$f_{екв.}(C_2O_4^{2-})C_2O_4^{2-} = 1/2C_2O_4^{2-}$$

Із рівняння другої напівреакції видно, що один манганат(VII)-іон при відновленні до Mn^{2+} -іону приєднує п'ять електронів, тоді один електрон буде приєднуватись однією п'ятою манганат(VII)-іона. Тому фактор еквівалентності MnO_4^{1-} -іону ($f_{екв.}(MnO_4^{1-})$) дорівнює 1/5. Форма запису: $f_{екв.}(MnO_4^{1-}) = 1/5$. Еквівалент MnO_4^{1-} -іону у цій окисно-відновній реакції має вигляд $1/5MnO_4^{1-}$. Форма запису: $f_{екв.}(MnO_4^{1-}) MnO_4^{1-} = 1/5MnO_4^{1-}$.

Часто виникає необхідність у визначенні фактора еквівалентності й еквівалента речовини, що визначається, але яка безпосередньо не приймає участі в реакції титрування. Наприклад, Pb^{2+} -іони визначають побічним йодометричним методом, попередньо осадивши їх у вигляді плюмбум(II) хромату з ацетатного розчину. Осад відфільтровують, розчиняють у розбавленій хлоридній кислоті та одержують розчин, який містить Pb^{2+} - і $Cr_2O_7^{2-}$ -іони:

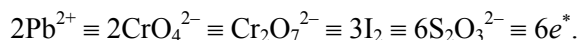


Дихромат-іони можна визначити йодометрично:



Оскільки титрування засновано на окисно-відновній реакції, то при визначенні фактора еквівалентності та еквівалента речовини Pb^{2+} -іону слід враховувати число електронів, які беруть участь в титриметричних реакціях відновлення дихромат-іонів і відновлення йоду.

Із рівнянь реакцій видно, що повна стехіометрія загального визначення Pb^{2+} -іонів йодометричним методом має вигляд:



Тому в процесі визначення на кожний Pb^{2+} -іон припадає три електрони. Ось чому фактор еквівалентності Pb^{2+} -іону в цьому визначенні дорівнює одній третій ($f_{\text{екв.}}(\text{Pb}^{2+}) = 1/3$), а еквівалент речовини Pb^{2+} -іону ($f_{\text{екв.}}(\text{Pb}^{2+})\text{Pb}^{2+}$) має вигляд: $1/3\text{Pb}^{2+}$.

1.4.4. Хімічний еквівалент речовини у реакціях комплексоутворення

Для реакцій комплексоутворення фактор еквівалентності визначають виходячи із числа координаційних місць центрального йона-комплексоутворювача. Наприклад, для реакції, рівняння якої



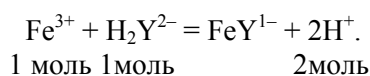
координаційне число комплексоутворювача Ag^{1+} -іону дорівнює 2; $z(\text{Ag}^{1+}) = 2$; $f_{\text{екв.}}(\text{Ag}^{1+}) = 1/2$;
 $f_{\text{екв.}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^{1-}) = 1/2$; $f_{\text{екв.}}(\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]) = 1/2$.

* Позначення \equiv замінює слово "еквівалентно".

Звідси $f_{екв.}(AgNO_3) = 1/2$; $f_{екв.}(KCN) = 1$. Форми запису еквівалентів речовин $K[Ag(CN)_2]$, $AgNO_3$ і KCN мають такий вигляд: $1/2K[Ag(CN)_2]$; $1/2AgNO_3$; $1KCN$.

Катіон, про який іде мова (у нашому прикладі катіон Ag^{1+}), обов'язково безпосередньо бере участь у титриметричній реакції комплексоутворення і спочатку потрібно визначити його фактор еквівалентності, а потім фактори еквівалентності інших сполук, які мають відношення до даної реакції.

У реакціях комплексоутворення за участю динатрієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти (ЕДТА) йон металу та аніон (Y^{4-}) утворюють комплекс у співвідношенні 1:1. Наприклад:



Оскільки речовини в даному випадку реагують у співвідношенні 1 моль : 1 моль, то значення факторів еквівалентності дорівнюють одиниці, тобто $f_{екв.}(Fe^{3+}) = f_{екв.}(H_2Y^{2-}) = 1$. Однак, раніше фактор еквівалентності визначали виходячи із числа звільнених в результаті реакції комплексоутворення протонів. У цьому випадку еквівалентом буде така частинка молекули чи йона, яка відповідає одному звільненому протону (H^+) в даній реакції, тобто $f_{екв.}(Fe^{3+}) = f_{екв.}(H_2Y^{2-}) = 1/2$. При розв'язуванні типових задач з теми "Комплексонометрія" ми керувалися першим правилом. Тобто $f_{екв.}(Me^{n+})$ і $f_{екв.}(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$ приймали рівними одиниці.

1.4.5. Молярна маса речовини еквівалента

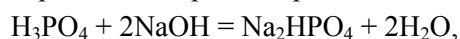
У розрахунках в титриметричному аналізі використовується поняття “молярна маса речовини еквівалента” (позначення $M(f_{екв.}(X)X)$).

Молярна маса речовини еквівалента X – це маса одного моля еквівалента речовини X.

Молярна маса речовини еквівалента пов’язана з молярною масою речовини таким співвідношенням:

$$M(f_{екв.}(X)X) = f_{екв.}(X) \cdot M(X),$$

тобто молярна маса речовини еквівалента дорівнює добутку фактора еквівалентності на молярну масу цієї речовини. Наприклад, для реакції, рівняння якої



$$f_{екв.}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2} = \frac{98,00}{2} = 49,00 \text{ (г/моль)}.$$

Молярну масу речовини еквівалента завжди знаходять за конкретною хімічною реакцією.

Згідно з системою СІ* (Міжнародна система одиниць фізичних величин) однією із основних фізичних величин** є кількість речовини ($n(X)$).

Кількість речовини X – це фізична величина, яка характеризує число структурних елементів у даній речовині X як системі. Форма запису $n(X)$.

* СІ – System International

** Фізичною величиною називається добуток чисельного значення числа на одиницю виміру. Для позначення фізичних величин використовується курсивний шрифт.

Структурні елементи – це частинки (атоми, молекули, йони, електрони, радикали, еквіваленти), які містяться у даній системі.

$$n(X) = \frac{N}{N_A},$$

де N – число структурних одиниць речовини;

N_A – число Авогадро; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Одиниця вимірювання кількості речовини – моль.

Приклад: $n(\text{H}^{1+}) = 10^{-7}$ моль (читається: кількість речовини гідроген-іонів дорівнює 10^{-7} моль).

Кількість речовини еквівалента X – це кількість речовини (моль), в якій частинками є еквіваленти (форма запису $n(f_{\text{екв.}}(X)X)$).

Приклад: $n(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1$ моль (читається: кількість речовини еквівалента калій манганату(VII) дорівнює 0,1 моль).

Знаючи масу речовини X (г) і молярну масу речовини еквівалента X у даній реакції (г/моль), кількість речовини еквівалента X можна знайти за формулою:

$$n(f_{\text{екв.}}(X)X) = \frac{m(X)}{M(f_{\text{екв.}}(X)X)}, \text{ моль.}$$

1.5. Способи вираження кількісного складу розчинів у титриметричному аналізі

Основним способом вираження концентрації розчинів у відповідності до вимог Міжнародної системи одиниць фізичних величин (СІ) є *молярна концентрація* ($c(X)$).

Молярна концентрація речовини X у розчині – це відношення кількості речовини X (моль) до об'єму даного розчину (дм³ або л).

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(X_{\text{розч.}})} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(X_{\text{розч.}})} \text{ моль/дм}^3 \text{ або моль/л.}$$

Розчини з молярною концентрацією молекул, йонів називають *молярними*.

Приклад: молярна концентрація гідроген хлориду у розчині дорівнює 0,1 моль/дм³. Можливі такі форми запису: а) $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$; б) 0,1 M розчин HCl; в) 0,1 M HCl.

Не рекомендується застосовувати такі форми запису: $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ M}$; $c(\text{HCl}) = 0,1$.

У титриметричному аналізі зручним для розрахунків є вираження концентрації розчинів через *молярну концентрацію речовини еквівалента* $c(f_{\text{екв.}}(X)X)$, тому що в основу всіх розрахунків в титриметричному аналізі покладено закон еквівалентів: *відношення мас реагуючих речовин прямо пропорційне відношенню їх молярних мас речовин еквівалентів*:

$$\frac{m(X)}{m(A)} = \frac{M(f_{\text{екв.}}(X)X)}{M(f_{\text{екв.}}(A)A)}$$

Звідси: $\frac{m(X)}{M(f_{\text{екв.}}(X)X)} = \frac{m(A)}{M(f_{\text{екв.}}(A)A)}$ і

$$n(f_{\text{екв.}}(X)X) = n(f_{\text{екв.}}(A)A),$$

тобто в момент еквівалентності в хімічній реакції, яка проходить до кінця, кількість речовини еквівалента X дорівнює кількості речовини еквівалента A (титранта).

Молярна концентрація речовини еквівалента у розчині ($c(f_{\text{екв.}}(X)X)$) – це відношення кількості речовини

еквівалента у розчині (моль) до об'єму цього розчину (дм³ або л).

$$c(f_{\text{екв.}}(X)X) = \frac{n(f_{\text{екв.}}(X)X)}{V(X_{\text{розч.}})}, \text{ моль/дм}^3 \text{ або моль/л.}$$

Розчин з молярною концентрацією речовини еквівалента називають *нормальним*.

Допускається замість позначення одиниць вимірювання моль/дм³ або моль/л при вказуванні молярної концентрації речовини еквівалента писати скорочення “н.” або “N”.

Приклад. Молярна концентрація речовини еквівалента дигідроген сульфату у розчині дорівнює 1 моль/дм³. Можливі такі форми запису: а) $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$; б) 1 н. розчин H_2SO_4 ; в) 1 N розчин H_2SO_4 ; г) 1 н. H_2SO_4 ; д) 1 N H_2SO_4 .

Не рекомендовані такі форми запису: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ н.}$; $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$.

Співвідношення між молярною концентрацією та молярною концентрацією речовини еквівалента у розчині:

$$c(X) = f_{\text{екв.}}(X) \cdot c(f_{\text{екв.}}(X)X);$$

$$c(f_{\text{екв.}}(X)X) = \frac{c(X)}{f_{\text{екв.}}(X)},$$

тобто молярна концентрація речовини еквівалента у розчині завжди більша або рівна молярній, тому що $f_{\text{екв.}}(X) \leq 1$.

У тих випадках, коли фактор еквівалентності дорівнює одиниці, використовувати термін “нормальний розчин” не рекомендується. У таких випадках слід користуватися терміном “молярний розчин”.

Молярну концентрацію речовини еквівалента у розчині $c(f_{екв.}(A)A)$ можна розрахувати через масову частку речовини А у розчині $w(\%)(A)$ наступним чином:

$$c(f_{екв.}(A)A) = \frac{w(\%)(A) \cdot 10 \cdot c(A_{розч.})}{M(f_{екв.}(A)A)}, \text{ моль/дм}^3.$$

де $\rho(A_{розч.})$ – густина цього розчину.

У титриметричному аналізі для вираження кількісного складу стандартних розчинів використовують також такі фізичні величини як *титр розчину* і *титр розчину за аналізованою (або визначуваною) речовиною*.

Титр розчину речовини А (позначення $T(A)$) – це маса речовини $m(A)$ (г), яка міститься в одному кубічному сантиметрі (або в одному мілілітрі) стандартного розчину.

$$T(A) = \frac{m(A)}{V(A_{розч.})}, \text{ г/см}^3 \text{ або г/мл.}$$

Титр розчину пов'язаний з молярною концентрацією речовини еквівалента у розчині співвідношенням:

$$c(f_{екв.}(A)A) = \frac{T(A) \cdot 1000}{M(f_{екв.}(A)A)}.$$

Титр розчину за аналізованою (визначуваною) речовиною ($T(A/X)$) – це маса визначуваної речовини X (г), яка еквівалентна масі речовини А, що міститься в 1 см^3 (1 мл) розчину титранта. Іншими словами, $T(A/X)$ показує, яка маса речовини X, що аналізують, реагує з 1 см^3 розчину титранта А. Наприклад, $T(\text{HCl}/\text{CaCO}_3) = 0,008543 \text{ г/см}^3$. Це означає, що 1 см^3 стандартного розчину хлоридної кислоти реагує з 0,008543 г кальцій карбонату. Такий “похідний” титр зручний при серійних аналізах для розрахунку маси визначуваної речовини $m(X)$ у пробах, які аналізують:

$$m(X) = T(A/X) \cdot V(A_{\text{розч.}}),$$

де $V(A_{\text{розч.}})$ – об'єм розчину титранта А, який витрачають на титрування проби.

Титр розчину за визначуваною речовиною можна розрахувати, якщо відомий титр стандартного розчину або молярна концентрація речовини еквівалента стандартного розчину:

$$T(A/X) = \frac{T(A) \cdot M(f_{\text{екв.}}(X)X)}{M(f_{\text{екв.}}(A)A)} ;$$

$$T(A/X) = \frac{c(f_{\text{екв.}}(A)A) \cdot M(f_{\text{екв.}}(X)X)}{1000} .$$

Таким чином, між різними величинами, які характеризують кількісний склад розчину, існують прості співвідношення, які дозволяють легко переходити від одних величин до інших.

Молярна концентрація речовини еквівалента, титр розчину та титр розчину за визначуваною речовиною виражають чотирма значущими цифрами. Наприклад, $T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,04904 \text{ г/см}^3$, $c(\text{KOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$.

Нулі, які стоять попереду десяткового дробу, не є значущими.

Відношення практичної молярної концентрації речовини еквівалента у розчині до теоретичної, що показує відхилення практичної концентрації титранту від значення, вираженого округленим десятковим дробом, називається *поправочним коефіцієнтом К*:

$$K = \frac{c(f_{\text{екв.}}(A)A)_{\text{практ.}}}{c(f_{\text{екв.}}(A)A)_{\text{теор.}}}$$

Наприклад, з концентрованого розчину речовини сульфатної(VI) кислоти приготували розчин з молярною концентрацією речовини еквівалента у розчині $0,1000 \text{ моль/дм}^3$, а в результаті стандартизації цього розчину встановили, що молярна концентрація речовини еквівалента сульфатної(VI) кислоти у розчині дорівнює $0,1187 \text{ моль/дм}^3$, тоді:

$$K(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{практ.}}}{c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{теор.}}} = \frac{0,1187}{0,1000} = 1,187.$$

Для зручності розрахунків при серійних аналізах проб молярну концентрацію речовини еквівалента виражають через теоретичну (округленим десятковим дробом) з поправочним коефіцієнтом (K). Наприклад, молярна концентрація речовини гідроген хлориду у розчині дорівнює $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ ($K = 0,9850$). Це означає, що практична молярна концентрація речовини гідроген хлориду у розчині менше теоретичної і дорівнює:

$$\begin{aligned} c(\text{HCl})_{\text{практ.}} &= K \cdot c(\text{HCl})_{\text{теор.}} = 0,9850 \cdot 0,1000 = \\ &= 0,09850 \text{ (моль/дм}^3\text{)}. \end{aligned}$$

Будь-який стандартний розчин повинен мати три характеристики:

- молярну концентрацію речовини еквівалента у розчині ($c(f_{\text{екв.}}(\text{A})\text{A})$);
- титр розчину речовини А ($T(\text{A})$);
- поправочний коефіцієнт ($K(\text{A})$).

1.6. Способи приготування стандартних розчинів у титриметричному аналізі

Стандартний розчин – розчин з точно відомою концентрацією хімічно активної речовини.

За призначенням стандартні розчини є робочими (або титрантами), якщо вони використовуються для визначення вмісту визначуваної речовини у зразку, і установочними, якщо вони використовуються для стандартизації, тобто знаходження концентрації речовини у розчині, який стандартизують.

Розглянемо три способи приготування стандартних розчинів.

Стандартний розчин можна приготувати розчиненням *точної наважки* первинної стандартної речовини та розведенням одержаного розчину в мірній колбі до певного об'єму. Такі стандартні розчини ще називають розчинами з приготовленим титром.

Первинна стандартна речовина – речовина високої чистоти, яку використовують у стехіометричних реакціях для встановлення концентрації титранта або для приготування розчинів з точно відомою концентрацією.

Первинні стандартні речовини мають задовольняти наступні вимоги:

1. Бути хімічно чистими, тобто не містити сторонніх домішок;
2. Склад речовини має строго відповідати хімічній формулі;
3. Речовина має бути стійкою при зберіганні на повітрі та в розчині;
4. Бажано велика молярна маса речовини еквівалента, тоді відносна похибка при взятті наважки буде мінімальною.

В якості первинних стандартних речовин в кислотно-основному титруванні використовують $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ –

динатрій гептаоксотетраборат-вода (1/10), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – оксалатну кислоту (дигідроген оксалат-вода (1/2)), Na_2CO_3 – динатрій карбонат, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – динатрій оксалат, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ – янтарну (бурштинову) кислоту.

Стандартний розчин, який готують з первинної стандартної речовини, називають *первинним стандартним розчином*. Концентрацію цього розчину розраховують виходячи з маси первинної стандартної речовини та об'єму розчину, який приготували.

$$T(A) = \frac{m(A)}{V(A \text{ розч.})}, \text{ г/см}^3 \text{ або г/мл};$$

$$\begin{aligned} c(f_{\text{екв.}}(A)A) &= \frac{m(A) \cdot 1000}{M(f_{\text{екв.}}(A)A) \cdot V(A \text{ розч.})} = \\ &= \frac{T(A) \cdot 1000}{M(f_{\text{екв.}}(A)A)}, \text{ моль/дм}^3 \text{ або моль/л.} \end{aligned}$$

Первинні стандартні розчини використовують, як правило, для стандартизації розчинів (для встановлення концентрації титрантів) і у ряді випадків – для визначення вмісту визначуваної речовини (під час одиничних аналізів).

Не завжди вдається приготувати стандартні розчини за точною наважкою, тому що багато речовин, які використовують для приготування робочих розчинів в титриметричному аналізі, не відповідають вимогам до стандартних речовин. Наприклад, натрій гідроксид відрізняється великою гігроскопічністю і хімічно взаємодіє з карбон(IV) оксидом повітря, динатрій тіосульфат-вода(1/5) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) втрачає кристалізаційну воду, калій манганат(VII) частково розкладається при зберіганні, хлоридна і сульфатна кислоти – леткі. Тому, для

виготовлення стандартних розчинів цих речовин використовують інший спосіб: спочатку готують розчин приблизної концентрації, а потім встановлюють точну концентрацію (тобто стандартизують).

Стандартизація розчину – знаходження концентрації речовини у розчині, яка виражається кількістю речовини еквівалента, тобто знаходження молярної концентрації речовини еквівалента ($c(f_{екв.}(X)X)$). Як правило, стандартизацію проводять реверсивним титруванням, тобто шляхом титрування відомої кількості стандартної речовини розчином, який стандартизують.

Для розчинів, стандартизованих способом піпеткування, молярну концентрацію речовини еквівалента та титр розчину можна визначити за формулами:

$$c(f_{екв.}(X)X) = \frac{c(f_{екв.}(A)A) \cdot V^a(A_{розч.})}{V(X_{розч.})};$$

$$T(X) = \frac{c(f_{екв.}(X)X) \cdot M(f_{екв.}(X)X)}{1000}.$$

Розчин, концентрацію якого знаходять шляхом стандартизації, називають *вторинним стандартним розчином*. Вторинні стандартні розчини ще називають стандартизованими розчинами або розчинами з встановленим титром. Вторинні стандартні розчини використовують, в основному, як робочі розчини, тобто для визначення вмісту визначуваної речовини, та іноді – для стандартизації. Наприклад, для стандартизації розчину натрій гідроксиду в кислотно-основному титруванні можна використовувати вторинний стандартний розчин хлоридної

кислоти, який стандартизували за динатрій гептаоксотетраборат-вода (1/10) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

У практиці титриметричного аналізу стандартні розчини готують також з фіксаналів.

Фіксанал (стандарт-титр) – ампула, яка містить, як правило, 0,1 моль речовини еквівалента у вигляді розчину або у твердому стані.

Фіксанал використовують, як правило, для приготування 1 дм³ розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента у розчині 0,1000 моль/дм³.

Стандартні розчини, які виготовлені з фіксаналу, використовують, для стандартизації робочих розчинів і рідко – для визначення вмісту визначуваної речовини (під час одиничних аналізів).

1.7. Розрахунки в титриметричному аналізі

В основі всіх розрахунків у титриметричному аналізі лежить рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів

$$n(f_{\text{екв.}}(X)X) = n(f_{\text{екв.}}(A)A),$$

виведене нами раніше із закону еквівалентів.

Всі розрахунки в титриметричному аналізі проводять у такій послідовності:

1. Складають рівняння реакцій, які проходять при аналізі.
2. За рівняннями реакцій визначають фактори еквівалентності, еквіваленти та молярні маси речовини еквівалентів.

3. Записують рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів.
4. Використовуючи рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів та інші формули, які встановлюють взаємозв'язок між фізичними величинами і використовуються в розрахунках, проводять розрахунок вмісту речовини, що визначають.

Результати аналізу представляють у вигляді вмісту визначуваної речовини, який може бути виражений через відповідні концентрації, в одиницях маси, кількістю визначуваного компонента (моль) або масовою часткою визначуваного елемента в зразку.

Обчислення вмісту визначуваної речовини залежить від способу титрування (пряме, зворотне титрування або титрування замісника), від способу відбору наважки для титрування (метод окремих наважок і метод піпеткування) та від способу вираження концентрації титранту (молярна концентрація речовини еквівалента у розчині, титр розчину речовини або титр розчину за визначуваною речовиною).

1.7.1. Обчислення вмісту визначуваної речовини при прямому титруванні та титруванні замісника

При *прямому титруванні або титруванні замісника* обрахунки результатів аналізу проводять за рівнянням матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів:

$$n(f_{екв.}(X)X) = n(f_{екв.}(A)A).$$

Якщо кількість речовини еквівалента виразити через молярну концентрацію речовини еквівалента у розчині (моль/дм³) та об'єм розчину (см³), одержимо вираз:

$$c(f_{екв.}(X)X) \cdot V^a(X_{розч.}) = c(f_{екв.}(A)A) \cdot V(A_{розч.}),$$

яким зручно користуватися при розрахунку молярної концентрації речовини еквівалента у розчині при аналізі методом піпеткування. Звідси:

$$c(f_{екв.}(X)X) = \frac{c(f_{екв.}(A)A) \cdot V(A_{розч.})}{V^a(X_{розч.})},$$

де $V^a(X_{розч.})$ – об'єм аліквоти розчину, який аналізують, см^3 .

Знаючи молярну концентрацію речовини еквівалента у розчині, який аналізують, розраховують *практичну масу речовини X у наважці* за такою формулою:

$$m(X)_{\text{практ.}} = \frac{c(f_{екв.}(X)X) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot M(f_{екв.}(X)X)}{1000}, \text{ г}$$

Якщо необхідно, вміст визначуваної речовини X представляють у вигляді *масової частки* ($w(\%)(X)$):

$$w(\%)(X) = \frac{m(X)_{\text{практ.}}}{m_{\text{зразка}}} \cdot 100.$$

Якщо аналіз проводять *методом окремих наважок*, то рівняння матеріального балансу

$$n(f_{екв.}(X)X) = n(f_{екв.}(A)A)$$

необхідно представити у такому вигляді:

$$\frac{m(X)_{\text{практ.}}}{M(f_{екв.}(X)X)} = \frac{c(f_{екв.}(A)A) \cdot V(A_{розч.})}{1000}.$$

Звідси:

$$m(X)_{\text{практ.}} = \frac{c(f_{екв.}(A)A) \cdot V(A_{розч.}) \cdot M(f_{екв.}(X)X)}{1000}.$$

1.7.2. Обчислення вмісту визначуваної речовини при зворотному титруванні

При зворотному титруванні використовують два титранта А і В. Тому рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів набуває такого вигляду:

$$n(f_{екв.}(X)X) = n(f_{екв.}(A)A) - n(f_{екв.}(B)B).$$

Переходячи до молярних концентрацій речовини еквівалентів, одержуємо рівняння для розрахунку молярної концентрації речовини еквівалента у розчині при аналізі методом піпеткування при зворотному титруванні:

$$\begin{aligned} c(f_{екв.}(X)X) \cdot V^a(X_{розч.}) &= \\ &= c(f_{екв.}(A)A) \cdot V(A_{розч.}) - c(f_{екв.}(B)B) \cdot V(B_{розч.}) \\ c(f_{екв.}(X)X) &= \frac{c(f_{екв.}(A)A) \cdot V(A_{розч.}) - c(f_{екв.}(B)B) \cdot V(B_{розч.})}{V^a(X_{розч.})} \end{aligned}$$

Оскільки

$$c(f_{екв.}(X)X) = \frac{n(f_{екв.}(X)X)}{V(A_{розч.})} = \frac{m(X)_{\text{практ.}} \cdot 1000}{M(f_{екв.}(X)X) \cdot V_{\text{м.к.}}},$$

$$m(X)_{\text{практ.}} =$$

$$\begin{aligned} &= \frac{[c(f_{екв.}(A)A) \cdot V(A_{розч.}) - c(f_{екв.}(B)B) \cdot V(B_{розч.})] \cdot M(f_{екв.}(X)X)}{1000} \times \\ &\quad \times \frac{V_{\text{м.к.}}}{V^a(X_{розч.})}. \end{aligned}$$

Якщо аналіз проводять методом окремих наважок, то рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів при зворотному титруванні можна представити у такому вигляді:

$$\frac{m(X)_{\text{практ.}}}{M(f_{\text{екв.}}(X)X)} = \frac{c(f_{\text{екв.}}(A)A) \cdot V(A_{\text{розч.}}) - c(f_{\text{екв.}}(B)B) \cdot V(B_{\text{розч.}})}{1000}$$

Звідси: $m(X)_{\text{практ.}} =$

$$= \frac{[c(f_{\text{екв.}}(A)A) \cdot V(A_{\text{розч.}}) - c(f_{\text{екв.}}(B)B) \cdot V(B_{\text{розч.}})] \cdot M(f_{\text{екв.}}(X)X)}{1000}$$

1.8. Питання для самоконтролю з теми „Загальна характеристика титриметричного аналізу”

1. На чому заснований титриметричний аналіз?
2. Дайте визначення поняттям: титрування, титрант, точка еквівалентності, кінцева точка титрування.
3. Чи обов'язкове співпадання точки еквівалентності та кінцевої точки титрування?
4. Сформулюйте вимоги до реакцій в титриметричному аналізі.
5. Як класифікують методи титриметричного аналізу за типом аналітичної реакції?
6. Як класифікують методи титриметричного аналізу за прийомами виконання операцій (за способами титрування)?
7. У яких випадках застосовують зворотне титрування та титрування замісника?
8. Як класифікують методи титриметричного аналізу в залежності від способу відбору наважки для титрування?
9. Як називається спосіб (метод) титрування, при якому наважку зразку розчиняють у мірній колбі, доводять

- об'єм одержаного розчину до мітки, піпеткою беруть аліквотну частину розчину та титрують?
10. Як називається спосіб (метод) титрування, при якому наважку зразку розчиняють у колбі для титрування в довільному об'ємі розчинника і весь розчин титрують?
 11. Дайте визначення поняттям: еквівалент речовини, фактор еквівалентності речовини, молярна маса речовини еквівалента, кількість речовини та кількість речовини еквівалента. Вкажіть їхні позначення.
 12. Як визначають еквівалент речовини в кислотно-основних реакціях, у реакціях осадження, в окисно-відновних реакціях, у реакціях комплексоутворення?
 13. Як визначають еквівалент речовини в реакціях комплексоутворення за участю динатрієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти?
 14. Які способи вираження концентрації розчинів використовують в титриметричному аналізі?
 15. Сформулюйте закон еквівалентів і дайте його математичний запис.
 16. Що називають титром розчину та титром розчину за визначуваною речовиною? Який між ними зв'язок?
 17. Що означає вираз $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}) = 0,05945 \text{ г/см}^3$?
 18. Як пов'язаний титр розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента у розчині?
 19. Як називається величина, яка показує співвідношення між практичною молярною концентрацією речовини еквівалента в розчині та теоретично заданою?
 20. Що означає запис: молярна концентрація речовини еквівалента дигідроген сульфату(VI) у розчині дорівнює $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ ($K = 1,1359$)?
 21. Яка допустима відносна похибка в титриметричному аналізі?

22. Дайте визначення поняттям: стандартний розчин, первинна стандартна речовина, первинний стандартний розчин, стандарт-титр.
23. Назвіть способи приготування стандартних розчинів.
24. Яким вимогам мають відповідати стандартні речовини?
25. Як класифікують стандартні розчини за призначенням?
26. Як записується рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів при прямому, зворотному титруванні та титруванні замісника?
27. Які способи вираження вмісту визначуваної речовини використовують у титриметричному аналізі?
28. Як обрахувати молярну концентрацію речовини еквівалента в розчині та практичну масу речовини у наважці зразка, який аналізують, якщо титриметричний аналіз виконаний прямим титруванням або титруванням замісника методом піпеткування?
29. Як обрахувати практичну масу речовини у наважці зразка, який аналізують, якщо титриметричний аналіз виконаний прямим титруванням або титруванням замісника методом окремих наважок?
30. Як обрахувати молярну концентрацію речовини еквівалента в розчині та практичну масу речовини у наважці зразка, який аналізують, якщо титриметричний аналіз виконаний зворотним титруванням методом піпеткування?
31. Як обрахувати практичну масу речовини у наважці зразка, який аналізують, якщо титриметричний аналіз виконаний зворотним титруванням методом окремих наважок?

РОЗДІЛ 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

2.1. Загальна характеристика методу

Основна реакція методу кислотно-основного титрування у водних розчинах є реакція:



Робочими розчинами методу кислотно-основного титрування є стандартні розчини сильних кислот (HCl, H₂SO₄) і сильних основ (NaOH, KOH, рідше Ba(OH)₂). Розведені розчини кислот готують виходячи з їх концентрованих розчинів; розчини натрій гідроксиду та калій гідроксиду – з твердих речовин. Речовини для приготування робочих розчинів у кислотно-основному титруванні не задовольняють вимоги до стандартних речовин: кислоти “димлять” на повітрі, тверді натрій гідроксид і калій гідроксид поглинають воду та карбон(IV) оксид. Тому робочі розчини в кислотно-основному титруванні спочатку готують приблизної концентрації, а потім стандартизують і одержують вторинні стандартні розчини. Для стандартизації кислот використовують безводний динатрій карбонат (Na₂CO₃), динатрій гептаоксотетраборат-вода (1/10) (Na₂B₄O₇·10H₂O), калій йодат(V) (KIO₃), меркурій(II) оксид (HgO); для стандартизації розчинів сильних основ використовують оксалатну кислоту (H₂C₂O₄·2H₂O), янтарну (бурштинову) кислоту (H₂C₄H₄O₄), бензойну кислоту (C₆H₅COOH) та інші (табл. 2.1).

Методом кислотно-основного титрування визначають вміст різних неорганічних і органічних кислот та основ, а

також оксиди і солі, які реагують у стехіометричних співвідношеннях з кислотами і основами. Наприклад, карбонати, гідрогенкарбонати, солі амонію, цинк оксид та інші.

У залежності від титранту розрізняють *ацидиметричне* та *алкаліметричне* титрування. Кислотно-основне титрування, при якому в якості титранту використовують стандартний розчин кислоти, називається ацидиметричним титруванням (лат. *acidum* – кислота), кислотно-основне титрування, при якому в якості титранту використовують стандартний розчин сильної основи, називається алкаліметричним титруванням (лат. *alkalis* – луг).

Таблиця 2.1

Стандартні речовини в кислотно-основному титруванні

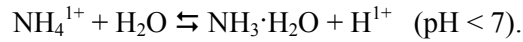
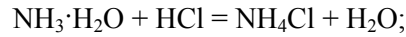
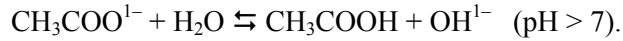
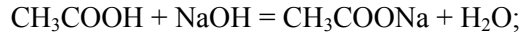
Назва речовини і формула	Рівняння реакції	Індикатор	Еквівалент	Умови підготовки
1	2	3	4	5
Динатрій карбонат Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl}$	Ф-фт. М. ор.	Na_2CO_3 $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$	Прокалювання при 260°C
Динатрій тетраборат-вода (1/10)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaCl}$	М. ор.	$1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Просушення на повітрі
Динатрій оксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$ (титрують утворений Na_2CO_3)	Ф-фт. М. ор.	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Прокалювання до Na_2CO_3

Продовження табл. 2.1

1	2	3	4	5
Калій йодат KIO_3	$\text{KIO}_3 + 5\text{KI} + 6\text{HCl} =$ $= 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{KCl}$ $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 =$ $= 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$	Крох- маль	$1/6\text{KIO}_3$	Редокс титруван- ня
Меркурій оксид HgO	$\text{HgO} + 4\text{KI} + \text{H}_2\text{O} =$ $= \text{K}_2[\text{HgI}_4] + 2\text{KOH}$ $\text{KOH} + \text{HCl} =$ $= \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	Ф-фт, М. ор.	$1/2\text{HgO}$	Просу- шування на повітрі
Бензойна кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaOH} =$ $= \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$	Ф-фт.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Спирто- вий розчин
Калій біфталат $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{NaOH} =$ $= \text{KNaC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Ф-фт.	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	—
Оксалатна кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot + 2\text{NaOH} =$ $= \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Ф-фт.	$1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Просу- шування на повітрі
Янтарна (буршти- нова) кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{NaOH} =$ $= \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Ф-фт.	$1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	Просу- шування на повітрі

У порівнянні з іншими методами титриметричного аналізу методи кислотно-основного титрування відрізняються більшою складністю у визначенні точки еквівалентності. Значення рН в точці еквівалентності дорівнює семи тільки при титруванні *сильної кислоти*

сильною основою (і навпаки) . При титруванні *слабкої кислоти сильною основою* в момент еквівалентності рН розчину більше семи внаслідок гідролізу солі, яка утворюється. При титруванні *слабкої основи сильною кислотою* значення рН в точці еквівалентності менше семи.



Для фіксування кінцевої точки титрування додають індикатор, зміну забарвлення якого спостерігають візуально. Щоб правильно вибрати індикатор, необхідно знати: 1) *яке значення рН буде в точці еквівалентності та наскільки різко зміниться рН розчину, який титрують, поблизу точки еквівалентності*; 2) *як правильно підібрати індикатор, здатний зафіксувати точку еквівалентності*. Відповідь на перше питання можна отримати шляхом розрахунку, побудови та аналізу кривих титрування. Зробити правильний вибір індикатора в кисло-основному титруванні можна лише знаючи теорії індикаторів.

2.1.1. Питання для самоконтролю з теми „Загальна характеристика методу кисло-основного титрування”

1. Назвіть основну реакцію методів кисло-основного титрування.
2. Як приготувати стандартні розчини хлоридної кислоти та натрій гідроксиду? Які первинні стандартні речовини

використовують для стандартизації розчинів кислот і основ? Наведіть рівняння реакцій взаємодії стандартних речовин з речовинами розчинів, які стандартизують, і вкажіть фактори еквівалентності означених речовин та їх молярні маси речовин еквівалентів.

3. Яким вимогам повинна відповідати ідеальна первинна стандартна речовина?
4. Назвіть вторинні стандартні розчини, які застосовують в методі кислотно-основного титрування.

2.2. Криві кислотно-основного титрування

У процесі титрування змінюються рівноважні концентрації речовини, яку визначають, титранту та продуктів реакції. При цьому пропорційно концентраціям цих речовин змінюються властивості розчину. Наприклад, при кислотно-основному титруванні змінюється концентрація H^{1+} -іонів, а тому і рН розчину; при окисно-відновному титруванні змінюються рівноважні концентрації окисника та відновника, а тому й окисно-відновний потенціал. *Графік залежності параметра системи, що зв'язаний з концентрацією речовини, яку титрують, від об'єму добавленого титранту (в cm^3 або мл) називають кривою титрування.* Якщо по осі ординат відкласти концентрацію або фізико-хімічний параметр, пропорційний концентрації, то одержують *лінійні криві титрування.* Якщо по осі ординат відкласти логарифм концентрації або величину, яка пропорційна цьому логарифму, то одержують *логарифмічні криві титрування.* По осі абсцис інколи замість об'єму добавленого титранту

відкладають ступінь відтитрованості (P), тобто відношення кількості еквівалента відтитрованої в даний момент речовини $n_1(f_{екв.}(X)X)$ до початкової кількості речовини еквівалента $n_{поч.}(f_{екв.}(X)X)$.

$$P = \frac{n_1(f_{екв.}(X)X)}{n_{поч.}(f_{екв.}(X)X)}.$$

Ступінь відтитрованості інколи виражають у процентах.

Дані для побудови кривої титрування можна одержати експериментально, наприклад, вимірюючи рН розчину, який титрують, за допомогою прибору рН-метра, або розрахувати теоретично. Зупинимося на методі побудови кривих кислотно-основного титрування шляхом розрахунку рН в різні моменти титрування.

У кислотно-основному титруванні розрізняють чотири типи кривих титрування:

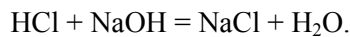
1. *Титрування сильної кислоти сильною основою (або навпаки);*
2. *Титрування слабкої кислоти сильною основою (або навпаки);*
3. *Титрування слабкої основи сильною кислотою (або навпаки);*
4. *Титрування слабкої кислоти слабкою основою (або навпаки)*.*

* Четвертий тип кривої титрування практичного застосування не має.

2.2.1. Розрахунок, побудова та аналіз кривої титрування сильної кислоти сильною основою

Перший тип кривої титрування розглянемо на прикладі титрування хлоридної кислоти розчином натрій гідроксиду.

Нехай 20 см^3 розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини гідроген хлориду у розчині $0,1 \text{ моль/дм}^3$ титрують розчином натрій гідроксиду такої ж концентрації. Для спрощення розрахунків припустимо, що йонна сила розчину близька до нуля і на цій основі будемо користуватися поняттям “концентрація”, а не “активність” речовини у розчині. Рівняння реакції:



До початку титрування рН розчину, який титруємо, визначається за формулою : $\text{pH} = -\lg c(\text{HCl})$.

1. $V(\text{NaOH}) = 0 \text{ см}^3$. $\text{pH}_1 = -\lg c_1(\text{HCl}) = -\lg 1,0 \cdot 10^{-1} = \mathbf{1,00}$.

У процесі титрування до точки еквівалентності рН розчину визначається надлишком сильної кислоти за тією ж формулою:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{HCl}).$$

2. $V(\text{NaOH}) = 10 \text{ см}^3$.

Оскільки $f_{\text{екв.}}(\text{HCl})$ і $f_{\text{екв.}}(\text{NaOH})$ дорівнюють 1, то у відповідності до закону еквівалентів кількість речовини еквівалента відтитрованої хлоридної кислоти $n_1(\text{HCl})$ дорівнює кількості речовини еквівалента добавленого натрій гідроксиду $n_1(\text{NaOH})$:

$$n_1(\text{HCl}) = n_1(\text{NaOH});$$

$$c_1(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) = c_1(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH}).$$

Розраховуємо об'єм нейтралізованої хлоридної кислоти:

$$V(\text{HCl}) = \frac{c_1(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH})}{c_1(\text{HCl})} = \frac{0,1 \cdot 10}{0,1} = 10(\text{см}^3).$$

На даний момент не нейтралізовано 10 см^3 $0,1 \text{ M}$ розчину HCl – $V_{\text{зал.}}(\text{HCl})$, який знаходиться в загальному об'ємі 30 см^3 . Концентрація хлоридної кислоти в розчині, який титруємо, на даний момент становить c_2 .

$$c_2(\text{HCl}) = \frac{c_1(\text{HCl}) \cdot V_{\text{зал.}}(\text{HCl})}{V_{\text{заг.}}(\text{HCl})} = \frac{0,1 \cdot 10}{30} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$\text{pH} = -\lg 3,3 \cdot 10^{-2} = \mathbf{1,48}.$$

3. $V(\text{NaOH}) = 18 \text{ см}^3$.

$$c_3(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 2}{38} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$\text{pH}_3 = \mathbf{2,28}.$$

4. $V(\text{NaOH}) = 19,8 \text{ см}^3$.

$$c_4(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 0,2}{39,8} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$\text{pH}_4 = \mathbf{3,30}.$$

5. $V(\text{NaOH}) = 19,98 \text{ см}^3$.

$$c_5(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 0,02}{39,98} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$\text{pH}_5 = \mathbf{4,30}.$$

6. $V(\text{NaOH}) = 20 \text{ см}^3$.

У розчин хлоридної кислоти введена еквівалентна кількість натрій гідроксиду. В цей момент титрування розчин містить тільки сіль натрій хлорид, яка не піддається

гідролізу. **В точці еквівалентності** значення рН розчину, який титрують, визначається йонами H^{1+} , що утворюються за рахунок автопротолізу води. Розрахунок рН проводять за формулою:

$$pH = 1/2 \cdot pK_w; \quad pH = 1/2(-\lg 10^{-14}) = \mathbf{7,00}$$

$$7. V(\text{NaOH}) = 20,02 \text{ см}^3.$$

Після точки еквівалентності рН розчину визначається надлишком доданого титранту – натрій гідроксиду за формулою:

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg c(\text{NaOH}).$$

На даний момент титрування надлишковий об'єм розчину натрій гідроксиду ($V_{\text{надл.}}(\text{NaOH})$) становить $0,02 \text{ см}^3$, молярна концентрація вихідного розчину натрій гідроксиду в розчині ($c_1(\text{NaOH})$) дорівнює $0,1 \text{ моль/дм}^3$, загальний об'єм ($V_{\text{заг.}}$) розчину, який титрують, рівний $40,02 \text{ см}^3$.

Концентрація натрій гідроксиду ($c(\text{NaOH})$) в розчині на даний момент становить c_2 .

$$c_2(\text{NaOH}) = \frac{c_1(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{надл.}}(\text{NaOH})}{V_{\text{заг.}}(\text{NaOH})} = \frac{0,1 \cdot 0,02}{40,02} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$pOH = -\lg c_2(\text{NaOH}) = 4,30; \quad pH = \mathbf{9,70}.$$

$$V(\text{NaOH}) = 20,2 \text{ см}^3; \quad c_3(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 0,2}{40,2} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$pOH = 3,30; \quad pH = \mathbf{10,70}.$$

$$V(\text{NaOH}) = 22 \text{ см}^3; \quad c_4(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 2}{42} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$pOH = 2,32; \quad pH = 11,68.$$

$$V(\text{NaOH}) = 40 \text{ см}^3; \quad c_5(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 20}{60} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$pOH = 1,48; \quad pH = 12,52.$$

Одержані результати представимо у вигляді таблиці (табл. 2.2), а також у вигляді кривих титрування (рис. 2.1, 2.2).

Таблиця 2.2

Значення pH при титруванні 20 см³ 0,1 M розчину хлоридної кислоти 0,1 M розчином натрій гідроксиду

V NaOH, см ³	Компо- нент, який визна- чає pH	$c(\text{HCl}),$ моль/дм ³	$c(\text{NaOH})$ моль/дм ³	Формула для розрахунку pH	pH	Крутизна $\eta = \frac{\Delta pH}{\Delta V}$
0	HCl	$1,0 \cdot 10^{-1}$	—	$pH = -\lg c(\text{HCl})$	1	—
10	HCl	$3,3 \cdot 10^{-2}$	—	$pH = -\lg c(\text{HCl})$	1,48	0,05
18	HCl	$5,3 \cdot 10^{-3}$	—	$pH = -\lg c(\text{HCl})$	2,28	0,40
19,8	HCl	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	$pH = -\lg c(\text{HCl})$	3,30	0,57
19,98	HCl	$5,0 \cdot 10^{-5}$	—	$pH = -\lg c(\text{HCl})$	4,30	5,56
20	H ₂ O	—	—	$pH = 1/2pK_w$	7	135
20,02	NaOH	—	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$pH = 14 +$ $+ \lg c(\text{NaOH})$	9,70	135
20,2	NaOH	—	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$pH = 14 +$ $+ \lg c(\text{NaOH})$	10,70	5,56
22	NaOH	—	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$pH = 14 +$ $+ \lg c(\text{NaOH})$	11,68	0,54
40	NaOH	—	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$pH = 14 +$ $+ \lg c(\text{NaOH})$	12,52	0,05

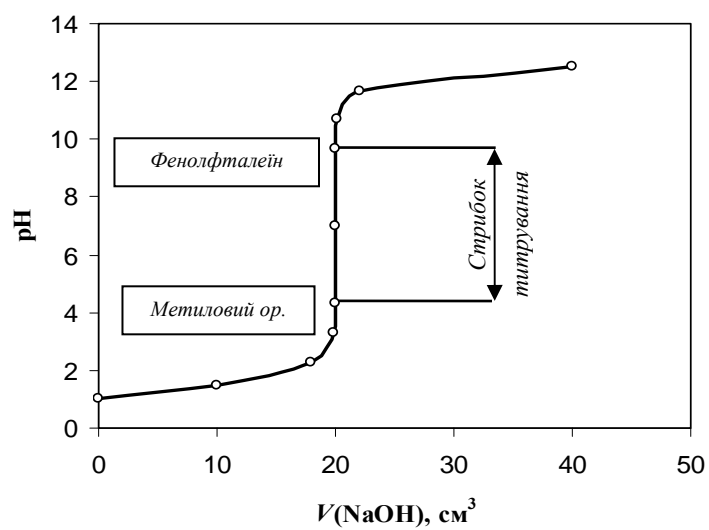


Рис. 2.1. Крива титрування 0,1 М розчину хлоридної кислоти 0,1 М розчином натрій гідроксиду

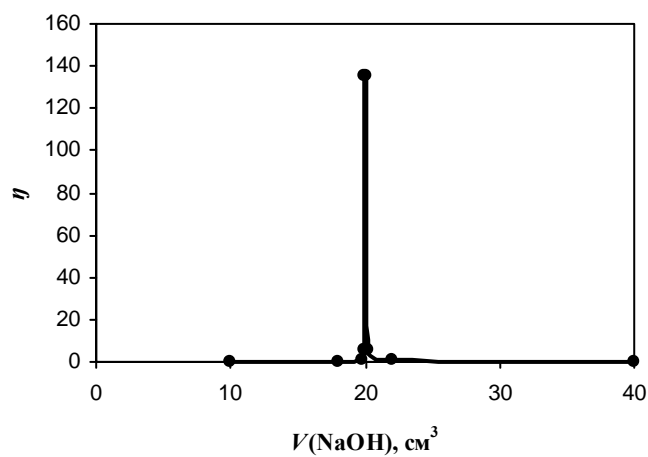


Рис. 2.2. Диференційована крива титрування 0,1 М розчину хлоридної кислоти 0,1 М розчином натрій гідроксиду

Аналіз кривої титрування

1. Крива симетрична відносно точки еквівалентності; точка еквівалентності співпадає з точкою нейтральності ($pH = 7$).

2. Поблизу точки еквівалентності різко змінюється pH . Різка зміна pH поблизу точки еквівалентності при додаванні невеликого об'єму титранту називається стрибком титрування. Стрибок титрування (в одиницях pH) вимірюють висотою вертикальної ділянки на кривій титрування. Початок стрибка титрування відповідає значенню pH розчину, коли не відтитровано 0,1 % кислоти. Кінець стрибка титрування відповідає 0,1 % надлишку сильної основи.

Знайдемо об'єм титранту ($NaOH$), який відповідає початку стрибка титрування.

Було взято кислоти 2 ммоль ($0,1 \cdot 20$), що приймається за 100 %.

Залишилось невідтитрованої кислоти до початку стрибка титрування x ммоль. $0,1 \cdot 20$ (ммоль) — 100 %
 x (ммоль) — 0,1 %

$$x = \frac{0,1 \cdot 0,1 \cdot 20}{100} = 0,002 \text{ (ммоль)}.$$

Відтитровано кислоти: $2 - 0,002 = 1,998$ (ммоль).

Доданий об'єм титранту знайдемо з рівняння:

$$n(HCl) = n(NaOH) = c(NaOH) \cdot V(NaOH), \text{ ммоль.}$$

$$V(NaOH) = 1,998 / 0,1 = 19,98 \text{ см}^3.$$

pH розчину, який відповідає початку стрибка титрування, рівний **4,30** (табл. 2.2).

Аналогічно знаходимо об'єм титранту, який відповідає кінцю стрибка титрування.

Стрибок титрування закінчується при додаванні $(0,1 \cdot 20 + 0,002)$ ммоль або 2,002 ммоль натрій гідроксиду.

Доданий об'єм титранту натрій гідроксиду знайдемо за формулою:

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

$$V(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) : c(\text{NaOH}) = 2,002 : 0,1 = 20,02 \text{ см}^3.$$

pH розчину, який відповідає кінцю стрибка титрування, рівний **9,70** (табл. 2.2). Ширина стрибка при титруванні 0,1 M розчину хлоридної кислоти 0,1 M розчином натрій гідроксиду становить **5,40** одиниць pH.

Чим більша ширина стрибка титрування, тим більша можливість вибору індикатора.

3. Крива титрування характеризується *крутизною*, яка пов'язана з шириною стрибка титрування та є мірою чутливості і точності титрування:

$$\eta = \frac{dpH}{dV} = \frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{pH_2 - pH_1}{V_2 - V_1},$$

де η (*грец.* ета) – індекс крутизни: ΔV – об'єм, використаний для зміни pH.

Розрахована крутизна кривої наведена в табл. 2.2 і у вигляді диференційованої кривої титрування на рис. 2.2. Отже, найбільша крутизна кривої спостерігається в області стрибка титрування.

Порівнюючи крутизну різних кривих кислотно-основного титрування у межах стрибка титрування, можна порівняти чутливість і точність визначення. Чим більша

крутизна в області стрибка титрування, тим більш чутливе і точніше визначення.

Криві титрування дають наочну картину процесу титрування. Однак для їх практичного використання достатньо розрахувати значення рН лише у межах стрибка титрування.

4. Вплив концентрації розчинів на ширину стрибка титрування.

Нехай концентрації розчинів хлоридної кислоти та натрій гідроксиду на порядок менші, ніж у попередньому прикладі, тобто 0,01 моль/дм³. Розрахуємо рН в точках, які відповідають початку та кінцю стрибка титрування.

$$V(\text{NaOH}) = 19,98 \text{ см}^3;$$

$$c_1(\text{HCl}) = \frac{0,01 \cdot 0,02}{39,98} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3; \quad \text{pH} = \mathbf{5,30}.$$

$$V(\text{NaOH}) = 20,02 \text{ см}^3;$$

$$c_2(\text{NaOH}) = \frac{0,01 \cdot 0,02}{40,02} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pOH} = \mathbf{5,30}; \quad \text{pH}_2 = \mathbf{8,70}.$$

Стрибок титрування зменшився на 2 одиниці рН; крутизна в області стрибка титрування також зменшиться.

$$\eta_1 = \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} = \frac{7,0 - 5,3}{0,02} = 85; \quad \eta_2 = \frac{8,7 - 7,0}{0,02} = 85.$$

Зменшення концентрації зменшує чутливість і точність титрування.

Якщо концентрацію хлоридної кислоти і натрій гідроксиду збільшити до 1,0 моль/дм³, то стрибок титрування складатиме 7,4 одиниць рН. У тих випадках, де має місце великий стрибок титрування, не рекомендується

працювати з розчинами більш високої концентрації, ніж $0,1 \text{ моль/дм}^3$, тому що це збільшує крапельну похибку титрування і призводить до більшої витрати реактивів.

5. Вплив температури. Оскільки йонний добуток води (K_w) сильно зростає з підвищенням температури (при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_w = 5,5 \cdot 10^{-13}$; $pK_w = 12,3$), з формул для розрахунку рН (табл. 2.2) видно, що нагрівання розчину змінює рН розчину, який титрують, в точці еквівалентності і за точкою еквівалентності:

$$pH_{\text{т.екв.}} = 1/2 pK_w = 1/2 \cdot 12,3 = \mathbf{6,15} \text{ (при } 100^\circ\text{C)}.$$

За точкою еквівалентності при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ рН розчину буде визначатися за формулою:

$$pH = 12,3 + \lg c(\text{NaOH}).$$

Знайдемо рН розчину при $100 \text{ }^\circ\text{C}$, що відповідає кінцю стрибка титрування:

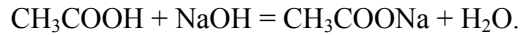
$$pH = 12,3 + \lg \frac{0,1 \cdot 0,02}{40,02} = \mathbf{8,00}.$$

Таким чином, при збільшенні температури розчину з $25 \text{ }^\circ\text{C}$ до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ стрибок титрування зменшується з $5,40$ до $3,70$ одиниць рН, що зменшує чутливість визначення. Тому кислотно-основне титрування краще проводити при кімнатній температурі.

2.2.2. Розрахунок, побудова та аналіз кривої титрування слабкої кислоти сильною основою

Розглянемо на прикладі титрування 20 см^3 розчину ацетатної кислоти з молярною концентрацією речовини CH_3COOH у розчині $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчином натрій гідроксиду такої ж концентрації.

Рівняння реакції:



До початку титрування рН розчину, який титрують, визначається йонізацією слабкої кислоти:

$$\text{pH} = 1/2\text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) - 1/2\lg c(\text{CH}_3\text{COOH});$$

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}; \quad \text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76;$$

$$1. \quad V(\text{NaOH}) = 0 \text{ см}^3; \quad \text{pH} = 1/2 \cdot 4,76 - 1/2 \lg 0,1 = \mathbf{2,88}.$$

У процесі титрування до точки еквівалентності рН розчину визначається ацетатною буферною сумішшю (невідтитрована частина кислоти та утворена при реакції сіль):

$$\text{pH} = \text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) - \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}.$$

$$2. \quad V(\text{NaOH}) = 10 \text{ см}^3.$$

Якщо $V(\text{NaOH}) = 10 \text{ см}^3$, то 10 см^3 розчину CH_3COOH прореагує з 10 см^3 розчину NaOH (приймаючи до уваги, що концентрації CH_3COOH та NaOH однакові). При цьому утворюється 10 см^3 солі (без врахування розведення розчину), а 10 см^3 початкового розчину CH_3COOH залишиться.

Знайдемо концентрацію солі у розчині з врахуванням розведення:

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{0,1 \cdot 10}{30} = 0,03333 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Знайдемо концентрацію кислоти у розчині з врахуванням розведення:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,1 \cdot 10}{30} = 0,03333 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Знайдемо рН розчину, який титрують:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,03333}{0,03333}; \quad \text{pH} = \mathbf{4,76}.$$

3. $V(\text{NaOH}) = 18 \text{ см}^3$;

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{0,1 \cdot 18}{38} = 0,04737 \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,1 \cdot 2}{38} = 0,005263 \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

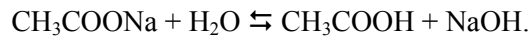
$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,005263}{0,04737} = 4,76 + 0,95 = \mathbf{5,71}.$$

Потрібно відзначити, що при розрахунку рН буферної суміші відношення концентрацій під логарифмом можна замінити відношенням об'ємів кислоти, яка не прореагувала, і солі, яка утворилася, тому що початкові концентрації кислоти і сильної основи скорочуються, а також скорочується загальний об'єм розчину.

4. $V(\text{NaOH}) = 19,8 \text{ см}^3$; $\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,2}{19,8} = \mathbf{6,76}$.

5. $V(\text{NaOH}) = 19,98 \text{ см}^3$; $\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,02}{19,98} = \mathbf{7,76}$.

6. $V(\text{NaOH}) = 20 \text{ см}^3$. Вся кислота відтитрована. рН розчину **в точці еквівалентності** визначається гідролізом солі $\text{CH}_3\text{COONa}^*$.



* З позицій теорії Бренстеда-Лоурі в точці еквівалентності аніони солі вступають з водою в реакцію протоліза: $\text{CH}_3\text{COO}^{1-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^{1-}$.

$$\text{pH} = 7 + 1/2\text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) + 1/2\lg c(\text{CH}_3\text{COONa}).$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{0,1 \cdot 20}{40} = 0,05 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot 4,76 + 1/2 \lg 0,05 = \mathbf{8,73}.$$

Після точки еквівалентності рН розчину обумовлений надлишком NaOH, тому що в присутності сильної основи гідроліз солі CH₃COONa подавлений. рН в різні моменти титрування після точки еквівалентності розраховують як у попередньому прикладі (титрування хлоридної кислоти розчином натрій гідроксиду).

7. $V(\text{NaOH}) = 20,02 \text{ см}^3$;

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 0,02}{40,02} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}; \quad \text{pH} = \mathbf{9,70}.$$

8. $V(\text{NaOH}) = 20,2 \text{ см}^3$. pH = **10,70**.

9. $V(\text{NaOH}) = 22 \text{ см}^3$. pH = **11,68**.

10. $V(\text{NaOH}) = 40 \text{ см}^3$. pH = **12,52**.

Результати розрахунків представлені у вигляді кривої титрування на рис. 2.3 і у таблиці 2.3.

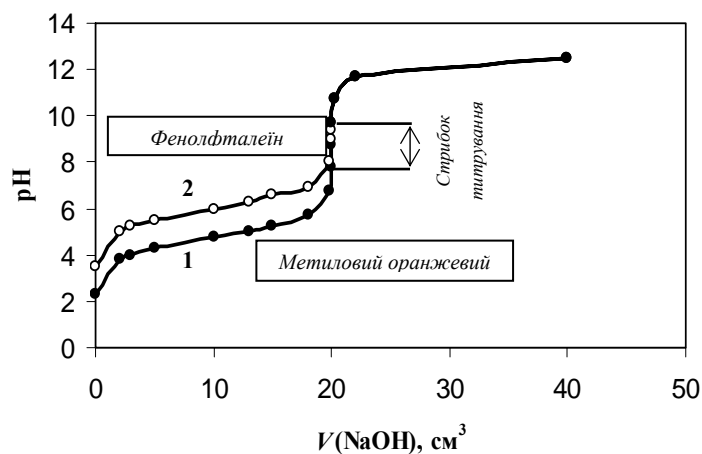


Рис. 2.3. Криві титрування 0,1 М розчинів різних слабких кислот 0,1 М розчином натрій гідроксиду:
 1 – CH_3COOH ($\text{p}K = 4,76$); 2 – кислота з $\text{p}K = 7$

Таблиця 2.3

Значення рН при титруванні 20 cm^3 0,1 М розчину ацетатної кислоти 0,1 М розчином натрій гідроксиду

$V(\text{NaOH}), \text{cm}^3$	Компонент, який визначає рН	$c(\text{CH}_3\text{COOH}), \text{моль/дм}^3$	$c(\text{CH}_3\text{COONa}), \text{моль/дм}^3$	$c(\text{NaOH}), \text{моль/дм}^3$	рН	$\eta = \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$
1	2	3	4	5	6	7
0	CH_3COOH	$1,0 \cdot 10^{-1}$	—	—	2,28	—
10	$\text{CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COONa}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	—	4,76	0,19
18	$\text{CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COONa}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	—	5,71	0,12

$V(\text{NaOH})$

Продовження табл. 2.3

1	2	3	4	5	6	7
19,8	CH ₃ COOH, CH ₃ COONa	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	—	6,76	0,58
19,98	CH ₃ COOH, CH ₃ COONa	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	—	7,76	5,56
20	CH ₃ COONa	—	$5,0 \cdot 10^{-2}$	—	8,73	48,5
20,02	NaOH	—	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$	9,70	48,5
20,2	NaOH	—	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10,70	5,56
22	NaOH	—	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	11,68	0,54
40	NaOH	—	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	12,52	0,05

Аналіз кривої титрування

1. Крива титрування несиметрична відносно точки еквівалентності; точка еквівалентності знаходиться в лужній області (рН = 8,73).

2. Стрибок титрування становить всього 1,94 одиниць рН.

3. Індекс крутизни кривої поблизу стрибка титрування становить 48,5, що значно менше, ніж при титруванні сильної кислоти сильною основою. Відповідно, точність титрування слабкої кислоти менша ніж сильної.

4. На кривій титрування є область, у якій величина рН дуже мало змінюється при додаванні сильної основи (буферна зона). Положення цієї буферної зони можна знайти із співвідношення: $\Delta pH = pK \pm 1 \approx 3,76 \div 5,76$.

5. В момент, коли відтитровано 50% слабкої кислоти, рН розчину рівний рК кислоти. На основі цього можна розраховувати константи йонізації слабких кислот:

$pK_{\text{кисл.}} = \text{pH}$, якщо ступінь відтитрованості (P) рівний 50%.

Точка на кривій титрування, коли відтитровано 50% слабкої кислоти, називається *точкою максимальної буферної ємності*. В цій точці крива титрування має *перегин*.

6. Вплив концентрації розчину, який титрують, і титранту на ширину стрибка титрування.

Нехай концентрації розчинів ацетатної кислоти і натрій гідроксиду на порядок менші, тобто 0,01 моль/дм³.

а) $V(\text{NaOH}) = 19,98 \text{ см}^3$ (початок стрибка титрування).

У формулі для розрахунку рН буферного розчину:

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

під логарифмом знаходиться відношення концентрацій, тому зміна концентрації розчинів не впливає на початок стрибка титрування:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,01 \cdot 0,02}{\frac{39,98}{0,01 \cdot 19,98}} = 7,76;$$

б) $V(\text{NaOH}) = 20 \text{ см}^3$ (точка еквівалентності):

$$\text{pH} = 7 + 2,38 + \frac{1}{2} \lg \frac{0,01 \cdot 20}{40} = 8,23;$$

в) $V(\text{NaOH}) = 20,02 \text{ см}^3$ (кінець стрибка титрування);
 $\text{pH} = 8,7$.

Таким чином, при зменшенні концентрації розчинів у 10 разів стрибок титрування зменшується на 1 одиницю

pH, точка еквівалентності знижується на 0,5 одиниці pH, вітка лугу опуститься на 1 одиницю pH.

7. Вплив температури. Підвищення температури через йонний добуток води впливає на значення pH в точці еквівалентності і на всі значення pH за точкою еквівалентності.

При 100 °C $pK_w = 12,3$.

$$pH_{\text{т.екв.}} = 1/2 \cdot 12,3 + 1/2 \cdot 4,76 + 1/2 \lg 5 \cdot 10^{-2} = \mathbf{7,88}.$$

$V(\text{NaOH}) = 20,02 \text{ см}^3$ (кінець стрибка титрування):

$$pH = 12,3 + \lg \frac{0,1 \cdot 0,02}{40,02} = \mathbf{8,00}.$$

Таким чином, при збільшенні температури розчину з 25 °C до 100 °C стрибок титрування зменшується з 1,94 до 0,24 одиниць pH.

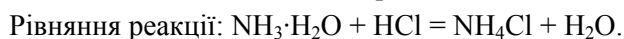
8. Вплив константи йонізації кислоти на ширину стрибка титрування.

При титруванні більш слабкої кислоти, ніж ацетатна, вітка кислоти, яка відповідає недотитрованому розчину, зміщується вгору і зміна pH поблизу точки еквівалентності (крутизна) стає ще менша (рис. 2.3), тобто чим слабша кислота, тим менший стрибок титрування. При титруванні слабкої кислоти з $K_{\text{йон.}} \approx 1 \cdot 10^{-7}$ ($pK \approx 7$) стрибок титрування зникає, але перегин кривої титрування ще різко виражений і тому можна провести титрування з задовільною точністю. Практично неможливо відтитрувати з достатньою точністю у водних середовищах слабкі кислоти з $pK > 8$ ($K_{\text{йон.}} < 10^{-8}$).

2.2.3. Розрахунок, побудова та аналіз кривої титрування слабкої основи сильною кислотою

Розглянемо на прикладі титрування 20 см³ розчину амоній гідроксиду з молярною концентрацією речовини

амоній хлориду NH_4Cl у розчині $0,1$ моль/дм³ розчином хлоридної кислоти такої ж концентрації.



До початку титрування рН розчину амоній гідроксиду визначається йонізацією слабкої основи $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$$\text{pH} = 14 - 1/2 \text{pK}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 1/2 \lg c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O});$$

$$K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}; \quad \text{pK}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,76;$$

$$1. V(\text{HCl}) = 0 \text{ см}^3; \quad \text{pH} = 14 - 2,38 + 1/2 \lg 0,1 = \mathbf{11,12}.$$

У процесі титрування до точки еквівалентності рН розчину визначається амоніачною буферною сумішшю (залишок слабкої основи і утворена в хімічній реакції сіль):

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \lg \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4\text{Cl})};$$

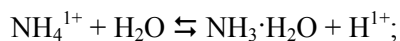
$$2. V(\text{HCl}) = 10 \text{ см}^3; \quad \text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{10}{10} = \mathbf{9,24}.$$

$$3. V(\text{HCl}) = 18 \text{ см}^3; \quad \text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{2}{18} = \mathbf{8,29}.$$

$$4. V(\text{HCl}) = 19,8 \text{ см}^3; \quad \text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,2}{19,8} = \mathbf{7,24}.$$

$$5. V(\text{HCl}) = 19,98 \text{ см}^3; \quad \text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,02}{19,98} = \mathbf{6,24}$$

6. $V(\text{HCl}) = 20 \text{ см}^3$; рН у точці еквівалентності визначається гідролізом солі амоній хлориду:



$$\text{pH} = 7 - 1/2 \text{pK}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) - 1/2 \lg c(\text{NH}_4\text{Cl});$$

$$\text{pH} = 7 - 2,38 - 1/2 \lg \frac{0,1 \cdot 20}{40} = \mathbf{5,27}.$$

Після точки еквівалентності рН розчину обумовлений надлишком хлоридної кислоти, тому що в присутності сильної кислоти гідроліз солі NH_4Cl подавлений. рН у різні моменти титрування після точки еквівалентності розраховують за надлишком сильної кислоти в розчині:

$$\text{pH} = - \lg c(\text{HCl}).$$

7. $V(\text{HCl}) = 20,02 \text{ см}^3;$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 0,02}{40,02} = 5,0 \cdot 10^{-5} (\text{моль/дм}^3); \quad \text{pH} = \mathbf{4,30}$$

8. $V(\text{HCl}) = 20,2 \text{ см}^3;$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 0,2}{40,02} = 4,98 \cdot 10^{-4} (\text{моль/дм}^3); \quad \text{pH} = \mathbf{3,30}$$

9. $V(\text{HCl}) = 22 \text{ см}^3;$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 2}{42} = 4,76 \cdot 10^{-3} (\text{моль/дм}^3); \quad \text{pH} = \mathbf{2,32}$$

10. $V(\text{HCl}) = 40 \text{ см}^3;$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 20}{60} = 3,33 \cdot 10^{-2} (\text{моль/дм}^3); \quad \text{pH} = \mathbf{1,48}$$

Результати розрахунку представлені в таблиці 2.4 і у вигляді кривої титрування на рис. 2.4.

Таблиця 2.4

Значення рН при титруванні 20 см³ 0,1 М розчину амоній гідроксиду 0,1 М розчином хлоридної кислоти

V HCl, см ³	Компонент, який визначає рН	$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}),$ моль/дм ³	$c(\text{NH}_4\text{Cl}),$ моль/дм ³	$c(\text{HCl}),$ моль/дм ³	рН	$\eta = \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$
0	NH ₃ ·H ₂ O	1,0·10 ⁻¹	—	—	11,12	—
2	NH ₃ ·H ₂ O, NH ₄ Cl	8,2·10 ⁻²	9,1·10 ⁻³	—	10,19	0,47
3	NH ₃ ·H ₂ O, NH ₄ Cl	7,4·10 ⁻²	1,3·10 ⁻²	—	9,99	0,20
5	NH ₃ ·H ₂ O, NH ₄ Cl	6,0·10 ⁻²	2,0·10 ⁻²	—	9,72	0,14
10	NH ₃ ·H ₂ O, NH ₄ Cl	3,3·10 ⁻²	3,3·10 ⁻²	—	9,24	0,10
15	NH ₃ ·H ₂ O, NH ₄ Cl	1,4·10 ⁻²	4,3·10 ⁻²	—	8,76	0,10
18	NH ₃ ·H ₂ O, NH ₄ Cl	5,3·10 ⁻³	4,7·10 ⁻²	—	8,29	0,16
19,8	NH ₃ ·H ₂ O, NH ₄ Cl	5,0·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻²	—	7,24	0,58
19,98	NH ₃ ·H ₂ O, NH ₄ Cl	5,0·10 ⁻⁵	5,010·10 ⁻²	—	6,24	5,56
20	NH ₄ Cl	—	5,0·10 ⁻²	—	5,27	48,5
20,02	HCl	—	5,0·10 ⁻²	5·10 ⁻⁵	4,30	48,5
20,2	HCl	—	5,0·10 ⁻²	4,98·10 ⁻⁴	3,30	5,56
22	HCl	—	4,8·10 ⁻²	4,76·10 ⁻³	2,32	0,54
30	HCl	—	4,0·10 ⁻²	2,00·10 ⁻²	1,70	0,08
40	HCl	—	3,3·10 ⁻²	3,33·10 ⁻²	1,48	0,05

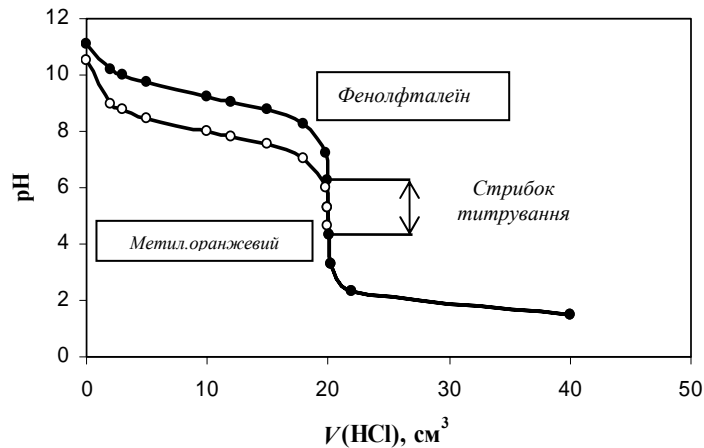


Рис. 2.4. Криві титрування 0,1 М розчинів різних слабких основ
0,1 М розчином хлоридної кислоти:
● – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($pK = 4,76$); ○ – основа з $pK = 6$

Аналіз кривої титрування

1. Крива титрування несиметрична відносно точки еквівалентності. Значення рН в точці еквівалентності становить 5,27, тобто < 7 .

2. *Стрибок титрування*, так само як і при титруванні ацетатної кислоти натрій гідроксидом, становить 1,94 одиниць рН, тому що $pK(\text{CH}_3\text{COOH})$ і $pK(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ рівні.

3. *Індекс крутизни* кривої поблизу стрибка титрування невеликий (48,5). Відповідно, точність титрування слабкої основи значно менша, ніж сильної основи.

4. Область буферної дії (*буферну зону*) знаходимо із співвідношення:

$$\Delta pH = 14 - pK \pm 1 \approx 10,24 \div 8,24.$$

5. В момент, коли відтитровано 50% слабкої основи, рН розчину рівний $14 - pK_{\text{осн.}}$, що дозволяє розраховувати константи йонізації слабких основ.

У точці максимальної буферної ємності рН розчину рівний 9,24. В цій точці крива титрування має *перегин*.

6. Вплив концентрації розчину, який титрують, і титранту на ширину стрибка титрування.

Нехай концентрації розчинів амоній гідроксиду і хлоридної кислоти на порядок менші, тобто 0,01 моль/дм³.

а) $V(\text{HCl}) = 19,98 \text{ см}^3$ (початок стрибка титрування):

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,02}{19,98} = \mathbf{6,24} \quad (\text{pH не змінився}).$$

б) $V(\text{HCl}) = 20 \text{ см}^3$ (точка еквівалентності):

$$\text{pH}_{\text{т.екв.}} = 7 - 2,38 - 1/2 \lg \frac{0,01 \cdot 20}{40} = \mathbf{5,77}.$$

в) $V(\text{HCl}) = 20,02 \text{ см}^3$ (кінець стрибка титрування):

$$\text{pH} = -\lg c(\text{HCl}) = -\lg \frac{0,01 \cdot 0,02}{40,02} = \mathbf{5,30}.$$

При зменшенні концентрації розчинів у 10 разів стрибок титрування зменшиться на 1 одиницю рН (знаходиться в межах від 6,24 до 5,30 одиниць рН), точка еквівалентності підніметься на 0,5 одиниць рН, вітка кислоти підніметься на 1 одиницю рН.

7. Вплив температури. Амоній гідроксид – летка слабка основа, тому нагрівання недопустиме. У випадку титрування інших слабких основ підвищення температури через йонний добуток води впливає на значення рН до точки еквівалентності та в точці еквівалентності (зменшує значення рН). Стрибок титрування зменшується.

8. Вплив константи йонізації слабкої основи на ширину стрибка титрування.

При титруванні більш слабкої основи, ніж амоній гідроксид, вітка слабкої основи зміститься вниз, індекс крутизни в області стрибка титрування стане ще меншим (рис. 2.4), тобто чим слабше основа, яку титрують, тим менший стрибок титрування і тим більше він зміщений в кислу область. При титруванні слабкої основи з $K_{\text{іон.}} = 10^{-7}$, так само як й при титруванні слабкої кислоти, стрибок титрування зникає, але перегин кривої титрування ще виражений різко і тому можна провести титрування з задовільною точністю. Практично неможливо відтитрувати з достатньою точністю у водних середовищах слабкі основи з $pK > 8$ ($K_{\text{іон.}} < 10^{-8}$).

2.2.4. Титрування слабкої кислоти слабкою основою (або навпаки)

На кривій титрування слабкої кислоти слабкою основою (або навпаки) відсутній стрибок титрування. Провести таке титрування з необхідною точністю не можна у зв'язку з тим, що при поступовій зміні рН у процесі титрування забарвлення індикатора буде змінюватися не різко, а поступово, і ми не зможемо встановити кінцеву точку титрування. Отже, *в кислотно-основному титруванні по меншій мірі одна з реагуючих речовин повинна бути сильним електролітом. Тому, незалежно від того, що титрують, сильні чи слабкі кислоти, титрантом є сильна основа і навпаки, якщо титрують сильні або слабкі основи, титрантом є сильна кислота.*

2.2.5. Питання для самоконтролю з теми „Криві кислотно-основного титрування”

1. В якій області рН знаходиться точка еквівалентності при титруванні:
 - а) сильної кислоти сильною основою;
 - б) слабкої кислоти сильною основою;
 - в) слабкої основи сильною кислотою?
2. Що називають кривою титрування і з якою метою її будують? У яких координатах будують криву титрування у методі кислотно-основного титрування?
3. Який вид має крива титрування:
 - а) розчину хлоридної кислоти розчином натрій гідроксиду;
 - б) розчину амоніаку розчином хлоридної кислоти;
 - в) розчину натрій гідроксиду розчином хлоридної кислоти;
 - г) розчину ацетатної кислоти розчином натрій гідроксиду?
4. Вкажіть на кривих титрування зону буферної дії та точку з максимальною буферною ємністю.
5. Наведіть приклади симетричних і асиметричних кривих кислотно-основного титрування.
6. Що називають стрибком титрування?
7. Як змінюється вигляд кривої титрування (ширина стрибка титрування, положення точки еквівалентності, нахил віток кривих) при зміні концентрації розчинів, констант йонізації кислот і основ, температури?

8. Яке граничне значення константи йонізації кислоти (або основи), при якому можливе визначення слабкої кислоти (або основи) прямим титруванням?
9. За якими формулами розраховують початок та кінець стрибка титрування при титруванні:
 - а) сильної кислоти сильною основою;
 - б) слабкої кислоти сильною основою;
 - в) слабкої основи сильною кислотою?
10. Чи обов'язкова збіжність кінцевої точки титрування і точки еквівалентності?
11. Вкажіть можливості застосування методів кислотно-основного титрування.

2.3. Індикатори кислотно-основного титрування

2.3.1. Короткі відомості з історії кислотно-основних індикаторів

Як відомо, реакція кислотно-основної взаємодії не супроводжується зміною забарвлення розчину, який титрують. Тому для фіксування точки еквівалентності в кислотно-основному титруванні до розчину, який титрують, необхідно додавати індикатор. Слово “*індикатор*” походить від латинського “*indicare*”, що означає “показувати”, “виявляти”. В аналітичній хімії цей термін використовують у такому розумінні: *індикатором* називається стороння речовина, яка вводиться в розчин і з якою в кінці процесу титрування відбуваються зміни, які спостерігаються візуально. Індикатори, які використовують

в кислотно-основному титруванні, змінюють своє забарвлення в залежності від *pH* середовища, тому їх називають *кислотно-основними індикаторами*.

Прийнято вважати, що Роберт Бойль першим описав застосування екстрактів деяких рослин в якості індикаторів у книзі “Досліди і міркування про квіти” (1664 р.) і він їх широко використовував. Недоліком багатьох індикаторів із рослинних екстрактів (лакмус, куркум, сік червоної капусти, фіалки, червоних троянд та інших) є їх обмежена стійкість. Крім того, вони ніколи не складаються із однієї точно визначеної речовини. Тому введення в практику синтетичних індикаторів має велике значення в розвитку історії індикаторів кислотно-основного титрування. Е. Лук (*E. Luck*) в 1877 році застосував фенолфталеїн. У 1878 році Міллер (*W. Miller*) запропонував використовувати азоіндикатор тропеолін 00, почали застосовувати й інші азоіндикатори (метилловий оранжевий, метилловий червоний та інші).

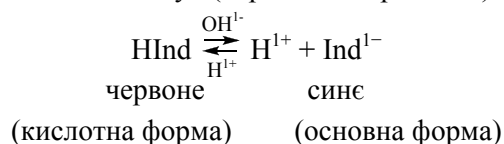
2.3.2. Теорії кислотно-основних індикаторів

До кінця XIX століття дослідження з використання індикаторів в кислотно-основному титруванні носили тільки емпіричний характер і *не торкалися сутності фізико-хімічних процесів, які відбуваються при зміні забарвлення індикаторів*. Причиною цього була відсутність загальної хімічної теорії, яка могла б слугувати основою для розробки теорії індикаторів і дозволила б розглядати всю різноманітність одержаного експериментального матеріалу з однієї загальної точки зору. Такою теорією стала теорія електrolітичної дисоціації Сванте Арреніуса,

яка була запропонована ним в 1887 році, а вже через сім років (у 1894 році) Вільгельм Оствальд запропонував *йонну теорію кислотно-основних індикаторів*. Йонну теорію індикаторів доповнила *хромофорна теорія*, яку запропонував Ганч (Хантч) у 1905 році. Потім у процесі розвитку науки обидві теорії були об'єднані в єдину *йонно-хромофорну теорію кислотно-основних індикаторів*. Насьогодні механізм зміни забарвлення індикаторів вдало пояснює *теорія резонансу*.

2.3.2.1. Йонна теорія кислотно-основних індикаторів

В. Оствальд дослідив приблизно 300 органічних і неорганічних сполук з метою вивчення їх поведінки в якості кислотно-основних індикаторів. На основі цих досліджень він зробив висновок, що *кислотно-основні індикатори являють собою такі слабкі органічні кислоти (HInd) або основи (IndOH), у яких забарвлення недисоційованих молекул відрізняється від забарвлення йонів індикатору, які утворюються при дисоціації. Зміна забарвлення кислото-основного індикатора відповідно теорії індикаторів Оствальда зв'язана з оборотним зміщенням рівноваги дисоціації індикатора під впливом гідроген- або гідроксид-іонів*. Наприклад, лакмус, який містить слабку органічну кислоту (азолітмінову), у кислому середовищі знаходиться в розчині у вигляді недисоційованих молекул (червоне забарвлення):



У лужному середовищі внаслідок нейтралізації молекул індикатора-кислоти утворюється повністю дисоційована сіль, аніони якої мають синє забарвлення. У нейтральному середовищі, де недисоційовані молекули і аніони індикатора знаходяться у співмірних кількостях, змішування червоного і синього забарвлення надає лакмусу фіолетового забарвлення. По аналогії з позиції теорії Оствальда можна пояснити і зміну забарвлення індикаторів, які являють собою слабкі органічні основи, наприклад, метилового оранжевого, основна форма якого має жовте забарвлення, а кислотна – рожеве:

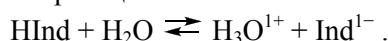
У лакмусу та метилового оранжевого обидві форми індикатора забарвлені. Такі індикатори називаються двокольоровими. Існують також і однокольорові індикатори. Наприклад, фенолфталеїн, у якого одна із форм поглинає світло поза видимої області спектру і людським оком вона сприймається як безкольорова.

Йонна теорія кислотно-основних індикаторів просто і наочно пояснює причину зміни забарвлення кислотно-основних індикаторів зміщенням рівноваги дисоціації індикатора-кислоти або індикатора-основи під впливом введених в розчин гідроген- або гідроксид-іонів. Важливою перевагою цієї теорії є також можливість кількісної інтерпретації: *застосовуючи закон дії мас до оборотного процесу дисоціації індикатора можна зв'язати його забарвлення з величиною рН розчину.*

Розглянемо кількісну характеристику йонної теорії на прикладі індикатора-кислоти. Рівняння дисоціації індикатора-кислоти (HInd) у водному розчині з позиції теорії Арреніуса таке:



З позиції протолітичної теорії Бренстеда–Лоури процес дисоціації індикатора у водному розчині є кислотно-основна реакція:



Застосовуючи до оборотного процесу дисоціації індикатора закон дії мас, одержимо вираз для константи дисоціації (або йонізації) індикатора:

$$K(\text{HInd}) = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^{1-}]}{[\text{HInd}]},$$

звідси концентрація гідроген-іонів дорівнює:

$$[\text{H}^{1+}] = K(\text{HInd}) \cdot \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^{1-}]}.$$

Прологарифмуємо даний вираз і, змінивши знаки, одержимо:

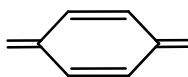
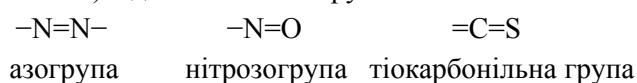
$$-\lg[\text{H}^{1+}] = -\lg K(\text{HInd}) - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^{1-}]};$$

$$\text{pH} = \text{p}K(\text{HInd}) - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^{1-}]}.$$

В останньому рівнянні $[\text{HInd}]$ являє собою концентрацію недисоційованих молекул індикатора (концентрацію “кислотної форми”), а $[\text{Ind}^{1-}]$ – концентрація аніонів індикатора (концентрація “основної форми”). Із одержаного рівняння видно, що *співвідношення концентрацій кислотної та основної форм ($[\text{HInd}] / [\text{Ind}^{1-}]$), а, отже, і забарвлення індикатора залежить від pH розчину.*

Теорія Оствальда не змогла пояснити той факт, що на зміну забарвлення деяких індикаторів, таких як

фенолфталеїн, тропеолін 000 та ін. необхідний деякий час, тоді як електролітична дисоціація – дуже швидкий процес. “Повільна” зміна забарвлення індикатора вказує на ймовірність проходження внутрішньомолекулярних перетворень. Крім того, ще в 1876 році німецький вчений Вітт (Уітт) встановив певний зв’язок між забарвленням і структурою органічних речовин. Він помітив, що молекули забарвлених органічних речовин містять ковалентно ненасичені групи атомів і назвав їх *хромофорами* (від *грецького* chroma – колір, rhogos – той, що несе). До числа найбільш поширених хромофорів, які поглинають світло у видимій і найближчій ультрафіолетовій областях світла (780-380 нм) відносяться такі групи:



хіноїдна група (кільце)

В оксосполуках карбонільні групи $=C=O$ повинні бути близько розміщені одна до одної, а подвійний зв’язок в етиленовій групі $C=C$ повинен бути спряжений, у крайній мірі шість разів, щоб забезпечити поглинання світла у видимій області спектру. (Хіноїдне кільце можна також розглядати як систему спряжених подвійних зв’язків.)

На забарвлення органічних сполук впливає також присутність (поряд з хромофором) електронодонорних груп атомів, які самі по собі не поглинають світла, але можуть посилювати інтенсивність поглинання світла хромофорними групами, тобто зміщувати максимум

поглинання в довгохвильову область спектра. Такі групи атомів називаються *ауксохромами* (від *грецького* *αυχανο* – збільшую). Важливими ауксохромами є аміногрупа ($-\text{NH}_2$), гідроксигрупа (або оксигрупа) ($-\text{OH}$), а також похідні цих груп, які містять різні органічні радикали $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (диметиламіногрупа), $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (діетиламіногрупа), $-\text{OCH}_3$ (метоксигрупа) та інші. Від природи і кількості таких угруповань залежить інтенсивність забарвлення.

Йонна теорія кислотно-основних індикаторів Оствальда не враховувала залежність забарвлення органічної сполуки від будови її молекули.

Недоліки теорії індикаторів Оствальда привели до подальшого розвитку хромофорної теорії кольоровості, на основі якої виникла хромофорна теорія кислотно основних індикаторів.

2.3.2.2. Хромофорна теорія індикаторів

У відповідності до хромофорної теорії зміна забарвлення індикаторів при зміні рН середовища обумовлена внутрішньомолекулярним перегрупуванням атомів, внаслідок якого виникають (або зникають) групи атомів, які впливають на забарвлення (хромофори, ауксохром). Перетворення ізомерних форм індикатора є оборотним процесом. Оборотно перегрупування атомів в молекулах називають таутомерією, а відповідні ізомери – таутомерами.

У відповідності до хромофорної теорії в розчині кислотно-основного індикатора знаходяться у рівновазі його різні таутомерні форми з різним забарвленням.

Таутомерні форми індикатора фенолфталеїну та їх забарвлення представлені на рис. 2.5.

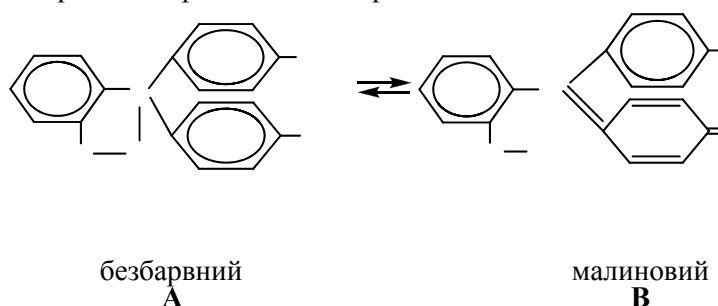


Рис. 2.5. Таутомерні форми фенолфталеїну та їх забарвлення

Утворення хіноїдної структури при додаванні гідроксид-іонів є причиною виникнення малинового забарвлення у фенолфталеїну. При додаванні кислоти рівновага зміщується вліво, хромофорні групи, які мають здатність поглинати світло у видимій області спектра, внаслідок перегрупування атомів зникають і розчин стає безбарвним. Зміщення рівноваги між таутомерними формами (**A** і **B**) відбувається поступово, тому й колір індикатора змінюється не завжди досить швидко. Цей факт є одним із найбільш переконливих доказів наявності таутомерного перетворення при зміні забарвлення індикаторів. Теорія Ганча краще пояснює механізм зміни забарвлення індикатора, ніж теорія Оствальда. Однак, хромофорна теорія не пояснює, чому зміна рН розчину викликає внутрішньомолекулярне перегрупування атомів. Крім того, хромофорна теорія не піддається кількісному трактуванню. Але ці теорії не заперечують одна одній. У процесі розвитку обидві теорії були об'єднані в одну – йонно-хромофорну теорію індикаторів.

2.3.2.3. Йонно-хромофорна теорія індикаторів

Сутність йонно-хромофорної теорії

Згідно з йонно-хромофорною теорією індикаторів зміна рН розчину приводить не тільки до зміщення рівноваги електролітичної дисоціації індикатора-кислоти або індикатора-основи, але й викликає перегрупування в самих молекулах індикатора.

Сутність йонно-хромофорної теорії розглянемо на прикладі кислотного індикатора фенолфталеїну. (Зазвичай фенолфталеїн застосовують у вигляді 0,1% або 1% розчину в 50% спирті.) Відповідно до йонно-хромофорної теорії в розчині індикатора існують одночасно кілька рівноваг (рис. 2.6):

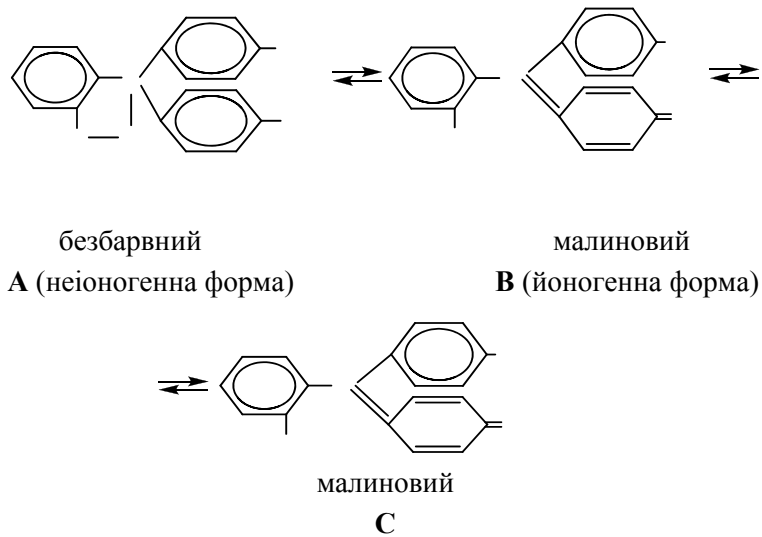


Рис. 2.6. Рівноваги у розчині індикатора фенолфталеїну згідно йонно-хромофорної теорії



Додавання лугу до розчину індикатора-кислоти приводить до зміщення рівноваги II вправо – у бік накопичення аніонів індикатора форми С*. Це зміщення рівноваги, згідно з йонно-хромофорною теорією, не призводить до зміни забарвлення індикатора. Однак, зміщення рівноваги II повинно призвести до зміщення рівноваги I вправо – у бік збільшення концентрації йоногенної форми В індикатора (здатної до дисоціації), яка відрізняється від форми А структурою і кольором. Збільшення концентрації форми В індикатора з хіноїдним угрупованням призводить до виникнення малинового забарвлення індикатора**.

Додавання кислоти до розчину фенолфталеїну приводить до зміщення рівноваги дисоціації (рівновага II) вліво – у бік збільшення концентрації таутомерної форми В індикатора, що повинно привести до зміщення рівноваги I вліво – у бік збільшення концентрації форми А індикатора, яка не містить хромофорних груп, і розчин індикатора знебарвлюється.

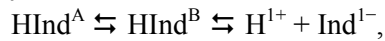
Треба відмітити, що рівновага дисоціації індикатора встановлюється практично миттєво, а процес таутомерного перетворення відбувається з часом, тому зміна забарвлення індикаторів здійснюється не завжди швидко.

* Можлива також і дисоціація форми С індикатора (аніонів індикатора) з відщепленням гідроген-іонів спиртової групи (-ОН).

**У сильно лужному середовищі (рН = 13-14) в молекулі фенолфталеїну відбувається нове перегруповання, хіноїдна структура руйнується, що призводить до знебарвлення фенолфталеїну.

Кількісна характеристика йонно-хромофорної теорії. Інтервал переходу індикатора, показник титрування

Розглянемо кількісну характеристику йонно-хромофорної теорії. Систему рівноваг у розчині індикатора-кислоти можна уявити таким чином:



де HInd^{A} і HInd^{B} – дві таутомерні форми індикатора.

До кожної з цих рівноваг можна застосувати закон дії мас. Одержимо:

$$K_{\text{таут.перетв.}} = \frac{[\text{HInd}^{\text{B}}]}{[\text{HInd}^{\text{A}}]},$$

$$K_{\text{дис.}}(\text{HInd}^{\text{B}}) = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^{1-}]}{[\text{HInd}^{\text{B}}]}.$$

(Різні кислотно-основні індикатори є кислотами або основами різної сили і характеризуються різними константами дисоціації (йонізації).)

Перемножуючи ці рівняння, одержимо:

$$K_{\text{таут.перетв.}} \cdot K_{\text{дис.}}(\text{HInd}^{\text{B}}) = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^{1-}]}{[\text{HInd}^{\text{A}}]}.$$

Позначивши $K_{\text{таут.перетв.}} \cdot K_{\text{дис.}}(\text{HInd}^{\text{B}}) = K_{\text{дис.}}(\text{HInd})$, одержимо:

$$K_{\text{дис.}}(\text{HInd}) = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^{1-}]}{[\text{HInd}^{\text{A}}]},$$

де $K_{\text{дис.}}(\text{HInd})$ – позірна константа дисоціації індикатора кислоти.

Розв'яжемо це рівняння відносно концентрації гідроген-іонів:

$$[\text{H}^{1+}] = K_{\text{дис.}}(\text{HInd}) \cdot \frac{[\text{HInd}^{\text{A}}]}{[\text{Ind}^{1-}]}$$

Після логарифмування і зміни знаків одержимо:

$$-\lg[\text{H}^{1+}] = -\lg K_{\text{дис.}}(\text{HInd}) - \lg \frac{[\text{HInd}^{\text{A}}]}{[\text{Ind}^{1-}]};$$

$$\text{pH} = \text{p}K(\text{HInd}) - \lg \frac{[\text{HInd}^{\text{A}}]}{[\text{Ind}^{1-}]}$$

Одержане рівняння є основним рівнянням у йонно-хромовій теорії кислотно-основних індикаторів і виражає залежність між забарвленням індикатора ($[\text{HInd}^{\text{A}}]/[\text{Ind}^{1-}]$) і pH розчину.

Забарвлення індикатора-кислоти залежить від співвідношення концентрацій неіоногенної (не здатної до дисоціації) форми і аніонів індикатора, а це співвідношення визначається величиною pH розчину.

Фізіологи довели, що око людини перестає помічати колір однієї з форм індикатора, якщо її концентрація приблизно в 10 разів менша за концентрацію другої форми. Отже, у випадку індикаторів-кислот ми не помічаємо забарвлення основної форми (Ind^{1-}) у присутності кислотної, коли

$$\text{pH} \leq \text{p}K(\text{HInd}) - \lg \frac{10}{1},$$

і, навпаки, забарвлення кислотної форми в присутності основної форми ми не помічаємо при

$$\text{pH} \leq \text{p}K(\text{HInd}) - \lg \frac{1}{10}.$$

Таким чином, зміна забарвлення індикатора починається при значеннях рН, рівних $pK(\text{HInd}) - 1$, і закінчується при значеннях рН, рівних $pK(\text{HInd}) + 1$.

В інтервалі значень рН від $pK - 1$ до $pK + 1$ індикатор має змішане забарвлення кислотної та основної форм різних відтінків (для двокольорових індикаторів) або поступове збільшення інтенсивності забарвлення однокольорового індикатора, а за межами цього інтервалу буде спостерігатися тільки забарвлення однієї з форм індикатора. Наприклад, для індикатора, у якого кислотна форма є червоною, а основна – жовтою, забарвлення в межах інтервалу переходу повинно змінюватися від червоно-оранжевого через оранжеве до жовто-оранжевого (рис. 2.7).

Інтервал $\Delta pH = pK(\text{HInd}) \pm 1$, в якому індикатор змінює своє забарвлення, називається *інтервалом переходу забарвлення індикатора* або спрощено *інтервалом переходу індикатора*.

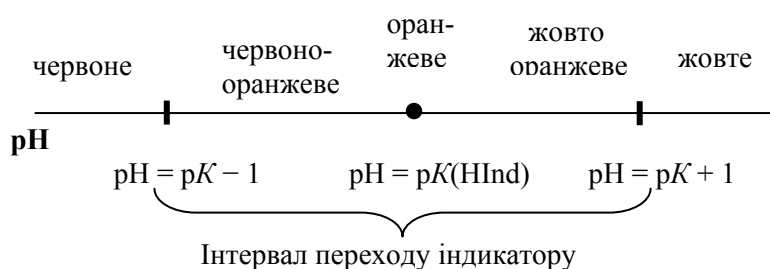


Рис. 2.7. Інтервал переходу забарвлення двокольорового індикатора, у якого кислотна форма є червоною, а основна – жовтою

У дійсності інтервал переходу забарвлення деяких двокольорових індикаторів не відповідає двом одиницям

значення рН. Наприклад, у метилового оранжевого інтервал переходу складає всього 1,3 одиниці рН, у тимолфталеїну – 1,2 одиниці рН, а у лакмусу – 3 одиниці рН (табл. 2.5). Більш розширена таблиця кислотно-основних індикаторів наведена у Додатку 4.

Таблиця 2.5

Найважливіші кислотно-основні індикатори

Індикатор	Інтервал переходу, одиниці рН	рТ	Забарвлення індикатора	
			кислотна форма	основна форма
Метилловий оранжевий	3,1 – 4,4	4,0	червоне	жовте
Метилловий червоний	4,2 – 6,2	5,5	червоне	жовте
Фенолфталеїн	8,2 – 10,0	9,0	безбарвне	малинове
Тимолфталеїн	9,3 – 10,5	10,0	безбарвне	синє

Чим менший інтервал переходу, тим цінніший індикатор.

На зміну забарвлення органічних барвників, які використовуються в якості індикаторів, а, отже, і на інтервал переходу впливають йонна сила розчину, температура, розчинник, домішки (карбон(IV) оксид, білкові речовини та інші колоїди), а також концентрація індикатора.

У межах інтервалу переходу індикатора при $pH = pK(HInd)$ концентрації обох форм індикатора є рівними, що візуально сприймається як рівність забарвлення обох форм. Це значення рН називається

показником титрування індикатора (pT) (табл. 2.5) або спрощено показником індикатора і ототожнюється з кінцевою точкою титрування, тобто титрування закінчують при $pH = pT$. Чим ближче показник титрування вибраного індикатора до значення pH розчину в точці еквівалентності, тим менша індикаторна похибка титрування.

Показник титрування може відрізнятись від значення pK індикатора. Так, наприклад, у метилового оранжевого інтервал переходу від 3,1 до 4,4, а $pT = 4,0$, тобто показник титрування зміщений вправо (у бік значення pH, при якому концентрація червоної форми індикатора менша концентрації його жовтої форми), оскільки чутливість людського ока до червоного кольору більша, ніж до жовтого.

Вибір індикатора для різних випадків титрування

Правильний вибір індикатора має велике значення при титруванні. *Індикатор підбирають таким чином, щоб показник титрування (pT) був якомога ближчим до значення pH розчину у точці еквівалентності. Внаслідок розбіжності показника титрування індикатора зі значенням pH розчину у точці еквівалентності виникає індикаторна похибка титрування. Індикаторна похибка титрування вважається припустимою, якщо вона не перебільшує 0,2%. При цій умові інтервал переходу індикатора повинен (хоча б частково) знаходитися в області стрибка pH на кривій титрування.*

Розглянемо вибір індикатора для різних випадків титрування.

При титруванні сильної кислоти сильною основою (лугом) з молярними концентраціями речовин у розчині $0,1 \text{ моль/дм}^3$ рН в точці еквівалентності дорівнює 7, а стрибок титрування знаходиться в області рН від 4,3 до 9,7 (розділ 2.2.1). У цьому випадку можна використати всі індикатори, вказані в табл. 2.5; індикаторна похибка титрування буде найбільшою при застосуванні метилового оранжевого, так як його інтервал переходу частково входить у стрибок титрування (всього на 0,1 одиницю рН).

При використанні розчинів хлоридної кислоти та натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовин $0,01 \text{ моль/дм}^3$ стрибок титрування знаходиться в області рН від 5,3 до 8,7 (розділ 2.2.1). У цьому випадку метиловий оранжевий і тимолфталеїн в якості індикатора не придатні; можна використовувати метиловий червоний і фенолфталеїн.

При титруванні слабкої кислоти (ацетатної) сильною основою (лугом) з молярною концентрацією речовин CH_3COOH і NaOH у розчині $0,1 \text{ моль/дм}^3$ рН в точці еквівалентності дорівнює 8,73, а стрибок титрування знаходиться в області рН від 7,76 до 9,7 (розділ 2.2.2). У цьому випадку можна проводити титрування з фенолфталеїном або з тимолфталеїном. Не рекомендується прямим титруванням визначати слабкі кислоти з $K_{\text{йон.}}(\text{HAn}) < 10^{-8}$, оскільки на їхніх кривих титрування відсутній стрибок титрування (спостерігається тільки точка перегину) (рис. 2.3). Поблизу точки еквівалентності рН змінюється плавно і, якщо навіть підібрати індикатор з рТ, близьким до значення рН в точці еквівалентності, забарвлення індикатора буде змінюватися дуже плавно і

людське око не зможе зафіксувати кінцеву точку титрування.

При титруванні слабкої основи (амоній гідроксиду) сильною кислотою з молярною концентрацією речовин у розчині $0,1 \text{ моль/дм}^3$ рН в точці еквівалентності дорівнює 5,27, а стрибок титрування знаходиться в області рН від 6,24 до 4,3 (розділ 2.2.3). У цьому випадку титрування можна проводити з метиловим червоним і з метиловим оранжевим.

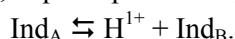
Слабкі основи не можна титрувати слабкими кислотами (четвертий тип кривих титрування), тому що стрибок титрування на цих кривих титрування відсутній. З цієї ж причини в кислотно-основному титруванні **в якості робочих розчинів не можна використовувати розчини слабких кислот або слабких основ.**

Результат титриметричного визначення залежить не тільки від правильного вибору індикатора, але й від порядку титрування. Наприклад, титрування можна проводити шляхом доливання до кислоти (у колбі для титрування) розчину основи (з бюретки). Якщо, титруючи “від кислоти до основи”, застосовувати метиловий оранжевий (або метиловий червоний), то червоне забарвлення через оранжеве переходить у жовте. Але така зміна забарвлення гірше фіксується оком, ніж перехід його від жовтого до червоного. Тому з метиловим оранжевим (або метиловим червоним) титрують “від основи до кислоти”. З фенолфталеїном зручніше титрувати “від кислоти до основи” через те, що при цьому безбарвний розчин індикатора набуває малинового забарвлення.

Правильне фіксування точки еквівалентності залежить також від концентрації індикатора в розчині, що титрується. Дослідним шляхом встановлено, що на 10-15 см³ розчину, що аналізують, треба брати 1-2 краплі розчину індикатора.

2.3.2.4. Теорія резонансу та інші теорії

У відповідності до протолітичної теорії кислот і основ Бренстеда-Лоурі індикатор-кислота (Ind_A) здатна відщеплювати протон і перетворюватися в спряжену основу (Ind_B) і навпаки, індикатор-основа може приєднувати протон, перетворюючись у спряжену кислоту:



Наприклад, індикатор-основа метиловий оранжевий (натрієва сіль 4-диметиламіноазобензен 4'-сульфокислоти) при pH > 4,4 має жовте забарвлення (хромофор – азогрупа –N=N–, ауксохром – диметиламіногрупа –N(CH₃)₂) (рис. 2.8). У кислому середовищі за рахунок неподіленої пари електронів атома Нітрогену молекула індикатора приєднує протон з утворенням катіону спряженої кислоти.

У відповідності до теорії резонансу (Л. Полінг) новоутворену сполуку можна розглядати як суперпозицію (накладання) усіх можливих електронних структур (або граничних структур) молекули (у цьому випадку катіону) без зміни положення атомів, що входять у склад молекули. В результаті суперпозиції енергія молекули знижується. Виграш енергії при цьому називається енергією резонансу, за рахунок якої відбувається стабілізація молекули.

Для метилового оранжевого при $pH < 3,1$ можливі граничні електронні структури представлені на рис. 2.8.

Знак \rightleftharpoons між граничними структурами вказує на існування проміжного стану. Внесок кожної з можливих структур в резонансний гібрид різний, властивості молекули визначаються величинами внеску тієї чи іншої резонансної структури.

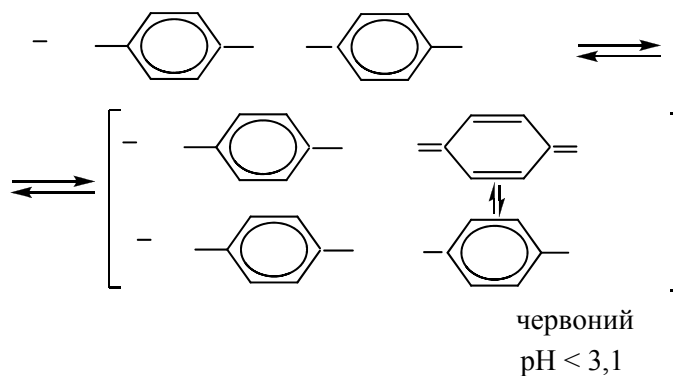
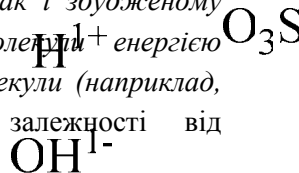
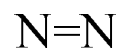


Рис. 2.8. Метилловий оранжевий і його граничні електронні структури

Уявлення теорії резонансу дуже близькі до теорії мезомерії (К. Інгольд). Проміжний стан граничних структур К. Інгольд назвав мезомерним станом, а самі граничні структури – мезомерами. У відповідності до теорії мезомерії внаслідок взаємодії π -електронів хромофорних і ауксохромних груп в молекулі можливі зміщення електронної густини як в основному, так і збудженому стані (наприклад, при збудженні молекули енергією світла), що й визначає властивості молекули (наприклад, поглинання світла молекулою). У залежності від



розподілення електронної густини молекулі приписують дві або більше структур.

Обидві теорії носять якісний характер. Насьогодні для кількісної оцінки перерозподілу електронної густини в молекулі індикатора при приєднанні або відщепленні протонів використовують теорію молекулярних орбіталей (МО), в основі якої лежать уявлення про взаємодію молекулярних орбіталей (хвильових функцій електронів у молекулі). Теорія МО дозволяє не тільки якісно трактувати особливості поведінки молекули, але й давати кількісну оцінку її властивостей (заряди на атомах, довжину зв'язків та їхні кути, електронні спектри молекул). **З точки зору теорії МО** терміни “спряження”, “резонанс”, “мезомерія” виражають взаємодію між атомними орбіталями хромофорних і ауксохромних груп індикатора, що призводить до їхнього різного перемішування в основному та збудженому станах.

2.3.3. Індикаторні похибки кислотно-основного титрування

2.3.3.1. Причина виникнення індикаторних похибок та їх типи

Індикаторні похибки кислотно-основного титрування виникають через невідповідність значень рН у кінцевій точці титрування із значенням рН у точці еквівалентності. У результаті цього розчин або не дотитровують (від'ємна індикаторна похибка), або перетитровують (індикаторна похибка позитивна). Індикаторна похибка вважається допустимою, якщо вона не перевищує похибку, яка

обумовлена неточністю вимірювань об'єму розчину за бюреткою по закінченню титрування ($\approx 0,2\%$).

Індикаторну похибку титрування визначають відношенням невідтитрованої кількості речовини еквівалента (або перетитрованої) до початкової кількості речовини еквівалента і виражають у відсотках. У деяких випадках для розрахунку індикаторної похибки титрування використовують відношення невідтитрованої кількості речовини еквівалента до відтитрованої. Розрахунок похибки у другому випадку є наближеним.

$$\begin{aligned} \text{ПТ}(\%)(X) &= \frac{n_{\text{невідтитр.}}(f_{\text{екв.}}(X)X) \cdot 100}{n_{\text{поч.}}(X)X} = \\ &= \frac{n_{\text{невідтитр.}}(f_{\text{екв.}}(X)X) \cdot 100}{n_{\text{відтитр.}}(f_{\text{екв.}}(X)X) + n_{\text{невідтитр.}}(f_{\text{екв.}}(X)X)} = \\ &= \frac{n_{\text{невідтитр.}}(f_{\text{екв.}}(X)X) \cdot 100}{n_{\text{відтитр.}}(f_{\text{екв.}}(X)X) \left(1 + \frac{n_{\text{невідтитр.}}(f_{\text{екв.}}(X)X)}{n_{\text{відтитр.}}(f_{\text{екв.}}(X)X)} \right)}, \end{aligned}$$

тобто у другому випадку при обчисленні похибки титрування величиною $\frac{n_{\text{невідтитр.}}(f_{\text{екв.}}(X)X)}{n_{\text{відтитр.}}(f_{\text{екв.}}(X)X)}$ у знаменнику

нехтують. Цією величиною можна нехтувати тільки в тому випадку, якщо вона мала у порівнянні з одиницею.

В основу теорії індикаторних похибок кислотно-основного титрування покладена робота Б'єррума. У кислотно-основному титруванні можливі такі індикаторні похибки: гідрогенна, гідроксидна, кислотна, основна, сольова.

Гідрогенна похибка (H^{1+} -похибка) обумовлена наявністю у розчині надлишку H^{1+} -іонів у кінцевій точці титрування. Гідроксидна похибка (OH^{1-} -похибка) обумовлена наявністю у розчині надлишку OH^{1-} -іонів у кінцевій точці титрування. Кислотна похибка (HA_n -похибка) обумовлена наявністю у розчині у кінцевій точці титрування недисоційованих молекул слабкої кислоти (HA_n). Основна похибка титрування обумовлена наявністю у розчині у кінцевій точці титрування недисоційованих молекул слабкої основи ($MeOH$). Сольова похибка титрування (MeA_n -похибка) обумовлена наявністю у розчині в кінцевій точці титрування невідтитрованої або надлишкової частини солі, яка здатна до гідролізу.

Виведення формул для розрахунків індикаторних похибок кислотного титрування подано на конкретних прикладах у розділах 2.3.3.2 – 2.3.3.6.

2.3.3.2. Розрахунок гідрогенної індикаторної похибки

Приклад 1. Розрахувати індикаторну похибку, якщо на титрування з метиловим оранжевим $25,00 \text{ см}^3$ розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини HCl у розчині $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ витрачено $25,00 \text{ см}^3$ розчину натрій гідроксиду.

Дано:

$$c(HCl) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$V^a(HCl_{\text{розч.}}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V(NaOH_{\text{розч.}}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$PT(\%)-?$$

З довідника: $pT_{\text{мет. ор.}} = 4,0$

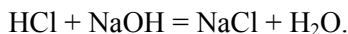
Розв'язування:

1. Яка кількість речовини еквівалента гідроген хлориду міститься у 25,00 см³ розчину хлоридної кислоти?

$$n_{\text{поч.}}(\text{HCl}) = \frac{c_{\text{поч.}}(\text{HCl}) \cdot V^a(\text{HCl})}{1000} = \frac{0,1000 \cdot 25,00}{1000} = 0,0025 \text{ (моль)}.$$

2. Який тип індикаторної похибки має місце у даному випадку?

Рівняння реакції:



Оскільки титрування закінчується при pH = 4,0, а не у точці еквівалентності (pH = 7,0), то не вся кислота відтитрована, тобто має місце від'ємна гідрогенна похибка титрування.

3. Яка молярна концентрація невідтитрованої хлоридної кислоти у кінцевій точці титрування?

$$c(\text{HCl}_{\text{невідтитр.}}) = c(\text{H}^{1+}_{\text{невідтитр.}}).$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^{1+}_{\text{невідтитр.}}); c(\text{H}^{1+}_{\text{невідтитр.}}) = \text{antlg}(-\text{pH}) = 10^{-\text{pH}}.$$

Оскільки у кінцевій точці титрування pH = pT_{інд.}, то

$$c(\text{H}^{1+}_{\text{невідтитр.}}) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-\text{pT}} = 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Яка кількість речовини еквівалента HCl невідтитрована?

$$n(\text{HCl}_{\text{невідтитр.}}) = \frac{c(\text{HCl}_{\text{невідтитр.}}) \cdot V_{\text{заг.}}}{1000} = \frac{10^{-\text{pT}} \cdot V_{\text{заг.}}}{1000} = \frac{10^{-4} \cdot 50,00}{1000} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ (моль)}$$

5. Яка індикаторна похибка?

$$\text{ПТ}(\%)(\text{H}^{1+}) = - \frac{n_{\text{невідтитр.}}(\text{HCl})}{n_{\text{поч.}}(\text{HCl})} \cdot 100 =$$

$$= - \frac{10^{-pT} \cdot V_{заг.} \cdot 1000 \cdot 100}{1000 \cdot c_{ноч.}(\text{HCl}) \cdot V^a(\text{HCl розч.})} =$$

$$= - \frac{10^{-pT} \cdot V_{заг.} \cdot 100}{c_{ноч.}(\text{HCl}) \cdot V^a(\text{HCl розч.})} =$$

$$= - \frac{5 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{2,5 \cdot 10^{-3}} = - 2 \cdot 10^{-1} = - 0,2 .$$

Відповідь: $\text{ПТ}(\%)(\text{H}^{1+}) = - 0,2$, тобто на межі дозволеного значення.

2.3.3.3. Розрахунок гідроксидної індикаторної похибки

Приклад 2. Розрахувати індикаторну похибку титрування, якщо на титрування з індикатором фенолфталеїном $25,00 \text{ см}^3$ розчину хлоридної кислоти витрачено $25,00 \text{ см}^3$ розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини NaOH у розчині $0,1000 \text{ моль/дм}^3$.

Дано:

$V^a(\text{HCl розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$	З довідника: $pT_{\text{ф-фт.}} = 9,0$.
$V(\text{NaOH розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$	
$c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$	
$\text{ПТ}(\%)-?$	

Розв'язування:

1. Яка молярна концентрація розчину хлоридної кислоти?

$$c(\text{HCl}) \cdot V^a(\text{HCl розч.}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH розч.});$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH розч.})}{V^a(\text{HCl розч.})} = \frac{0,1000 \cdot 25,00}{25,00} =$$

$$= 0,1000 \text{ моль/дм}^3.$$

2. Яка кількість речовини еквівалента гідроген хлориду міститься у 25,00 см³ розчину хлоридної кислоти?

$$n(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V^a(\text{HCl}_{\text{розч.}})}{1000} = \frac{0,1000 \cdot 25,00}{1000} = 0,0025 \text{ (моль)}.$$

3. Який тип індикаторної похибки має місце?

Оскільки титрування закінчується при $\text{pH} = \text{pT} = 9,0$, а не в точці еквівалентності ($\text{pH} = 7,0$), то розчин кислоти перетитрований, тобто має місце позитивна гідроксидна похибка титрування.

4. Яка молярна концентрація OH^{1-} -іонів у кінцевій точці титрування?

$$\text{pH} = \text{pT}_{\text{ф-фт.}} = 9,0; \quad \text{pH} = -\lg c(\text{H}^{1+});$$

$$c(\text{H}^{1+}) = \text{antlg}(-\text{pH}) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-\text{pT}};$$

$$c(\text{H}^{1+}) \cdot c(\text{OH}^{1-}) = 10^{-14};$$

$$c(\text{OH}^{1-}) = \frac{10^{-14}}{c(\text{H}^{1+})} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pT}}} = 10^{-(14-\text{pT})} = 10^{-(14-9)} = 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

5. Яка кількість речовини еквівалента натрій гідроксиду в надлишку?

$$n_{\text{надл.}}(\text{NaOH}) = \frac{c_{\text{надлиш.}}(\text{OH}^{1-}) \cdot V_{\text{заг.}}}{1000} = \frac{10^{-(14-\text{pT})} \cdot V_{\text{заг.}}}{1000} = \frac{10^{-5} \cdot 50,00}{1000} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ (моль)}.$$

6. Яка індикаторна похибка?

$$\begin{aligned} \text{ПТ}(\%)(\text{OH}^{1-}) &= + \frac{n_{\text{надлиш.}}(\text{OH}^{1-}) \cdot 100}{n_{\text{поч.}}(\text{HCl})} = \\ &+ \frac{10^{-(14-\text{pT})} \cdot V_{\text{заз.}} \cdot 100}{c_{\text{поч.}}(\text{HCl}) \cdot V^a(\text{HCl}_{\text{розч.}})} = \frac{5 \cdot 10^{-7} \cdot 100}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 0,02. \end{aligned}$$

Відповідь: $\text{ПТ}(\%)(\text{OH}^{1-}) = 0,02$, що у межах дозованих значень.

2.3.3.4. Розрахунок кислотної індикаторної похибки

Приклад 3. Розрахувати індикаторну похибку титрування, якщо на титрування $25,00 \text{ см}^3$ розчину мурашиної кислоти з індикатором бромкрезоловим пурпурним витрачено $25,00 \text{ см}^3$ розчину калій гідроксиду з молярною концентрацією речовини у розчині $0,1000 \text{ моль/дм}^3$.

Дано:

$$V^a(\text{HCOOH}_{\text{розч.}}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$c(\text{KOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{ПТ}(\%)-?$$

З довідника:

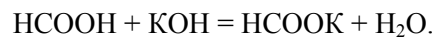
$$\text{p}K(\text{HCOOH}) = 3,77;$$

$$\text{pT}_{\text{інд.}} = 6,0.$$

Розв'язування:

1. Яке значення рН у точці еквівалентності?

Рівняння реакції:



рН у точці еквівалентності визначається гідролізом солі калій форміату HCOOK (середовище лужне):

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK(\text{HCOOH}) + \frac{1}{2} \lg c(\text{HCOOK}).$$

$$c(\text{HCOOK}) = \frac{0,1000 \cdot 25,00}{50,00} = 0,05000 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot 3,77 + \frac{1}{2} \lg 0,05000 = 7 + 1,885 - 0,651 = 8,23.$$

2. Який тип індикаторної похибки має місце?

Оскільки титрування закінчують при $pH = pT_{\text{інд}} = 6,0$, а не у точці еквівалентності ($pH = 8,23$), то не вся слабка кислота відтитрована, тобто має місце кислотна індикаторна похибка титрування (від'ємна).

3. Яка молярна концентрація речовини формиатної кислоти у розчині?

$$c(\text{HCOOH}) \cdot V^a(\text{HCOOH}_{\text{розч.}}) = c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}_{\text{розч.}});$$

$$c(\text{HCOOH}) = \frac{0,1000 \cdot 25,00}{25,00} = 0,1000 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Яке відношення невідтитрованої кількості речовини формиатної кислоти до відтитрованої?

$$K_{\text{йон.}}(\text{HCOOH}) = \frac{[\text{H}^{1+}][\text{HCOO}^{1-}]}{[\text{HCOOH}]};$$

$$[\text{HCOOH}] = c_{\text{невідтитр.}}(\text{HCOOH}); \quad [\text{HCOO}^{1-}] = c_{\text{відтитр.}}(\text{HCOOH});$$

$$\frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^{1-}]} \cong \frac{c_{\text{невідтитр.}}(\text{HCOOH})}{c_{\text{відтитр.}}(\text{HCOOH})} = \frac{n_{\text{невідтитр.}}(\text{HCOOH})}{n_{\text{відтитр.}}(\text{HCOOH})}.$$

$$\frac{c_{\text{невідтитр.}}(\text{HCOOH})}{c_{\text{відтитр.}}(\text{HCOOH})} = \frac{[\text{H}^{1+}]}{K_{\text{йон.}}(\text{HCOOH})} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK}} = 10^{-(pT-pK)} =$$

$$= 10^{-(6,00-3,77)} = 10^{-2,23}$$

$$\frac{n_{\text{невідтитр.}}(\text{HCOOH})}{n_{\text{відтитр.}}(\text{HCOOH})} = 10^{-(pT-pK)}$$

5. Яка індикаторна кислотна похибка титрування?

$$\begin{aligned} \text{ПТ}(\%)(\text{HAn}) &= -\frac{\frac{n_{\text{невідтитр.}}(\text{HAn})}{n_{\text{відтитр.}}(\text{HAn})}}{1 + \frac{n_{\text{невідтитр.}}(\text{HAn})}{n_{\text{відтитр.}}(\text{HAn})}} = -\frac{10^{-(pT-pK)} \cdot 100}{1 + 10^{-(pT-pK)}} = \\ &= -\frac{10^{-2,23} \cdot 100}{1 + 10^{-2,23}} = -\frac{0,005888 \cdot 100}{1 + 0,005888} = -0,59. \end{aligned}$$

Відповідь: ПТ(%) (HAn) = -0,59, що більше дозведеного значення (0,2%). Титрувати з даним індикатором не можна.

2.3.3.5. Розрахунок основної індикаторної похибки

Приклад 4. Розрахувати індикаторну похибку титрування, якщо на титрування 25,00 см³ розчину амоніаку з індикатором бромкрезоловим пурпурним витрачено 25,00 см³ розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини гідроген хлориду в розчині 0,1000 моль/дм³.

Дано:

$$V^a(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{HCl}_{\text{розч.}}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$c(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

ПТ(%) - ?

З довідника:

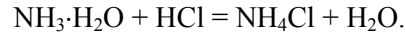
$$pK(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,76;$$

$$pT_{\text{інд.}} = 6,0.$$

Розв'язування:

1. Яке значення рН у точці еквівалентності?

Рівняння реакції:



pH у точці еквівалентності визначається гідролізом солі амоній хлориду (середовище кисле).

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2} \lg c(\text{NH}_4\text{Cl});$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg \frac{25,00 \cdot 0,1000}{50,00} = 7 - 2,38 + 0,65 = 5,27.$$

2. Який тип індикаторної похибки має місце?

Оскільки титрування закінчують при $\text{pH} = \text{pT}_{\text{інд.}} = 6,00$, а не у точці еквівалентності ($\text{pH} = 5,27$), то не весь амоній гідроксид відтитрований, тобто має місце основна індикаторна похибка (від'ємна).

3. Яка початкова молярна концентрація амоній гідроксиду ?

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot V^a(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}_{\text{розч.}}):$$

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1000 \cdot 25,00}{25,00} = 0,1000 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Яка концентрація OH^{1-} -іонів у розчині в кінцевій точці титрування?

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \quad \text{pOH} = 14 - \text{pT}; \quad c(\text{OH}^{1-}) = 10^{-(14-\text{pT})}$$

5. Яке відношення невідтитрованої кількості речовини амоній гідроксиду до відтитрованої?

$$K_{\text{йон.}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{NH}_4^{1+}][\text{OH}^{1-}]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]};$$

$$\frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^{1+}]} = \frac{c_{\text{невідтитр.}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c_{\text{відтитр.}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{[\text{OH}^{1-}]}{K_{\text{йон.}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} =$$

$$\frac{10^{-(14-\text{pT})}}{10^{-\text{p}K}} = 10^{\text{pT}+\text{p}K-14} = 10^{6+4,76-14} = 10^{-3,24}.$$

6. Яка індикаторна похибка титрування?

$$\begin{aligned} \text{ПТ}(\%)(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) &= - \frac{\frac{n_{\text{невідтитр.}}}{n_{\text{відтитр.}}} \cdot 100}{1 + \frac{n_{\text{невідтитр.}}}{n_{\text{відтитр.}}}} = - \frac{10^{\text{pT} + \text{pK} - 14} \cdot 100}{1 + 10^{\text{pT} + \text{pK} - 14}} = \\ &= - \frac{10^{-3,24} \cdot 100}{1 + 10^{-3,24}} = - \frac{0,0005754 \cdot 100}{1 + 0,005754} = - 0,057. \end{aligned}$$

Відповідь: $\text{ПТ}(\%)(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = - 0,057$, що менше, ніж дозволене значення.

2.3.3.6. Розрахунок сольової індикаторної похибки

Приклад 5. Розрахувати індикаторну похибку титрування, якщо при титруванні $25,00 \text{ см}^3$ розчину калій ціаніду з індикатором метиловим червоним витрачено $25,00 \text{ см}^3$ розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини гідроген хлориду у розчині $0,1000 \text{ моль/дм}^3$.

Дано:

$$c(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{HCl розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V^a(\text{KCN розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

ПТ(%) – ?

З довідника: $\text{pK}(\text{HCN}) = 9,30$;

$$\text{pT}_{\text{інд.}} = 5,5.$$

Розв'язування

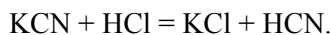
1. Яка молярна концентрація калій ціаніду ?

$$c(\text{KCN}) \cdot V^a(\text{KCN розч.}) = c(\text{HCl}) \cdot V^a(\text{HCl розч.});$$

$$c(\text{KCN}) = \frac{0,1000 \cdot 25,00}{25,00} = 0,1000 \text{ моль/дм}^3.$$

2. Яке значення рН у точці еквівалентності?

Рівняння реакції:



рН в точці еквівалентності буде визначатися дисоціацією ціанідної кислоти.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}K(\text{HCN}) - \frac{1}{2} \lg c(\text{HCN}) = \frac{1}{2} \cdot 9,30 - \frac{1}{2} \lg 0,0500 = \\ &= 4,65 + 0,65 = 5,30. \end{aligned}$$

3. Який тип індикаторної похибки має місце?

Оскільки титрування закінчують при $\text{pH} = \text{pT}_{\text{інд.}} = 5,5$, а не у точці еквівалентності ($\text{pH} = 5,30$), то розчин солі недотитровують, тобто має місце сольова індикаторна похибка титрування (від'ємна).

4. Яка концентрація гідроген-іонів у кінцевій точці титрування?

$$\text{pH} = \text{pT} = 5,5;$$

$$c(\text{H}^{1+}) = \text{antlg}(-\text{pT}) = 10^{-\text{pT}} = 10^{-5,5} = 3,162 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

5. Яке відношення невідтитрованої кількості речовини солі до відтитрованої?

$$K(\text{HCN}) = \frac{[\text{H}^{1+}][\text{CN}^{1-}]}{[\text{HCN}]};$$

$$\begin{aligned} \frac{[\text{CN}^{1-}]}{[\text{HCN}]} &= \frac{c_{\text{невідтитр.}}(\text{KCN})}{c_{\text{відтитр.}}(\text{KCN})} = \frac{K(\text{HCN})}{[\text{H}^{1+}]} = \frac{10^{-\text{p}K}}{10^{-\text{pT}}} = 10^{\text{pT} - \text{p}K} = \\ &10^{5,5 - 9,3} = 10^{-3,8}; \end{aligned}$$

$$\frac{c_{\text{невідтитр.}}(\text{KCN})}{c_{\text{відтитр.}}(\text{KCN})} = \frac{n_{\text{невідтитр.}}(\text{KCN})}{n_{\text{відтитр.}}(\text{KCN})}.$$

6. Яка індикаторна похибка титрування?

$$\text{ПТ}(\%)(\text{MAn}) = - \frac{\frac{n_{\text{невідтитр.}} \cdot 100}{n_{\text{відтитр.}}}}{1 + \frac{n_{\text{невідтитр.}}}{n_{\text{відтитр.}}}} ;$$

$$\text{ПТ}(\%)(\text{MAn}) = - \frac{10^{\text{pT}-\text{pK}} \cdot 100}{1 + 10^{\text{pT}-\text{pK}}} = - \frac{10^{-3,8} \cdot 100}{1 + 10^{-3,8}} =$$

$$= - \frac{0,0001585 \cdot 100}{1 + 0,0001585} = - 0,016.$$

Відповідь: ПТ(%) (MAn) = - 0,016, що набагато менше дозведеного значення.

2.3.3.7. Питання для самоконтролю з теми „Індикатори кислотно-основного титрування”

1. Які сполуки використовують як індикатори в кислотно-основному титруванні?
2. Як пояснити зміну забарвлення кислотно-основних індикаторів з точки зору йонної теорії? Вкажіть недоліки цієї теорії.
3. Поясніть сутність хромофорної теорії індикаторів?
4. Які групи атомів є хромофорами, які – ауксохромами:
 $-\text{N}=\text{O}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{N}=\text{N}-$; $-\text{OCH}_3$;
 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $=\langle \text{бензенічне кільце} \rangle =$; $-\text{OH}$?
5. Які переваги і недоліки має хромофорна теорія індикаторів у порівнянні з йонною?
6. Яка сутність йонно-хромофорної теорії кислотно-основних індикаторів?
7. Розгляньте рівновагу в розчинах індикаторів з позиції йонно-хромофорної теорії. Що таке позірна константа іонізації (дисоціації) індикатора?

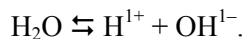
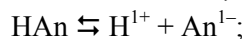
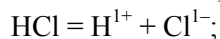
8. Напишіть основне рівняння йонно-хромової теорії індикаторів, яке показує залежність забарвлення кислотно-основного індикатора від рН середовища.
9. Назвіть основні характеристики кислотно-основних індикаторів.
10. Що називають інтервалом переходу індикатора та показником титрування? Назвіть інтервали переходу і показники титрування найважливіших кислотно-основних індикаторів.
11. Який зв'язок існує між константою йонізації індикатора та інтервалом переходу його забарвлення?
12. Які фактори впливають на показники (характеристики) індикаторів?
13. Яким вимогам повинні відповідати кислотно-основні індикатори?
14. Які структурні зміни відбуваються в молекулі фенолфталеїну при рН = 8,2 - 10,0?
15. Утворенням якої сполуки можна пояснити знебарвлення малинового забарвлення фенолфталеїну в лужному середовищі (рН = 13-14)?
16. Яке правило використовується при виборі індикатора в кислотно-основному титруванні?
17. Які індикатори можна використовувати для титрування:
 - а) 0,1 М НСl + 0,1 М NaOH ;
 - б) 0,1 М CH₃COOH + 0,1 М NaOH ;
 - в) 0,01 М НСl + 0,01 М NaOH ;
 - г) 1,0 М НСl + 1,0 М NaOH ;
 - д) 0,1 М NH₃·H₂O + 0,1 М НСl ?
18. Що таке індикаторна похибка титрування?
19. Як розраховують гідрогенну, гідроксидну, кислотну, основну, сольову індикаторні похибки титрування?

2.4. Титрування складних кислотно-основних систем

У даній темі розглядаються рівноваги в розчині, який містить різні за силою кислоти (чи основи), а також рівноваги в розчинах солей, що гідролізують. Розчини сумішей кислот (чи основ) можуть містити суміші індивідуальних кислот (чи основ) або представлять собою багатоосновну кислоту (чи багатокислотну основу). Можливість титрування таких складних кислотно-основних систем визначається при побудові та аналізі кривих титрування.

2.4.1. Титрування суміші сильної та слабкої кислот

Розглянемо титрування суміші сильної та слабкої кислот на прикладі титрування суміші хлоридної кислоти та слабкої кислоти HAn з константою йонізації $1,0 \cdot 10^{-4}$. Запишемо можливі для даної системи рівноваги дисоціації:



Звідси видно, що сумарна кислотність розчину (концентрація гідроген-іонів) буде визначатися трьома складовими: дисоціацією сильної кислоти, йонізацією (дисоціацією) слабкої кислоти та йонізацією (дисоціацією) води. Для більшості кислих розчинів вклад концентрацій гідроген-іонів від йонізації розчинника мізерно малий і тому в розрахунках його можна не брати до уваги.

На початкових стадіях титрування хлоридна кислота подавляє йонізацію слабкої кислоти, тому можна прийняти, що

$$[\text{H}^{1+}]_{\text{HAn}} \ll [\text{H}^{1+}]_{\text{HCl}}$$

і тому концентрація гідроген-іонів у розчині приблизно дорівнює концентрації сильної кислоти.

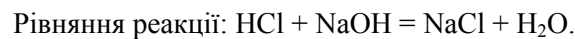
$$[\text{H}^{1+}] \cong c(\text{HCl}).$$

Таким чином, *розрахунок початкової ділянки кривої титрування суміші сильної і слабкої кислот не відрізняється від її розрахунку при титруванні індивідуального розчину сильної кислоти.*

Поблизу точки еквівалентності, коли концентрація сильної кислоти в розчині, який титруємо, мала, слід обов'язково враховувати присутність слабкої кислоти.

Приклад. Розрахувати рН розчину при титруванні 25,00 см³ суміші хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини гідроген хлориду в розчині 0,1200 моль/дм³ і слабкої кислоти HAn ($K(\text{HAn}) = 1,00 \cdot 10^{-4}$) з молярною концентрацією речовини HAn 0,08000 моль/дм³, якщо добавлено 29,00 см³ стандартного розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини натрій гідроксиду в розчині 0,1000 моль/дм³.

1. Яка молярна концентрація хлоридної кислоти в розчині після того, як до розчину добавили 29 см³ стандартного розчину натрій гідроксиду?



$$c_1(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH})}{V_1 \text{ заг.}} = \frac{0,1200 \cdot 25,00 - 0,1000 \cdot 29,00}{25,00 + 29,00} = 1,85 \cdot 10^{-3} (\text{моль/дм}^3).$$

1. Яка молярна концентрація слабкої кислоти в розчині?

$$c_1(\text{HAn}) = \frac{0,08000 \cdot 25,00}{54,00} = 3,70 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2. Яка концентрація гідроген-іонів в розчині?

$$[\text{H}^{1+}]_{\text{заг.}} = [\text{H}^{1+}]_{\text{HCl}} + [\text{H}^{1+}]_{\text{HAn}} = c_1(\text{HCl}) + [\text{An}^{1-}].$$

Крім того, ми можемо сказати, що

$$K(\text{HAn}) = \frac{[\text{H}^{1+}]_{\text{заг.}} \cdot [\text{An}^{1-}]}{[\text{HAn}]}.$$

При складанні останніх двох рівнянь враховано вплив сильної кислоти на рівновагу в розчині слабкої кислоти. Розв'язуємо разом два останніх рівняння і знаходимо загальну концентрацію гідроген-іонів в розчині, який титруємо:

$$[\text{An}^{1-}] = [\text{H}^{1+}]_{\text{заг.}} - c_1(\text{HCl});$$

$$K(\text{HAn}) = \frac{[\text{H}^{1+}]_{\text{заг.}} \cdot ([\text{H}^{1+}]_{\text{заг.}} - c_1(\text{HCl}))}{[\text{HAn}]},$$

$$1,00 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}^{1+}]_{\text{заг.}}^2 - [\text{H}^{1+}]_{\text{заг.}} \cdot 1,85 \cdot 10^{-3}}{3,70 \cdot 10^{-2}};$$

$$[\text{H}^{1+}]_{\text{заг.}}^2 - 1,85 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{H}^{1+}]_{\text{заг.}} - 3,70 \cdot 10^{-6} = 0;$$

$$[\text{H}^{1+}]_{\text{заг.}} = \frac{1,85 \cdot 10^{-3} \pm \sqrt{3,42 \cdot 10^{-6} + 4 \cdot 3,70 \cdot 10^{-6}}}{2};$$

$$[\text{H}^{1+}]_{\text{заг.}} = \frac{1,85 \cdot 10^{-3} + 4,27 \cdot 10^{-3}}{2} = 3,06 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яке значення рН розчину?

$$\text{pH} = -\lg 3,06 \cdot 10^{-3} = \mathbf{2,51}.$$

Якщо кількість добавленої основи натрій гідроксиду еквівалентна кількості присутньої спочатку хлоридної

кислоти (в першій точці еквівалентності), то рН розчину визначається йонізацією слабкої кислоти:

$$\text{pH} = 1/2\text{p}K(\text{HAn}) - 1/2\lg c(\text{HAn}).$$

Натрій хлорид, який утворюється при титруванні хлоридної кислоти, не піддається гідролізу і тому не впливає на рН розчину.

Розрахуємо об'єм стандартного розчину натрій гідроксиду, який необхідно додати для досягнення першої точки еквівалентності ($V(\text{NaOH}_{\text{розч.}})_{\text{HCl}}$), тобто для відтитрування сильної кислоти (HCl).

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH});$$

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

$$V(\text{NaOH}_{\text{розч.}})_{\text{HCl}} = \frac{0,1200 \cdot 25,00}{0,1000} = 30,00 \text{ (см}^3\text{)}$$

Розрахуємо загальний об'єм розчину, який титруємо, в першій точці еквівалентності:

$$V_{\text{заг. 1 т.екв.}} = 25,00 + 30,00 = 55,00 \text{ (см}^3\text{)}.$$

Розрахуємо молярну концентрацію слабкої кислоти в розчині в першій точці еквівалентності:

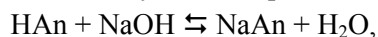
$$c_2(\text{HAn}) = \frac{0,08000 \cdot 25,00}{55,00} = 0,03636 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Розрахуємо рН розчину, який титруємо, в першій точці еквівалентності (коли відтитрована сильна кислота):

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1/2\text{p}K(\text{HAn}) - 1/2\lg c(\text{HAn}) = \\ &= 1/2 \cdot 4,00 - 1/2\lg 0,03636 = \mathbf{2,72}. \end{aligned}$$

Першу точку еквівалентності можна зафіксувати з індикатором метиловим фіолетовим ($\Delta\text{pH} = 2,0 \div 3,0$). Зміна забарвлення індикатора від синього до фіолетового.

Концентрацію гідроген-іонів та рН для побудови подальших ділянок кривої титрування обраховуємо відповідно до того, як це робили при розрахунку кривої титрування слабкої кислоти сильною основою (розділ 2.2.2). Наприклад, у другій точці еквівалентності, коли вся слабка кислота буде відтитрована



рН розчину буде визначатися гідролізом солі NaAn:

$$\text{pH}_{2 \text{ т.екв.}} = 7 + 1/2\text{p}K(\text{HAn}) + 1/2\lg c(\text{NaAn}).$$

Для розрахунку концентрації солі NaAn запишемо рівняння матеріального балансу для титрування слабкої кислоти сильною основою і з нього знайдемо об'єм розчину натрій гідроксиду, який було використано на титрування слабкої кислоти ($V(\text{NaOH розч.})_{\text{HAn}}$).

$$n(\text{HAn}) = n(\text{NaOH});$$

$$c_2(\text{HAn}) \cdot V(\text{HAn розч.})_{\text{заг.1 т.екв.}} = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH розч.})_{\text{HAn}};$$

$$V(\text{NaOH розч.})_{\text{HAn}} = \frac{0,03636 \cdot 55,00}{0,1000} = 20,00 \text{ (см}^3\text{)}.$$

Знаходимо молярну концентрацію солі NaAn:

$$c(\text{NaAn}) = \frac{c_2(\text{HAn}) \cdot V(\text{HAn розч.})_{\text{заг.1 т.екв.}}}{V_{\text{заг.2 т.екв.}}} = \frac{0,03636 \cdot 55,00}{55,00 + 20,00} =$$

$$= 0,02666 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

$$\text{pH}_{2 \text{ т.екв.}} = 7 + 1/2 \cdot 4,00 + 1/2 \lg 0,02666 = \mathbf{8,21}.$$

Другу точку еквівалентності можна зафіксувати з індикатором фенолфталеїном.

Крива титрування 25 см³ суміші 0,1200 M розчину хлоридної кислоти і 0,08000 M розчину слабкої кислоти з $K(\text{HAn}) = 1 \cdot 10^{-4}$ представлена на рис. 2.9 (крива 2).

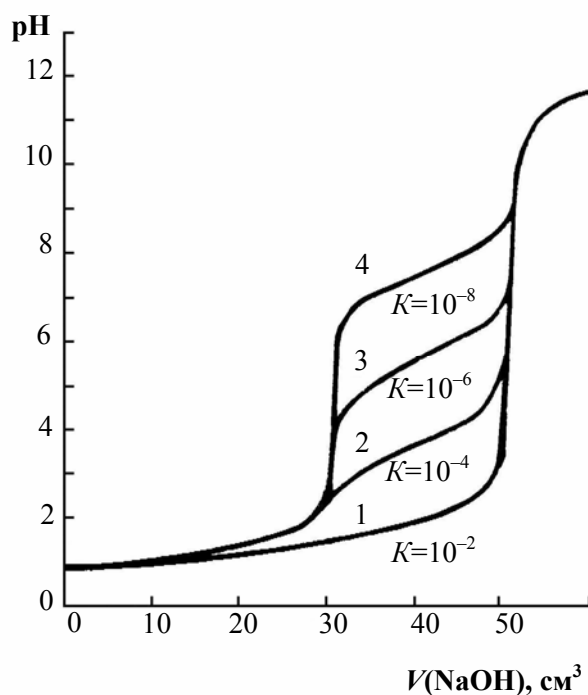


Рис. 2.9. Криві титрування сумішей сильної кислоти з різними слабкими кислотами 0,1000 M розчином натрій гідроксиду

(Кожна крива, яка представлена на рис. 2.9, відповідає титруванню розчину об'ємом 25,00 см³ суміші хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини 0,1200 моль/дм³ та слабкої кислоти HAc з молярною концентрацією речовини 0,0800 моль/дм³.)

Форма кривої титрування суміші сильної і слабкої кислот, а, відповідно, і можливість їх окремого визначення в суміші у значній мірі залежить від константи йонізації

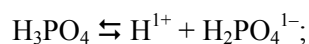
слабкої кислоти. На рис. 2.9 представлені криві титрування сумішью сильної кислоти з різними за силою слабкими кислотами. Якщо константа йонізації слабкої кислоти велика ($> 10^{-4}$) (крива 1), на кривій титрування суміші сильної і слабкої кислот практично немає стрибка в першій точці еквівалентності. Для таких сумішей на основі результатів титрування можна визначити тільки загальну кислотність. Один стрибок на кривій титрування суміші сильної та слабкої кислот буде спостерігатися і в тому випадку, коли константа йонізації слабкої кислоти дуже мала ($K(\text{HAn}) < 10^{-8}$). У цьому випадку титруватися буде лише сильна кислота. *При титруванні суміші сильної і слабкої кислот з проміжними значеннями константи йонізації слабкої кислоти ($10^{-8} \leq K \leq 10^{-4}$) на кривій титрування спостерігаються окремі стрибки.*

Можливе також диференційоване титрування суміші сильної і слабкої основи при умові, що константа йонізації слабкої основи менше за 10^{-4} . Побудова кривої титрування такої суміші аналогічно описаному вище для суміші сильної і слабкої кислот.

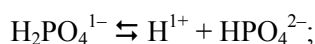
2.4.2. Титрування багатоосновних кислот

Велика кількість слабких кислот, які представляють інтерес для хіміків, є багатоосновними (фосфатна(V), карбонатна, оксалатна, тартратна та ін.). В якості прикладу розглянемо рівноваги, які встановлюються у водному розчині фосфатної(V) кислоти.

Трьохосновна фосфатна(V) кислота дисоціює поетапно:



$$K_1 = \frac{[H^{1+}][H_2PO_4^{1-}]}{[H_3PO_4]} = 7,6 \cdot 10^{-3}; \quad pK_1 = 2,12;$$



$$K_2 = \frac{[H^{1+}][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^{1-}]} = 6,2 \cdot 10^{-8}; \quad pK_2 = 7,21;$$

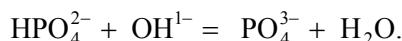
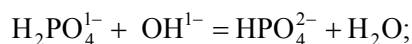
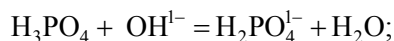


$$K_3 = \frac{[H^{1+}][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,4 \cdot 10^{-13}; \quad pK_3 = 12,36.$$

Тому розчин фосфатної(V) кислоти можна уявити як суміш слабких кислот H_3PO_4 , $H_2PO_4^{1-}$, HPO_4^{2-} .

Визначення вмісту фосфатної(V) кислоти в розчині засноване на титруванні її стандартним розчином натрій гідроксиду.

При титруванні розчину фосфатної(V) кислоти натрій гідроксидом проходять реакції:



У відповідності до цього крива титрування фосфатної(V) кислоти, що зображена на рис. 2.10, має три точки еквівалентності.

У першій точці еквівалентності утворюється однозаміщена кисла сіль NaH_2PO_4 . Значення рН у першій точці еквівалентності обумовлене гідролізом кислої солі NaH_2PO_4 і розраховується за формулою:

$$pH_1 = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2,12 + 7,21}{2} = 4,66.$$

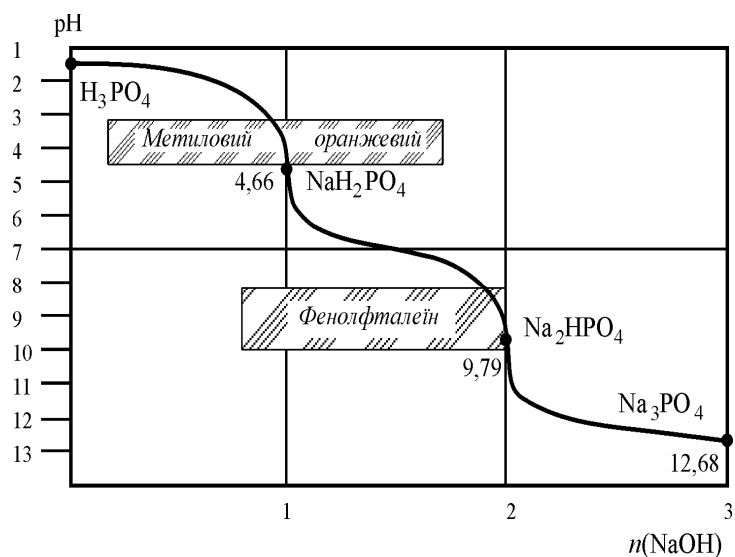


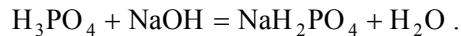
Рис. 2.10. Крива титрування 0,1 М розчину H₃PO₄ 0,1 М розчином NaOH

Таким чином, перша точка еквівалентності знаходиться поблизу інтервалу переходу забарвлення метилового оранжевого ($\Delta\text{pH} = 3,1 \div 4,4$). Правильність визначення при поетапному титруванні залежить не тільки від правильно обраного індикатора, але й від можливості відтитрування однієї кислоти із суміші, не займаючи іншої. Розрахунками показано, якщо відношення констант йонізації слабких кислот не менше 10^4 , то можливе їх окреме визначення. У нашому випадку

$$\frac{K_1(\text{H}_3\text{PO}_4)}{K_2(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{7,6 \cdot 10^{-3}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,2 \cdot 10^5,$$

тобто можливе визначення вмісту фосфатної(V) кислоти в розчині шляхом прямого титрування її з індикатором метиловим оранжевим до натрій дигідрогенфосфату.

При титруванні фосфатної(V) кислоти в присутності метилового оранжевого проходить реакція:



З рівняння реакції $f_{\text{екв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1$; $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98,00$ г/моль.

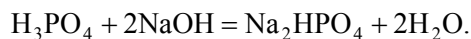
У другій точці еквівалентності утворюється двозаміщена кисла сіль динатрій гідрогенфосфат. рН у другій точці еквівалентності обчислюється за формулою:

$$\text{pH}_2 = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2} = \frac{7,21 + 12,36}{2} = 9,79 .$$

Друга точка еквівалентності знаходиться в інтервалі зміни забарвлення фенолфталеїну ($\Delta\text{pH} = 8,2 \div 10,0$). Відношення констант йонізації фосфатної(V) кислоти за другим і третім ступенями рівне $1,4 \cdot 10^5$, тобто можливе визначення вмісту фосфатної(V) кислоти в розчині шляхом титрування її з фенолфталеїном; динатрій гідрогенфосфат при цьому не титрується.

$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{6,2 \cdot 10^{-8}}{4,4 \cdot 10^{-13}} = 1,4 \cdot 10^5 .$$

При титруванні фосфатної(V) кислоти в присутності фенолфталеїну проходить реакція:



З рівняння реакції

$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2; \quad M(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) = 49,00 \text{ г/моль} .$$

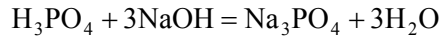
Величину рН у третій точці еквівалентності можна обчислити за формулою (гідроліз солі слабкої кислоти і сильної основи):

$$pH_3 = 7 + 1/2 pK_3(H_3PO_4) + 1/2 \lg c_{\text{соли}}$$

$$c(Na_3PO_4) = \frac{0,1 \cdot 20}{80} = 0,025 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

$$pH_3 = 7 + 12,36/2 + 1/2 \lg 0,025 = \mathbf{12,38}.$$

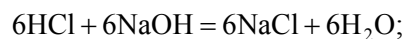
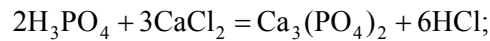
Однак, фосфатну(V) кислоту, як трьохосновну, прямим титруванням, згідно рівняння реакції



визначити не можна, тому що константа йонізації фосфатної(V) кислоти за третім ступенем дуже мала ($K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$). У третій точці еквівалентності на кривій титрування фосфатної(V) кислоти відсутній стрибок титрування і, навіть, точка перегину виражена слабо.

Таким чином, на кривій титрування фосфатної(V) кислоти є два чітких стрибки і кожен із них придатний для аналітичних цілей.

Визначення вмісту фосфатної(V) кислоти як трьохосновної можна провести методом заміщення. Для цього, діючи кальцій хлоридом, заміщують тригідроген фосфат еквівалентною кількістю гідроген хлориду. Хлоридну кислоту, яка виділяється, відтитровують стандартним розчином натрій гідроксиду з індикатором фенолфталеїном:



$$f_{\text{екв.}}(H_3PO_4) = 1/3; \quad M(1/3H_3PO_4) = 32,67 \text{ г/моль}.$$

$$n(1/3H_3PO_4) = n(NaOH).$$

У відповідності до розглянутого вище, схема титрування розчину фосфатної(V) кислоти виглядає так (рис. 2.11):

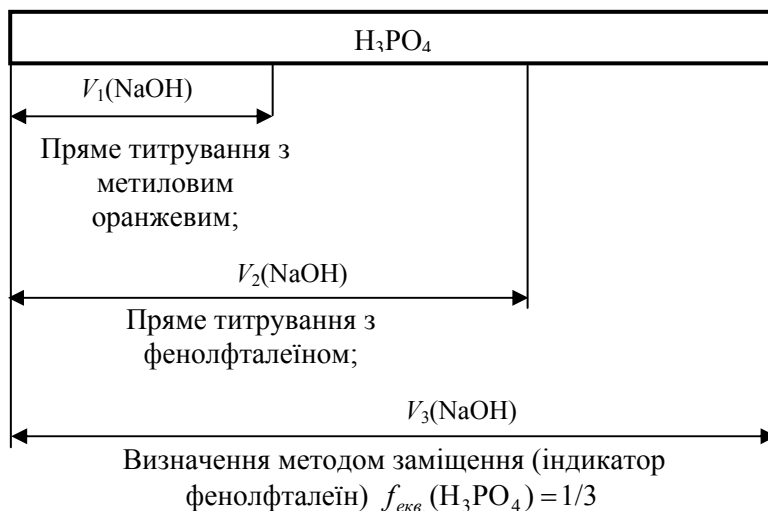
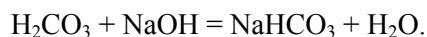


Рис. 2.11. Схема титрування фосфатної(V) кислоти з різними індикаторами

Для **двохосновної карбонатної кислоти** ($K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}$) відношення K_1/K_2 дорівнює приблизно 10^4 , тому в області першої точки еквівалентності при титруванні натрій гідроксидом стрибок титрування буде спостерігатися. В першій точці еквівалентності утворюється кисла сіль:

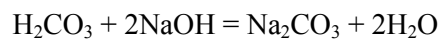


pH в першій точці еквівалентності визначається гідролізом кислої солі і розраховується за формулою:

$$\text{pH}_1 = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}; \quad \text{pH} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,33.$$

Першу точку еквівалентності можна зафіксувати з індикатором фенолфталеїном. З рівняння реакції $f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 1$; $M(\text{H}_2\text{CO}_3) = 62,025$ г/моль.

Карбонатну кислоту як двохосновну, згідно рівняння реакції



прямим титруванням визначити не можна, тому що константа йонізації карбонатної кислоти за другим ступенем дуже мала ($K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$). Однак, можна провести аналіз зворотним титруванням, використовуючи стандартні розчини барій гідроксиду та хлоридної кислоти:



При титруванні залишку стандартного розчину барій гідроксиду хлоридною кислотою з індикатором фенолфталеїном немає необхідності відфільтровувати осад барій карбонату.

Для оксалатної кислоти відношення K_1/K_2 дорівнює приблизно 10^3 , тому поетапне титрування проводити не можна:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{5,6 \cdot 10^{-2}}{5,4 \cdot 10^{-5}} = 1037.$$

Для правильного визначення вмісту оксалатної кислоти в розчині можна використовувати тільки другу точку еквівалентності (індикатор фенолфталеїн).

Крива титрування оксалатної кислоти представлена на рис. 2.12. (крива 1).

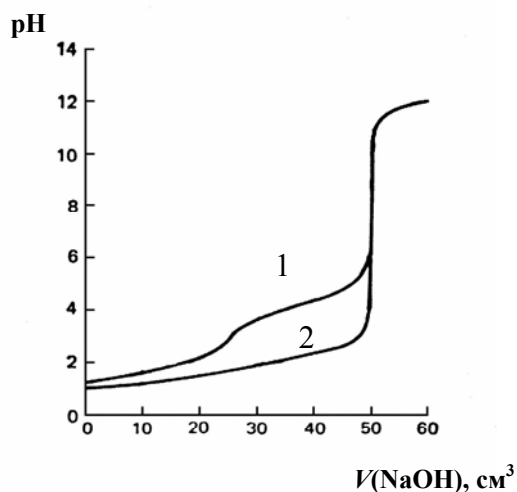
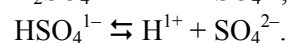
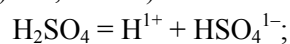


Рис. 2.12. Криві титрування розчинів багатоосновних кислот об'ємом $25,00 \text{ cm}^3$ з молярною концентрацією речовин $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ розчином натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини $0,1000 \text{ моль/дм}^3$:
1 – оксалатна кислота; 2 – сульфатна(VI) кислота

Сульфатна(VI) кислота також є двохосновною, але вона повністю дисоціює за першою стадією і частково – за другою ($K_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,15 \cdot 10^{-2}$):

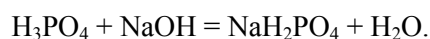
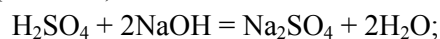


Константа йонізації гідрогенсульфат-іону ($K(\text{HSO}_4^{1-})$) настільки велика, що в першій точці еквівалентності на кривій титрування сульфатної кислоти практично немає стрибка (і навіть точки перегину). На кривій титрування сульфатної(VI) кислоти спостерігається тільки один стрибок, який відповідає відтитруванню відразу всіх гідроген-іонів двохосновної кислоти (рис. 2.12, крива 2).

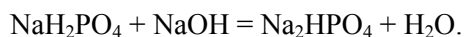
Із рис. 2.12 видно, що титрування 0,1 М розчину сульфатної кислоти можна проводити як з фенолфталеїном, так і з метиловим оранжевим.

При одержанні фосфатної(V) кислоти із фосфориту* потрібен надлишок сульфатної(VI) кислоти, так як при її недостатці утворюється кальцій дигідрогенфосфат ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$). Контроль над процесом одержання фосфатної(V) кислоти здійснюється визначенням у виробничій рідині сульфатної(VI), фосфатної(V) кислот і кальцій дигідрогенфосфату. Аналіз суміші H_2SO_4 з H_3PO_4 чи H_3PO_4 з $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ можна провести шляхом титрування зразка виробничої рідини стандартним розчином натрій гідроксиду з двома індикаторами (метиловим оранжевим і фенолфталеїном).

При титруванні **суміші сульфатної(VI) і фосфатної(V) кислот** в присутності метилового оранжевого нейтралізується вся сульфатна(VI) кислота, а фосфатна(V) кислота відтитровується до однозаміщеної кислотної солі (NaH_2PO_4) (рис. 2.13):



При дотитруванні розчину з індикатором фенолфталеїном однозаміщена кислота сіль перетворюється у двозаміщену (рис. 2.13):



* Фосфорити – осадові гірські породи, основою яких є фосфатні мінерали (апатити). Найбільш розповсюджений фторапатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$.

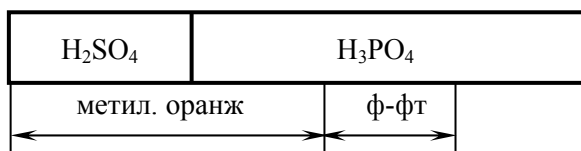
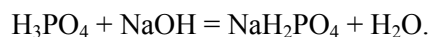


Рис. 2.13. Схема титрування суміші сульфатної та фосфатної кислот стандартним розчином натрій гідроксиду з індикаторами метиловим оранжевим і фенолфталеїном

При титруванні суміші H_3PO_4 і $Ca(H_2PO_4)_2$ у присутності метилового оранжевого відтитровується фосфатна(V) кислота до однозаміщеної кислоти солі:



При дотитруванні розчину з індикатором фенолфталеїном NaH_2PO_4 і $a(H_2PO_4)_2$ перетворюються у двозаміщені солі (рис. 2.14):

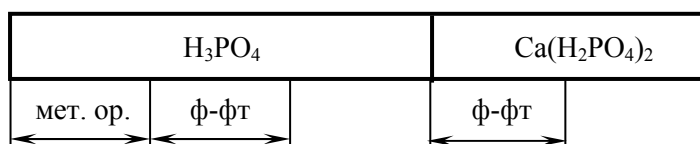
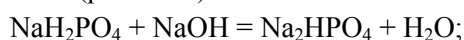


Рис. 2.14. Схема титрування суміші фосфатної кислоти та кальцій дигідрогенфосфату стандартним розчином натрій гідроксиду з індикаторами метиловим оранжевим і фенолфталеїном

Існують спеціальні прийоми, які дозволяють дуже слабку кислоту в суміші сильної та слабкої кислот визначити прямим титруванням. Наприклад, боратна кислота H_3BO_3 ($K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$; $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$) є дуже слабкою трьохосновною кислотою,

яку безпосередньо відтитрувати неможливо. При її визначенні в присутності хлоридної кислоти спочатку відтитровують хлоридну кислоту з метиловим оранжевим, а потім в розчин додають високомолекулярний спирт (манніт або гліцерин, сорбіт), в результаті чого утворюються більш сильніші комплексні кислоти, які легко титруються. Наприклад, для маннітборатної кислоти $K_{\text{іон.}} = 5 \cdot 10^{-6}$, її можна відтитрувати стандартним розчином натрій гідроксиду з індикатором фенолфталеїном.

2.4.3. Титрування солей

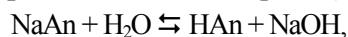
Метод кислотно-основного титрування дає можливість прямим титруванням визначати вміст у розчині не тільки кислот і основ, але й деяких солей слабких кислот чи основ, наприклад Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaH_2PO_4 та ін. Але титрування солей, розчини яких мають внаслідок гідролізу лужне або кисле середовище, не завжди можливе. Для того, щоб зрозуміти причини цього, розглянемо криву титрування солі, що гідролізує, наприклад, NaAn , тобто солі, яка утворена сильною основою та слабкою кислотою.

2.4.3.1. Розрахунок, побудова та аналіз кривої титрування солі, яка утворена сильною основою та слабкою кислотою

Загальні умови титрування можна прийняти такими ж як і в попередніх прикладах (розділ 2.2). Нехай 20 см^3 розчину солі NaAn з молярною концентрацією речовини

NaAn у розчині 0,1 моль/дм³ титрують розчином хлоридної кислоти такої ж концентрації. Розглянемо випадок, коли $K(\text{HAn}) = 10^{-9}$, тобто $pK(\text{HAn}) = 9$.

1. До початку титрування рН розчину, який титрують, визначається гідролізом солі NaAn ($pH > 7$):

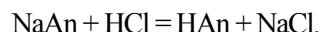


тому рН розчину розраховують за формулою:

$$pH = 7 + 1/2 pK(\text{HAn}) + 1/2 \lg c(\text{NaAn});$$

$$pH = 7 + 1/2 \cdot 9 + 1/2 \lg 0,1 = \mathbf{11,00}.$$

2. При титруванні солі проходить реакція:



У процесі титрування до точки еквівалентності рН розчину визначається буферною сумішшю (невідтитрована частина солі NaAn та слабка кислота HAn, яка утворюється під час реакції). Обчислення рН таких буферних сумішей проводять за формулою:

$$pH = pK(\text{HAn}) - \lg \frac{c(\text{HAn})}{c(\text{NaAn})}; \quad V(\text{HCl}) = 10 \text{ см}^3;$$

$$pH = 9 - \lg \frac{10}{10} = \mathbf{9,00}^*.$$

$$V(\text{HCl}) = 18 \text{ см}^3; \quad pH = 9 - \lg \frac{18}{2} = \mathbf{8,05}.$$

$$V(\text{HCl}) = 19,8 \text{ см}^3; \quad pH = 9 - \lg \frac{19,8}{0,2} = \mathbf{7,00}.$$

$$V(\text{HCl}) = 19,98 \text{ см}^3;$$

* При розрахунку рН буферного розчину відношення концентрацій під логарифмом замінюємо відношенням об'ємів кислоти HAn, що утворюється, та солі, що не прореагувала (див. розділ 2.2.2).

$$pH = 9 - \lg \frac{19,98}{0,02} = \mathbf{6,00} \text{ – початок стрибка титрування.}$$

3. У точці еквівалентності вся сіль NaAn перетвориться в слабку кислоту HAn, pH якої визначається йонізацією кислоти:

$$pH = 1/2 pK(\text{HAn}) - 1/2 \lg c(\text{HAn});$$

$$c(\text{HAn}) = \frac{0,1 \cdot 20}{40} = 0,05 \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$pH = 1/2 \cdot 9 - 1/2 \lg 0,05 = \mathbf{5,15}.$$

4. Після точки еквівалентності pH розчину обумовлений надлишком хлоридної кислоти. pH розчину розраховують за загальною концентрацією хлоридної кислоти в розчині:

$$pH = - \lg c(\text{HCl}).$$

$$V(\text{HCl}) = 20,02 \text{ см}^3;$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 0,02}{40,02} = 4,998 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$pH = \mathbf{4,3} \text{ – кінець стрибка титрування.}$$

$$V(\text{HCl}) = 20,2 \text{ см}^3;$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 0,2}{40,2} = 4,975 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/дм}^3\text{)}; \text{ pH} = \mathbf{3,30}.$$

$$V(\text{HCl}) = 22 \text{ см}^3;$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 2}{42} = 4,762 \cdot 10^{-3}; \text{ pH} = \mathbf{2,32}.$$

$$V(\text{HCl}) = 40 \text{ см}^3;$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 20}{60} = 3,333 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/дм}^3\text{)}; \text{ pH} = \mathbf{1,48}.$$

Результати обчислень представимо в таблиці 2.6 і у вигляді кривої титрування на рис. 2.15.

Таблиця 2.6

Значення рН при титруванні 20 см³ 0,1 М розчину солі NaAn ($K = 1 \cdot 10^{-9}$) 0,1 М розчином хлоридної кислоти

Об'єм HCl, см ³	Компонент, який визначає рН	$c(\text{NaAn})$, моль/дм ³	$c(\text{HAn})$, моль/дм ³	$c(\text{HCl})$, моль/дм ³	рН
0	NaAn	$1,0 \cdot 10^{-1}$	–	–	11,00
10	HAn, NaAn	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	–	9,00
18	HAn, NaAn	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	–	8,05
19,8	HAn, NaAn	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	–	7,00
19,98	HAn, NaAn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	–	6,00
20	HAn	–	$5,0 \cdot 10^{-2}$	–	5,15
20,02	HCl	–	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	4,30
20,2	HCl	–	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
22	HCl	–	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	2,32
40	HCl	–	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	1,48

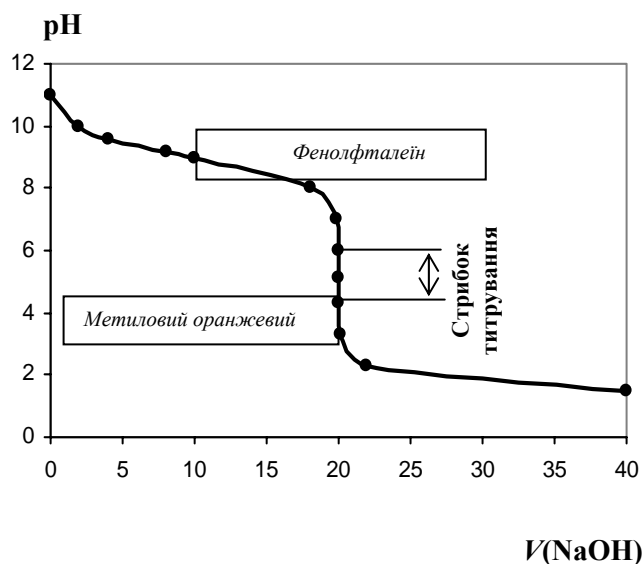


Рис. 2.15. Крива титрування 0,1 М розчину солі NaAn ($K(\text{HAn}) = 10^{-9}$) 0,1 М розчином хлоридної кислоти

Аналіз кривої титрування

Із розгляду кривої титрування солі NaAn з $pK = 9$ (рис. 2.15) видно, що вона аналогічна кривій титрування слабкої основи сильною кислотою (рис. 2.4), з $pK = 5$. рН розчину в точці еквівалентності дорівнює 5,15. Скачок титрування становить 1,7 одиниць рН (від 6,00 до 4,30), завдяки чому й можливе фіксування кінцевої точки титрування за допомогою індикатора. Водний розчин даної солі (як і слабку основу амоній гідроксид) можна титрувати з метиловим оранжевим (або з метиловим червоним, інтервал переходу якого $\Delta pH = 4,2 \div 6,3$), але не можна титрувати з фенолфталеїном ($\Delta pH = 8,2 \div 10,0$).

Враховуючи все, що було сказане вище, можна зробити такі висновки:

1. Титрувати сіль, яка утворена сильною основою та слабкою кислотою з показником $pK(HA_n)$, те саме, що титрувати тієї ж концентрації розчин слабкої основи з показником $pK_{осн.}$, який рівний $14 - pK(HA_n)$, тобто кислоти, яка утворює сіль.

2. Оскільки прямим способом можна титрувати лише ті слабкі основи, pK яких ≤ 8 ($K \geq 10^{-8}$), то прямим способом можна титрувати лише ті із солей, які утворені сильною основою та слабкою кислотою, якщо відповідна слабка кислота має достатньо велике значення $pK(HA_n)$, а саме pK кислоти, яка утворює сіль, має бути ≥ 6 . У цьому випадку основа, яка утворюється при гідролізі солі, буде мати $pK_{осн.} \leq 8$.

Наприклад, визначимо можливість прямого титрування солі калій ціаніду KCN ($K(HCN) = 5,0 \cdot 10^{-10}$ і $pK(HCN) = 9,30$) розчином сильної кислоти. Відповідно до другого правила, оскільки $pK(HCN)$, що утворює сіль, більше шести, то пряме титрування солі можливе. Крива титрування солі KCN буде тотожна кривій титрування слабкої основи з $pK_{осн.} = 4,7$, тобто з $K_{осн.} = 10^{-4,7} = 2,0 \cdot 10^{-5}$. Таку слабку основу, яка утворюється при гідролізі солі, можна відтитрувати, так як на кривій титрування буде стрибок значень pH.

Сіль натрій ацетат CH_3COONa , яка утворена слабкою ацетатною кислотою з $pK(CH_3COOH) = 4,76$, не може бути визначена прямим титруванням розчином хлоридної кислоти, так як $pK(CH_3COOH) < 6$. Крива титрування солі

натрій ацетату буде тотожна кривій титрування слабкої основи з $pK_{\text{осн.}} = 14 - 4,76 = 9,24$, що відповідає константі йонізації основи $5,85 \cdot 10^{-10}$. Таку слабку основу, що утворена в результаті гідролізу солі натрій ацетату, не можна відтитрувати, так як на кривій титрування відсутній стрибок титрування.

Теж саме справедливо і по відношенню до солей, утворених багатоосновними кислотами. Наприклад, динатрій карбонат Na_2CO_3 і динатрій тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – солі, які утворені дуже слабкими кислотами, тому можна проводити їх пряме титрування сильними кислотами. Навпаки, такі солі, як динатрій оксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ і динатрій тартрат $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, які утворені значно більш сильними кислотами (оксалатною і тартратною), прямим титруванням визначити не можна.

2.4.3.2. Титрування динатрій карбонату та різноманітних сумішей, які містять динатрій карбонат

В якості важливого прикладу титрування солі слабкої багатоосновної кислоти розглянемо титрування **динатрій карбонату** ($pK_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,31$; $pK_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10,32$).

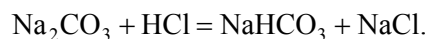
При титруванні розчину динатрій карбонату розчином хлоридної кислоти спостерігаються два стрибки титрування (рис. 2.16). рН розчину динатрій карбонату до початку титрування розраховують за формулою гідроліза солі, яка утворена сильною основою та слабкою двоосновною кислотою:

$$\text{pH} = 7 + 1/2pK_2(\text{H}_2\text{CO}_3) + 1/2\lg c(\text{Na}_2\text{CO}_3).$$

Для 0,1 М розчину солі знаходимо рН:

$$\text{pH} = 7 + 10,32/2 - 0,5 = \mathbf{11,66}.$$

У першій точці еквівалентності (коли на 1 моль Na_2CO_3 витрачається 1 моль HCl) утворюється натрій гідрогенкарбонат:

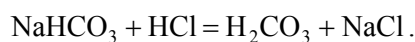


рН розчину розраховують за формулою (гідроліз кислоти солі):

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) + \text{p}K_2(\text{H}_2\text{CO}_3)}{2} = \frac{6,31 + 10,32}{2} = 8,34.$$

Першу точку еквівалентності можна зафіксувати фенолфталеїном, який змінює забарвлення в інтервалі рН $8,2 \div 10,0$.

У другій точці еквівалентності утворюється карбонатна кислота:



рН розчину визначається йонізацією слабкої кислоти H_2CO_3 :

$$\text{pH} = 1/2 \cdot \text{p}K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) - 1/2 \cdot \lg c(\text{H}_2\text{CO}_3).$$

Концентрація карбонатної кислоти в розчині обумовлена її розчинністю при даних умовах і складає $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

$$\text{Тоді: } \text{pH} = 1/2 \cdot 6,31 - 1/2 \cdot \lg 5 \cdot 10^{-2} = 3,16 + 0,65 = \mathbf{3,81}.$$

Другу точку еквівалентності можна зафіксувати за допомогою метилового оранжевого, який змінює забарвлення в інтервалі рН $3,1 \div 4,4$.

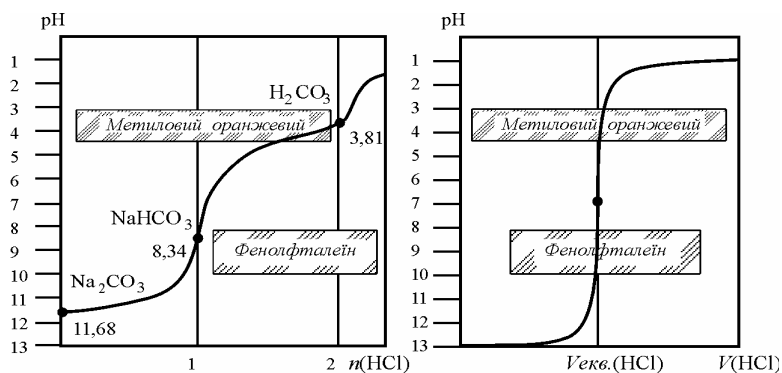
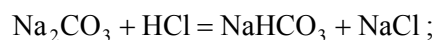


Рис. 2.16. Крива титрування
0,1 М розчину Na_2CO_3
0,1 М розчином HCl

Рис. 2.17. Крива титрування
0,1 М розчину NaOH
0,1 М розчином HCl

Аналіз кривої титрування динатрій карбонату дозволяє зробити висновок про те, що вміст динатрій карбонату в розчині шляхом прямого титрування його стандартним розчином хлоридної кислоти можна визначати двома способами:

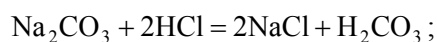
1) *стандартним розчином хлоридної кислоти титрують динатрій карбонат до гідрогенкарбонату в присутності фенолфталеїну:*



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1; \quad M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ г/моль};$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl}).$$

2) *стандартним розчином хлоридної кислоти титрують динатрій карбонат до карбонатної кислоти в присутності метилового оранжевого:*



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2; \quad M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53,00 \text{ г/моль};$$

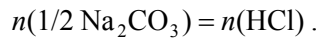


Схема титрування динатрій карбонату виглядає так (рис. 2.18):

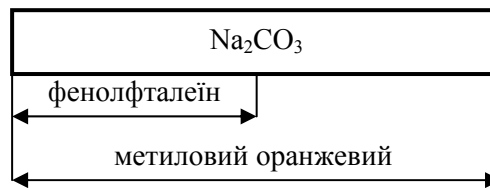
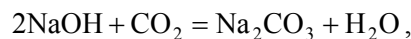


Рис. 2.18. Схема титрування динатрій карбонату з індикаторами фенолфталеїном і метиловим оранжевим

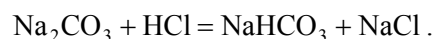
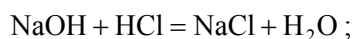
Відмінність у результатах титрування динатрій карбонату з метиловим оранжевим і з фенолфталеїном можна використати для визначення вмісту в розчині **їдких лугів і карбонатів лужних металів** при їх сумісній присутності (наприклад NaOH і Na_2CO_3 або KOH і K_2CO_3). Як відомо, тверді луги поглинають із повітря карбон(IV) оксид і частково перетворюються у карбонати, наприклад:



внаслідок цього розчин натрій гідроксиду завжди містить домішки динатрій карбонату. Цю обставину необхідно враховувати і при приготуванні стандартного розчину натрій гідроксиду або калій гідроксиду.

Аналіз кривих титрування (рис. 2.16 і 2.17) показує, що при титруванні суміші натрій гідроксиду і динатрій карбонату розчином хлоридної кислоти з двома індикаторами, з фенолфталеїном відтитровують весь натрій гідроксид, а динатрій карбонат титрується до натрій

гідрогенкарбонату (тобто з фенолфталеїном відтитровується половина динатрій карбонату):



Після додавання до цього ж розчину метилового оранжевого дотитровують натрій гідрогенкарбонат до карбонатної кислоти:

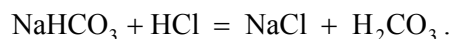
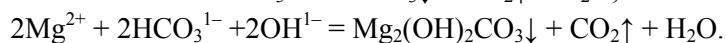


Схема титрування суміші натрій гідроксиду і динатрій карбонату представлена на рис. 2.19.



Рис. 2.19. Схема титрування однієї аліквоти суміші NaOH і Na₂CO₃ розчином HCl з двома індикаторами: фенолфталеїном і метиловим оранжевим

Ацидиметричним титруванням визначають також вміст гідрогенкарбонат-іонів у воді. Вміст йонів HCO₃¹⁻ дозволяє розрахувати, яка кількість йонів кальцію і магнію випаде в осад при кип'ятінні води.



Твердість, що відповідає кількості речовини еквівалента Ca²⁺- і Mg²⁺-іонів, яка дорівнює кількості речовини еквівалента HCO₃¹⁻-іонів в 1 дм³ води, називають **карбонатною твердістю води (H)**. Карбонатна твердість

води дає приблизну величину твердості, яку можна усунути кип'ятінням води (*тимчасова твердість*), оскільки кальцій карбонат і основні солі Магнію помітно розчинні у воді.

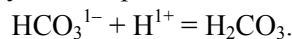
Твердість, що відповідає *загальній кількості* речовини еквівалента Ca^{2+} - і Mg^{2+} -іонів в 1 дм^3 води називають **загальною твердістю води ($H_{\text{заг}}$)**. Твердість води може бути обумовлена також йонами Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , але вміст цих йонів у воді незначний, тому беруть до уваги лише вміст йонів Кальцію і Магнію.

Різницю між загальною і карбонатною твердістю називають **некарбонатною твердістю води**.

Якщо кількість речовини еквівалента HCO_3^{1-} -іонів у воді більша ніж кількість речовини еквівалента Ca^{2+} - і Mg^{2+} -іонів, тоді загальна твердість води буде обумовлена карбонатною твердістю води і може бути усунена кип'ятінням води. Зайва кількість HCO_3^{1-} -іонів після кип'ятіння перетвориться в еквівалентну кількість карбонат-іонів.

З кривої титрування, яка представлена на рис. 2.16, видно, що визначення вмісту HCO_3^{1-} -іонів у воді (карбонатну твердість води) можна проводити шляхом титрування гідрогенкарбонат-іонів розчином хлоридної кислоти з метиловим оранжевим.

При цьому відбувається реакція:

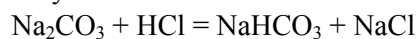


$$n(\text{HCO}_3^{1-}) = n(1/2\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) + n(1/2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = n(\text{HCl}).$$

Карбонатну твердість води розраховуємо за формулою:

$$H(\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V^a(\text{H}_2\text{O})}, \text{ моль/дм}^3.$$

Титрування суміші **динатрій карбонату і натрій гідрогенкарбонату** також засновано на кривій титрування динатрій карбонату (рис. 2.16). При титруванні суміші динатрій карбонату і натрій гідрогенкарбонату розчином хлоридної кислоти з фенолфталеїном до знебарвлення відтитровують динатрій карбонат до натрій гідрогенкарбонату:



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.$$

Відтитрувавши суміш з фенолфталеїном, додають метиловий оранжевий і продовжують титрування до переходу забарвлення метилового оранжевого із жовтого в оранжеве. При цьому відтитровують вихідний натрій гідрогенкарбонат і той натрій гідрогенкарбонат, який утворився на першій стадії титрування з динатрій карбонату:

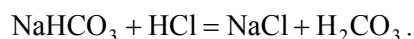


Схема титрування суміші динатрій карбонату і натрій гідрогенкарбонату представлена на рис. 2.20.

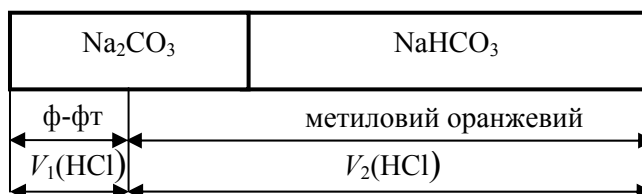


Рис. 2.20. Схема титрування однієї аліквоти суміші Na_2CO_3 і NaHCO_3 розчином хлоридної кислоти з двома індикаторами

На титрування всього динатрій карбонату витрачається об'єм хлоридної кислоти в два рази більший, ніж на титрування з фенолфталеїном, тобто $2V_1 \text{ см}^3$, тоді на

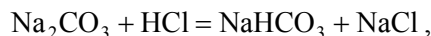
титрування натрій гідрогенкарбонату витратиться розчин хлоридної кислоти об'ємом $(V_2 - V_1) \text{ см}^3$.

Можна титрувати окремі аліквоти з різними індикаторами. У цьому випадку схема титрування виглядає інакше (рис. 2.21):

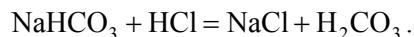
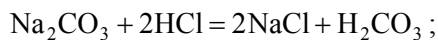


Рис. 2.21. Схема титрування двох аліквот суміші Na_2CO_3 і NaHCO_3 розчином хлоридної кислоти з різними індикаторами

Як видно зі схеми, при титруванні першої аліквоти розчину суміші солей хлоридною кислотою з індикатором фенолфталеїном динатрій карбонат буде відтитрований до натрій гідрогенкарбонату:



а при титруванні другої аліквоти з індикатором метиловим оранжевим буде відтитрований до карбонатної кислоти весь динатрій карбонат і весь натрій гідрогенкарбонат:



У цьому випадку на титрування всього динатрій карбонату витратиться такий же об'єм хлоридної кислоти ($2V_1 \text{ см}^3$), а на титрування натрій гідрогенкарбонату

витратиться розчин хлоридної кислоти об'ємом $(V_2 - 2V_1) \text{ см}^3$.

2.4.3.3. Титрування солей, які утворені слабкою основою та сильною кислотою

При розгляді кривих титрування солей, які утворені слабкою основою та сильною кислотою, наприклад, амоній хлориду або діамоній сульфату, що гідролізують з утворенням кислого середовища, спостерігаються такі ж закономірності, як і при титруванні солей, утворених сильними основами та слабкими кислотами (розділ 2.4.3.1):

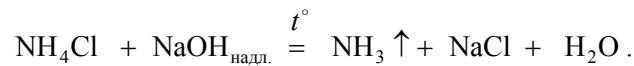
1. *Титрування солі, яка утворена слабкою основою та сильною кислотою, стандартним розчином натрій гідроксиду тотожно титруванню слабкої кислоти сильною основою. При цьому $pK(HA_n)$ слабкої кислоти, яка утворюється в результаті гідролізу солі, дорівнює $14 - pK$ основи, що утворює сіль.*
2. *Прямим способом можна титрувати лише ті із солей, що утворені слабкою основою і сильною кислотою, у яких pK слабкої основи (яка утворює сіль) ≥ 6 . У цьому випадку слабка кислота, яка утворюється при гідролізі солі, буде мати $pK(HA_n) \leq 8$.*

Наприклад, визначимо можливість прямого титрування солі амоній хлориду ($K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $pK(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,76$) стандартним розчином натрій гідроксиду.

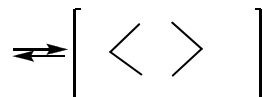
Оскільки $pK(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) < 6$, то пряме титрування солі не можливе. Крива титрування розчину солі амоній хлориду розчином натрій гідроксиду тотожна кривій титрування слабкої кислоти з $pK(\text{HAn}) = 14 - 4,76 = 9,24$. Ця величина $pK(\text{HAn})$ відповідає константі йонізації $K(\text{HAn}) = 10^{-9,24} = 5,8 \cdot 10^{-10}$, а при такій величині константи йонізації стрибок рН на кривій титрування відсутній. Отже, вміст солей амонію в розчині прямим титруванням визначити не можна. Однак, титриметричне визначення солей амонію здійснюють непрямыми методами, заснованими на зворотному титруванні або титруванні замісника.

Визначення вмісту солей амонію методом зворотного титрування

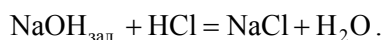
Визначення засноване на тому, що до розчину солі амонію додають *точно відміряний* надлишковий об'єм *стандартного розчину* натрій гідроксиду і нагрівають суміш до повного видалення амоніаку:



Нагрівання припиняють лише тоді, коли колір фільтрувального паперу, змоченого розчином меркурій(I) нітрату, не змінюється при внесенні його в пари, що виділяються. У присутності амоніаку індикаторний папір чорніє внаслідок взаємодії меркурій(I) нітрату з амоніаком:



Потім розчин охолоджують і залишок натрій гідроксиду відтитрують стандартним розчином хлоридної кислоти в присутності метилового оранжевого:



Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів має вигляд:

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl}).$$

При виконанні аналізу способом піпеткування масу солі амонію розраховують за формулою:

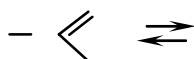
$$\begin{aligned} m(\text{NH}_4\text{Cl}) &= \\ &= \frac{(c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}_{\text{розч.}}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}_{\text{розч.}})) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl})}{1000} \times \\ &\quad \times \frac{V(\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{розч.}})}{V^a(\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{розч.}})}, \text{ г.} \end{aligned}$$

Часто за результатами аналізу розраховують **вміст зв'язаного амоніаку** в солі амонію або **вміст Нітрогену**:

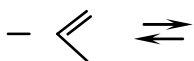
$$\begin{aligned} m(\text{NH}_3) &= \\ &= \frac{(c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}_{\text{розч.}}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}_{\text{розч.}})) \cdot M(\text{NH}_3)}{1000} \times \\ &\quad \times \frac{V(\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{розч.}})}{V^a(\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{розч.}})}, \text{ г.} \end{aligned}$$

Визначення вмісту солей амонію титруванням замісника (формальдегідний метод)

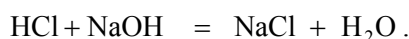
Формальдегідний метод є одним із самих точних методів визначення вмісту солей амонію. Він ґрунтується на тому, що при додаванні до розчину солі амонію надлишку формальдегіду відбувається реакція:



або в йонно-молекулярному вигляді:



у результаті якої виділяються гідроген-іони в кількості, яка еквівалентна кількості солі амонію. Гідроген-іони, які виділилися, відтитровують стандартним розчином натрій гідроксиду в присутності *фенолфталеїну* до появи рожевого забарвлення:



Цей індикатор необхідно застосовувати тому, що точка еквівалентності знаходиться в лужній області ($\text{pH} > 7$). рН в точці еквівалентності визначається слабкою основою – гексаметилентетраміном (уротропіном), pK якої дорівнює 5. Ця слабка основа залишається в розчині, у той час як гідроген-іони хлоридної кислоти відтитровуються натрій гідроксидом.

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів має вигляд:

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NaOH}).$$

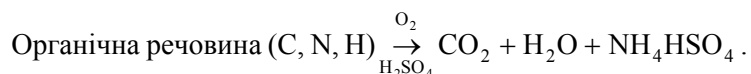
При виконанні аналізу способом піпеткування масу солі амонію розраховують за формулою:

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}_{\text{розч.}}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}(\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{розч.}})}{V^a(\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{розч.}})}, \text{г.}$$

Метод К'ельдаля

Метод К'ельдаля вперше описаний у 1883 р. Цей метод використовують для визначення Нітрогену в речовинах тваринного і рослинного походження (зерні, м'ясі тощо) і взагалі в органічних сполуках.

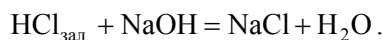
Суть методу полягає в тому, що зразок, який аналізують, окиснюють гарячою концентрованою сульфатною кислотою при доступі повітря в присутності каталізатора (наприклад, ртуті, міді, селену як простих речовин, або їх сполук). У процесі окиснення зразку зв'язаний Нітроген перетворюється в амоній-іон за такою схемою:



Потім розчин обробляють надлишком сильної основи і відганяють амоніак, який виділяється, в стандартний розчин кислоти:



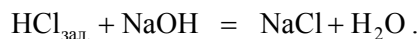
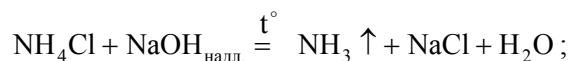
Залишок кислоти відтитрують стандартним розчином натрій гідроксиду в присутності *метилового оранжевого*:



Індикатор метиловий оранжевий застосовують тому, що необхідно закінчити титрування хлоридної кислоти до того, як сіль амоній хлорид почне взаємодіяти зі стандартним розчином натрій гідроксиду.

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів має вигляд:

стандартного розчину хлоридної кислоти можна використовувати також і при аналізі солей амонію:



$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}).$$

2.4.4. Питання для самоконтролю з теми „Титрування складних кислотно-основних систем”

1. Які формули використовують для розрахунку концентрації гідроген-іонів і рН при титруванні суміші сильної і слабкої кислоти стандартним розчином натрій гідроксиду:
 - а) на початкових стадіях титрування;
 - б) поблизу першої точки еквівалентності;
 - в) у першій точці еквівалентності;
 - г) у другій точці еквівалентності.
2. Який вигляд має крива титрування:
 - а) суміші водних розчинів хлоридної і ацетатної кислот стандартним розчином натрій гідроксиду;
 - б) суміші водних розчинів натрій гідроксиду і амоніаку стандартним розчином хлоридної кислоти;
 - в) трьохосновної слабкої кислоти ($pK_1 = 2$; $pK_2 = 6$; $pK_3 = 11$) стандартним розчином натрій гідроксиду;
 - г) розчину динатрій карбонату стандартним розчином хлоридної кислоти?

3. За якими формулами розраховують значення рН в першій і в другій точках еквівалентності при титруванні фосфатної(V) кислоти стандартним розчином натрій гідроксиду?
4. Скільки стрибків на кривих титрування оксалатної, фосфатної, сульфатної, карбонатної кислот?
5. Чи можна провести окреме визначення компонентів водного розчину суміші нітратної(V) та хлоридної кислот стандартним розчином натрій гідроксиду?
6. За якої умови можливе окреме титрування компонентів суміші кислот (або багатоосновних кислот за ступеннями)?
7. Чи можна провести пряме титрування боратної та карбонатної кислот за другими ступеннями йонізації і фосфатної(V) кислоти – за третім ступенем йонізації?
8. Як провести визначення фосфатної(V) кислоти як трьохосновної, карбонатної як двохосновної?
9. Які прийоми застосовують при титруванні слабких кислот (і слабких основ) з константою йонізації менше, ніж 10^{-8} ?
10. Чому на кривій титрування борної кислоти в присутності гліцерину з'являється стрибок титрування?
11. Опишіть спосіб окремого визначення сульфатної і фосфатної кислот в суміші кислотно-основним титруванням?
12. Сформулюйте правило, користуючись яким можна визначати можливість прямого кислотно-основного титрування солі, що гідролізує.

13. Чи можна прямим кислотно-основним титруванням визначати вміст солей амонію, солей ацетатної, форміатної та оксалатної кислот?
14. Опишіть два способи визначення вмісту динатрій карбонату в розчині прямим титруванням стандартним розчином хлоридної кислоти?
15. Опишіть спосіб окремого визначення карбонат- і гідроксид-іонів в суміші кислотно-основним титруванням.
16. Опишіть спосіб визначення карбонат- і гідрогенкарбонат-іонів при сумісній присутності прямим кислотно-основним титруванням.
17. З яким індикатором визначають тимчасову твердість води при ацидиметричному титруванні?
18. Вкажіть, які із наступних сполук – калій гідроксид, дикалій карбонат і калій гідрогенкарбонат присутні в розчині, якщо:
 - а) на титрування його з фенолфталеїном і метиловим оранжевим витрачається однаковий об'єм стандартного розчину хлоридної кислоти;
 - б) на титрування його з фенолфталеїном витрачається вдвічі менше хлоридної кислоти, ніж з метиловим оранжевим;
 - в) розчин не дає лужної реакції з фенолфталеїном, але може бути відтитрований з метиловим оранжевим.
19. Опишіть методи визначення Нітрогену в солях амонію. Обґрунтуйте вибір індикатора в кожному випадку.

20. Поясніть сутність методу К'ельдаля для визначення Нітрогену в органічних сполуках?
21. Як можна визначити вміст Нітрогену в нітратах і нітридах?

2.5. Приклади розв'язування задач з теми „Кислотно-основне титрування”

2.5.1. Розрахунки при приготуванні та стандартизації робочих розчинів кислотно-основного титрування

Задача 1. Яку масу натрій гідроксиду необхідно взяти для приготування розчину об'ємом 2 дм^3 з молярною концентрацією речовини $0,05 \text{ моль/дм}^3$?

<p>Дано:</p> <p>$V(\text{NaOH}_{\text{розч.}}) = 2 \text{ дм}^3$</p> <p>$c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$</p> <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> <p>$m(\text{NaOH}) - ?$</p>	<p>З довідника:</p> <p>$M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ г/моль}$.</p>
--	--

Розв'язування:

1. Яка кількість речовини натрій гідроксиду?

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

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

$$n(\text{NaOH}) = 0,05 \cdot 2 = 0,10 \text{ (моль)}.$$

2. Яка маса натрій гідроксиду необхідна ?

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})};$$

$$m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH});$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,10 \cdot 40,00 = 4,00 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{NaOH}) = 4,00 \text{ г}$.

Задача 2. Який об'єм розчину калій гідроксиду з масовою часткою розчиненої речовини 10% ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$) необхідно взяти для приготування розчину об'ємом 1 дм^3 з молярною концентрацією речовини приблизно $0,2 \text{ моль/дм}^3$?

Дано:

$$w(\%)(\text{KOH}) = 10$$

$$\rho(\text{KOH розч.}) = 1,08 \text{ г/дм}^3$$

$$V_1(\text{KOH розч.}) = 1 \text{ дм}^3$$

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

$$V_2(\text{KOH розч.}) = ?$$

З довідника:

$$M(\text{KOH}) = 56,11 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

Спосіб 1:

1. Яка кількість речовини калій гідроксиду в 1 дм^3 ?

$$c(\text{KOH}) = \frac{n(\text{KOH})}{V_1(\text{KOH розч.})};$$

$$n(\text{KOH}) = c(\text{KOH}) \cdot V_1(\text{KOH розч.});$$

$$n(\text{KOH}) = 0,2 \cdot 1 = 0,2 \text{ (моль)}.$$

2. Яка маса калій гідроксиду в 1 дм^3 розчину?

$$n(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})};$$

$$m(\text{KOH}) = n(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH});$$

$$m(\text{KOH}) = 0,2 \cdot 56,11 = 11,22 \text{ (г)}.$$

3. Яка маса розчину калій гідроксиду?

$$w(\%)(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{m(\text{KOH розч.})} \cdot 100;$$

$$m(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = \frac{m(\text{KOH})}{w(\%)(\text{KOH})} \cdot 100;$$

$$m(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = \frac{11,22}{10} \cdot 100 = 112,2 \text{ (г)}.$$

4. Який об'єм розчину калій гідроксиду?

$$\rho(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = \frac{m(\text{KOH}_{\text{розч.}})}{V_2(\text{KOH}_{\text{розч.}})};$$

$$V_2(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = \frac{m(\text{KOH}_{\text{розч.}})}{\rho(\text{KOH}_{\text{розч.}})};$$

$$V_2(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = \frac{112,2}{1,08} = 104 \text{ (см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $V_2(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = 104 \text{ см}^3$.

Спосіб 2:

1. Яка молярна концентрація речовини калій гідроксиду?

$$c_2(\text{KOH}) = \frac{w(\%)(\text{KOH}_{\text{розч.}}) \cdot \rho(\text{KOH}_{\text{розч.}}) \cdot 10}{M(\text{KOH})};$$

$$c_2(\text{KOH}) = \frac{10 \cdot 1,08 \cdot 10}{56,11} = 1,93 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2. Який об'єм розчину калій гідроксиду?

$$c_1(\text{KOH}) \cdot V_1(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = c_2(\text{KOH}) \cdot V_2(\text{KOH}_{\text{розч.}}).$$

$$V_2(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = \frac{c_1(\text{KOH}) \cdot V_1(\text{KOH}_{\text{розч.}})}{c_2(\text{KOH})};$$

$$V_2(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = \frac{0,2 \cdot 1}{1,93} = 0,104 \text{ (дм}^3\text{)} \text{ або } 104 \text{ см}^3.$$

Відповідь: $V_2(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = 104 \text{ см}^3$.

Задача 3. Який об'єм розчину хлоридної кислоти з масовою часткою розчиненої речовини 30% ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$) необхідно взяти для приготування робочого розчину об'ємом $0,5 \text{ дм}^3$ з молярною концентрацією речовини $0,1 \text{ моль/дм}^3$?

Дано:

$$w(\%)(\text{HCl}) = 30$$

$$\rho(\text{HCl розч.}) = 1,15 \text{ г/см}^3$$

$$V_1(\text{HCl розч.}) = 0,5 \text{ дм}^3$$

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

$$V_2(\text{HCl розч.}) - ?$$

З довідника:

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

Розв'язування:

1. Яка кількість речовини гідроген хлориду в розчині об'ємом $0,5 \text{ дм}^3$?

$$c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V_1(\text{HCl розч.})}; \quad n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl розч.});$$

$$n(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 0,5 = 0,05 \text{ (моль).}$$

2. Яка маса гідроген хлориду в розчині об'ємом $0,5 \text{ дм}^3$?

$$n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})}; \quad m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl});$$

$$m(\text{HCl}) = 0,05 \cdot 36,46 = 1,82 \text{ (г).}$$

3. Яка маса розчину хлоридної кислоти?

$$w(\%)(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m(\text{HCl розч.})} \cdot 100;$$

$$m(\text{HCl розч.}) = \frac{m(\text{HCl})}{w(\%)(\text{HCl})} \cdot 100;$$

$$m(\text{HCl розч.}) = \frac{1,82}{30} \cdot 100 = 6,08 \text{ (г).}$$

4. Який об'єм розчину хлоридної кислоти?

$$\rho(\text{HCl розч.}) = \frac{m(\text{HCl розч.})}{V_2(\text{HCl розч.})};$$

$$V_2(\text{HCl розч.}) = \frac{m(\text{HCl розч.})}{\rho(\text{HCl розч.})};$$

$$V_2(\text{HCl розч.}) = \frac{6,08}{1,15} = 5,28 \text{ (см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $V_2(\text{HCl розч.}) = 5,28 \text{ см}^3$.

Задача 4. Яку масу зразку з масовою часткою натрій гідроксиду 98% та масовою часткою індиферентних домішок 2%, необхідно взяти для приготування розчину об'ємом 200 см^3 з молярною концентрацією речовини $0,1 \text{ моль/дм}^3$?

Дано:

$$w(\%)(\text{NaOH}) = 98$$

$$w(\%)(\text{домішок}) = 2$$

$$V(\text{NaOH розч.}) = 200 \text{ см}^3 \text{ або } 0,2 \text{ дм}^3$$

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

$$m(\text{NaOH техн.}) - ?$$

З довідника:

$$M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Яка кількість речовини натрій гідроксиду ?

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

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

$$n(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 0,2 = 0,02 \text{ (моль)}.$$

2. Яка маса натрій гідроксиду?

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})}; m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH});$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,02 \cdot 40,00 = 0,80 \text{ (г)}.$$

3. Яка маса зразку (натрій гідроксиду технічного)?

$$w(\%)(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{NaOH}_{\text{техн.}})} \cdot 100;$$

$$m(\text{NaOH}_{\text{техн.}}) = \frac{m(\text{NaOH})}{w(\%)(\text{NaOH})} \cdot 100;$$

$$m(\text{NaOH}_{\text{техн.}}) = \frac{0,80}{98} \cdot 100 = 0,82 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{NaOH}_{\text{техн.}}) = 0,82 \text{ г}$.

Задача 5. Для стандартизації розчину хлоридної кислоти з наважки динатрій карбонату масою 0,2500 г був приготовлений стандартний розчин об'ємом 50,00 см³. Розрахувати молярну концентрацію речовини еквівалента динатрій карбонату в розчині, титр розчину динатрій карбонату, титр стандартного розчину динатрій карбонату за визначуваною речовиною гідроген хлоридом.

Дано:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2500 \text{ г}$$

$$V(\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ розч.}) = 50,00 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$$

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$$

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) - ?$$

З довідника:

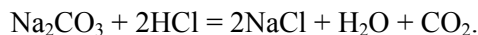
$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,989 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{HCl}) = 36,461 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності гідроген хлориду, динатрій карбонату та молярна маса речовини еквівалента динатрій карбонату ?

Рівняння реакції взаємодії динатрій карбонату з гідроген хлоридом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3);$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \cdot 105,989 = 52,995 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка кількість речовини еквівалента динатрій карбонату?

$$n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)};$$

$$n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,2500}{52,995} = 0,004717 \text{ (моль)}.$$

4. Яка молярна концентрація речовини еквівалента динатрій карбонату?

$$c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ розч.})};$$

$$c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,004717}{0,05} = 0,09435 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

5. Який титр розчину динатрій карбонату?

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000};$$

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,09435 \cdot 52,995}{1000} = 0,005000 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

6. Який титр стандартного розчину динатрій карбонату за визначуваною речовиною гідроген хлоридом ?

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = \frac{T(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{HCl})}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)};$$

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = \frac{0,005000 \cdot 36,461}{52,995} = 0,003440 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,09435 \text{ моль/дм}^3$;

$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,005000 \text{ г/см}^3$;

$T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = 0,003440 \text{ г/см}^3$.

Задача 6. Яку масу янтарної (бурштинової) кислоти ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) необхідно взяти для стандартизації розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією приблизно $0,4 \text{ моль/дм}^3$ методом окремих наважок, щоб на титрування розчину янтарної кислоти було витрачено розчину натрій гідроксиду, який стандартизують, не більше $25,00 \text{ см}^3$?

Дано:

$c(\text{NaOH}) = 0,4 \text{ моль/дм}^3$

$V(\text{NaOH}_{\text{розч.}}) = 25,00 \text{ см}^3$

$m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) - ?$

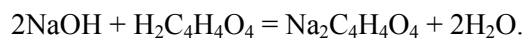
З довідника:

$M(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 118,089 \text{ г/моль}$.

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності натрій гідроксиду, янтарної кислоти та молярна маса речовини еквівалента янтарної кислоти ?

Рівняння реакції взаємодії натрій гідроксиду з янтарною кислотою:



$$f_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4);$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 1/2 \cdot 118,089 = 59,045 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка кількість речовини натрій гідроксиду?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{NaOH}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4);$$

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

$$n(\text{NaOH}) = 0,4 \cdot 0,025 = 0,01 \text{ (моль)};$$

$$n(\text{NaOH}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 0,01 \text{ моль}.$$

3. Яка маса янтарної кислоти ?

$$n(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)};$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4);$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 0,01 \cdot 59,045 = 0,5905 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 0,5905 \text{ г}.$

Задача 7. Для стандартизації розчину сульфатної(VI) кислоти з наважки динатрій тетраборат-вода (1/10) масою 2,4000 г приготували стандартний розчин у мірній колбі об'ємом 200,00 см³. На титрування аліквоти розчину сульфатної(VI) кислоти об'ємом 10,00 см³ витрачено стандартний розчин динатрій тетраборат-вода (1/10) об'ємом 16,93 см³. Обчислити молярну концентрацію речовини еквівалента дигідроген сульфату(VI) у розчині; титр розчину дигідроген сульфату(VI), титр розчину дигідроген сульфату(VI) за динатрій оксидом; поправочний коефіцієнт розчину сульфатної(VI) кислоти.

Дано:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 2,4000 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 200,0 \text{ см}^3$$

$$V^{\text{р}}(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = 10,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) = 16,93 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

$$K(\text{H}_2\text{SO}_4) - ? \quad T(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{O}) - ?$$

З довідника:

$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 381,372 \text{ г/моль};$$

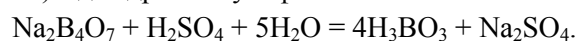
$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,080 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Na}_2\text{O}) = 61,978 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності та молярні маси речовини еквівалентів динатрій тетраборат-вода (1/10) і дигідроген сульфату(VI):

Рівняння реакції взаємодії динатрій тетраборат-вода (1/10) з дигідроген сульфатом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O});$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 381,372 = 190,686 \text{ (г/моль)};$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98,080 = 49,040 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка кількість речовини еквівалента динатрій тетраборат-вода (1/10) у наважці?

$$n(1/2 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}) = \frac{m(1/2 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O})}{M(1/2 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O})}$$

$$n(1/2 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}) = \frac{2,4000}{190,686} = 0,01259 \text{ (моль)}.$$

3. Яка молярна концентрація речовини еквівалента динатрій тетраборат-вода (1/10) у розчині ?

$$c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = \frac{n(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})}{V_{\text{м.к.}}};$$

$$c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = \frac{0,01259}{0,2000} = 0,06203 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Яка молярна концентрація речовини еквівалента дигідроген сульфату?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів :

$$n(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = n(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$\frac{c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000} =$$

$$\frac{c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V^a(\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) =$$

$$\frac{c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{V^a(\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{розч.}})}$$

$$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,06293 \cdot 16,93}{10,00} = 0,1065 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

5. Який титр розчину сульфатної(VI) кислоти?

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)}{1000};$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,1065 \cdot 49,040}{1000} = 0,005225 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

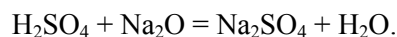
6. Який поправочний коефіцієнт розчину сульфатної(VI) кислоти?

$$K(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c_{\text{практ.}}(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)}{c_{\text{теор.}}(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)};$$

$$K(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,1065}{0,1000} = 1,065.$$

7. Який фактор еквівалентності та молярна маса речовини еквівалента динатрій оксиду ?

Рівняння реакції взаємодії дигідроген сульфату(VI) з динатрій оксидом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{O}) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{O}) = f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{O}) \cdot M(\text{Na}_2\text{O});$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 61,978 = 30,989 \text{ (г/моль)} .$$

8. Який титр розчину дигідроген сульфату(VI) за динатрій оксидом?

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{O}) = \frac{T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{O})}{M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)};$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{O}) = \frac{0,005225 \cdot 30,989}{49,040} = 0,003302 \text{ (г/см}^3\text{)} .$$

Відповідь: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1065 \text{ моль/дм}^3$;

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005225 \text{ г/см}^3$$
;

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{O}) = 0,003302 \text{ г/см}^3$$
;

$$K(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,065.$$

Задача 8. Для стандартизації робочого розчину хлоратної(VII) кислоти приготували стандартний розчин динатрій карбонату в мірній колбі об'ємом 50,00 см³ розчиненням наважки безводного динатрій карбонату масою 0,2126 г у льодяній ацетатній кислоті. На титрування аліквоти стандартного розчину

динатрій карбонату об'ємом $5,00 \text{ см}^3$ витрачено розчин хлоратної(VII) кислоти об'ємом $4,65 \text{ см}^3$. Обчислити молярну концентрацію речовини гідроген хлорату(VII) у розчині.

Дано:

$$V_{\text{м.к.}} = 50,00 \text{ см}^3$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2126 \text{ г}$$

$$V^a(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{HClO}_4) = 4,65 \text{ см}^3$$

$$c(\text{HClO}_4) - ?$$

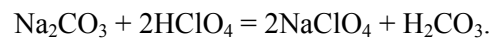
З довідника:

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,989 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності динатрій карбонату, гідрогенхлорату(VII) та молярна маса речовини еквівалента динатрій карбонату?

Рівняння реакції взаємодії динатрій карбонату з гідроген хлоратом(VII):



$$f_{\text{екв.}}(\text{HClO}_4) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3);$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \cdot 105,989 = 52,995 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка молярна концентрація речовини еквівалента гідрогенхлорату(VII)?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HClO}_4);$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V^a(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{м.к.}}} = \frac{c(\text{HClO}_4) \cdot V(\text{HClO}_4)}{1000};$$

$$c(\text{HClO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V^a(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot V(\text{HClO}_4)}$$

$$c(\text{HClO}_4) = \frac{0,2126 \cdot 5,00 \cdot 1000}{52,995 \cdot 50,00 \cdot 4,65} = 0,08627 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $c(\text{HClO}_4) = 0,08627 \text{ моль/дм}^3$.

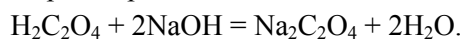
Задача 9. На титрування наважки дигідроген оксалат-вода (1/2) масою 1,0250 г витрачено розчин натрій гідроксиду об'ємом 24,10 см³. Обчислити молярну концентрацію речовини натрій гідроксиду в розчині; титр розчину натрій гідроксиду за гідроген хлоридом.

Дано:	З довідника:
$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0250 \text{ г}$	$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,066 \text{ г/моль};$
$V(\text{NaOH}_{\text{розч.}}) = 24,10 \text{ см}^3$	$M(\text{NaOH}) = 39,997 \text{ г/моль};$
$c(\text{NaOH}) - ?$	$M(\text{HCl}) = 36,461 \text{ г/моль}.$
<hr style="border: 0; border-top: 1px solid black;"/>	
$T(\text{NaOH}) - ?$	
$T(\text{NaOH}/\text{HCl}) - ?$	

Розв'язування:

1. Які фактор еквівалентності та молярна маса речовини еквівалента дигідроген оксалат-вода (1/2)?

Рівняння реакції взаємодії дигідроген оксалат-вода (1/2) з натрій гідроксидом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 126,066 = 63,033 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка молярна концентрація речовини натрій гідроксиду?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(\text{NaOH});$$
$$\frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}_{\text{розч.}})}{1000};$$
$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{NaOH}_{\text{розч.}})};$$
$$c(\text{NaOH}) = \frac{1,0250 \cdot 1000}{63,033 \cdot 24,10} = 0,6747 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Який титр розчину натрій гідроксиду ?

$$T(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000};$$
$$T(\text{NaOH}) = \frac{0,6747 \cdot 39,997}{1000} = 0,02699 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

4. Який титр розчину натрій гідроксиду за гідроген хлоридом?

$$T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HCl})}{M(\text{NaOH})};$$
$$T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = \frac{0,02699 \cdot 36,461}{39,997} = 0,02460 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $c(\text{NaOH}) = 0,6747 \text{ моль/дм}^3$;
 $T(\text{NaOH}) = 0,02699 \text{ г/см}^3$;
 $T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,02460 \text{ г/см}^3$.

2.5.2. Обчислення результатів аналізів

Задача 10. Яка маса дигідроген сульфату(VI) міститься в розчині, якщо на титрування даного розчину витрачено розчину натрій гідроксиду об'ємом $20,00 \text{ см}^3$, титр якого дорівнює $0,004614 \text{ г/см}^3$?

Дано:

$$V(\text{NaOH}_{\text{розч.}}) = 20,00 \text{ см}^3$$

$$T(\text{NaOH}) = 0,004614 \text{ г/см}^3$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

З довідника:

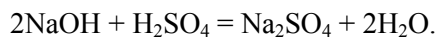
$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,080 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{NaOH}) = 39,997 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності натрій гідроксиду, дигідроген сульфату(VI) та молярна маса речовини еквівалента дигідроген сульфату(VI)?

Рівняння реакції взаємодії натрій гідроксиду з дигідроген сульфатом(VI):



$$f_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98,080 = 49,040 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка маса натрій гідроксиду ?

$$T(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{V(\text{NaOH}_{\text{розч.}})};$$

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}_{\text{розч.}});$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,004614 \cdot 20,00 = 0,09228 \text{ (г)}.$$

3. Яка кількість речовини еквівалента натрій гідроксиду?

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})};$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{0,09228}{39,997} = 0,002307 \text{ (моль)}.$$

4. Яка маса дигідроген сульфату(VI)?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{NaOH}) = n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)}; n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)};$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH}) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,002307 \cdot 49,040 = 0,1131 \text{ (г)};$$

Відповідь: $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1131 \text{ г}$.

Задача 11. Розрахувати масову частку (%) динатрій тетраборат-вода (1/10) у забрудненому зразку, якщо на наважку зразка масою 0,8750 г витрачено розчин хлоридної кислоти об'ємом 20,40 см³ з молярною концентрацією речовини гідроген хлориду 0,2120 моль/дм³.

Дано:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{\text{техн.}}) = 0,8750 \text{ г}$$

$$V(\text{HCl}_{\text{розч.}}) = 20,40 \text{ см}^3$$

$$c(\text{HCl}) = 0,2120 \text{ моль/дм}^3$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - ?$$

З довідника:

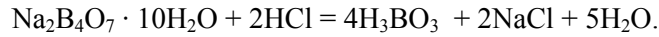
$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 381,372 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності динатрій тетраборат-вода (1/10), гідроген хлориду та молярна маса речовини еквівалента динатрій тетраборат-вода (1/10)?

Рівняння реакції взаємодії динатрій тетраборат-вода (1/10) з гідроген хлоридом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = 1;$$

$$\begin{aligned} M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= \\ &= f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}); \\ M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= 1/2 \cdot 381,372 = 190,686 \text{ (г/моль)}. \end{aligned}$$

2. Яка маса динатрій тетраборат-вода (1/10)?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{HCl});$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= \\ &= \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}_{\text{розч.}}) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{1000}; \end{aligned}$$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,2120 \cdot 20,40 \cdot 190,686}{1000} = 0,8247 \text{ (г)}.$$

3. Яка масова частка (%) динатрій тетраборат-вода (1/10) у зразку?

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{\text{техн.}})} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,8247}{0,8750} \cdot 100 = 94,25.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 94,25$.

Задача 12. З наважки калій гідроксиду масою 1,4000 г приготували розчин у мірній колбі об'ємом 250,0 см³. На титрування цього розчину об'ємом 20,00 см³ витрачено розчин хлоридної кислоти об'ємом 19,40 см³ з

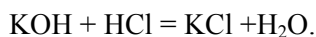
молярною концентрацією речовини $0,09765$ моль/дм³.
 Розрахувати масову частку (%) калій гідроксиду в зразку.

Дано:	З довідника:
$m(\text{KOH}_{\text{техн.}}) = 1,4000$ г	$M(\text{KOH}) = 56,1056$ г/моль.
$V_{\text{м.к.}} = 250,0$ см ³	
$V^a(\text{KOH}_{\text{розч.}}) = 20,00$ см ³	
$V(\text{HCl}_{\text{розч.}}) = 19,40$ см ³	
$c(\text{HCl}) = 0,09765$ моль/дм ³	
$w(\%)(\text{KOH}) = ?$	

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності калій гідроксиду та гідроген хлориду?

Рівняння реакції взаємодії калій гідроксиду з гідроген хлоридом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{KOH}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = 1.$$

2. Яка маса калій гідроксиду в наважці ?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{KOH}) = n(\text{HCl});$$

$$\frac{m(\text{KOH}) \cdot V^a(\text{KOH}_{\text{розч.}})}{M(\text{KOH}) \cdot V_{\text{м.к.}}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$m(\text{KOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}_{\text{розч.}}) \cdot M(\text{KOH}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V^a(\text{KOH}_{\text{розч.}})};$$

$$m(\text{KOH}) = \frac{0,09765 \cdot 19,40 \cdot 56,1056 \cdot 250,00}{1000 \cdot 20,00} = 1,3286 \text{ (г)}.$$

3. Яка масова частка (%) калій гідроксиду у зразку?

$$w(\%)(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{m(\text{KOH} \cdot \text{техн.})} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{KOH}) = \frac{1,3286}{1,4000} \cdot 100 = 94,90.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{KOH}) = 94,90$.

Задача 13. Наважку кальцинованої соди масою 0,1324 г розчинили у довільному об'ємі води і відтитрували з індикатором метиловим оранжевим стандартним розчином хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини гідроген хлориду 0,1000 моль/дм³ ($K = 0,9850$). На титрування цього розчину витрачено розчин хлоридної кислоти об'ємом 24,45 см³. Розрахувати масову частку (%) динатрій карбонату у зразку.

Дано:

$$m(\text{зразка}) = 0,1324 \text{ г}$$

$$K(\text{HCl}) = 0,9850$$

$$c_{\text{теор.}}(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{HCl розч.}) = 24,45 \text{ см}^3$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$$

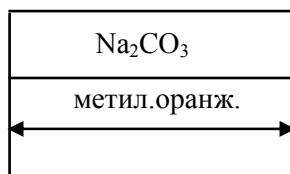
З довідника:

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,989 \text{ г/моль.}$$

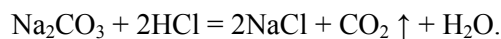
Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності динатрій карбонату, гідроген хлориду та молярна маса речовини еквівалента динатрій карбонату?

Схема титрування динатрій карбонату робочим розчином хлоридної кислоти з індикатором метиловим оранжевим:



Рівняння реакції взаємодії динатрій карбонату з гідроген хлоридом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \cdot 105,989 = 52,9945 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка практична концентрація гідроген хлориду?

$$K = \frac{c_{\text{практ.}}(\text{HCl})}{c_{\text{теор.}}(\text{HCl})}; \quad c_{\text{практ.}}(\text{HCl}) = K \cdot c_{\text{теор.}}(\text{HCl});$$

$$c_{\text{практ.}}(\text{HCl}) = 0,9850 \cdot 0,1000 = 0,09850 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка маса динатрій карбонату?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl});$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{52,9945 \cdot 0,09850 \cdot 24,45}{1000} = 0,1276 \text{ (г)}.$$

4. Яка масова частка (%) динатрій карбонату у зразку?

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{зразка})} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,1276}{0,1324} \cdot 100 = 96,40.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 96,40$.

Задача 14. З $50,00 \text{ см}^3$ розчину нітратної(V) кислоти, густина якої $1,4 \text{ г/см}^3$, приготували розчин у мірній колбі об'ємом $1000,0 \text{ см}^3$. На титрування аліквоти стандартного розчину калій гідроксиду об'ємом $20,00 \text{ см}^3$ ($T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,04904 \text{ г/см}^3$) витрачено об'єм $26,88 \text{ см}^3$ приготованого розчину нітратної(V) кислоти. Розрахувати масову частку (%) гідроген нітрату(V) у вихідному розчині.

Дано:

$$V(\text{HNO}_3_{\text{конц.}}) = 50,00 \text{ см}^3$$

$$\rho(\text{HNO}_3_{\text{конц.}}) = 1,4 \text{ г/см}^3$$

$$V_{\text{м.к.}} = 1000,0 \text{ см}^3$$

$$V^a(\text{KOH}) = 20,00 \text{ см}^3$$

$$T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,04904 \text{ г/см}^3$$

$$V(\text{HNO}_3_{\text{розч.}}) = 26,88 \text{ см}^3$$

$$w(\%)(\text{HNO}_3) - ?$$

З довідника

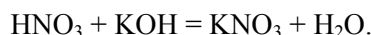
$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,080 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{HNO}_3) = 63,013 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності гідроген нітрату(V) і калій гідроксиду?

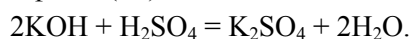
Рівняння реакції взаємодії гідроген нітрату з калій гідроксидом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{HNO}_3) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{KOH}) = 1.$$

2. Які фактор еквівалентності та молярна маса речовини еквівалента дигідроген сульфату(VI)?

Рівняння реакції взаємодії калій гідроксиду з дигідроген сульфатом(VI):



$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98,080 = 49,040 \text{ (г/моль)};$$

3. Яка молярна концентрація калій гідроксиду в розчині?

$$T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{KOH}) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000};$$

$$c(\text{KOH}) = \frac{T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)};$$

$$c(\text{KOH}) = \frac{0,04904 \cdot 1000}{49,040} = 1,0000 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Яка маса гідроген нітрату в розчині об'ємом 26,88 см³?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{KOH}) = n(\text{HNO}_3);$$

$$\frac{c(\text{KOH}) \cdot V^a(\text{KOH розч.})}{1000} = \frac{m_1(\text{HNO}_3)}{M(\text{HNO}_3)};$$

$$m_1(\text{HNO}_3) = \frac{c(\text{KOH}) \cdot V^a(\text{KOH розч.}) \cdot M(\text{HNO}_3)}{1000}$$

$$m_1(\text{HNO}_3) = \frac{1,0000 \cdot 20,00 \cdot 63,013}{1000} = 1,2603 \text{ (г)}.$$

5. Яка маса гідроген нітрату в розчині нітратної кислоти об'ємом 1000,0 см³?

$$m_2(\text{HNO}_3) = \frac{m_1(\text{HNO}_3) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V(\text{HNO}_3 \text{ розч.})};$$

$$m_2(\text{HNO}_3) = \frac{1,2603 \cdot 1000,00}{26,88} = 46,8847 \text{ (г)}.$$

6. Яка маса розчину концентрованої нітратної кислоти об'ємом 50,00 см³?

$$\rho(\text{HNO}_3_{\text{конц.}}) = \frac{m(\text{HNO}_3_{\text{конц.}})}{V(\text{HNO}_3_{\text{конц.}})};$$

$$m(\text{HNO}_3_{\text{конц.}}) = \rho(\text{HNO}_3_{\text{конц.}}) \cdot V(\text{HNO}_3_{\text{конц.}});$$

$$m(\text{HNO}_3_{\text{конц.}}) = 1,4 \cdot 50,00 = 70,00 \text{ (г)}.$$

7. Яка масова частка (%) гідроген нітрату в концентрованому розчині нітратної кислоти ?

$$w(\%)(\text{HNO}_3) = \frac{m_2(\text{HNO}_3)}{m(\text{HNO}_3_{\text{конц.}})} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{HNO}_3) = \frac{46,8847}{70,00} \cdot 100 = 66,98.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{HNO}_3) = 66,98$.

Задача 15. Для аналізу натрій гідроксиду, який частково перетворився під впливом карбон(IV) оксиду повітря в динатрій карбонат, з наважки зразка масою 0,9184 г приготували розчин у мірній колбі об'ємом 250,0 см³. На титрування аліквоти цього розчину об'ємом 25,00 см³ з індикатором фенолфталеїном витрачено стандартний розчин хлоридної кислоти об'ємом 20,70 см³. На титрування такого ж об'єму приготовленого розчину натрій гідроксиду з індикатором метиловим оранжевим витрачено стандартний розчин хлоридної кислоти об'ємом 21,48 см³. Молярна концентрація речовини гідроген хлориду в стандартному розчині становить 0,1042 моль/дм³. Розрахувати масову частку (%) натрій гідроксиду та динатрій карбонату в зразку.

Дано:

$$m(\text{суміші}) = 0,9184 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 250,0 \text{ см}^3$$

$$V^a(\text{суміші, розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{HCl розч.})_{\text{ф-фт.}} = 20,70 \text{ см}^3$$

$$V(\text{HCl розч.})_{\text{метил.ор.}} = 21,48 \text{ см}^3$$

$$c(\text{HCl}) = 0,1042 \text{ моль/дм}^3$$

$$w(\%)(\text{NaOH}) - ?$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$$

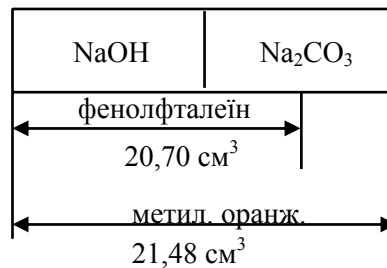
З довідника

$$M(\text{NaOH}) = 39,997 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,989 \text{ г/моль}.$$

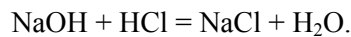
Розв'язування:

Схема титрування суміші натрій гідроксиду і динатрій карбонату робочим розчином хлоридної кислоти з індикаторами метиловим оранжевим і фенолфталеїном:



1. Які фактори еквівалентності натрій гідроксиду та гідроген хлориду?

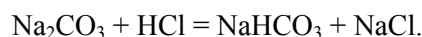
Рівняння реакції взаємодії натрій гідроксиду з гідроген хлоридом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = 1.$$

2. Який фактор еквівалентності та молярна маса речовини еквівалента динатрій карбонату?

Рівняння реакції взаємодії динатрій карбонату з гідроген хлоридом при титруванні з фенолфталеїном:



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1; \quad M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,989 \text{ г/моль}.$$

3. Який об'єм хлоридної кислоти витрачено на титрування динатрій карбонату до натрій гідрогенкарбонату?

$$V_1(\text{HCl}) = 21,48 - 20,70 = 0,78 \text{ (см}^3\text{)}.$$

4. Який об'єм хлоридної кислоти витрачено на титрування натрій гідроксиду?

$$V_2(\text{HCl}) = 20,70 - 0,78 = 19,92 \text{ (см}^3\text{)}.$$

5. Яка маса динатрій карбонату в аліквоті?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_1(\text{HCl});$$

$$\frac{m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}_{\text{розч.}}) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000};$$

$$m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,1042 \cdot 0,78 \cdot 105,989}{1000} = 0,008614 \text{ (г)}.$$

6. Яка маса динатрій карбонату в наважці?

$$m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{суміші розч})};$$

$$m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,008614 \cdot 250,0}{25,00} = 0,08614 \text{ (г)}.$$

7. Яка масова частка (%) динатрій карбонату в суміші?

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{суміші})} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,08614}{0,9184} \cdot 100 = 9,38.$$

8. Яка маса натрій гідроксиду в аліквоті?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n_1(\text{NaOH}) = n_2(\text{HCl}) ;$$

$$\frac{m_1(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}_{\text{розч.}})}{1000} ;$$

$$m_1(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}_{\text{розч.}}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000} ;$$

$$m_1(\text{NaOH}) = \frac{0,1042 \cdot 19,92 \cdot 39,997}{1000} = 0,08302 \text{ (г)}.$$

9. Яка маса натрій гідроксиду в наважці?

$$m_2(\text{NaOH}) = \frac{m_1(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{суміші})} ;$$

$$m_2(\text{NaOH}) = \frac{0,08302 \cdot 250,0}{25,00} = 0,8302 \text{ (г)}.$$

10. Яка масова частка (%) натрій гідроксиду в суміші?

$$w(\%)(\text{NaOH}) = \frac{m_2(\text{NaOH})}{m(\text{суміші})} \cdot 100 ;$$

$$w(\%)(\text{NaOH}) = \frac{0,8302}{0,9184} \cdot 100 = 90,40.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 9,38$, $w(\%)(\text{NaOH}) = 90,40$.

Задача 16. З наважки динатрій карбонату масою 1,0140 г, яка містить домішки натрій гідрогенкарбонату, приготували розчин у мірній колбі об'ємом 200,0 см³. На титрування цього розчину об'ємом 20,00 см³ з індикатором фенолфталеїном витрачено 8,72 см³ стандартного розчину сульфатної(VI) кислоти з $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004920 \text{ г/см}^3$. При

дотитруванні цього ж розчину з індикатором метиловим оранжевим (без доливання бюретки) другий відлік об'єму кислоти по бюретці склав 18,10 см³. Розрахувати масову частку (%) динатрій карбонату і натрій гідрогенкарбонату у зразку.

Дано:

$$m(\text{суміші}) = 1,0140 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 200,0 \text{ см}^3$$

$$V^a(\text{суміші, розч.}) = 20,00 \text{ см}^3$$

$$V_1(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.})_{\text{ф-фт.}} = 8,72 \text{ см}^3$$

$$V_2(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.})_{\text{метилов.}} = 18,10 \text{ см}^3$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004920 \text{ г/см}^3$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$$

$$w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

З довідника:

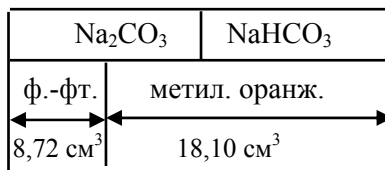
$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,080 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,989 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{NaHCO}_3) = 84,007 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

Схема титрування суміші динатрій карбонату і натрій гідрогенкарбонату робочим розчином сульфатної(VI) кислоти з індикаторами фенолфталеїном і метиловим оранжевим:

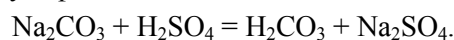


1. Який об'єм розчину сульфатної кислоти був би затрачений на титрування динатрій карбонату, який міститься в аліквоті об'ємом 20,00 см³, до карбонатної кислоти?

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = 8,72 \cdot 2 = 17,44 \text{ (см}^3\text{)}.$$

2. Які фактори еквівалентності та молярні маси речовин еквівалентів динатрій карбонату і дигідроген сульфату(VI)?

Рівняння реакції взаємодії динатрій карбонату з дигідроген сульфатом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3);$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \cdot 105,989 = 52,995 \text{ (г/моль)};$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98,080 = 49,040 \text{ (г/моль)}.$$

3. Яка маса динатрій карбонату міститься в аліквоті суміші об'ємом 20,00 см³?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів:

$$n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$\frac{m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 2V_1(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.})}{1000} =$$

$$= \frac{T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 2V_1(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.})}{M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)};$$

$$m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 2V_1(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)};$$

$$m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,004920 \cdot 17,44 \cdot 52,995}{49,040} = 0,09273 \text{ (г)}.$$

4. Яка маса динатрій карбонату в наважці суміші?

$$m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{суміші розч.})};$$

$$m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,09273 \cdot 200,0}{20,00} = 0,9273 \text{ (г)}.$$

5. Яка масова частка (%) динатрій карбонату в суміші?

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{суміші})} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,9273}{1,0140} \cdot 100 = 91,45.$$

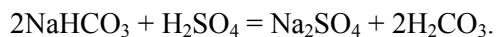
6. Який об'єм розчину сульфатної кислоти витрачено на титрування натрій гідрогенкарбонату, який міститься в аліквотному об'ємі 20,00 см³?

$$V_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = V_2(\text{H}_2\text{SO}_4) - 2V_1(\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$V_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 18,10 - 2 \cdot 8,72 = 0,66 \text{ (см}^3\text{)}.$$

7. Які фактори еквівалентності натрій гідрогенкарбонату та дигідроген сульфату?

Рівняння реакції взаємодії натрій гідрогенкарбонату з дигідроген сульфатом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{NaHCO}_3) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2.$$

8. Яка маса NaHCO₃ містилась в аліквоті суміші об'ємом 20,00 см³?

$$\frac{m_1(\text{NaHCO}_3)}{M(\text{NaHCO}_3)} = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.})}{1000} =$$
$$= \frac{T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_3(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.})}{M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)},$$

$$m_1(\text{NaHCO}_3) = \frac{T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_3(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) \cdot M(\text{NaHCO}_3)}{M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)},$$

$$m_1(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,004920 \cdot 0,66 \cdot 84,007}{49,040} = 0,005563 \text{ (г)}.$$

9. Яка маса натрій гідрогенкарбонату в наважці суміші?

$$m_2(\text{NaHCO}_3) = \frac{m_1(\text{NaHCO}_3) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{суміші розч.})};$$

$$m_2(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,005563 \cdot 200,0}{20,00} = 0,05563 \text{ (г)}.$$

10. Яка масова частка (%) натрій гідрогенкарбонату в суміші?

$$w(\%)(\text{NaHCO}_3) = \frac{m_2(\text{NaHCO}_3)}{m(\text{суміші})} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,05563}{1,0140} \cdot 100 = 5,47.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 91,45,$

$w(\%)(\text{NaHCO}_3) = 5,47.$

Задача 17. До розчину діамоній сульфату було добавлено стандартного розчину натрій гідроксиду об'ємом $25,00 \text{ см}^3$ ($T(\text{NaOH}) = 0,009021 \text{ г/см}^3$). Потім кип'ятінням з розчину було видалено амоніак. На відтитрування залишку натрій гідроксиду витрачено стандартний розчин хлоридної кислоти об'ємом $6,30 \text{ см}^3$ ($T(\text{HCl}) = 0,007860 \text{ г/см}^3$). Обчислити масу діамоній сульфату в розчині.

Дано:

$$V(\text{NaOH розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$T(\text{NaOH}) = 0,009021 \text{ г/см}^3$$

$$V(\text{HCl розч.}) = 6,30 \text{ см}^3$$

$$T(\text{HCl}) = 0,007860 \text{ г/см}^3$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) - ?$$

3 довідника

$$M(\text{NaOH}) = 39,997 \text{ г/моль};$$

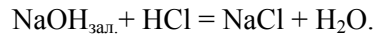
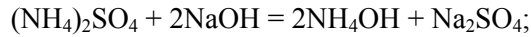
$$M(\text{HCl}) = 36,461 \text{ г/моль};$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132,140 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності натрій гідроксиду, гідроген хлориду, діамоній сульфату та молярна маса речовини еквівалента діамоній сульфату?

Рівняння реакцій, які проходять при аналізі:



$$f_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1/2.$$

$$M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = f_{\text{екв.}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) \cdot M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4);$$

$$M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 132,140 = 66,070 \text{ (г/моль)}.$$

2. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (при зворотному титруванні):

$$n(1/2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl}).$$

3. Яка молярна концентрація натрій гідроксиду в розчині?

$$c(\text{NaOH}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot 1000}{M(\text{NaOH})};$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0,009021 \cdot 1000}{39,997} = 0,2255 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Яка молярна концентрація розчину хлоридної кислоти?

$$c(\text{HCl}) = \frac{T(\text{HCl}) \cdot 1000}{M(\text{HCl})};$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,007860 \cdot 1000}{36,461} = 0,2156 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Яка маса діамоній сульфату?

$$\frac{m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)}{M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}_{\text{розч.}})}{1000} -$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}_{\text{розч.}})}{1000}; \\
m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = & \\
= & \left[\frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} - \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \right] \times \\
& \times M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4); \\
m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = & \\
= & \left[\frac{0,2255 \cdot 25,00}{1000} - \frac{0,2156 \cdot 6,30}{1000} \right] \times 66,070 = 0,2828 \text{ (г)}.
\end{aligned}$$

Відповідь: $m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,2828 \text{ г}$.

Задача 18. Пшеничне борошно аналізували на вміст Нітрогену за К'ельдалем. Амоніак, що виділили з наважки борошна масою 7,0200 г, відігнали в стандартний розчин сульфатної кислоти об'ємом 100,0 см³ ($T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}) = 0,02260 \text{ г/см}^3$). По закінченню відгонки розчин розбавили водою у мірній колбі об'ємом 200,0 см³. На титрування 20,00 см³ одержаного розчину витрачено стандартний розчин калій гідроксиду об'ємом 19,61 см³ з молярною концентрацією речовини калій гідроксиду 0,1020 моль/дм³. Обчислити масову частку (%) Нітрогену в борошні в перерахунку на динітроген.

Дано:

$$m(\text{борошна}) = 7,0200 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = 100,0 \text{ см}^3$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}) = 0,02260 \text{ г/см}^3$$

$$V_{\text{м.к.}} = 200,0 \text{ см}^3$$

$$V^a(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.})_{\text{зал.}} = 20,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{KOH розч.}) = 19,61 \text{ см}^3$$

$$c(\text{KOH}) = 0,1020 \text{ моль/дм}^3$$

$$w(\%)(\text{N}_2) - ?$$

З довідника:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,080 \text{ г/моль};$$

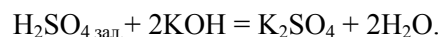
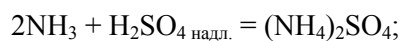
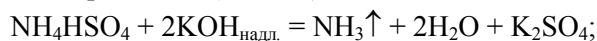
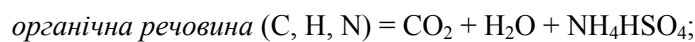
$$M(\text{KOH}) = 56,1056 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{N}_2) = 28,0134 \text{ г/моль}.$$

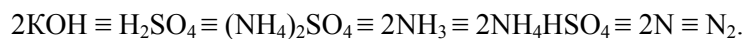
Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності діамоній сульфату, динітрогену, дигідроген сульфату, натрій гідроксиду та молярні маси речовин еквівалентів динітрогену і дигідроген сульфату:

Рівняння реакцій, які проходять при аналізі:



Повна стехіометрія загального визначення Нітрогену, в перерахунку на динітроген, кислотно-основним титруванням має вигляд:



(Позначення \equiv замінює слово еквівалентність)

$$f_{\text{екв.}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{N}_2) = 1/2;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{KOH}) = 1;$$

$$M(1/2\text{N}_2) = f_{\text{екв.}}(\text{N}_2) \cdot M(\text{N}_2);$$

$$M(1/2N_2) = 1/2 \cdot 28,0134 = 14,0067 \text{ (г/моль)};$$

$$M(1/2H_2SO_4) = f_{екв.}(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4);$$

$$M(1/2H_2SO_4) = 1/2 \cdot 98,080 = 49,040 \text{ (г/моль)}.$$

2. Який титр стандартного розчину сульфатної кислоти?

$$T(H_2SO_4/KOH) = \frac{T(H_2SO_4) \cdot M(KOH)}{M(1/2H_2SO_4)};$$

$$T(H_2SO_4) = \frac{T(H_2SO_4/KOH) \cdot M(1/2H_2SO_4)}{M(KOH)};$$

$$T(H_2SO_4) = \frac{0,02260 \cdot 49,040}{56,1056} = 0,01975 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

3. Яка молярна концентрація речовини еквівалента дигідроген сульфату в розчині?

$$c(1/2H_2SO_4) = \frac{T(H_2SO_4) \cdot 1000}{M(KOH)};$$

$$c(1/2H_2SO_4) = \frac{0,01975 \cdot 1000}{49,040} = 0,4027 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Яка маса динітрогену в наважці борошна?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів (при зворотному титруванні):

$$n(1/2N_2) = n(1/2H_2SO_4) - n(KOH);$$

$$\frac{m(N_2)}{M(1/2N_2)} = \frac{c(1/2H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4 \text{ розч.})}{1000} -$$

$$\frac{c(KOH) \cdot V(KOH \text{ розч.}) \cdot V_{м.к.}}{1000 \cdot V^a(H_2SO_4 \text{ розч.})_{зал.}}$$

$$\left[\frac{\dots}{\dots} \right] \cdot m(\text{N}_2) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000}$$

$$= 0,2839 \text{ (г)}.$$

5. Яка масова частка (%) динітрогену в борошні?

$$w(\%)(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{m(\text{борошна})} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{N}_2) = \frac{0,2839}{7,0200} \cdot 100 = 4,04.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{N}_2) = 4,04.$

Задача 19. Для визначення зв'язаного амоніаку розчин діамоній сульфату, який аналізують, об'ємом $15,00 \text{ см}^3$ обробили формальдегідом. На підформування кислоти, що утворилась, витрачено розчин луку об'ємом $48,50 \text{ см}^3$ з молярною концентрацією речовини натрій гідроксиду $1,012 \text{ моль/дм}^3$. Визначити масу зв'язаного амоніаку в розчині об'ємом 1 дм^3 .

Дано:

$$V^a((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = 15,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{NaOH розч.}) = 48,50 \text{ см}^3$$

$$c(\text{NaOH}) = 1,0120 \text{ моль/дм}^3$$

$$V((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = 1 \text{ дм}^3$$

$$m_2(\text{NH}_3) - ?$$

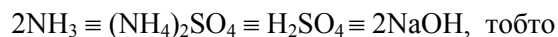
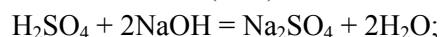
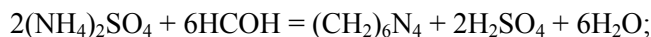
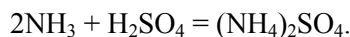
З довідника:

$$M(\text{NH}_3) = 17,0305 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності амоніаку, дигідроген сульфату, діамоній сульфату та натрій гідроксиду?

Рівняння реакцій, які відбуваються при аналізі (титрування замісника):



2 моль амоніаку еквівалентні 1 моль діамоній сульфату(VI), 1 моль діамоній сульфату(VI) еквівалентний 1 моль дигідроген сульфату(VI), а 1 моль дигідроген сульфату(VI) еквівалентний 2 моль натрій гідроксиду.

$$f_{\text{екв.}}(\text{NH}_3) = 1; \quad f_{\text{екв.}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1/2;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) = 1.$$

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів:

$$n(\text{NH}_3) = n(1/2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH}).$$

2. Яка маса зв'язаного амоніаку в аліквоті розчину діамоній сульфату об'ємом 15,00 см³?

$$\frac{m_1(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$m_1(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}_{\text{розч.}}) \cdot M(\text{NH}_3)}{1000};$$

$$m_1(\text{NH}_3) = \frac{1,0120 \cdot 48,50 \cdot 17,0305}{1000} = 0,8359 \text{ (г)}.$$

3. Яка маса зв'язаного амоніаку в розчині діамоній сульфату об'ємом 1 дм³?

$$m_2(\text{NH}_3) = \frac{m_1(\text{NH}_3) \cdot V((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ розч.})}{V^a((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ розч.})},$$

$$m_2(\text{NH}_3) = \frac{0,8359 \cdot 1000}{15,00} = 55,73 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m_2(\text{NH}_3) = 55,73 \text{ г}$.

Задача 20. Суміш сульфатної(VI) та фосфатної(V) кислот об'ємом $5,00 \text{ см}^3$ помістили у мірну колбу об'ємом $250,0 \text{ см}^3$ і довели розчин водою до мітки. На титрування одержаного розчину об'ємом $25,00 \text{ см}^3$ з індикатором метиловим оранжевим витрачено $30,15 \text{ см}^3$ розчину лугу з молярною концентрацією речовини натрій гідроксиду $0,08264 \text{ моль/дм}^3$. При дотитруванні цього розчину з фенолфталеїном витрата об'єму лугу по бюретці досягла $44,90 \text{ см}^3$. Визначити масу кожної з кислот у розчині суміші об'ємом 1 дм^3 , яку аналізують.

Дано:

$$V^a(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{конц.}} = 5,00 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{м.к.}} = 250,0 \text{ см}^3$$

$$V^a(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{розч.}} = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{NaOH}_{\text{розч.}})_{\text{метил. ор.}} = 30,15 \text{ см}^3$$

$$V(\text{NaOH}_{\text{розч.}})_{\text{ф-фт.}} = 44,90 \text{ см}^3$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,08264 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{суміші})_{\text{конц.}} = 1 \text{ дм}^3$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) - ?$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

З довідника:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,080 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 97,995 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

Схема титрування суміші дигідроген сульфату та тригідроген фосфату робочим розчином натрій гідроксиду з індикаторами метиловим оранжевим і фенолфталеїном:

H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
метил. оранж.	
фенолфталеїн	

1. Який об'єм стандартного розчину натрій гідроксиду витрачено на титрування 1/3 частини тригідроген фосфату?

$$V_1(\text{NaOH розч.}) = V(\text{NaOH розч.})_{\text{ф-фм.}} - V(\text{NaOH розч.})_{\text{м. ор.}}$$

$$V_1(\text{NaOH розч.}) = 44,90 - 30,15 = 14,75 \text{ (см}^3\text{)}.$$

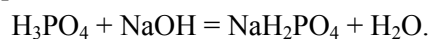
2. Який об'єм стандартного розчину натрій гідроксиду витрачається на титрування дигідроген сульфату?

$$V_2(\text{NaOH розч.}) = V(\text{NaOH розч.})_{\text{м. ор.}} - V_1(\text{NaOH розч.});$$

$$V_2(\text{NaOH розч.}) = 30,15 - 14,75 = 15,40 \text{ (см}^3\text{)}.$$

3. Яка маса тригідроген фосфату в 25,00 см³ розчину розведеної суміші?

Рівняння реакції взаємодії тригідроген фосфату з натрій гідроксидом при титруванні з індикатором метиловим оранжевим:



$$f_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.$$

$$M(f_{\text{екв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \text{ H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4).$$

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH});$$

$$\frac{m_1(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH розч.})}{1000};$$

$$m_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH розч.}) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{1000};$$

$$m_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{0,08264 \cdot 14,75 \cdot 97,995}{1000} = 0,1195 \text{ (г)}.$$

4. Яка маса тригідроген фосфату в 250,0 см³ розведеної суміші або в 5,00 см³ концентрованої суміші ?

$$m_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m_1(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{розв.}}};$$

$$m_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{0,1195 \cdot 250,0}{25,00} = 1,195 \text{ (г)}.$$

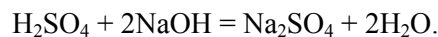
5. Яка маса тригідроген фосфату в 1 дм³ концентрованої суміші?

$$m_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m_2(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V(\text{суміші})_{\text{конц.}}}{V^a(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{конц.}}};$$

$$m_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1,195 \cdot 1000,0}{5,00} = 239,00 \text{ (г)}.$$

6. Які фактори еквівалентності дигідроген сульфату, натрій гідроксиду та молярна маса речовини еквівалента дигідроген сульфату?

Рівняння реакції взаємодії дигідроген сульфату з натрій гідроксидом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) = 1;$$

$$M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98,080 = 49,040 \text{ (г/моль)}.$$

7. Яка маса дигідроген сульфату в 25,00 см³ розчину розведеної суміші?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH});$$

$$\frac{m_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_2(\text{NaOH}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_2(\text{NaOH}_{\text{розч.}}) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000};$$

$$m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,08264 \cdot 15,40 \cdot 49,040}{1000} = 0,06241 \text{ (г)}.$$

8. Яка маса дигідроген сульфату в 250,0 см³ розведеної суміші або в 5,00 см³ концентрованої суміші?

$$m_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{розв.}}};$$

$$m_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,06241 \cdot 250,0}{25,00} = 0,6241 \text{ (г)}.$$

9. Яка маса дигідроген сульфату в 1 дм³ концентрованої суміші?

$$m_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_2(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{суміші})_{\text{конц.}}}{V^a(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{конц.}}};$$

$$m_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,6241 \cdot 1000,0}{5,00} = 124,82 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 239,00 \text{ г}; m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 124,82 \text{ г}.$

Задача 21. На титрування води об'ємом 100,0 см³ з індикатором метиловим оранжевим витрачено розчин хлоридної кислоти об'ємом 2,44 см³ з молярною концентрацією речовини гідроген хлориду 0,1103 моль/дм³. Обчислити карбонатну твердість води (в ммоль еквівалента кальцій- і магній-іонів у розчині об'ємом 1 дм³).

Дано:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 100,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{HCl розч.}) = 2,44 \text{ см}^3$$

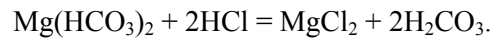
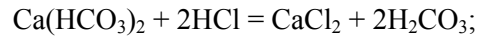
$$c(\text{HCl}) = 0,1103 \text{ моль/дм}^3$$

$$H(\text{H}_2\text{O}) - ?$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності кальцій гідрогенкарбонату та магній гідрогенкарбонату?

Рівняння реакцій взаємодії кальцій гідрогенкарбонату та магній гідрогенкарбонату з гідроген хлоридом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = 1/2.$$

2. Яка кількість ммоль речовин еквівалентів кальцій гідрогенкарбонату та магній гідрогенкарбонату у воді об'ємом 100,0 см³?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2); \quad 1/2\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = n(\text{HCl});$$

$$n(1/2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2); \quad 1/2\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl розч.});$$

$$\begin{aligned} n(1/2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2); \quad 1/2\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 &= \\ &= 0,1103 \cdot 2,44 = 0,2691 \text{ (ммоль)}. \end{aligned}$$

3. Яка твердість води?

$$H(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(1/2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2); \quad 1/2\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \cdot 1000,0}{100,0};$$

$$H(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,2691 \cdot 1000,0}{100,0} = 2,691 \text{ (ммоль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $H(\text{H}_2\text{O}) = 2,691 \text{ ммоль/дм}^3$.

Задача 22. Обчислити масу наважки зразка для визначення в ньому кальцій оксиду, масова частка якого складає приблизно 90%, щоб на титрування було витрачено розчин хлоридної кислоти об'ємом 20,00 см³ з титром 0,007300 г/см³.

Дано:

$$w(\%)(\text{CaO}) = 90$$

$$V(\text{HCl розч.}) = 20,00 \text{ см}^3$$

$$T(\text{HCl}) = 0,007300 \text{ г/см}^3$$

$$m(\text{зразка}) - ?$$

З довідника:

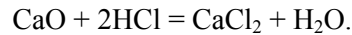
$$M(\text{HCl}) = 36,461 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{CaO}) = 56,077 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності гідроген хлориду і кальцій оксиду та молярна маса речовини еквівалента кальцій оксиду ?

Рівняння реакції взаємодії кальцій оксиду з гідроген хлоридом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{CaO}) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{CaO}) = f_{\text{екв.}}(\text{CaO}) \cdot M(\text{CaO});$$

$$M(1/2\text{CaO}) = 1/2 \cdot 56,077 = 28,0385 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка молярна концентрація стандартного розчину хлоридної кислоти ?

$$c(\text{HCl}) = \frac{T(\text{HCl}) \cdot 1000}{M(\text{HCl})};$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,007300 \cdot 1000}{36,461} = 0,2002 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка маса кальцій оксиду?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{CaO}) = n(\text{HCl});$$

$$\frac{m(\text{CaO})}{M(1/2\text{CaO})} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$m(\text{CaO}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}_{\text{розч.}}) \cdot M(1/2\text{CaO})}{1000};$$

$$m(\text{CaO}) = \frac{0,2002 \cdot 20,00 \cdot 28,0385}{1000} = 0,1123 \text{ (г)}.$$

4. Яка маса зразка?

$$w(\%)(\text{CaO}) = \frac{m(\text{CaO})}{m(\text{зразка})} \cdot 100;$$

$$m(\text{зразка}) = \frac{m(\text{CaO})}{w(\%)(\text{CaO})} \cdot 100;$$

$$m(\text{зразка}) = \frac{0,1123}{90} \cdot 100 = 0,1248 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{зразка}) = 0,1248 \text{ г}$.

Задача 23. Який об'єм розчину сульфатної кислоти, масова частка речовини в якому складає приблизно 10%, ($\rho(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = 1,07 \text{ г/см}^3$), необхідно взяти для аналізу, щоб на титрування кислоти було витрачено розчин лугу об'ємом $20,00 \text{ см}^3$ з молярною концентрацією натрій гідроксиду в розчині $0,1200 \text{ моль/дм}^3$?

Дано:

$$w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = 1,07 \text{ г/см}^3$$

$$V(\text{NaOH}_{\text{розч.}}) = 20,00 \text{ см}^3$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,1200 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = ?$$

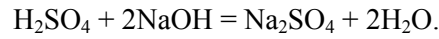
З довідника

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,080 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності натрій гідроксиду, дигідроген сульфату та молярна маса речовини еквівалента дигідроген сульфату?

Рівняння реакції взаємодії дигідроген сульфату з натрій гідроксидом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98,080 = 49,040 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка маса дигідроген сульфату?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH});$$

$$\frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}_{\text{розч.}}) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000};$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,1200 \cdot 20,00 \cdot 49,04}{1000} = 0,1177 \text{ (г)}.$$

3. Яка маса розчину дигідроген сульфату?

$$w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{розч.}})} \cdot 100;$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{розч.}}) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot 100;$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{розч.}}) = \frac{0,1177}{10} \cdot 100 = 1,177 \text{ (г)}.$$

4. Який об'єм розчину сульфатної кислоти?

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.})}{V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.})};$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.})}{\rho(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.})};$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = \frac{1,177}{1,07} = 1,1 \text{ (см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = 1,1 \text{ см}^3$.

Спосіб 2:

1. Яка молярна концентрація речовини дигідроген сульфату(VI) у розчині?

$$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = \frac{w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) \cdot 10}{M(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)};$$

$$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = \frac{10 \cdot 1,07 \cdot 10}{49,040} = 2,1819 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2. Який об'єм розчину сульфатної кислоти необхідно взяти?

$$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH розч.});$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH розч.})}{c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)};$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = \frac{0,1200 \cdot 20,00}{2,1819} = 1,1 \text{ (см}^3\text{)}$$

Відповідь: $V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = 1,1 \text{ см}^3$.

2.5.3. Обчислення індикаторних похибок кислотно-основного титрування

Задача 24. Розрахувати індикаторну похибку титрування, якщо на титрування з метиловим червоним

25,00 см³ розчину калій гідроксиду витрачено 25,00 см³ розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини HCl 0,1000 моль/дм³.

Дано:

$$c(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$V^a(\text{KOH розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{HCl розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$\text{ПТ}(\%)-?$$

З довідника: $pT_{\text{мет. червон.}} = 5,0$

Розв'язування:

1. Який тип індикаторної похибки має місце?

У зв'язку з тим, що титрування калій гідроксиду хлоридною кислотою закінчують при $pH = 5,0$, а не при $pH = 7,0$, то розчин лугу перетитровують, тобто має місце позитивна гідрогенна похибка титрування.

2. Яка індикаторна похибка титрування?

$$\begin{aligned} \text{ПТ}(\%)(\text{H}^{1+}) &= + \frac{10^{-pT} \cdot V_{\text{заг.}} \cdot 100}{c_{\text{поч.}}(\text{HCl}) \cdot V^a(\text{KOH розч.})} = \\ &= \frac{10^{-5} \cdot 50,00 \cdot 100}{0,1000 \cdot 25,00} = 0,02. \end{aligned}$$

Відповідь: $\text{ПТ}(\%)(\text{H}^{1+}) = 0,02$, що у межах дозованих значень.

Задача 25. Чи можна відтитрувати розчин ацетатної кислоти з молярною концентрацією речовини ацетатної кислоти у розчині 0,01000 моль/дм³ розчином натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини натрій

гідроксиду в розчині $0,01000$ моль/дм³ з індикатором нейтральним червоним?

Дано:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01000 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,01000 \text{ моль/дм}^3$$

ПТ(%) – ?

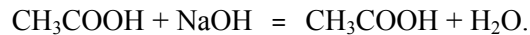
З довідника: $pT_{\text{інд.}} = 7,00$;

$$pK(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76.$$

Розв'язування:

1. Яке значення рН у точці еквівалентності?

Рівняння реакції:



рН у точці еквівалентності визначається гідролізом солі CH_3COONa (середовище лужне):

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK(\text{CH}_3\text{COOH}) + \frac{1}{2} \lg c(\text{CH}_3\text{COONa});$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{0,1000 \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_{\text{заг.}}} = \frac{0,1000}{2} = 0,05000 \text{ моль/дм}^3;$$

$$pH = 7 + 2,38 - 0,65 = 8,73.$$

2. Який тип індикаторної похибки має місце?

$pH_{\text{т.екв.}} = 8,73$; $pT_{\text{інд.}} = 7,00$, тобто розчин кислоти буде недотитрованим, має місце від'ємна кислотна похибка титрування.

3. Яка індикаторна похибка титрування?

$$ПТ(\%)(\text{HAn}) = -\frac{10^{-(pT - pK)} \cdot 100}{1 + 10^{-(pT - pK)}} = -\frac{10^{-2,24} \cdot 100}{1 + 10^{-2,24}} = -0,57.$$

Відповідь: $ПТ(\%)(\text{HAn}) = -0,57$, що більше, ніж дозволене значення (0,2%). Титрувати з даним індикатором не можна.

Задача 26. З яким індикатором можна відтитрувати розчин амоніаку хлоридною кислотою, щоб основна похибка титрування не перевищувала 0,1%?

Дано:

$$\frac{\text{ПТ}(\%)(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \leq 0,1}{\text{pT}_{\text{інд.}} - ?} \quad \text{З довідника: } \text{p}K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,76.$$

Розв'язування:

1. Яке значення pT повинно бути у індикатора?

$$\text{ПТ}(\%)(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = - \frac{\frac{n_{\text{невідтитр.}} \cdot 100}{n_{\text{відтитр.}}} \cdot 100}{1 + \frac{n_{\text{невідтитр.}}}{n_{\text{відтитр.}}}} = - \frac{10^{\text{pT} + \text{p}K - 14} \cdot 100}{1 + 10^{\text{pT} + \text{p}K - 14}} \leq 0,1;$$

$$10^{\text{pT} + 4,76 - 14} \cdot 100 \leq 0,1;$$

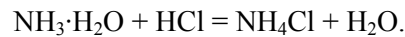
$$10^{\text{pT} - 9,24} \leq 10^{-3}; \quad \text{pT} - 9,24 \leq -3;$$

$$\text{pT} \leq -3 + 9,24 = 6,24; \quad \text{pT} \leq 6,24.$$

2. Яке значення pH у точці еквівалентності?

Оскільки об'єми розчину, який титрують, і титранта не вказані і не вказана молярна концентрація хлоридної кислоти, то допускаємо, що $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{HCl})$; тоді $V(\text{HCl розч.}) = V^a(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O розч.})$.

Рівняння реакції:



$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{т.екв.}} &= 7 - \frac{1}{2} \text{p}K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2} \lg c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \\ &= 7 - 2,38 + 0,65 = 5,27. \end{aligned}$$

3. З яким індикатором можна титрувати?

Оскільки $\text{pT}_{\text{інд.}}$ повинен бути $\leq 6,24$, але не менше 5,27, титрувати можна з метиловим червоним ($\text{pT} = 5,5$).

Відповідь: метиловий червоний.

РОЗДІЛ 3. ОКИСНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ (РЕДОКСМЕТРІЯ, ОКСРЕДМЕТРІЯ)*

3.1. Загальна характеристика методів окисно- відновного титрування

Методи окисно-відновного титрування ґрунтуються на окисно-відновних реакціях, пов'язаних з перенесенням електронів від однієї реагуючої речовини (відновника) до іншої (окисника).

Титриметричні методи, засновані на реакціях перенесення електронів, більш чисельні в порівнянні з методами, що засновані на реакціях іншого типу (кислотно-основних, осадження, комплексоутворення).

Методи окисно-відновного титрування класифікують за типом титранту, основними з яких є:

1. Перманганатометрія – метод, заснований на реакціях окиснення відновників калій манганатом(VII). Робочими розчинами в перманганатометрії є розчини калій манганату(VII) (KMnO_4) та оксалатної кислоти ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

2. Йодометрія – метод, який заснований на реакціях окиснення йодом або відновлення йодид-іонами. Робочими розчинами в йодометрії є розчин йоду (I_2) та пентакристалогідрату динатрій тіосульфату ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

* Терміни „редоксметрія”, „оксредметрія” утворюються від злиття двох англійських слів: reduction – відновлення і oxidation – окиснення.

3. Дихроматометрія – метод, який ґрунтується на окисненні відновників дихромат-іонами в кислому середовищі. Робочим розчином є розчин дикалій дихромату ($K_2Cr_2O_7$).

4. Цериметрія – метод, що заснований на використанні в якості окисника сполук церію(IV). Робочим розчином в цериметрії є розчин кристалогідрату церій(IV) сульфату $(1/4) (Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O)$. Використовуються також розчини комплексних амоніачних солей церію(IV): $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

5. Броматометрія – метод, заснований на реакціях окиснення калій броматом(V). Робочим розчином в броматометрії є розчин калій бромату(V) ($KBrO_3$).

6. Ванадатометрія – метод, заснований на окисненні відновників ванадат(V)-іонами. Робочим розчином у ванадатометрії є розчин калій ванадату(V) (KVO_3) або амоній ванадату(V) (NH_4VO_3).

7. Ферометрія – метод, який заснований на реакціях відновлення Fe^{2+} -іонами. Робочим розчином у ферометрії зазвичай є розчин солі Мора $((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$.

8. Аскорбінометрія – метод, заснований на застосуванні в якості робочого розчину аскорбінової кислоти ($C_6H_8O_6$), яка володіє відновними властивостями.

Як видно з наведеної класифікації, в якості титрантів у редоксметрії частіше використовують розчини окисників у зв'язку з тим, що при приготуванні і зберіганні стандартних розчинів відновників виникають ускладнення через окиснення їх киснем повітря.

Методи окисно-відновного титрування використовують у кількісному визначенні відновників, окисників та речовин, які не мають окисно-відновних властивостей, але взаємодіють з окисником чи відновником в еквівалентних співвідношеннях.

Реакції, що лежать в основі методів окисно-відновного титрування, повинні відповідати загальним вимогам до реакцій титриметричного аналізу. Однак, особливостями окисно-відновних реакцій є багатостадійність, вони часто проходять зі швидкістю, недостатньою для титриметричних визначень, значна кількість окисно-відновних реакцій є оборотними та проходять за участю середовища (кислоти або лугу).

3.2. Теоретичні основи окисно-відновного титрування

3.2.1. Напрявленість окисно-відновних процесів. Константа рівноваги окисно-відновних реакцій

Для передбачення можливості і глибини проходження окисно-відновної реакції у заданому напрямі розраховують константу рівноваги за формулою:

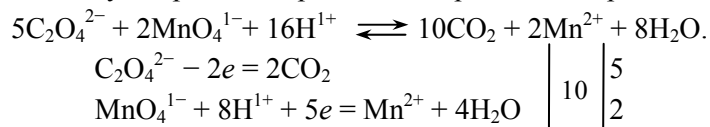
$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(E_{\text{ок.}}^{\circ} - E_{\text{відн.}}^{\circ}) \cdot n}{0,059} \quad (3.1)$$

де $E_{\text{ок.}}^{\circ}$ – стандартний окисно-відновний потенціал пари, що відповідає взятому окиснику;

$E_{\text{відн.}}^{\circ}$ – стандартний окисно-відновний потенціал пари, що відповідає відновнику;

n – збалансоване загальне число електронів, які віддає відновник (або приймає окисник).

Якщо різниця $(E^{\circ}_{\text{ок.}} - E^{\circ}_{\text{відн.}}) > 0$, то $K_{\text{рівн.}} > 1$, відповідно реакція проходить в заданому напрямі. Чим більша різниця між стандартними окисно-відновними потенціалами окисника і відновника $(E^{\circ}_{\text{ок.}} - E^{\circ}_{\text{відн.}})$, тим повніше буде проходити реакція. Наприклад, для реакції:



$$K_{\text{рівн.}} = \frac{[\text{CO}_2]^{10} [\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^8}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^5 [\text{MnO}_4^{1-}]^2 [\text{H}^{1+}]^{16}}$$

$$E^{\circ}(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,49 \text{ В}; \quad E^{\circ}(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В};$$

$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(1,51 - (-0,49)) \cdot 10}{0,059} \approx 339.$$

Таким чином, $K_{\text{рівн.}} = 10^{339}$. Це число показує, що добуток рівноважних молярних концентрацій речовин, що утворюються в результаті реакції, більший, ніж добуток рівноважних молярних концентрацій вихідних речовин у 10^{339} разів, тобто ця реакція відбувається практично до кінця (практично необоротна). При малій різниці стандартних окисно-відновних потенціалів реакція не проходить до кінця. Для використання такої реакції в титриметричному аналізі необхідно варіювати різними факторами (концентраціями реагуючих речовин, рН середовища, температурою), що впливають на величину окисно-відновного потенціалу, а, відповідно, і на напрямок реакції.

Типовим прикладом оборотних реакцій є реакція, яку застосовують у йодометрії для визначення арсенат(V)- та арсенат(III)-іонів:

$$\begin{aligned} & \text{H}_2\text{AsO}_4^{1-} + 2\text{I}^{1-} + 2\text{H}^{1+} \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{AsO}_2^{1-} + 2\text{H}_2\text{O}. \\ & 2\text{I}^{1-} - 2e = \text{I}_2 \\ & \text{H}_2\text{AsO}_4^{1-} + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{AsO}_2^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \left| \begin{array}{c} 2 \\ 1 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \right| \\ E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^{1-}) = 0,536 \text{ В}; & \quad E^\circ(\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}) = 0,56 \text{ В}; \\ \lg K_{\text{рiвн.}} = \frac{(E^\circ(\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}) - E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^{1-})) \cdot n}{0,059} = \\ = \frac{(0,56 - 0,536) \cdot 2}{0,059} \approx 0,81; & \quad K_{\text{рiвн.}} = 10^{0,81} = 6,46. \end{aligned}$$

Значення константи рівноваги показує, що добуток рівноважних молярних концентрацій продуктів реакції лише в 6,5 разів більший за добуток рівноважних молярних концентрацій вихідних речовин, тобто при встановленні рівноваги в розчині продукти реакції та вихідні речовини знаходяться у співрозмірних кількостях, тому для кількісного визначення арсену(V) необхідно зміщувати рівновагу реакції вправо. Для цього реакцію проводять у сильноокислому середовищі та в присутності великого надлишку йодид-іонів. При цьому окисно-відновний потенціал пари $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}$, згідно рівняння Нернста, збільшується

$$\begin{aligned} & E(\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}) = \\ & = E^\circ(\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_2^{1-}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}][\text{H}^{1+}]^2}{[\text{AsO}_2^{1-}][\text{H}_2\text{O}]^2}, \end{aligned}$$

а окисно-відновний потенціал пари $\text{I}_2/2\text{I}^{1-}$ зменшується, що також впливає з рівняння Нернста:

$$E(I_2/2I^{-}) = E^{\circ}(I_2/2I^{-}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^{-}]^2}.$$

Виділений йод відтитровують розчином динатрій тіосульфату (титрування замісника).

При визначенні арсену(III) рівновагу реакції зміщують у зворотному напрямку зв'язуванням гідроген-іонів натрій гідрогенкарбонатом (NaHCO₃) і введенням надлишку йоду. Залишок йоду відтитровують стандартним розчином динатрій тіосульфату (спосіб зворотного титрування).

3.2.2. Криві окисно-відновного титрування

При редоксметричному титруванні концентрації речовин або іонів, що беруть участь у реакції, постійно змінюються. Відповідно, повинен змінюватися й окисно-відновний потенціал розчину (E), подібно до того, як при кислотно-основному титруванні постійно змінюється рН розчину. Розрахунок *рівноважних значень* реального окисно-відновного потенціалу для різних моментів титрування проводять за рівнянням Нернста:

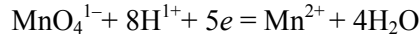
$$E(\text{Ox/Red}) = E^{\circ}(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

При 25 °C та йонній силі розчину, рівній нулю, рівняння Нернста приймає вигляд:

$$E(\text{Ox/Red}) = E^{\circ}(\text{Ox/Red}) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Для напівреакції окиснення або відновлення, що відбувається за участі H¹⁺-іонів у рівняння Нернста вводять концентрацію гідроген-іонів у відповідному ступені.

Наприклад, для напівреакції відновлення KMnO_4

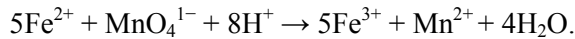


$$E(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^{1-}][\text{H}^{1+}]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Якщо величини окисно-відновних потенціалів, що відповідають різним моментам титрування, наносити на координатну площину, то утворяться криві титрування, аналогічні кривим кислотно-основного титрування.

Розрахуємо і побудуємо криву титрування ферум(II) сульфату розчином калій перманганату у кислому середовищі.

При титруванні проходить хімічна реакція:



Рівняння напівреакцій:



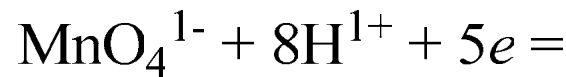
Як видно з рівнянь напівреакцій, Fe^{2+} -іон віддає один електрон, а MnO_4^{1-} -іон приєднує п'ять електронів.

У будь-який з моментів титрування розчин містить дві окисно-відновні пари: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ та $\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}$. Відповідно, для розрахунку величин окисно-відновного потенціалу розчину існують два рівняння:

$$E(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^{1-}][\text{H}^{1+}]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Після додавання кожної порції титранту у розчині встановлюється рівновага і $E(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$,



тому для розрахунку можна користуватися будь-яким рівнянням, дивлячись, яке зручніше. Поки не відтитровані всі Fe^{2+} -іони, рівноважні концентрації Fe^{2+} - і Fe^{3+} -іонів для будь-якого моменту титрування розрахувати досить легко. Концентрації MnO_4^{1-} -іонів, що не увійшли в реакцію, розрахувати набагато важче, бо доводиться використовувати константу рівноваги даної окисно-відновної реакції, яка має бути відома, і враховувати рівноважні концентрації Fe^{2+} -, Fe^{3+} - і Mn^{2+} -іонів у кожен момент титрування. Тому, для розрахунку окисно-відновного потенціалу до точки еквівалентності зручніше користуватися рівнянням Нернста для пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^o(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Зазвичай, першу точку на кривій титрування (до початку процесу титрування) не розраховують, оскільки в розчині присутня лише одна з форм визначуваної речовини (Fe^{2+} -іони), а концентрація Fe^{3+} -іонів мізерно мала.

При титруванні кількість речовини еквівалента Fe^{2+} -іонів – $n(\text{Fe}^{2+})$, які окиснені до Fe^{3+} -іонів, еквівалентна доданій кількості речовини еквівалента калій перманганату – $n(1/5\text{KMnO}_4)$.

$$n(\text{FeSO}_4)_{\text{відтитр.}} = n(1/5\text{KMnO}_4)$$

$$c(\text{FeSO}_4)_{\text{відтитр.}} \cdot V(\text{FeSO}_4)_{\text{відтитр.}} = c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

$$c(\text{FeSO}_4)_{\text{відтитр.}} = c(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$$

Наприклад, при додаванні до 100 см^3 $0,1 \text{ M}$ розчину FeSO_4 50 см^3 $0,1 \text{ n.}$ розчину KMnO_4 окисно-відновний потенціал системи дорівнює:

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,1 \cdot 50}{0,1 \cdot (100 - 50)} = 0,77 \text{ В.}$$

Аналогічно, при додаванні 99,9 см³ 0,1н. розчину КМnO₄ (початок стрибка титрування) окисно-відновний потенціал системи дорівнює:

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,1 \cdot 99,9}{0,1 \cdot (100 - 99,9)} = 0,947 \text{ В.}$$

При введенні надлишку калій перманганату легко розрахувати концентрації MnO₄¹⁻ і Mn²⁺-іонів в розчині, тому за точкою еквівалентності для обчислення окисно-відновного потенціалу слід використовувати рівняння Нернста для окисно-відновної пари MnO₄¹⁻/Mn²⁺:

$$E(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = E^o(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^{1-}] [\text{H}^{1+}]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Концентрація відновленої форми окисника (Mn²⁺-іонів) після точки еквівалентності залишається сталою, оскільки у розчині відсутні Fe²⁺-іони. Так при додаванні 100,1 см³ 0,1 н. розчину КМnO₄ (кінець стрибка титрування) окисно-відновний потенціал системи дорівнює:

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{0,1 \cdot (100,1 - 100)}{0,1 \cdot 100} = 1,475 \text{ В.}$$

Для спрощення розрахунків концентрацію гідроген-іонів вважають постійною і рівною 1 моль/дм³.

У точці еквівалентності для розрахунку $E_{\text{т. екв.}}$ сумують рівняння для розрахунку окисно-відновного потенціалу обох окисно-відновних пар, попередньо помноживши перше рівняння на 1 (число відданих електронів), а друге – на 5 (число прийнятих електронів):

$$1E = 1E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{1 \cdot 0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} +$$

$$5E = 5E^{\circ}(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) + \frac{5 \cdot 0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^{1-}]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$(5+1)E_{\text{т.екв}} = 1E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 5E^{\circ}(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) +$$

$$+ 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^{1-}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

Враховуючи, що в точці еквівалентності реагуючі речовини знаходяться в стехіометричних співвідношеннях

$$\frac{[\text{MnO}_4^{1-}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1}{5}, \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{5}{1}$$

Тоді,

$$0,059 \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^{1-}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]} = 0,059 \cdot \lg 1 = 0, \text{ а}$$

$$E_{\text{т.екв}} = \frac{1E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 5E^{\circ}(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+})}{5+1} =$$

$$= \frac{1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,51}{6} = 1,387 \text{ В.}$$

У загальному випадку, окисно-відновний потенціал в точці еквівалентності обчислюють за формулою:

$$E_{\text{т.екв}} = \frac{a \cdot E^{\circ}(\text{Ox}) + b \cdot E^{\circ}(\text{Red})}{a + b},$$

де a і b – коефіцієнти, які відповідають числу приєднаних і відданих електронів, відповідно.

Одержані дані розрахунків записують у таблицю (табл. 3.1) і будують криву титрування (рис. 3.1).

Таблиця 3.1

Зміна величини окисно-відновного потенціалу розчину при
титруванні 0,1M розчину FeSO₄ об'ємом 100 см³
0,1н. розчином KMnO₄ (с(H¹⁺) = 1 моль/дм³)

Додано розчину KMnO ₄ , см ³	Надлишок розчину, см ³		Обчислення потенціалу	Окисно- відновний потенціал <i>E</i> , В
	FeSO ₄	KMnO ₄		
50	50	—	$E = 0,770 + 0,059 \lg 1$	0,770
91	9	—	$E = 0,770 + 0,059 \lg 10,1$	0,829
99	1	—	$E = 0,770 + 0,059 \lg 99$	0,888
99,9	0,1	—	$E = 0,770 + 0,059 \lg 999$	0,947
100	—	—	$E = (0,770 + 5 \cdot 1,51)/(5+1)$	1,387
100,1	—	0,1	$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 0,001$	1,475
101	—	1	$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 0,01$	1,487
110	—	10	$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 0,1$	1,498
200	—	100	$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 1$	1,510

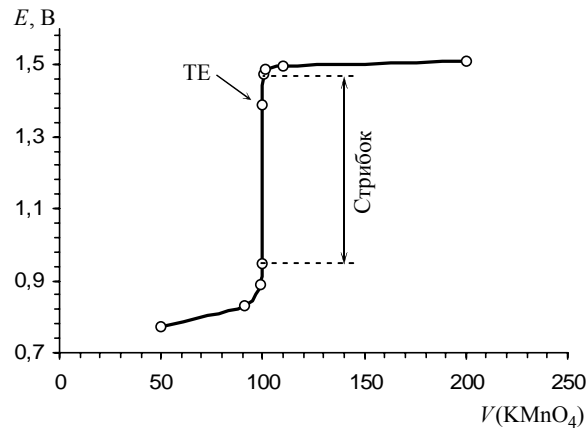


Рис. 3.1. Крива титрування 0,1М розчину FeSO_4 об'ємом 100 cm^3 0,1н. розчином KMnO_4 ($c(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/дм}^3$).
TE – точка еквівалентності.

Аналіз кривої титрування:

1. Криві редоксметричного титрування мають такий же вигляд, як і криві в кислотно-основному титруванні. Поблизу точки еквівалентності (TE) спостерігається різкий стрибок потенціалу. Навпаки, інші ділянки кривої характеризуються повільною зміною величини окисно-відновного потенціалу розчину. Як видно з рис. 3.1, на кривій титрування чітко виражений *стрибок титрування*, рівний 0,528 В (від 0,947 В до 1,475 В).

2. Значення окисно-відновного потенціалу в *точці еквівалентності* становить 1,387 В, тобто точка еквівалентності значно зміщена в бік більш високого значення потенціалу.

3. Наявністю стрибка на кривій титрування можна скористатися для фіксування TE за допомогою індикаторів. При індикаторному фіксуванні TE можна використати такі

окисно-відновні індикатори: 1,10-фенантролін (фероїн) ($E^{\circ}(\text{Ind}_{\text{ок.}}/\text{Ind}_{\text{відн.}}) = 1,06 \text{ В}$), 2-дифеніламінкарбонову кислоту (N-фенілантранілова кислота) ($E^{\circ}(\text{Ind}_{\text{ок.}}/\text{Ind}_{\text{відн.}}) = 1,00 \text{ В}$), нітро-*o*-фенантролін (нітрофероїн) ($E^{\circ}(\text{Ind}_{\text{ок.}}/\text{Ind}_{\text{відн.}}) = 1,25 \text{ В}$), 2,2-дипіридил (комплекс з Ru^{3+}), що підходить найкраще, тому що $E^{\circ}(\text{Ind}_{\text{ок.}}/\text{Ind}_{\text{відн.}}) = 1,33 \text{ В}$ фактично співпадає з ТЕ.

Для фіксування точки еквівалентності в перманганометрії користуються безіндикаторним методом, оскільки окиснена форма титранту забарвлена. Зайва крапля титранту надає розчину рожевого забарвлення.

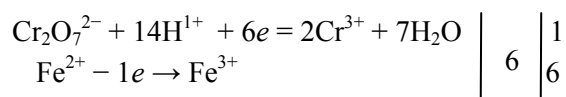
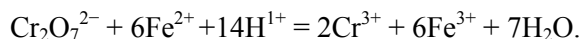
4. *Фактори, що впливають на величину стрибка титрування.*

Різниця стандартних окисно-відновних потенціалів окред-пар, які беруть участь у реакції.

Концентрації реагуючих речовин. Вигляд кривих редоксметричного титрування зазвичай не залежить від розбавлення розчину, оскільки в рівняння Нернста входить відношення концентрацій окисненої і відновленої форм, яке при розбавленні розчину не змінюється (якщо стехіометричні коефіцієнти для окисненої та відновленої форм у кожній з окисно-відновних пар однакові). Тому в редоксметричному титруванні застосовують більш розбавлені розчини, ніж у методах кислотно-основного титрування (молярна концентрація речовини еквівалента у більшості випадків дорівнює 0,05 або 0,02 моль/дм³).

Якщо ж стехіометричні коефіцієнти для окисненої та відновленої форм різні, то розбавлення розчину впливає на значення окисно-відновного потенціалу розчину, що

відповідно впливає й на ширину стрибка титрування. Наприклад, при дихроматометричному визначенні Fe^{2+} -іонів при титруванні відбувається реакція:



Окисно-відновний потенціал пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ виражається формулою:

$$\begin{aligned} E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) &= \\ &= E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^{1+}]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}. \end{aligned}$$

Якщо розбавити розчин у два рази, то відношення молярних рівноважних концентрацій $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{Cr}^{3+}]^2$ зросте в два рази, бо рівноважна концентрація Cr^{3+} -іонів в знаменнику підлогарифмічного виразу в рівнянні Нернста знаходиться в другому степені.

Концентрація H^{1+} -іонів. Окисно-відновний потенціал розчину сильно залежить від концентрації H^{1+} -іонів у розчині. Вплив цього фактору слід враховувати в усіх випадках, коли реакція проходить в кислому або лужному середовищі.

Температура. Як видно з рівняння Нернста, температура впливає на значення окисно-відновного потенціалу і, відповідно, на стрибок титрування.

Реагенти, здатні утворювати комплекси з окисненою або відновленою формою. Вступаючи в реакцію комплексоутворення з окисненою чи відновленою формою, ці реагенти змінюють концентрацію однієї з форм

(можливо і обох), впливаючи таким чином на величину окисно-відновного потенціалу розчину. Наприклад, при титруванні Fe^{2+} -іонів розчином калій дихромату в присутності ортофосфатної кислоти стрибок на кривій титрування збільшується, оскільки ортофосфатна кислота зв'язує Fe^{3+} -іони в комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$ (найбільш стійкий з усіх комплексних форм $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^{1+}$, $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ феруму(III) за даних умов), тим самим зменшуючи окисно-відновний потенціал пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (рис. 3.2, розділ «Дихроматометрія»).

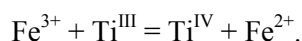
3.2.3. Способи фіксування точки еквівалентності в редоксметрії

Фіксування точки еквівалентності в редоксметрії можна проводити як з індикаторами, так і без використання індикаторів. Безіндикаторне титрування можливо проводити за умов різкої зміни забарвлення розчину, що титрують. Наприклад, при титруванні відновників розчином калій перманганату. Надлишок розчину калій перманганату в одну краплю забарвлює розчин, що титрують, у рожевий колір. При титруванні відновників йодом чи бромом надлишок йоду чи броду надає розчину блідо-жовтого забарвлення. Однак забарвлення розчинів йоду чи броду менш інтенсивне, ніж калій перманганату, тому результати безіндикаторного титрування в йодо- і бромометрії менш точні, ніж у перманганатометрії. У методі цериметрії також проводять безіндикаторне титрування (робочий розчин церію(IV) має жовте забарвлення).

У багатьох методах редоксметрії застосовують індикатори. Індикатори для редоксметричного титрування поділяють на групи:

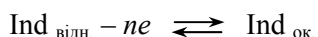
- індикатори, що вступають у специфічну реакцію з окисненою чи відновленою формами,
- власне редокс-індикатори.

Специфічним індикатором, наприклад, є тіоціанат-іон (SCN^{1-}), який з Fe^{3+} -іонами утворює координаційну сполуку $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ криваво-червоного кольору. Калій або амоній тіоціанат застосовується, зокрема, при визначенні $\text{Ti}(\text{III})$, де титрантом є розчин солі $\text{Fe}(\text{III})$.



Крохмаль є специфічним індикатором на йод, утворюючи з ним адсорбційно-комплексну сполуку яскраво-синього кольору.

Власне редокс-індикатори – речовини, які при досягненні певного значення окисно-відновного потенціалу розчину оборотно окиснюються чи відновлюються з різкою зміною забарвлення. Схематично окисно-відновний процес перетворення індикатора можна зобразити таким чином:



Звідси видно, що дві форми індикатора являють собою окисно-відновну пару $\text{Ind}_{\text{ок.}}/\text{Ind}_{\text{відн.}}$. Застосовуючи до оборотного процесу рівняння Нернста, отримуємо:

$$E = E^{\circ}(\text{Ind}_{\text{ок.}}/\text{Ind}_{\text{відн.}}) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ок.}}]}{[\text{Ind}_{\text{відн.}}]}.$$

Аналогічно кислотно-основним індикаторам, зміна кольору індикатора відповідає області, в якій відношення $[\text{Ind}_{\text{ок.}}]/[\text{Ind}_{\text{відн.}}]$ коливається від 1/10 до 10/1, тобто інтервал переходу забарвлення редокс-індикатора

$$E = E^{\circ}(\text{Ind}_{\text{ок.}}/\text{Ind}_{\text{відн.}}) \pm \frac{0,059}{n}$$

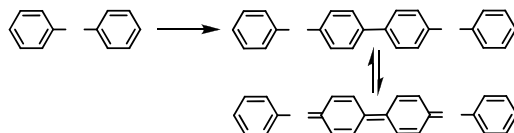
аналогічний інтервалу переходу забарвлення індикатора в кислотно-основному титруванні:

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1.$$

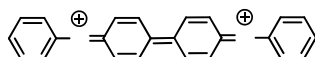
Окисно-відновний потенціал, що відповідає показнику титрування (рТ), дорівнює, як правило, E°_{Ind} .

Типовим представником редокс-індикаторів, одним з перших описаних у літературі, є дифеніламін. Він погано розчинний у воді, добре розчиняється в сульфатній кислоті; у вигляді такого розчину він і застосовується*. Для опису індикаторних властивостей дифеніламіну класичною є теорія Кольтгофа і Сарвера. Згідно її дифеніламін (ДФА) при окисненні необоротно перетворюється в дифенілбензидин (ДФБ), що не має забарвлення, який у свою чергу оборотно перетворюється в дифенілбензидин фіолетовий (ДФБФ) – синьо-фіолетова хіноїдна сполука. Механізм цього окиснення може бути представлений таким чином:

* Для приготування розчину дифеніламіну його розчиняють в концентрованій сульфатній кислоті у співвідношенні 1г дифеніламіну до 1000 см³ H₂SO₄ (w(%)(H₂SO₄) = 92,75).



Згідно квантово-хімічних розрахунків, синьо-фіолетове забарвлення продукту окиснення дифеніламіну в кислому середовищі обумовлене утворенням дикаїону протонованого N, N'-дифенілдіхінондіміну:

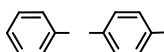


Стандартний окисно-відновний потенціал дифеніламіну $E^{\circ} = 0,76$ В. Інтервал переходу

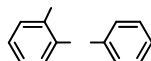
$$\Delta E = E^{\circ} (\text{Ind}_{\text{ок.}} / \text{Ind}_{\text{відн.}}) \pm \frac{0,059}{2} = 0,76 \pm 0,03 = 0,73 \div 0,79 \text{ (В)}.$$

При $E < 0,73$ В – розчин безбарвний, при $E > 0,79$ В розчин набуває синьо-фіолетового забарвлення.

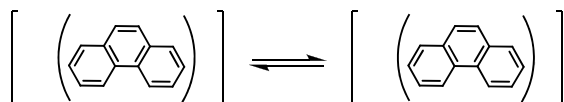
При введенні однієї сульфонової групи в молекулу дифеніламіну утворюється дифеніламінсульфо кислота, натрієва сіль якої володіє значно більшою розчинністю:



Ще кращою якістю (більш стійкі водні розчини) володіє *орто*-карбоксільне похідне дифеніламіну, відоме як N-фенілантранілова кислота:



Як редокс-індикатор знайшов також використання комплекс Fe(II) з ортофенантроліном, відомий як фероїн.



Використовують також і комплекси з іншими похідними цього ліганда.

Таблиця 3.2

Найважливіші редокс-індикатори, які застосовують в титриметричному аналізі

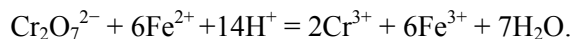
Fe

Індикатор	$E^\circ, \text{В}$	Забарвлення	
		окисненої форми	відновленої форми
Фероїн (комплекс Fe^{2+} з 1,10-фенантроліном)	+1,06	блідоблакитне	червоне
N-фенілантранілова кислота	+1,00	фіолетово-червоне	немає
Натрій дифеніламінсульфонат	+0,84	синє	немає
Дифеніламін	+0,76	фіолетове	немає
Дифенілбензидин	+0,76	фіолетове	немає

Вибір індикатора у редоксметрії

Для кожного титрування в методах редоксметрії можна застосовувати тільки ті редокс-індикатори, показник титрування яких (pT) лежить у межах стрибка титрування.

В якості прикладу розглянемо вибір індикатора при титруванні Fe^{2+} -іонів розчином калій дихромату:



Стрибок титрування знаходиться в інтервалі значень потенціалів від $E = 0,944 \text{ В}$ до $E = 1,302 \text{ В}$. Цю систему можна титрувати з N-фенілантраніловою кислотою, з

фероїном, а також з диметилфенантроліном ($E = 0,97 \text{ В}$). Однак, можна титрувати й з індикатором дифеніламіном, додавши в систему ортофосфатну кислоту, яка зв'язує Fe^{3+} -іони в комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$. Відповідно зменшується окисно-відновний потенціал пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, тобто область стрибка титрування буде починатися при меншому значенні E , а закінчуватиметься при тому ж значенні E , що й раніше. У присутності ортофосфатної кислоти стрибок титрування розширюється настільки, що показник титрування дифеніламіну вже входить в область стрибка титрування (рис. 3.2, розділ „Дихроматометрія”).

3.2.4. Особливості окисно-відновних реакцій, що заважають їх використанню в аналізі

Реакції, що використовуються в редоксметрії, повинні відповідати загальним вимогам, що висуваються до реакцій в титриметричному аналізі: реакції повинні бути практично необоротними, проходити з достатньою швидкістю, не повинні відбуватися побічні процеси, повинна бути можливість фіксування точки еквівалентності.

Однак, окисно-відновні реакції мають деякі особливості, що заважають їх використанню в аналізі. Ці особливості полягають у наступному.

1. Швидкість окисно-відновних реакцій менше швидкості обмінних реакцій. Часто окисно-відновні реакції проходять з недостатньою для титриметричного аналізу швидкістю.

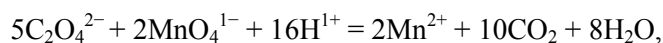
2. Більшість окисно-відновних реакцій оборотні, також можливий різний напрямок реакцій при одних і тих же вихідних речовинах.

3. Більшість окисно-відновних реакцій проходять у декілька стадій, що може призвести до порушення стехіометрії взаємодії між титрантом і визначуваним компонентом.

4. У багатьох окисно-відновних реакціях взаємодіють не тільки окисники з відновниками, але й інші речовини (наприклад, кислоти, луги тощо).

Для використання окисно-відновних реакцій у титриметричних цілях, тобто для кількісних визначень, необхідно використовувати різноманітні прийоми, що дозволяють усунути вищевказані недоліки окисно-відновних реакцій.

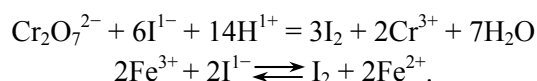
У тих випадках, коли окисно-відновні реакції проходять з *недостатньою для титриметрії швидкістю*, найбільш поширеним прийомом усунення цього недоліку є *нагрівання*. За правилом Вант-Гоффа при підвищенні температури на кожні 10°C швидкість реакції збільшується в 2-3 рази, тобто при підвищенні температури в арифметичній прогресії швидкість реакції збільшується в геометричній прогресії. Тому нерідко реакція, що практично не відбувається за кімнатної температури, при нагріванні проходить з достатньою швидкістю. Наприклад, реакція:



що проходить при перманганатометричному визначенні оксалатів або при стандартизації калій перманганату за

оксалатною кислотою, при кімнатній температурі проходить дуже повільно. Титрування, як правило, проводять при 80-86°C. За таких умов швидкість реакції значно збільшується.

У деяких випадках для підвищення швидкості реакції в реагуючу суміш вводять *надлишок вихідних реагентів*, що у відповідності з принципом Ле-Шательє та закону дії мас також веде до збільшення швидкості процесу. Подібний підхід використовують, наприклад, в йодометрії, коли для визначення окисників користуються значним надлишком калій йодиду (титрування замісника).



Аналогічний ефект створює і підвищення кислотності середовища у вище вказаних реакціях.

Застосування каталізаторів також прискорює проходження деяких титриметричних реакцій. Каталізатором може бути стороння речовина або продукт реакції. У другому випадку процес називається автокаталітичним, а відповідний продукт – автокаталізатором. Типовим прикладом автокаталізу є реакція окиснення оксалат-іонів калій перманганатом (рівняння реакції вказано вище).

Якщо змішати розчини оксалатної кислоти і калій перманганату то реакція, не дивлячись на велику різницю потенціалів ($E^\circ(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,49 \text{ В}$, $E^\circ(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$, $\Delta E^\circ \approx 2\text{В}$) практично не відбувається, і тільки через деякий час починає проходити з дуже великою швидкістю. Якщо ж Mn^{2+} -іони є в розчині від самого початку, то реакція

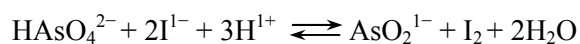
проходить швидко. Автокатализатором у даній реакції є Mn^{2+} -іони.

Оборотність деяких окисно-відновних реакцій значно ускладнює, а іноді і унеможлиблює їх використання в титриметричному аналізі. Про оборотність хімічної реакції судять за величиною константи рівноваги.

Константа рівноваги тим більша, чим більша різниця стандартних окисно-відновних потенціалів обох пар. Тому при титруванні відновників надають перевагу титрантам з високим значенням E° , а при титруванні окисників – відновникам з низьким значенням E° . При невеликій різниці стандартних окисно-відновних потенціалів (наприклад, в йодометрії) хімічне перетворення до кінця не відбудеться.

Для зміщення рівноваги вправо слід знову ж таки вводити *надлишок вихідних реагентів* (що можливо при зворотному титруванні та титруванні замісника), варіювати величиною рН середовища та температурою розчину, зв'язувати продукти реакції в малорозчинні або малодисоційовані сполуки.

Типовим прикладом оборотних реакцій є реакція йодометричного визначення арсенатів (III) і (V).

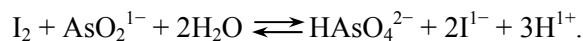


$$E^{\circ}(HAsO_4^{2-}/AsO_2^{-}) = 0,56 \text{ В}, E^{\circ}(I_2/2I^{-}) = 0,54 \text{ В}.$$

Виходячи з величин стандартних окисно-відновних потенціалів, можемо зробити висновок, що реакція проходить у прямому напрямку, але значною мірою є оборотною і не задовольняє вимогам до реакцій у титриметричному аналізі. У сильноокислому середовищі та

при значному надлишку йодид-іонів рівновага реакції значно зміщена вправо і тому ця реакція використовується для кількісного визначення арсенатів(V).

В слабколужному середовищі (NaHCO_3 підтримує $\text{pH} \approx 8$) $E(\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^{1-})$ знижується настільки, що реакція проходить згідно рівняння:



Зв'язування H^{1+} -іонів додаванням гідроген карбонат-іонів

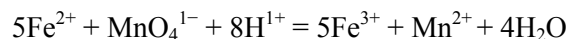


сприяє проходженню реакції у зворотному напрямку, тому ця реакція використовується для визначення арсенатів(III).

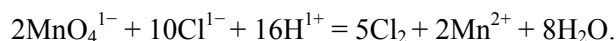
З можливістю зміни напрямку реакції на протилежний доводиться рахуватись особливо тоді, коли відповідні окисно-відновні пари мають близькі значення стандартних окисно-відновних потенціалів.

Стехіометрична взаємодія між титрантом і визначуваним компонентом – важлива умова використання реакції в кількісному аналізі. Однією з причин, що порушує їх стехіометричну взаємодію, є виникнення спряжених реакцій.

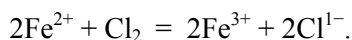
Типовим прикладом спряжених реакцій є реакція визначення Fe^{2+} -іонів в хлориднокислому середовищі або в присутності хлорид-іонів перманганатометричним методом. У присутності хлорид-іонів, поряд з основною реакцією



індукується реакція окиснення хлорид-іонів калій перманганатом:



Частина титранту калій перманганату витрачається на окиснення хлорид-іонів до вільного хлору, а хлор, у свою чергу, окиснює Fe^{2+} -іони.



Дана реакція проходить дуже повільно і частина хлору встигає вивітриться, тому спостерігається нестехіометрична витрата калій перманганату.

Вивченням спряжених реакцій займався відомий радянський вчений, фізико-хімік М. О. Шилов. Саме він у 1905 році розробив теорію спряжених реакцій, ввів поняття про хімічну індукцію та самоіндукцію, індуктори, актори й акцептори. Згідно цієї теорії, речовина, що бере участь у двох спряжених реакціях, називається *актором* (MnO_4^{1-} -іон), речовина, яка безпосередньо взаємодіє з актором, називається *індуктором* (Fe^{2+} -іон); речовина, що взаємодіє з актором під дією індуктора, називається *акцептором* (Cl^{1-} -іон).

Механізм основної реакції набагато складніший, ніж описується стехіометричними рівняннями. Механізм даної реакції на сьогоднішній день до кінця не вивчений. Найбільш достовірним є наступне пояснення даної реакції. Відновлення MnO_4^{1-} -іонів до Mn^{2+} -іонів за допомогою $\text{Fe}(\text{II})$ відбувається через утворення багатих енергією сполук мангану проміжних ступенів окиснення, особливо $\text{Mn}(\text{III})$, який відносно швидко окиснює Cl^{1-} -іони. Тобто можна зробити припущення, що потенціал пари $\text{Mn}(\text{III})/\text{Mn}(\text{II})$ дуже високий. У присутності сульфатів і фосфатів, які утворюють з $\text{Mn}(\text{III})$ комплексні сполуки,

окисно-відновний потенціал пари Mn(III)/Mn(II) знижується настільки, що Mn(III) вже не може окиснювати хлорид-іони, тоді як окиснення Fe²⁺-іонів до Fe³⁺-іонів Mn(III)-іонами відбувається ще досить легко.

Попереднє додавання більшої кількості Mn(II), згідно цього механізму, помітно знижує окисно-відновний потенціал пари Mn(III)/Mn(II).

$$E(\text{Mn(III)/Mn(II)}) = E^{\circ}(\text{Mn(III)/Mn(II)}) + 0,059 \lg \frac{[\text{Mn(III)}]}{[\text{Mn(II)}]}$$

Тому в присутності вказаних речовин індукованого окиснення хлорид-іонів не відбувається і титрування йонів Fe(II) приводить до правильних результатів.

Зазвичай при перманганатометричному визначенні Fe²⁺-іонів користуються сульфатною кислотою в якості середовища. Хлориднокислі розчини застосовують тільки в тому випадку, якщо хлоридна кислота була необхідна для переведення в розчин об'єкту, що аналізується. Зазвичай при такому титруванні в розчин додають суміш Циммермана-Рейнгарда*. Роль компонентів суміші зрозуміла зі сказаного вище. Крім того, ортофосфатна кислота зв'язує забарвлені Fe³⁺-іони в безбарвний комплекс, що полегшує встановлення ТЕ за появою блідо-рожевого забарвлення розчину; сульфатна кислота виконує також роль середовища.

* Для приготування суміші змішують 67 г кристалогідрату манган (II) сульфату (MnSO₄·4H₂O), розчиненого в 500 см³ води, 133 см³ концентрованого розчину сульфатної кислоти, 160 см³ розчину ортофосфатної кислоти з w(%) (H₃PO₄) = 85 і розбавляють водою до 1 дм³.

3.2.5. Питання для самоконтролю з тем „Загальна характеристика методів окисно-відновного титрування”, „Теоретичні основи окисно-відновного титрування,,

1. Назвіть основні методи окисно-відновного титрування. Вкажіть робочі розчини та їх роль в окисно-відновному процесі.

2. Як розраховується константа рівноваги окисно-відновної реакції? Як за величиною константи рівноваги визначити її напрям?

3. Як залежить величина стрибка титрування в методах окисно-відновного титрування від: а) концентрації вихідних розчинів; б) концентрації гідроген-іонів; в) різниці стандартних окисно-відновних потенціалів окисно-відновних пар? Відповідь обґрунтуйте.

6. Якими способами фіксується точка еквівалентності в редоксметрії? Наведіть конкретні приклади.

7. В чому полягає відмінність між редокс-індикаторами та специфічними індикаторами редоксметрії?

8. Як пов'язаний інтервал переходу редокс-індикатора з його стандартним окисно-відновним потенціалом?

9. Сформулюйте основні правила підбору редокс-індикаторів? Наведіть конкретні приклади.

10. Які недоліки окисно-відновних реакцій заважають їх використанню в титриметричному аналізі? Наведіть конкретні приклади. Як можна усунути ці недоліки?

11. Які реакції називаються автокаталітичними? Поясніть механізм автокаталізу на конкретному прикладі.

12. Які реакції називаються індукованими? Поясніть їх механізм на конкретному прикладі?

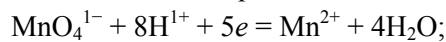
3.3. Методи окисно-відновного титрування

3.3.1. Перманганатометрія

3.3.1.1. Загальна характеристика методу

Метод перманганатометрії ґрунтується на реакціях окиснення відновників калій перманганатом. Найчастіше титрування стандартним розчином калій перманганату (калій манганату(VII)) проводять у кислому середовищі, але можливе титрування в нейтральних або лужних розчинах.

Окиснення калій перманганатом у *кислому середовищі* проходить з утворенням майже безбарвних Mn^{2+} -іонів у відповідності до рівняння:



$$f_{екв.}(KMnO_4) = 1/5; M(1/5KMnO_4) = 31,61 \text{ г/моль};$$

$$E^\circ(MnO_4^{1-}/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ В.}$$

Окисно-відновний потенціал даної системи у значній мірі залежить від концентрації гідроген-іонів:

$$E(MnO_4^{1-}/Mn^{2+}) = E^\circ(MnO_4^{1-}/Mn^{2+}) +$$

$$\frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^{1-}][H^{1+}]^8}{[Mn^{2+}]},$$

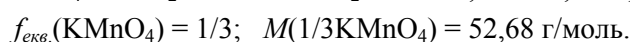
внаслідок цього в перманганатометрії використовують середовища із значною кислотністю, найчастіше сульфатнокислі розчини.

Фіолетове забарвлення розчину калій перманганату настільки інтенсивне, що зовнішнього індикатора, як правило, не потрібно. Одна крапля розчину калій перманганату, навіть при його молярній концентрації речовини еквівалента $0,01 \text{ моль/дм}^3$, забарвлює в кінці

титрування розчин, який титрують, у рожевий колір. Найчастіше в перманганометрії застосовують робочі розчини калій перманганату з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,02-0,05 моль/дм³.

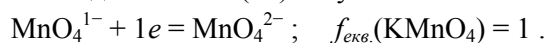
При використанні дуже розбавлених розчинів калій перманганату ($c(1/5\text{KMnO}_4) < 0,01$ моль/дм³) для фіксування точки еквівалентності використовують редокс-індикатори (дифеніламінсульфоїкислоту або ферроїн (комплекс Fe²⁺-іонів з 1,10-фенантроліном).

У слабкокислих (pH>4), нейтральних і слабколужних розчинах відновлення калій перманганату проходить таким чином:



У цих умовах утворюється темно-бурий осад манган діоксиду, точніше його гідрат MnO(OH)₂, який утруднює фіксування точки еквівалентності за забарвленням невеликого надлишку калій перманганату. У цьому випадку точку еквівалентності фіксують за допомогою фізико-хімічних методів, наприклад, застосовують потенціометричне титрування.

У сильнолужних розчинах перманганат-іон відновлюється до манганат(2-)-іону:



Титруванням калій перманганатом у сильнолужних розчинах проводять визначення деяких органічних сполук (наприклад, етиленгліколю), форміатів, йодидів, йодатів, ціанідів, тіоціанатів.

3.3.1.2. Приготування, стандартизація та зберігання розчинів калій перманганату

Кристалічний калій перманганат, який використовують для приготування робочого розчину, завжди містить ряд домішок, у тому числі манган діоксид. Крім того, в перші години після приготування концентрація розчину калій перманганату зменшується внаслідок взаємодії з амоніаком, органічними сполуками та іншими відновниками, які є у воді. Отже, приготувати стандартний розчин калій перманганату за точною наважкою не можна. Тому спочатку готують робочий розчин калій перманганату приблизної концентрації і тільки через 7-10 діб стандартизують. Якщо розчин калій перманганату прокип'ятити, то можна прискорити окиснення домішок і всю операцію приготування розчину провести за 1-2 години.

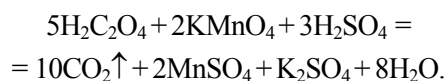
Перед тим як приступити до стандартизації розчину калій перманганату, необхідно видалити манган діоксид фільтруванням за допомогою скляного фільтру або злити розчин з осаду сифоном, так як манган діоксид каталізує розклад калій перманганату:



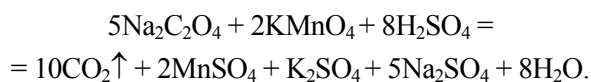
Цей процес прискорюється також на світлі, при нагріванні, під дією кислот та Mn^{2+} -іонів. Не можна фільтрувати розчин калій перманганату крізь паперові фільтри, тому що калій перманганат окиснює папір. Треба також пам'ятати, що калій перманганат окиснює й гуму, коркові пробки та інші матеріали, тому необхідно уникати контакту розчину з ними.

Для стандартизації розчину калій перманганату найчастіше використовують оксалатну кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигідроген оксалат-вода (1/2)), динатрій оксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або діамоній оксалат-вода (1/1) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Можна застосовувати й інші первинні стандартні речовини: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, металічне залізо, As_2O_3 тощо. Очистку динатрій оксалату проводять перекристалізацією солі з водного розчину і висушуванням у сушильній шафі за температури $105\text{--}240^\circ\text{C}$. При вищій температурі динатрій оксалат починає розкладатися. Оксалатну кислоту та діамоній оксалат після перекристалізації не можна сушити в сушильній шафі, бо може втратитися деяка кількість кристалізаційної води. Ці препарати висушують на повітрі.

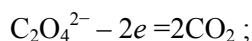
Взаємодія калій перманганату з оксалатною кислотою у кислому середовищі представлена таким рівнянням:



Аналогічно взаємодіє калій перманганат з динатрій оксалатом:



У цих реакціях кожний оксалат-іон, віддаючи два електрони, утворює дві молекули карбон (IV) оксиду:



$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 63,03 \text{ г/моль};$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2 \cdot M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 67,00 \text{ г/моль}.$$

Масу наважки стандартної речовини, наприклад, оксалатної кислоти, для титрування за способом піпеткування обчислюють за формулою:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000},$$

де $V_{\text{м.к}}$ – місткість мірної колби, см^3 .

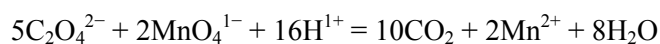
Не дивлячись на велику різницю стандартних окисно-відновних потенціалів пар $\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}$ ($E^\circ(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$) і $2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($E^\circ(2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,496 \text{ В}$), швидкість реакції окиснення оксалатної кислоти калій перманганатом невисока. Для прискорення процесу сульфатну кислоту нагрівають у колбі для титрування до $80\text{-}85^\circ\text{C}$, а потім вносять аліквоту стандартного розчину оксалатної кислоти*.

Розчин калій перманганату заливають у бюретку. Якщо нижня границя меніску рідини в бюретці погано видна, то можна за початок відліку приймати поверхню рідини.

Розчин калій перманганату з бюретки додають краплями до гарячого розчину оксалатної кислоти. На початку титрування для знебарвлення кожної добавленої краплі розчину калій перманганату потрібно декілька секунд, але при утворенні невеликої кількості Mn^{2+} -іонів,

* У деяких методиках пропонується нагрівання суміші оксалатної та сульфатної кислот. Кип'ятити кислі розчини оксалатної кислоти не рекомендується, тому що за високої температури кислота розкладається.

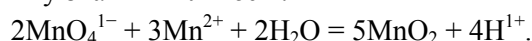
які каталізують цю реакцію, знебарвлення розчину відбувається швидко. Таким чином, реакція



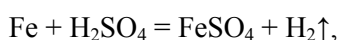
є автокаталітичною.

Кінцеву точку титрування фіксують за появою слабо рожевого забарвлення розчину за рахунок надлишку калій перманганату.

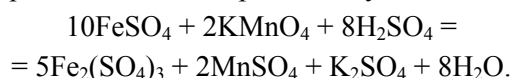
Забарвлення розчину калій перманганату в кінцевій точці титрування поступово послаблюється внаслідок взаємодії з Mn^{2+} -іонами, які присутні в кінцевій точці титрування у значній кількості:



При стандартизації розчину калій перманганату за залізом наважку чистого металічного заліза розчиняють у сульфатній кислоті у колбі, з якої витискують повітря карбон(IV) оксидом для уникнення окиснення Fe^{2+} -іонів у Fe^{3+} -іони. Після розчинення заліза, яке проходить за реакцією:

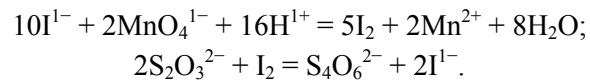


додають фосфатну(V) кислоту і одержаний розчин титрують розчином калій перманганату:



Для стандартизації розчину калій перманганату можна застосовувати йодометричний метод титрування окисників, який ґрунтується на реакції взаємодії калій перманганату з калій йодидом і супроводжується виділенням еквівалентної кількості йоду, який

відтитрують стандартним розчином динатрій тіосульфату (*титрування замісника*):



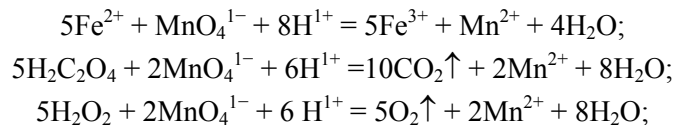
Стандартний розчин калій перманганату можна приготувати з фіксаналу калій перманганату, розчиняючи KMnO_4 в дистильованій воді, яку заздалегідь переганяють з додаванням калій перманганату для окиснення відновників, що можуть в ній знаходитися.

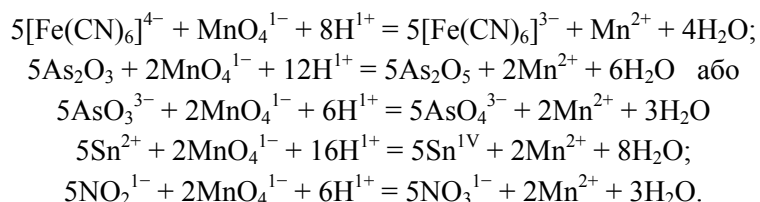
Стандартний розчин калій перманганату зберігають у темноті або в склянках з темного скла з притертою пробкою без змазування. Оскільки можлива зміна концентрації розчину при зберіганні, необхідно повторювати стандартизацію кожні два тижні.

3.3.1.3. Застосування перманганатометрії

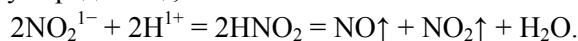
Методом перманганатометрії визначають *відновники прямим або зворотним титруванням* (Fe^{2+} -іон, оксалатну кислоту та оксалати, дигідроген пероксид і пероксиди лужних та лужноземельних металів, нітратну(III) кислоту і нітрити, гексаціаноферати(II), арсенати(III), сполуки стануму(II), мангану(II) та інші) і *окисники зворотним титруванням* (вищі оксиди Мангану та Плюмбуму (MnO_2 , PbO_2 , Pb_3O_4), хлорат(V)- і дихромат-іони).

Прямому титруванню відновників розчином калій перманганату відповідають рівняння реакцій:





Нітрати(III) у водних розчинах, особливо в кислому середовищі, нестійкі:



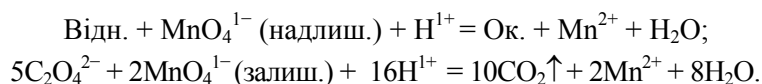
Для того, щоб уникнути втрат, використовують *реверсивне* титрування: аліквоту стандартного розчину калій перманганату поміщують в колбу для титрування, додають розчин сульфатної кислоти і титрують розчином, що містить визначувані нітрат(III)-іони, до знебарвлення розчину калій перманганату. При цьому нітрат(III) у розчині калій перманганату майже миттєво окиснюється до нітрату(V) і оксиди Нітрогену не утворюються.

Визначення Mn^{2+} -іонів прямим титруванням проводять у середовищі, наближеному до нейтрального (метод Фольгарда):

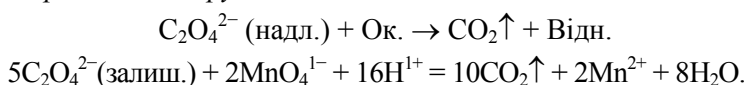


pH, яке потрібне (pH \approx 5), створюється додаванням цинк оксиду.

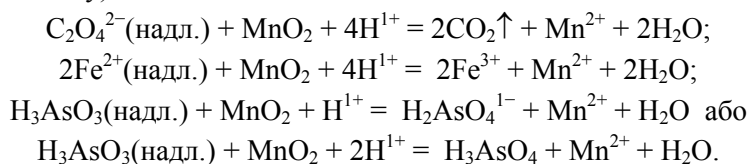
Перманганатометричне визначення *відновників зворотним титруванням* проводять у тих випадках, коли швидкість реакції між відновником, який визначають, і калій перманганатом мала, наприклад, при визначенні *окиснюваності води або ґрунту* (визначення суми відновників, що містяться у воді або ґрунті). Дане визначення можна представити такою схемою:



Перманганатометричне визначення окисників зворотним титруванням здійснюється за схемою:

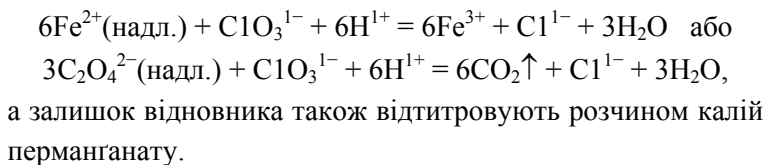


При визначенні окисників, наприклад, манган діоксиду, зворотним титруванням замість стандартного розчину оксалатної кислоти можна взяти (у надлишку) інший відновник (кислий розчин ферум(II) сульфату, натрій арсеніт або арсенатну(III) кислоту):

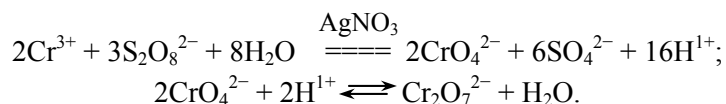


Залишок відновника потім відтитрують розчином калій перманганату.

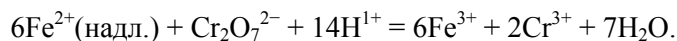
Аналогічно визначають хлорат(V)-аніони дією надлишку стандартного розчину ферум(II) сульфату або оксалатної кислоти:



При визначенні Cr^{3+} -іонів їх окиснюють діамоній персульфатом до хромат-іонів, які у кислому середовищі переходять у дихромат-іони:

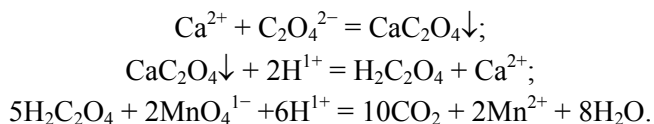


Перманганатометричне визначення утворених дихромат-іонів проводять, відновлюючи їх солями феруму(II) (наприклад, сіллю Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):



Залишок Fe^{2+} -іонів відтитрують стандартним розчином калій перманганату.

Стандартний розчин калій перманганату можна використовувати для визначення йонів, які утворюють малорозчинні оксалати (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{1+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Th^{IV}), методом заміщення або зворотним титруванням. У першому випадку йони осаджують у вигляді малорозчинних оксалатів, осад відфільтровують, промивають і розчиняють у сульфатній кислоті. Оксалатну кислоту, яка утворюється, титрують стандартним розчином калій перманганату. Наприклад, визначення Ca^{2+} -іонів можна представити рівняннями:



Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів у титруванні замісника виглядає таким чином:

$$n(1/2\text{Ca}^{2+}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(1/5\text{KMnO}_4).$$

У другому випадку до кальцій-іонів, що визначаються, додають точно вимірний надлишок стандартного розчину оксалатної кислоти і залишок її,

після відокремлення утвореного осаду CaC_2O_4 , титрують стандартним розчином калій перманганату. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів (зворотне титрування) записується так:

$$n(1/2\text{Ca}^{2+}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - n(1/5\text{KMnO}_4).$$

3.3.1.4. Переваги і недоліки перманганометрії

У порівнянні з іншими методами окисно-відновного титрування перманганометрія має ряд переваг:

1. Забарвлення розчину калій перманганату таке інтенсивне, що індикатор, як правило, не потрібний.
2. Реагент калій перманганат легко доступний за помірною ціною.
3. Титрування розчином калій перманганату можна проводити у різних середовищах.
4. Високий окисно-відновний потенціал дозволяє визначати багато відновників.
5. Перманганометрію використовують також для визначення речовин, які не володіють окисно-відновними властивостями.

Перманганометричний метод має ряд недоліків:

1. Калій перманганат важко одержати у хімічно чистому вигляді.
2. Стандартні розчини калій перманганату недостатньо стійкі.
3. Суттєвим недоліком калій перманганату є його здатність окиснювати хлорид-іон, тому уникають застосування хлоридної кислоти для підкислення розчину, який титрують. У випадку необхідності використання хлоридної кислоти для розчинення руд, мінералів, сплавів

проводять видалення хлорид-іонів випарюванням із сульфатною кислотою. При визначенні Fe^{2+} -іонів для запобігання окиснення хлорид-іонів калій перманганатом використовують суміш *Циммермана-Рейнгарда* – розчин манган(II) сульфату в достатньо концентрованих розчинах сульфатної і фосфатної кислот.

4. Деякі реакції окиснення калій перманганатом за кімнатної температури проходять з низькою швидкістю (наприклад окиснення оксалатів), тому розчин, який титрують, нагрівають.

3.3.1.5. Питання для самоконтролю з теми „Перманганометрія”

1. Напишіть рівняння напівреакцій відновлення калій перманганату у кислому, нейтральному та лужному середовищах. Вкажіть фактор еквівалентності калій перманганату та молярну масу речовини еквівалента KMnO_4 .
2. При якій молярній концентрації речовини еквівалента робочого розчину калій перманганату рекомендується проводити титрування з використанням індикаторів?
3. Чи є потреба брати точну наважку калій перманганату для приготування його робочого розчину?
4. Чому стандартизацію розчину калій перманганату проводять через кілька днів після приготування розчину? Яким чином можна прискорити приготування робочого розчину калій перманганату?
5. Напишіть рівняння реакції розкладу калій перманганату у водному розчині. Що прискорює протікання реакції?

6. Назвіть 4-5 первинних стандартних речовин, які застосовують для стандартизації розчину калій перманганату.
7. Як треба обробляти динатрій оксалат і оксалатну кислоту, щоб використовувати їх як первинні стандартні речовини при стандартизації розчину калій перманганату?
8. Які умови (температура, кислотність середовища, швидкість додавання калій перманганату) необхідно виконувати при стандартизації розчину калій перманганату за оксалатною кислотою або динатрій оксалатом?
9. Чим пояснити той факт, що перші краплі розчину калій перманганату при титруванні оксалат-іонів знебарвлюються повільно, а у подальшому знебарвлення відбувається миттєво?
10. Напишіть рівняння реакцій, які проходять при стандартизації розчину калій перманганату за металічним залізом.
11. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються при стандартизації розчину калій перманганату за вторинним стандартним розчином динатрій тіосульфату титруванням замісника.
12. Наведіть приклади перманганатометричних визначень прямим і зворотним титруванням.
13. Напишіть рівняння реакцій взаємодії калій перманганату у кислому середовищі з дигідроген пероксидом, арсенатною(III) кислотою, калій нітратом(III). Визначте молярні маси речовин

- еквівалентів відновників. Вкажіть умови визначення вмісту калій нітрату(III) методом перманганатометрії.
14. При перманганатометричному визначенні Fe^{2+} -іонів у хлориднокислому середовищі виділяється вільний хлор, внаслідок чого результати титрування дещо завищені. Вкажіть способи, які дозволяють одержати правильні результати.
 15. Напишіть рівняння реакції та вкажіть умови визначення йонів мангану(II) прямим титруванням його розчином калій перманганату.
 16. Запропонуйте спосіб визначення феруму(II) і феруму(III), а також загального вмісту феруму в суміші.
 17. Які ускладнення можуть виникнути у тому випадку, коли при попередньому відновленні феруму(III) брати великий надлишок станум дихлориду?
 18. Який спосіб титрування треба застосовувати при визначенні окиснюваності води або ґрунту методом перманганатометрії? Чому?
 19. Запропонуйте схему визначення окисників методом перманганатометрії. Напишіть рівняння реакцій визначення манган діоксиду, калій хлорату(V), дикалій дихромату методом перманганатометрії. Визначте молярні маси речовин еквівалентів окисників.
 20. Скласти рівняння реакцій перманганатометричного визначення Ca^{2+} -іонів зворотним титруванням і титруванням замісника. Чому у цих двох способах необхідно ретельно промивати осад кальцій оксалату?

21. Вкажіть переваги і недоліки перманганометрії у порівнянні з іншими методами окисно-відновного титрування.

3.3.1.6. Приклади розв'язування задач з теми „Перманганометрія”

Розрахунки з приготування та стандартизації робочого розчину калій манганату(VII)

Задача 1. Яка маса калій манганату(VII) необхідна для приготування розчину об'ємом 1 дм^3 з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05 \text{ моль/дм}^3$, якщо робочий розчин калій манганату(VII) використовують для титрування в кислому середовищі?

Дано:

$$V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.}) = 1,00 \text{ дм}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) \approx 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

$$m(\text{KMnO}_4) - ?$$

З довідника:

$$M(\text{KMnO}_4) =$$

$$= 158,03 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності та молярна маса речовини еквівалента калій манганату(VII)?

Рівняння напівреакції відновлення калій манганату(VII) у кислому середовищі:



$$f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5; M(1/5\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot M(\text{KMnO}_4);$$

$$M(1/5\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot 158,03 = 31,61 \text{ (г/моль).}$$

2. Яка маса калій манганату(VII) необхідна?

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = c(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{n(1/5\text{KMnO}_4)}{V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})};$$

$$n(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{M(1/5\text{KMnO}_4)};$$

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{M(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})};$$

$$m(\text{KMnO}_4) = c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot M(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.});$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 0,05 \cdot 31,61 \cdot 1,00 = 1,58 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{KMnO}_4) = 1,58 \text{ г}$.

Задача 2. Яку масу динатрій оксалату необхідно взяти для стандартизації розчину калій манганату(VII) з молярною концентрацією речовини еквівалента приблизно $0,05 \text{ моль/дм}^3$ методом окремих наважок?

Дано:

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) \approx \\ \approx 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) - ?$$

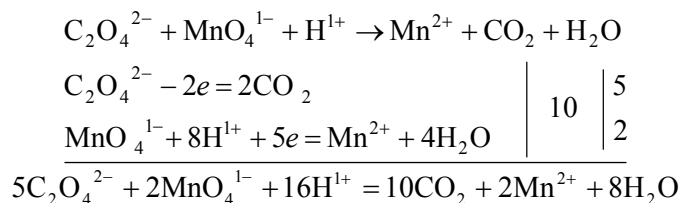
З довідника:

$$M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134,00 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності динатрій оксалату, калій манганату(VII) та молярна маса речовини еквівалента динатрій оксалату?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії динатрій оксалату з калій манганатом(VII):



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5;$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2 \cdot M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4);$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2 \cdot 134,00 = 67,00 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка маса динатрій оксалату необхідна?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = c(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})}{1000},$$

де $V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})$ – об'єм розчину калій манганату(VII) (см^3), що витрачається на титрування наважки динатрій оксалату.

Оскільки на титрування повинно витрачатися не більше ніж 1 об'єм бюретки, то $V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$.

$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{M(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})}{1000};$$

$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{67,00 \cdot 0,05 \cdot 25,00}{1000} = 0,08375 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,08375 \text{ г}$.

Задача 3. Розрахувати наважку діамоній оксалат-вода (1/1) (х.ч.) для приготування $200,0 \text{ см}^3$ розчину, який необхідний для стандартизації розчину калій манганату(VII) з молярною концентрацією речовини

еквівалента приблизно 0,05 моль/дм³ методом піпеткування?

Дано:

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) \approx \\ \approx 0,05 \text{ моль/дм}^3 \\ V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) = 200,0 \text{ см}^3 \\ \hline m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) - ?$$

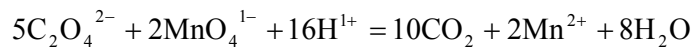
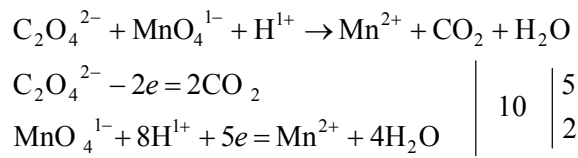
З довідника:

$$M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \\ = 142,11 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності діамоній оксалат-вода (1/1), калій манганату (VII) та молярна маса речовини еквівалента діамоній оксалат-вода (1/1)?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії діамоній оксалат-вода (1/1) з калій манганатом(VII) у кислому середовищі:



$$f_{\text{екв.}}((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5;$$

$$M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O});$$

$$M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 142,11 = 71,06 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка молярна концентрація речовини еквівалента діамоній оксалат-вода (1/1) у розчині?

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = c(1/5\text{KMnO}_4).$$

Оскільки титрують розчини приблизно рівних концентрацій, то:

$$c(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \approx c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3.$$

3. Яка маса діамоній оксалат-вода (1/1) необхідна?

$$c(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{n(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ розч.})};$$

$$n(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})};$$

$$\begin{aligned} c(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) &= \\ &= \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ розч.})} \\ m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) &= \\ &= \frac{c(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) \times}{1000} \\ &\quad \times \frac{M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000}; \end{aligned}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{0,05 \cdot 200,0 \cdot 71,06}{1000} = 0,7106 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,7106 \text{ г}$.

Задача 4. Яка маса дигідроген оксалат-вода (1/2) (х.ч.) необхідна для стандартизації розчину калій манганату (VII) з молярною концентрацією речовини еквівалента приблизно 0,1 моль/дм³ методом окремих наважок, щоб на титрування одержаного розчину витрачалось розчину калій манганату(VII) не більше об'єму бюретки (25,00 см³)?

Дано:

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) \approx 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) - ?$$

З довідника:

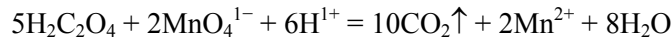
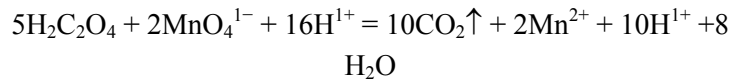
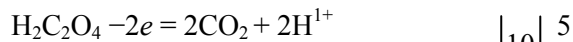
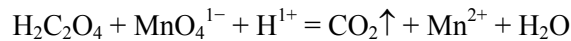
$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 126,07 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування :

1. Які фактори еквівалентності дигідроген оксалат-вода (1/2), калій манганату(VII) та молярна маса речовини еквівалента дигідроген оксалат-вода (1/2)?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії дигідроген оксалат-вода (1/2) з калій манганатом (VII):



$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5;$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O});$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 126,07 = 63,035 \text{ (г/моль)}.$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = c(1/5\text{KMnO}_4).$$

2. Яка кількість речовини еквівалента дигідроген оксалат-вода (1/2)?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$n(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})}{1000};$$

$$n(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{0,1 \cdot 25,00}{1000} = 0,0025 \text{ (моль);}$$

$$n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,0025 \text{ моль.}$$

3. Яка маса дигідроген оксалат-вода (1/2) необхідна?

$$n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})};$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O});$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,0025 \cdot 63,035 = 0,1576 \text{ (г).}$$

Відповідь: $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,1576 \text{ г.}$

Задача 5. Для стандартизації розчину калій манганату(VII) приготували розчин електролітичного заліза в сульфатній кислоті розчиненням наважки заліза масою 0,1152 г. Після відновлення Fe(III) до Fe(II) на титрування цього розчину витрачено розчин калій манганату(VII) об'ємом 40,35 см³. Обчислити молярну концентрацію речовини еквівалента розчину калій манганату(VII), поправочний коефіцієнт і титр розчину калій манганату(VII)?

Дано:

$$m(\text{Fe}) = 0,1152 \text{ г}$$

$$V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.}) = 40,35 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) - ?$$

$$K(\text{KMnO}_4) - ?$$

$$T(\text{KMnO}_4) - ?$$

З довідника:

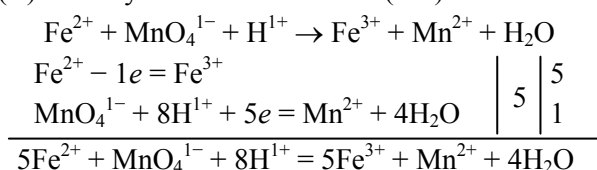
$$M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{KMnO}_4) = 158,034 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які молярні маси речовин еквівалентів ферум(II)-катіону та калій манганату(VII)?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії ферум(II)-катиону з калій манганатом(VII):



$$f_{\text{екв.}}(\text{Fe}^{2+}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5;$$

$$M(\text{Fe}) = 1 \cdot M(\text{Fe}) = 1 \cdot 55,847 = 55,847 \text{ (г/моль);}$$

$$M(1/5\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot M(\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot 158,034 = 31,61 \text{ (г/моль).}$$

2. Яка молярна концентрація речовини еквівалента калій манганату(VII) ?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{Fe}) = n(\text{Fe}^{2+}) = n(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = c(1/5\text{KMnO}_4).$$

$$n(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})}; \quad n(\text{Fe}) = \frac{0,1152}{55,847} = 0,002063 \text{ (моль);}$$

$$\frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})}{1000} = n(\text{Fe});$$

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{n(\text{Fe}) \cdot 1000}{V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})};$$

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{0,002063 \cdot 1000}{40,35} = 0,05112 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Який поправочний коефіцієнт розчину KMnO_4 ?

$$K(\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4)}{c_{\text{теор.}}(1/5\text{KMnO}_4)};$$

$$K(\text{KMnO}_4) = \frac{0,05112}{0,05000} = 1,0224.$$

4. Який титр розчину калій манганату(VII)?

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot M(1/5\text{KMnO}_4)}{1000};$$

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{0,05112 \cdot 31,61}{1000} = 0,001616 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,05112 \text{ моль/дм}^3$;
 $K(\text{KMnO}_4) = 1,0224$;
 $T(\text{KMnO}_4) = 0,001616 \text{ г/см}^3$.

Задача 6. Для встановлення молярної концентрації речовини еквівалента калій манганату(VII) у розчині взята аліквота вихідного розчину діамоній оксалат-вода (1/1) об'ємом $20,00 \text{ см}^3$ з титром $0,07112 \text{ г/см}^3$. Розчин розведений у мірній колбі до об'єму $250,0 \text{ см}^3$. На титрування аліквоти цього розчину об'ємом $25,00 \text{ см}^3$ витрачено розчин калій манганату(VII) об'ємом $19,85 \text{ см}^3$. Визначити молярну концентрацію речовини еквівалента розчину калій манганату(VII) та поправочний коефіцієнт.

Дано:

$$V_1^a((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 20,00 \text{ см}^3$$

$$T((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,07112 \text{ г/см}^3$$

$$V_{\text{м.к.}} = 250,0 \text{ см}^3$$

$$V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.}) = 19,85 \text{ см}^3$$

$$V_2^a((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) - ?$$

$$K(\text{KMnO}_4) - ?$$

З довідника:

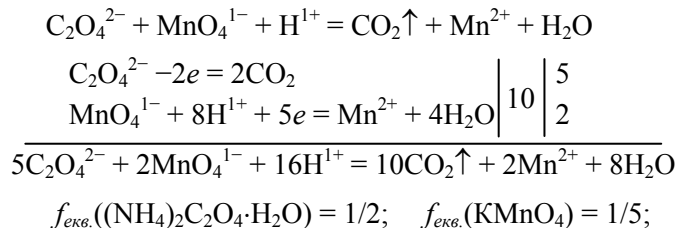
$$M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 142,11 \text{ г/моль}$$

Розв'язування:

1. Яка молярна маса речовини еквівалента діамоній оксалат-вода (1/1)?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії діамоній оксалат-вода (1/1) з калій манганатом(VII) у кислому середовищі:



$$M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O});$$

$$M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 142,11 = 71,055 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка маса діамоній оксалат-вода (1/1) в аліквоті об'ємом 20,00 см³?

$$\begin{aligned} T((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) &= \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}{V_1^a((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}; \\ m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) &= \\ &= T((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot V_1^a((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}); \\ m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) &= 0,07112 \cdot 20,00 = 1,4224 \text{ (г)}. \end{aligned}$$

3. Яка молярна концентрація речовини еквівалента діамоній оксалат-вода (1/1) в розбавленому розчині (NH₄)₂C₂O₄·H₂O?

$$\begin{aligned} c(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) &= \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 1000}{M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{м.к.}}}; \\ c(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) &= \frac{1,4224 \cdot 1000}{71,055 \cdot 250,00} = 0,08007 \text{ (моль/дм}^3\text{)}. \end{aligned}$$

4. Яка молярна концентрація речовини еквівалента калій манганату(VII)?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_{\text{в аликвоті}} = n(1/5\text{KMnO}_4)$$

$$c(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot V_2^a(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}} =$$

$$= c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4_{\text{розч.}});$$

$$c(1/5\text{KMnO}_4) =$$

$$= \frac{c(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot V_2^a((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{V(\text{KMnO}_4_{\text{розч.}})};$$

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{0,08007 \cdot 25,00}{19,85} = 0,1008 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

5. Який поправочний коефіцієнт розчину калій манганату(VII)?

$$K(\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4)}{c_{\text{теор.}}(1/5\text{KMnO}_4)};$$

$$K(\text{KMnO}_4) = \frac{0,1008}{0,1000} = 1,008 .$$

Відповідь: $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1008 \text{ моль/дм}^3$;

$$K(\text{KMnO}_4) = 1,008.$$

Розрахунок результатів аналізу за даними прямого титрування

Задача 7. Масова частка динатрій сульфату(IV) у технічному зразку дорівнює приблизно 45%. Яку наважку технічного динатрій сульфату(IV) потрібно розчинити водою в мірній колбі об'ємом 200,0 см³ для аналізу на вміст основного продукту методом піпеткування за допомогою

стандартного розчину калій манганату(VII) з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05 моль/дм³?

Дано:

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 45$$

$$V_{\text{м.к.}} = 200,0 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ техн.}) - ?$$

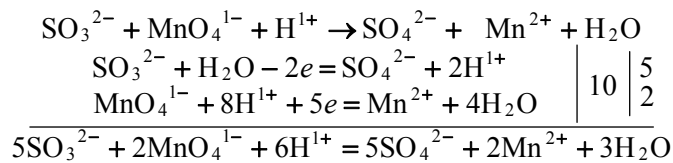
З довідника:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126,04 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності динатрій сульфату(IV), калій манганату(VII) та молярна маса речовини еквівалента динатрій сульфату(IV)?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії динатрій сульфату(IV) з калій манганатом(VII)?



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5;$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1/2 \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_3);$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1/2 \cdot 126,04 = 63,02 \text{ (г/моль)};$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = c(1/5\text{KMnO}_4).$$

2. Яка кількість речовини еквівалента динатрій сульфату(IV) у наважці?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = n(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$c(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) \approx c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3;$$

$$n(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ розч.})}{1000};$$

$$n(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{0,05 \cdot 200,0}{1000} = 0,01 \text{ (моль)}.$$

3. Яка маса динатрій сульфату(IV) в наважці?

$$n(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3)};$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = n(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3);$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,01 \cdot 63,02 = 0,6302 \text{ (г)}.$$

4. Яка маса технічного динатрій сульфату(IV)?

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{m(\text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ техн.})} \cdot 100;$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ техн.}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot 100}{w(\%)(\text{Na}_2\text{SO}_3)};$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ техн.}) = \frac{0,63 \cdot 100}{45} = 1,40 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ техн.}) = 1,40 \text{ г}$.

Задача 8. Масова частка ферум(II) сульфату в заліжному купоросі ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) дорівнює приблизно 15%. Яку наважку технічного залізного купоросу потрібно взяти для аналізу на вміст ферум(II) сульфату методом окремих наважок за допомогою розчину калій манганату(VII) з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05 \text{ моль/дм}^3$ з використанням бюретки об'ємом $50,00 \text{ см}^3$?

Дано:

$$w(\%)(\text{FeSO}_4) \approx 15$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.}) = 50,00 \text{ см}^3$$

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ техн.}) - ?$$

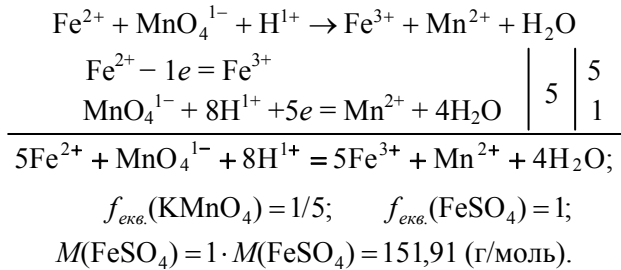
З довідника:

$$M(\text{FeSO}_4) = 151,91 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Яка молярна маса речовини еквівалента ферум(II) сульфату?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії ферум(II) сульфату з калій манганатом(VII):



3. Яка маса ферум(II) сульфату у наважці?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$\begin{aligned} n(\text{FeSO}_4) &= n(1/5\text{KMnO}_4); \\ c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) &= c(1/5\text{KMnO}_4); \\ \frac{m(\text{FeSO}_4)}{M(\text{FeSO}_4)} &= \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})}{1000}; \\ m(\text{FeSO}_4) &= \frac{M(\text{FeSO}_4) \cdot c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})}{1000}; \\ m(\text{FeSO}_4) &= \frac{151,91 \cdot 0,05000 \cdot 50,00}{1000} = 0,3798 \text{ (г)}. \end{aligned}$$

4. Яка маса технічного залізного купоросу?

$$w(\%)(\text{FeSO}_4) = \frac{m(\text{FeSO}_4)}{m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{техн.}})} \cdot 100;$$
$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{техн.}}) = \frac{m(\text{FeSO}_4)}{w(\%)(\text{FeSO}_4)} \cdot 100;$$

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{техн.}}) = \frac{0,3798}{15} \cdot 100 = 2,53 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{техн.}}) = 2,53 \text{ г}$

Задача 9. На титрування розчину діамоній оксалат-вода (1/1) витрачається розчин калій манганату(VII) об'ємом $25,80 \text{ см}^3$. $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,005585 \text{ г/см}^3$. Яка маса діамоній оксалат-вода (1/1) знаходиться у розчині?

Дано:

$$V(\text{KMnO}_4_{\text{розч.}}) = 25,80 \text{ см}^3$$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = 0,005585 \text{ г/см}^3$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) - ?$$

З довідника:

$$M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ г/моль};$$

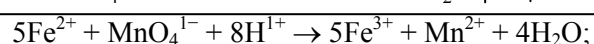
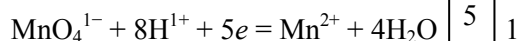
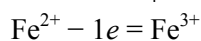
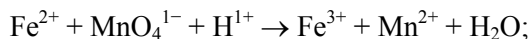
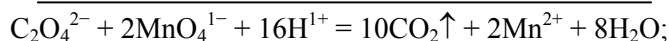
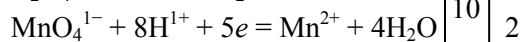
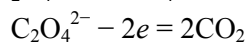
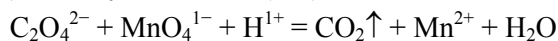
$$M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 142,11 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування :

1. Які фактори еквівалентності діамоній оксалат-вода (1/1), калій манганату(VII), ферум(II)-катіону та молярні маси речовин еквівалентів ферум(II)-катіону і діамоній оксалат-вода (1/1)?

Йонно-молекулярне рівняння реакцій взаємодії діамоній оксалат-вода (1/1) з калій манганатом(VII) та ферум(II)-катіону з манганат(VII)-аніоном:



$$f_{\text{екв.}}((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2; f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{Fe}^{2+}) = 1.$$

$$M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot M(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 142,11 = 71,055 \text{ (г/моль)}$$

$$M(\text{Fe}^{2+}) = 1 \cdot M(\text{Fe}^{2+}) = 1 \cdot 55,847 = 55,847 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка молярна концентрація речовини еквівалента калій манганату(VII)?

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe}^{2+})}{1000};$$

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) \cdot 1000}{M(\text{Fe}^{2+})} = \frac{0,005585 \cdot 1000}{55,847} =$$

$$= 0,1000 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка маса діамоній оксалату в розчині?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = n(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$\frac{m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}{M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})}{1000};$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) =$$

$$= \frac{M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})}{1000};$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{71,055 \cdot 0,1000 \cdot 25,80}{1000} = 0,1833 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,1833 \text{ г}.$

Задача 10. Залізну проволочку масою 1,0130 г розчинили в хлоридній кислоті без доступу повітря. Розчин розбавили водою в мірній колбі об'ємом 250,0 см³. Знайти масову частку заліза в зразку, якщо молярна концентрація речовини еквівалента калій манганату(VII) дорівнює 0,1000 моль/дм³ ($K(\text{KMnO}_4) = 1,005$), об'єм аликвоти розчину, який аналізують, 25,00 см³, об'єм розчину калій манганату(VII), використаний на титрування, становить 17,81 см³?

Дано:

$$m_{\text{зал. пр.}} = 1,0130 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 250,0 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$K(\text{KMnO}_4) = 1,005$$

$$V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.}) = 17,81 \text{ см}^3$$

$$V^a(\text{Fe}^{2+}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$w(\%)(\text{Fe}) = ?$$

З довідника:

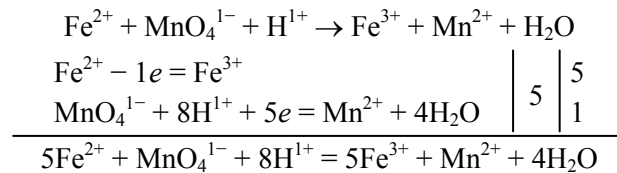
$$M(\text{Fe}) =$$

$$= 55,847 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності калій манганату(VII), Fe²⁺-іону та молярна маса речовини еквівалента Fe²⁺-іону?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії ферум(II) хлориду з калій манганатом(VII):



$$f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5; \quad f_{\text{екв.}}(\text{Fe}^{2+}) = 1;$$

$$M(\text{Fe}^{2+}) = 1 \cdot M(\text{Fe}) = 1 \cdot 55,847 = 55,847 \text{ (г/моль)}.$$

3. Яка практична молярна концентрація речовини еквівалента калій манганату(VII)?

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = c(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$K(\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4)}{c_{\text{теор.}}(1/5\text{KMnO}_4)};$$

$$c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4) = K(\text{KMnO}_4) \cdot c_{\text{теор.}}(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4) = 1,005 \cdot 0,1000 = 0,1005 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Яка молярна концентрація речовини еквівалента Fe^{2+} -іону?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{Fe}) = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{в аліквоті}} = n(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{FeC1}_2 \text{ розч.}) = c(1/5 \text{ KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.});$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})}{V^a(\text{Fe}^{2+})};$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{0,1005 \cdot 17,81}{25,00} = 0,07160 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

5. Яка маса заліза у наважці?

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{m(\text{Fe}) \cdot 1000}{M(\text{Fe}) \cdot V_{\text{м.к.}}};$$

$$m(\text{Fe}) = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\text{Fe}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000};$$

$$m(\text{Fe}) = \frac{0,07160 \cdot 55,847 \cdot 250,0}{1000} = 0,9996 \text{ (г)}.$$

6. Яка масова частка заліза в залізній проволочі?

$$w(\%)(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{зал. пров.})} \cdot 100 ;$$

$$w(\%)(\text{Fe}) = \frac{0,9996}{1,0130} \cdot 100 = 98,68.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{Fe}) = 98,68.$

Задача 11. Наважка технічного дигідроген пероксиду масою 5,0000 г розведена водою в мірній колбі об'ємом 500,0 см³. На титрування аліквоти цього розчину об'ємом 25,00 см³ витрачено стандартний розчин калій манганату(VII) об'ємом 37,43 см³. Знайти вміст дигідроген пероксиду (%), якщо молярна концентрація речовини еквівалента калій манганату(VII) дорівнює 0,1000 моль/дм³ ($K(\text{KMnO}_4) = 1,1240$).

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ техн.}) = 5,0000 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 500,0 \text{ см}^3$$

$$V^{\text{ал}}(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) =$$

$$= 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$K(\text{KMnO}_4) = 1,124$$

$$w(\%)(\text{H}_2\text{O}_2) - ?$$

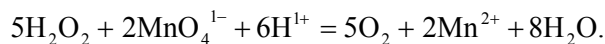
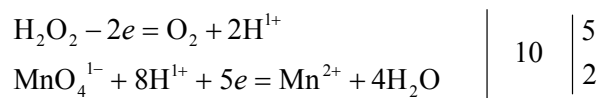
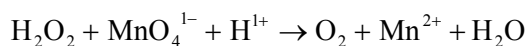
З довідника:

$$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,015 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності дигідроген пероксиду, калій манганату(VII) та молярна маса речовини еквівалента дигідроген пероксиду?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії дигідроген пероксиду з калій манганатом(VII):



$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5;$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) = 1/2 \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2);$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) = 1/2 \cdot 34,015 = 17,0075 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка практична молярна концентрація речовини еквівалента калій манганату(VII)?

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = c(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$K(\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4)}{c_{\text{теор.}}(1/5\text{KMnO}_4)};$$

$$c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4) = K(\text{KMnO}_4) \cdot c_{\text{теор.}}(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = 1,1240 \cdot 0,1000 = 0,1124 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка молярна концентрація речовини еквівалента дигідроген пероксиду?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{в аліквоті}} = n(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$c(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V^a(\text{H}_2\text{O}_2) = c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4);$$

$$c(1/2\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V^a(\text{H}_2\text{O}_2)};$$

$$c(1/2\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0,1124 \cdot 37,43}{25,00} = 0,1683 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Яка маса дигідроген пероксиду у наважці?

$$c(1/2\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 1000}{M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_{\text{м.к.}}};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0,1683 \cdot 17,0075 \cdot 500,0}{1000} = 1,4312 \text{ (г)}.$$

5. Який вміст дигідроген пероксиду (%) в технічному зразку дигідроген пероксиду?

$$w(\%)(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{m(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ техн.})} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1,4312}{5,0000} \cdot 100 = 28,62.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{H}_2\text{O}_2) = 28,62$.

Задача 12. Наважку технічного натрій нітрату(III) масою 1,3730 г розчинили у воді в мірній колбі об'ємом 1000,0 см³. На титрування аліквоти стандартного розчину калій манганату(VII) об'ємом 20,00 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05000 моль/дм³ ($K(\text{KMnO}_4) = 0,9870$) витрачено розчин технічного натрій нітрату(III) об'ємом 26,90 см³. Знайти масову частку (%) натрій нітрату(III).

Дано:

$$m(\text{NaNO}_2 \text{ техн.}) = 1,3730 \text{ г}$$

$$V^a(\text{KMnO}_4) = 20,00 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{м.к.}} = 1000,0 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{теор.}}(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) =$$

$$= 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$K(\text{KMnO}_4) = 0,9870$$

$$V(\text{NaNO}_2 \text{ розч.}) = 26,90 \text{ см}^3$$

$$w(\%)(\text{NaNO}_2) - ?$$

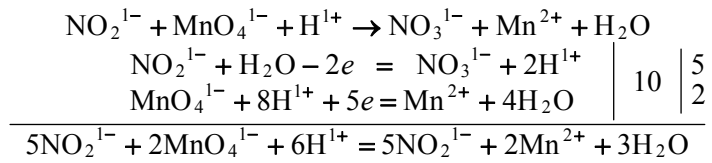
З довідника:

$$M(\text{NaNO}_2) = 68,995 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності натрій нітрату(III), калій манганату(VII) та молярна маса речовини еквівалента натрій нітрату(III)?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії натрій нітрату(III) з калій манганатом(VII):



$$f_{\text{екв.}}(\text{NaNO}_2) = 1/2 ; \quad f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5;$$

$$M(1/2\text{NaNO}_2) = 1/2 \cdot M(\text{NaNO}_2);$$

$$M(1/2\text{NaNO}_2) = 1/2 \cdot 68,995 = 34,4975 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка практична молярна концентрація речовини еквівалента розчину калій манганату(VII)?

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = c(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$K(\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4)}{c_{\text{теор.}}(1/5\text{KMnO}_4)};$$

$$c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4) = K(\text{KMnO}_4) \cdot c_{\text{теор.}}(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,9870 \cdot 0,05000 = 0,04935 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка молярна концентрація речовини еквівалента натрій нітрату(III)?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{NaNO}_2) = n(1/5\text{KMnO}_4)_{\text{в аликвоті}};$$

$$c(1/2\text{NaNO}_2) \cdot V(\text{NaNO}_2 \text{ розч.}) = c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V^{\alpha}(\text{KMnO}_4);$$

$$c(1/2\text{NaNO}_2) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V^a(\text{KMnO}_4)}{V(\text{NaNO}_2 \text{ розч.})};$$

$$c(1/2\text{NaNO}_2) = \frac{0,04935 \cdot 20,00}{26,90} = 0,03669 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Яка маса натрій нітрату(III) у наважці?

$$c(1/2\text{NaNO}_2) = \frac{m(\text{NaNO}_2) \cdot 1000}{M(1/2\text{NaNO}_2) \cdot V_{\text{м.к.}}}$$

$$m(\text{NaNO}_2) = \frac{c(1/2\text{NaNO}_2) \cdot M(1/2\text{NaNO}_2) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000}$$

$$m(\text{NaNO}_2) = \frac{0,03669 \cdot 34,4975 \cdot 1000,0}{1000} = 1,2657 \text{ (г)} .$$

5. Який вміст натрій нітрату(III) (%) у технічному зразку?

$$w(\%)(\text{NaNO}_2) = \frac{m(\text{NaNO}_2)}{m(\text{NaNO}_2 \text{ техн.})} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{NaNO}_2) = \frac{1,2657}{1,3730} \cdot 100 = 92,18 .$$

Відповідь: $w(\%)(\text{NaNO}_2) = 92,18$.

Розрахунок результатів аналізу за даними зворотного титрування

Задача 13. У зразку піролюзиту масова частка манган(IV) оксиду становить 80%. Яка маса кристалогідрату діамоній оксалат-вода (1/1) необхідна для обробки наважки піролюзиту масою 0,2000 г, щоб на титрування надлишку розчину діамоній оксалат-вода (1/1) було витрачено розчину калій манганату(VII) з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05 моль/дм³ приблизно об'ємом 25,00 см³ ($K(\text{KMnO}_4) = 0,9000$)?

Дано:

$$m(\text{MnO}_2 \text{ техн.}) = 0,2000 \text{ г}$$

$$w(\%) (\text{MnO}_2) \approx 80$$

$$V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = \\ = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$$

$$K(\text{KMnO}_4) = 0,9000$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) - ?$$

З довідника:

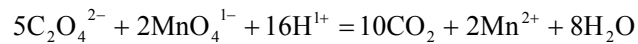
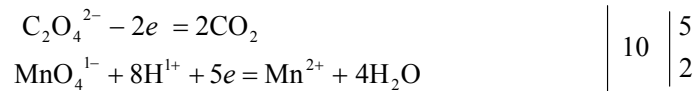
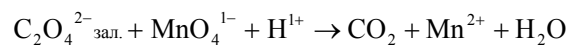
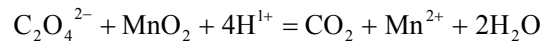
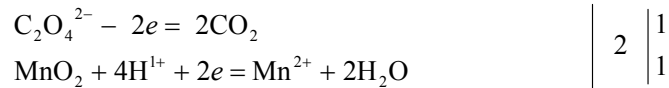
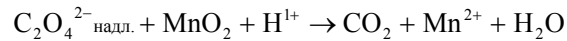
$$M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \\ = 142,11 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{MnO}_2) = 86,94 \text{ г/моль} .$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності діамоній оксалат-вода (1/1), манган(IV) оксиду, калій манганату(VII) та молярні маси речовин еквівалентів діамоній оксалат-вода (1/1) і манган(IV) оксиду?

Йонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії діамоній оксалату з манган(IV) оксидом та діамоній оксалату з калій манганатом(VII):



$$f_{\text{екв.}}((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5; \quad f_{\text{екв.}}(\text{MnO}_2) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{MnO}_2) = 1/2 \cdot M(\text{MnO}_2);$$

$$M(1/2\text{MnO}_2) = 1/2 \cdot 86,94 = 43,47 \text{ (г/моль)};$$

$$M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O});$$

$$M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4) = 1/2 \cdot 142,11 = 71,055 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка молярна концентрація речовини еквівалента калій манганату(VII)?

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = c(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$K(\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{пр.}}(1/5\text{KMnO}_4)}{c_{\text{теор.}}(1/5\text{KMnO}_4)};$$

$$c_{\text{пр.}}(1/5\text{KMnO}_4) = 0,9000 \cdot 0,05000 = 0,04500 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка кількість речовини еквівалента калій манганату(VII)?

$$n(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.})}{1000};$$

$$n(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{0,04500 \cdot 25,00}{1000} = 0,001125 \text{ (моль)}.$$

4. Яка маса манган(IV) оксиду у наважці?

$$w(\%)(\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{m(\text{MnO}_2 \text{ техн.})} \cdot 100;$$

$$m(\text{MnO}_2) = \frac{w(\%)(\text{MnO}_2) \cdot m(\text{MnO}_2 \text{ техн.})}{100};$$

$$m(\text{MnO}_2) = \frac{80 \cdot 0,2000}{100} = 0,1600 \text{ (г)}.$$

5. Яка кількість речовини еквівалента манган(IV) оксиду у наважці?

$$n(1/2\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{M(1/2\text{MnO}_2)} ;$$

$$n(1/2\text{MnO}_2) = \frac{0,1600}{43,47} = 0,003681 (\text{моль}).$$

6. Яка загальна кількість речовини еквівалента діамоній оксалат-вода (1/1) необхідна?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів для зворотного титрування:

$$n(1/2\text{MnO}_2) = n_{\text{зар.}}(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) - n(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$n_{\text{зар.}}(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = n(1/2\text{MnO}_2) + n(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$n_{\text{зар.}}(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,003681 + 0,001125 = \\ = 0,004806 (\text{моль}).$$

7. Яка маса речовини діамоній оксалат-вода (1/1)?

$$n(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}{M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})};$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) =$$

$$= n(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O});$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,004806 \cdot 71,055 = 0,3415 (\text{г}).$$

Відповідь: $m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,3415 \text{ г}.$

Задача 14. Наважку калій триоксохлорату(V) масою 2,1510 г розчинили у воді в мірній колбі об'ємом 250,0 см³. Аліквоту одержаного розчину об'ємом 25,00 см³ обробили розчином солі Мора об'ємом 45,00 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,1000 моль/дм³ ($K = 1,320$). На титрування залишку солі Мора витрачено розчин калій манганату(VII) об'ємом 17,50 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,1000 моль/дм³

($K = 1,200$). Знайти масову частку (%) калій хлорату(V) у зразку?

Дано:

$$m(\text{KClO}_3 \text{ техн.}) = 2,1510 \text{ г}$$

$$V^a(\text{KClO}_3 \text{ розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{м.к.}} = 250,0 \text{ см}^3$$

$$V((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 45,00 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{теор.}}(1/z (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \\ = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$K((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1,320$$

$$V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.}) = 17,50 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{теор.}}(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = \\ = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$K(\text{KMnO}_4) = 1,200$$

$$w(\%)(\text{KClO}_3) - ?$$

З довідника:

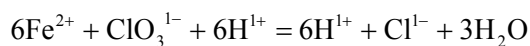
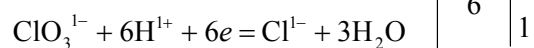
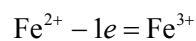
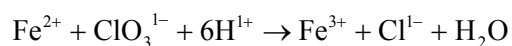
$$M(\text{KClO}_3) =$$

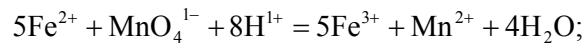
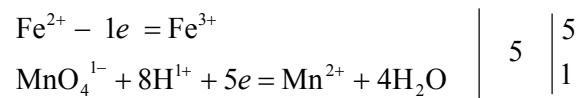
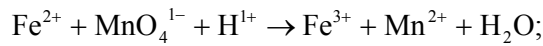
$$= 122,550 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності солі Мора, калій манганату(VII), калій хлорату(V) та молярна маса речовини еквівалента калій хлорату(V)?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії солі Мора з калій хлоратом(V) та калій манганатом(VII):





$$f_{\text{екв.}}((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5; \quad f_{\text{екв.}}(\text{KClO}_3) = 1/6;$$

$$M(1/6\text{KClO}_3) = 1/6 \cdot 122,550 = 20,425 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка практична молярна концентрація речовини еквівалента солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?

$$K((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{c_{\text{практ.}}((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{c_{\text{теор.}}((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})},$$

$$c_{\text{практ.}}((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= K((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot c_{\text{теор.}}((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O});$$

$$c_{\text{практ.}}((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1,320 \cdot 0,1000 = 0,1320 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка практична молярна концентрація речовини еквівалента калій манганату(VII)?

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = c(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$K(\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4)}{c_{\text{теор.}}(1/5\text{KMnO}_4)},$$

$$c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4) = K(\text{KMnO}_4) \cdot c_{\text{теор.}}(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4) = 1,200 \cdot 0,1000 = 0,1200 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Яка маса калій хлорату(V) в аліквоті?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/6\text{KClO}_3)_{\text{в аліквоті}} = n((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) - n(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$\frac{m(\text{KClO}_3)}{M(1/6\text{KClO}_3)} = \frac{c((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot V((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{1000} - \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000}$$

$$m(\text{KClO}_3) = \left(\frac{0,1320 \cdot 45,00}{1000} - \frac{0,1200 \cdot 17,50}{1000} \right) \cdot 20,425 = 0,07843 \text{ (г)} .$$

5. Яка маса калій хлорату(V) у наважці?

$$m(\text{KClO}_3)_{\text{у наважці}} = m(\text{KClO}_3)_{\text{в аліквоті}} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{KClO}_3 \text{ розч.})} ;$$

$$m(\text{KClO}_3)_{\text{у наважці}} = 0,07843 \cdot \frac{250,0}{25,00} = 0,7843 \text{ (г)} .$$

6. Яка масова частка калій хлорату(V) у зразку?

$$w(\%)(\text{KClO}_3) = \frac{m(\text{KClO}_3)}{m(\text{KClO}_3 \text{ техн.})} \cdot 100 ;$$

$$w(\%)(\text{KClO}_3) = \frac{0,7843}{2,1510} \cdot 100 = 36,46 .$$

Відповідь: $w(\%)(\text{KClO}_3) = 36,46$.

Задача 15. Наважку мармуру масою 0,7324 г розчинили в хлоридній кислоті і обробили надлишком розчину діамоній оксалату. Маса діамоній оксалат-вода (1/1) дорівнює 1,4960 г. Розчин нейтралізували в колбі об'ємом 200,0 см³. На титрування аліквоти розчину об'ємом 25,00 см³, відфільтрованого від осаду, витрачено розчин калій манганату(VII) об'ємом 19,90 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05000 моль/дм³ ($K = 0,8564$). Знайти масову частку (%) кальцій оксиду в зразку.

Дано:

$$m_{\text{мармуру}} = 0,7324 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,4960 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 200,0 \text{ см}^3$$

$$V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{KMnO}_4 \text{ розч.}) = 19,90 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = \\ = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$$

$$K(\text{KMnO}_4) = 0,8564$$

$$w(\%)(\text{CaO}) - ?$$

З довідника:

$$M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 142,11 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{CaC}_2\text{O}_4) =$$

$$= 128,10 \text{ г/моль}$$

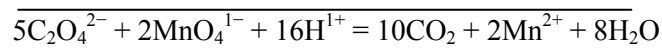
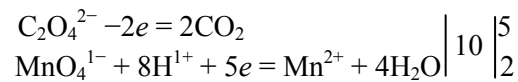
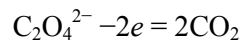
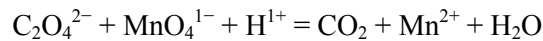
$$M(\text{CaO}) =$$

$$= 56,079 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності калій манганату(VII), діамоній оксалат-вода (1/1) та молярна маса речовини еквівалента діамоній оксалат-вода (1/1)?

Йонно-молекулярні рівняння реакції взаємодії залишку діамоній оксалат-вода (1/1) з калій манганатом(VII):



$$f_{\text{екв.}}((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5;$$

$$M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O});$$

$$M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 142,11 = 71,055 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка практична молярна концентрація речовини еквівалента калій манганату(VII)?

$$K(\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4)}{c_{\text{теор.}}(1/5\text{KMnO}_4)};$$

$$c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4) = K(\text{KMnO}_4) \cdot c_{\text{теор.}}(1/5\text{KMnO}_4);$$

$$c_{\text{практ.}}(1/5\text{KMnO}_4) = 0,8564 \cdot 0,05000 = 0,04282 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка загальна кількість речовини еквівалента діамоній оксалат-вода (1/1)?

$$n_{\text{заг.}}(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}{M(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})};$$

$$n_{\text{заг.}}(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{1,4960}{71,055} = 0,02105 \text{ (моль)}.$$

4. Яка кількість речовини еквівалента діамоній оксалат-вода (1/1) у залишку?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

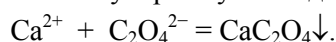
$$n(1/2)(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = n(1/5)(\text{KMnO}_4);$$

$$n_{\text{зал.}}(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000} \times \frac{V^a((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ розч.})}{V_{\text{м.к.}}};$$

$$n_{\text{зал.}}(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{0,04282 \cdot 19,90}{1000} \cdot \frac{200,0}{25,00} = 0,006817 \text{ (моль)}.$$

5. Яка маса кальцій оксиду у зразку?

Рівняння реакції взаємодії кальцій хлориду з діамоній оксалатом у йонно-молекулярному вигляді:



Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$\begin{aligned}
 n(1/2\text{CaO}) &= n(1/2\text{Ca}^{2+}) = n(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}) = \\
 &= n_{\text{заг.}}(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}) - n_{\text{зал.}}(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}); \\
 \frac{m(\text{CaO})}{M(1/2\text{CaO})} &= \\
 &= n_{\text{заг.}}(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}) - n_{\text{зал.}}(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}); \\
 m(\text{CaO}) &= [n_{\text{заг.}}(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}) - n_{\text{зал.}}(1/2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O})] \times \\
 &\times M(1/2\text{CaO});
 \end{aligned}$$

$$M(1/2\text{CaO}) = 28,0395 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{CaO}) = (0,02105 - 0,006817) \cdot 28,0395 = 0,3992 \text{ (г)}.$$

6. Яка масова частка кальцій оксиду в зразку мармуру?

$$w(\%)(\text{CaO}) = \frac{m(\text{CaO})}{m(\text{мармуру})} \cdot 100;$$

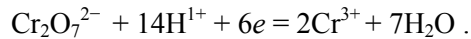
$$w(\%)(\text{CaO}) = \frac{0,3992}{0,7324} \cdot 100 = 54,51.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{CaO}) = 54,51$.

3.3.2. Дихроматометрія

3.3.2.1. Сутність методу

Метод окисно-відновного титрування, який ґрунтується на окисненні речовин дихромат-іонами у кислому середовищі, називається дихроматометрією:



$$f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6;$$

$$M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6 \cdot 294,185 = 49,031 \text{ г/моль}.$$

У дихроматометрії стандартним розчином є розчин дикалій дихромату, який володіє меншою окисною здатністю, ніж калій перманганат ($E^\circ(\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}$). Для роботи використовують стандартні розчини дикалій дихромату з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$; $0,05 \text{ моль/дм}^3$ і $0,02 \text{ моль/дм}^3$.

Для кількісного визначення метод дихроматометрії застосовують рідше, ніж перманганатометрії, у зв'язку з меншою окисною здатністю дикалій дихромату та повільним проходженням деяких реакцій за участю дикалій дихромату. Не дивлячись на це, дихроматометрія знаходить широке застосування, оскільки у порівнянні з перманганатометрією має ряд *переваг*:

1. Стандартний окисно-відновний потенціал пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ дорівнює $1,33 \text{ В}$, що дещо менше стандартного окисно-відновного потенціалу пари $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^{1-}$ ($E^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^{1-}) = 1,36 \text{ В}$). Тому розчином дикалій дихромату, на відміну від калій перманганату, можна титрувати Fe^{2+} -іони в середовищі хлоридної кислоти, при цьому хлорид-іони не окиснюються. Це одна з головних переваг дихроматометрії у порівнянні з перманганатометрією, оскільки хлоридна кислота – загально прийнятий розчинник сплавів на основі заліза та залізних руд. Однак, при концентраціях хлоридної кислоти більше, ніж 2 моль/дм^3 , а також при кип'ятінні дихромат-іони окиснюють хлорид-іони до хлору.

2. Калій дихромат можна легко одержати в хімічно чистому стані перекристалізацією з водного розчину із

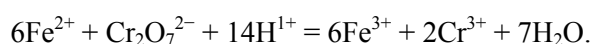
наступним висушуванням, і тому титрований розчин калій дихромату готують за точною наважкою.

3. При зберіганні в закритому посуді розчин калій дихромату надзвичайно стійкий, титр калій дихромату не змінюється навіть під впливом різних факторів (температури, дії кисню, карбон(IV) оксиду тощо).

Недоліком дихроматометрії є те, що Cr^{3+} -іони, які утворюються при титруванні, надають розчину зеленуватого забарвлення, що ускладнює фіксування точки еквівалентності. Для послаблення зеленого забарвлення при встановленні кінцевої точки титрування розчин, який титруємо, сильно розбавляють дистильованою водою.

Для фіксування точки еквівалентності в дихроматометрії застосовують редокс-індикатори (наприклад, дифеніламін, фенілантранілову кислоту) або використовують інструментальні методи (потенціометричне та кондуктометричне титрування).

Розглянемо вибір індикатора при визначенні Fe^{2+} -іонів титруванням стандартним розчином дикалій дихромату:



Стрибок титрування на кривій титрування знаходиться в інтервалі значень потенціалів від $E = 0,944$ В до $E = 1,302$ В. Значення потенціалу в точці еквівалентності дорівнює 1,28 В.

Як видно з таблиці 3.2, титрування можна проводити з індикатором фенілантраніловою кислотою ($E^{\circ}(\text{Ind}_{\text{ок.}}/\text{Ind}_{\text{відн.}}) = 1,00$ В), зміна забарвлення розчину – від зеленого (колір Cr^{3+} -іонів) до фіолетово-червоного

(окиснена форма індикатора). Показник титрування дифеніламіну ($pT = E^0 = 0,76 \text{ В}$), а також його інтервал переходу забарвлення ($0,73 \div 0,79 \text{ В}$) не входять до стрибка титрування Fe^{2+} -іонів розчином дикалій дихромату. Однак, у присутності фосфатної кислоти стрибок титрування розширюється і титрування Fe^{2+} -іонів розчином дикалій дихромату з індикатором дифеніламіном можливе (рис. 3.2). Зміна забарвлення від зеленого (колір Cr^{3+} -іонів) до синьо-фіолетового (окиснена форма індикатора). (У колбу для титрування вводять 1-2 краплі 1% розчину дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). Більше, ніж вказано, дифеніламіну брати не можна, так як при більшій концентрації і недостатній кислотності в кінці титрування індикатор зазнає хімічного перетворення, в результаті якого замість синьо-фіолетового забарвлення одержується зелене (при надлишку дикалій дихромату)).

Фосфатна кислота утворює з Fe^{3+} -іонами стійкий фосфатний комплекс



і концентрація Fe^{3+} -іонів зменшується, що зменшує значення окисно-відновного потенціалу пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

При цьому знижуються ординати точок кривої титрування до точки еквівалентності і розширюється стрибок титрування. Як бачимо (рис. 3.2), у присутності H_3PO_4 інтервал переходу забарвлення дифеніламіну буде в межах стрибка титрування Fe^{2+} -іонів розчином дикалій дихромату.

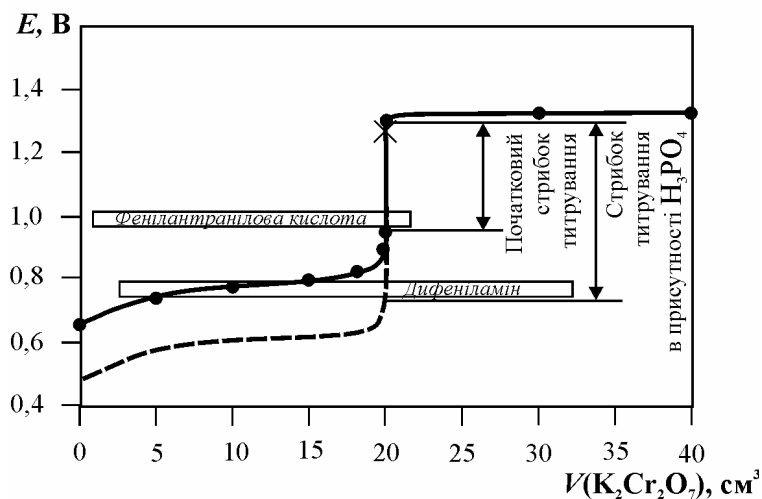


Рис. 3.2. Крива титрування Fe^{2+} -іонів розчином дикалій дихромату (пунктиром показано розширення стрибка титрування в присутності фосфатної кислоти)

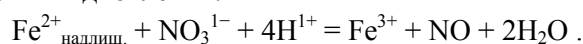
З рівняння реакції взаємодії Fe^{2+} -іонів з дикалій дихроматом (див. вище) видно, що при титруванні необхідна висока кислотність розчину, яка створюється сульфатною(VI) або хлоридною кислотами (у присутності фосфатної(V) кислоти).

Кислотну суміш H_3PO_4 і H_2SO_4 готують таким чином. Обережно змішують 150 см^3 сульфатної кислоти ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) з 500 см^3 дистильованої води. Після охолодження доливають 150 см^3 фосфатної(V) кислоти ($\rho = 1,70 \text{ г/см}^3$) і розбавляють суміш водою до 1 дм^3 .

До аліквоти досліджуваного розчину, який містить Fe^{2+} -іони, додають приблизно рівний об'єм кислотної суміші.

Найбільше застосування дихроматометрія знайшла при визначенні сполук Феруму (після попереднього відновлення) та органічних компонентів вод або ґрунтів (окиснюваність за дикалій дихроматом). Уповільненість деяких реакцій (наприклад, з органічними сполуками) вимагає використання при визначенні відновників зворотного титрування: розчин компонента, який визначають, кип'ятять з надлишком стандартного розчину дикалій дихромату, а залишок дикалій дихромату відтитровують стандартним розчином солі Мора $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (наприклад, при визначенні окиснюваності води).

Дикалій дихромат використовують і для визначення окисників (U(VI), V(V), Mo(VI), Fe(III), Co(III), NO_3^{1-} та інші), попередньо відновлюючи їх до сполук нижчого ступеня окиснення з наступним прямим титруванням стандартним розчином дикалій дихромату, або відновлюють окисники стандартним розчином відновника (найчастіше Fe^{2+} -іонами) з наступним титруванням залишку відновника стандартним розчином дикалій дихромату (зворотне титрування). Наприклад, для визначення нітрат-іонів до розчину, що аналізують, додають надлишок стандартного розчину Fe^{2+} -іонів, одержану суміш кип'ятять. При цьому проходить реакція окиснення-відновлення:



Потім залишок Fe^{2+} -іонів відтитровують розчином дикалій дихромату.

**3.3.2.3. Питання для самоконтролю з теми
„Дихромотетрія”**

1. Охарактеризуйте окисно-відновну здатність пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$.
2. Як можна приготувати робочий розчин дикалій дихромату? Яка речовина є первинним стандартом в дихромотетрії?
3. В якому середовищі проводять дихромотетричне титрування?
4. У чому полягають переваги дихромотетрії у порівнянні з перманганометрією? Які недоліки має дихромотетрія?
5. Якими способами фіксують точку еквівалентності в дихромотетрії?
6. Які окисно-відновні індикатори можна застосовувати при дихромотетричному титруванні?
7. Які фактори впливають на ширину стрибка титрування при дихромотетричному визначенні Fe^{2+} -іонів?
8. З якою метою у розчин, який титрують, додають фосфатну(V) кислоту при дихромотетричному титруванні Fe^{2+} -іонів з індикатором дифеніламіном?
9. Наведіть приклади визначення відновників методом дихромотетрії прямим і зворотним титруванням.
10. Які способи титрування застосовують при визначенні окисників методом дихромотетрії? Складіть схему визначення нітрат(V)-іонів.

3.3.2.4. Приклади розв'язування задач з теми „Дихроматометрія”

Задача 1. Для аналізу припою на вміст Стануму із зразка масою 0,5442 г виділили олово. Олово окиснено до станум (2+)-іонів і відтитровано стандартним розчином дикалій дихромату з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,2000 моль/дм³ ($K(K_2Cr_2O_7) = 0,9835$). На титрування розчину станум (2+)-іонів витрачено розчин дикалій дихромату об'ємом 28,35 см³. Визначити масову частку (%) олова в зразку.

Дано:

$$c_{теор.}(f_{екв.}(K_2Cr_2O_7)K_2Cr_2O_7) =$$

$$= 0,2000 \text{ моль/дм}^3$$

$$m_{припою} = 0,5442 \text{ г}$$

$$K(K_2Cr_2O_7) = 0,9835$$

$$V(K_2Cr_2O_7 \text{ розч.}) = 28,35 \text{ см}^3$$

$$w(\%)(Sn) - ?$$

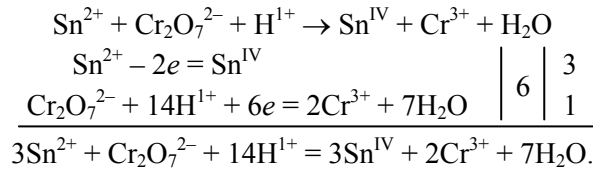
З довідника:

$$M(Sn) = 118,710 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності дикалій дихромату і станум(2+)-іонів та молярна маса речовини еквівалента стануму?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії Sn²⁺-іону з дикалій дихроматом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{Sn}^{2+}) = 1/2; \quad n(\text{Sn}^{2+}) = n(\text{Sn}); \quad f_{\text{екв.}}(\text{Sn}) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{Sn}) = 1/2 \cdot M(\text{Sn});$$

$$M(1/2\text{Sn}) = 1/2 \cdot 118,710 = 59,355 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка практична молярна концентрація речовини еквівалента дикалій дихромату?

$$K(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{c_{\text{практ.}}(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{c_{\text{теор.}}(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)};$$

$$c_{\text{практ.}}(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = K(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot c_{\text{теор.}}(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7);$$

$$c_{\text{практ.}}(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,9835 \cdot 0,2000 = 0,1967 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка маса олова в наважці зразка?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (пряме титрування):

$$n(1/2\text{Sn}) = n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7);$$

$$\frac{m(\text{Sn})}{M(1/2\text{Sn})} = \frac{c_{\text{практ.}}(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.})}{1000};$$

$$m(\text{Sn}) = \frac{M(1/2\text{Sn}) \cdot c_{\text{практ.}}(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.})}{1000};$$

$$m(\text{Sn}) = \frac{59,355 \cdot 0,1967 \cdot 28,35}{1000} = 0,3310 \text{ (г)}.$$

4. Яка $w(\%)(\text{Sn})$ в зразку?

$$w(\%)(\text{Sn}) = \frac{m(\text{Sn})}{m_{\text{пріпою}}} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{Sn}) = \frac{0,3310}{0,5442} \cdot 100 = 60,82.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{Sn}) = 60,82$.

Задача 2. Наважку речовини дикалій дихромату (х.ч.) масою 1,2850 г розчинили у воді в мірній колбі об'ємом 500,0 см³. Який об'єм цього розчину необхідно витратити на титрування розчину солі Мора ((NH₄)₂·Fe(SO₄)₂·6H₂O) об'ємом 20,00 см³ з молярною концентрацією речовини ≈ 0,05 моль/дм³?

Дано:

$$m_{\text{наважки}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)(\text{х.ч.}) = 1,2850 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 500,0 \text{ см}^3$$

$$V^{\text{р}}((\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) = 20,00 \text{ см}^3$$

$$c((\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) \approx 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) - ?$$

З довідника:

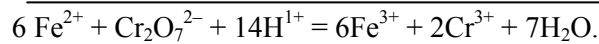
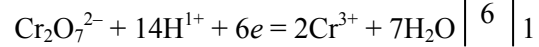
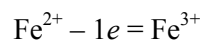
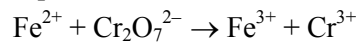
$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$$

$$= 294,185 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності дикалій дихромату і солі Мора та молярна маса речовини еквівалента дикалій дихромату?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії солі Мора з дикалій дихроматом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{с. Мора}) = f_{\text{екв.}}(\text{Fe}^{2+}) = 1;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6; \quad M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6 \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7);$$

$$M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6 \cdot 294,185 = 49,031 \text{ (г/моль).}$$

2. Яка кількість речовини еквівалента солі Мора в аліквоті?

$$n(\text{с. Мора})_{\text{в аліквоті}} = \frac{c(\text{с.Мора}) \cdot V^a(\text{с.Мора розч.})}{1000};$$

$$n(\text{с. Мора})_{\text{в аліквоті}} = \frac{0,05 \cdot 20,00}{1000} = 0,001 \text{ (моль)}.$$

3. Яка кількість речовини еквівалента дикалій дихромату в наважці?

$$n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)};$$

$$n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1,2850}{49,031} = 0,02621 \text{ (моль)}.$$

4. Який об'єм розчину дикалій дихромату необхідно витратити на титрування розчину солі Мора?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (пряме титрування):

$$n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \frac{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.})}{V_{\text{м.к.}}} = n(\text{с. Мора})_{\text{в аліквоті}};$$

$$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) = \frac{n(\text{с. Мора}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)};$$

$$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) = \frac{0,001 \cdot 500,0}{0,02621} \approx 19 \text{ (см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) = 19 \text{ см}^3$.

Задача 3. Для приготування стандартного розчину дикалій дихромату, який використовують для дихроматометричних визначень, наважку дикалій дихромату (х.ч.) масою 10,0000 г розчинили у воді в мірній колбі об'ємом 2,000 дм³. Визначити молярну концентрацію речовини еквівалента дикалій дихромату та титр

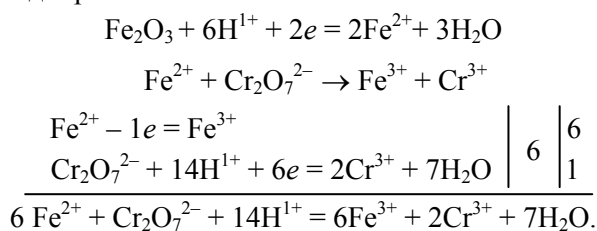
стандартного розчину речовини дикалій дихромату за визначуваною речовиною ферум(III) оксидом.

Дано:	
$m_{\text{наважки}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 10,0000 \text{ г}$	З довідника:
$V_{\text{м.к.}} = 2,000 \text{ дм}^3$	$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$
$c(f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) - ?$	$= 294,185 \text{ г/моль};$
$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}_2\text{O}_3) - ?$	$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69 \text{ г/моль}.$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності та молярні маси речовин еквівалентів дикалій дихромату та ферум(III) оксиду?

Йонно-молекулярні рівняння реакцій відновлення ферум(III) оксиду до Fe^{2+} -іонів та взаємодії Fe^{2+} -іонів з дикалій дихроматом:



Стехіометрія визначення ферум(III) оксиду має вигляд:

$$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \equiv 6\text{Fe}^{2+} \equiv \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \equiv 6e;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1/2; M(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69 \cdot 1/2 = 79,846 \text{ (г/моль)};$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6; M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6 \cdot 294,185 =$$

$$= 49,031 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка молярна концентрація речовини еквівалента дикалій дихромату в розчині?

$$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{м.к.}}};$$

$$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{10,0000}{49,031 \cdot 2,000} = 0,1020 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Який титр розчину дикалій дихромату за ферум(III) оксидом?

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3)}{1000},$$

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0,1020 \cdot 79,846}{1000} = 0,008144 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1020 \text{ моль/дм}^3$;
 $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,008144 \text{ г/см}^3$.

Задача 4. Знайти масову частку (%) Феруму в мінералі, якщо на титрування розчину, що приготували розчиненням наважки мінералу масою 0,4554 г і відновлення Fe^{3+} -іонів до Fe^{2+} -іонів, витрачено стандартний розчин дикалій дихромату об'ємом 20,80 см^3 з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1568 моль/дм³.

Дано:

$$m_{\text{мінералу}} = 0,4554 \text{ г}$$

$$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) = 20,80 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$$

$$= 0,1568 \text{ моль/дм}^3$$

$$w(\%)(\text{Fe}) - ?$$

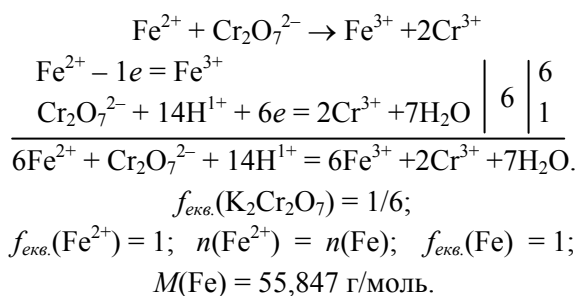
З довідника:

$$M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності дикалій дихромату, Fe^{2+} -іону і Феруму та молярна маса речовини еквівалента Феруму?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії дикалій дихромату з Fe^{2+} -іонами (пряме титрування):



2. Яка маса елементного Феруму у наважці зразку?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (пряме титрування):

$$n(\text{Fe}) = n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7);$$

$$\frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} = \frac{c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.})}{1000};$$

$$m(\text{Fe}) = \frac{M(\text{Fe}) \cdot c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.})}{1000};$$

$$m(\text{Fe}) = \frac{55,847 \cdot 0,1568 \cdot 20,80}{1000} = 0,1821 \text{ (г)}.$$

3. Яка масова частка Феруму у мінералі?

$$w(\%)(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m_{\text{мінералу}}} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{Fe}) = \frac{0,1821}{0,4554} \cdot 100 = 40,00.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{Fe}) = 40,00$.

Задача 5. Для аналізу вапняку на вміст ферум(III) оксиду наважку масою 1,2290 г перевели в розчин, відновили Fe^{3+} - до Fe^{2+} -іонів і розчин довели до мітки водою в мірній колбі об'ємом 250,0 cm^3 . На титрування 25,00 cm^3 цього розчину витрачено стандартний розчин дикалій дихромату об'ємом 5,26 cm^3 з титром робочого розчину дикалій дихромату за залізом 0,003025 г/см^3 . Визначити масову частку (%) ферум(III) оксиду в зразку.

Дано:

$$m_{\text{наважки}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,2290 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 250,0 \text{ см}^3$$

$$V^a = 25,00 \text{ см}^3$$

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,0003025 \text{ г/см}^3$$

$$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) = 5,26 \text{ см}^3$$

$$w(\%)(\text{Fe}_2\text{O}_3) - ?$$

З довідника:

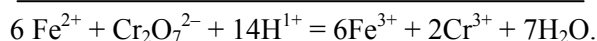
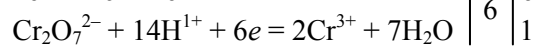
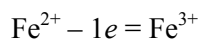
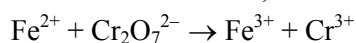
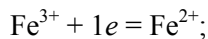
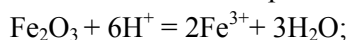
$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ г/моль}.$$

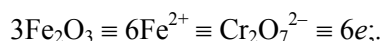
Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності дикалій дихромату і ферум(III) оксиду та молярна маса речовини еквівалента ферум(III) оксиду?

Йонно-молекулярні рівняння реакцій розчинення ферум(III) оксиду в кислоті, відновлення Fe^{3+} - до Fe^{2+} -іонів та взаємодія Fe^{2+} -іонів з дикалій дихроматом:



Стехіометрія визначення ферум(III) оксиду має вигляд:



$$f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1/2; M(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69 \cdot 1/2 = 79,846 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка молярна концентрація речовини еквівалента дикалій дихромату у розчині?

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = \frac{c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{Fe})}{1000};$$

$$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) \cdot 1000}{M(\text{Fe})};$$

$$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{0,0003025 \cdot 1000}{55,847} = 0,005417 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка маса ферум(III) оксиду в наважці?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (пряме титрування):

$$n(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{Fe}^{2+}) = n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7).$$

$$\frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V^a};$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{M(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V^a};$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{79,846 \cdot 0,005417 \cdot 5,26 \cdot 250,0}{25,00 \cdot 1000} = 0,02275 \text{ (г)}.$$

4. Яка масова частка ферум(III) оксиду в зразку?

$$w(\%)(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m_{\text{наважки}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0,02275}{1,2290} \cdot 100 = 1,85.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,85$.

Задача 6. Який об'єм води треба додати до розчину дикалій дихромату об'ємом $200,0 \text{ см}^3$ з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,1000 \text{ моль/дм}^3$, щоб одержати розчин дикалій дихромату з титром за ферум(II)-іоном $0,005000 \text{ г/см}^3$?

Дано:

$$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) = 200,0 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \\ = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}^{2+}) = 0,005000 \text{ г/см}^3$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) - ?$$

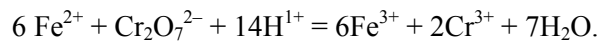
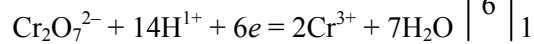
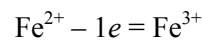
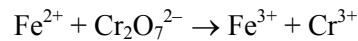
З довідника:

$$M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Який фактор еквівалентності речовини дикалій дихромату та молярна маса речовини еквівалента Fe^{2+} ?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії Fe^{2+} -іонів з дикалій дихроматом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1/2; M(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69 \cdot 1/2 = 79,846 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка молярна концентрація речовини еквівалента дикалій дихромату у розчині після додавання води?

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}^{2+}) = \frac{c'(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{Fe}^{2+})}{1000};$$

$$c'(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}^{2+}) \cdot 1000}{M(\text{Fe})};$$

$$c'(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{0,005000 \cdot 1000}{55,847} = 0,08953 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Який об'єм розчину дикалій дихромату після розведення водою?

$$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) = \\ = c'(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V'(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.});$$

$$V'(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) = \frac{c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.})}{c'(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)};$$

$$V'(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) = \frac{0,1000 \cdot 200,00}{0,08953} = 223,39 \text{ (см}^3\text{)}.$$

4. Який об'єм води треба додати до розчину дикалій дихромату?

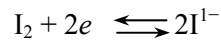
$$V(\text{H}_2\text{O}) = 223,39 - 200,00 = 23,39 \text{ (см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $V(\text{H}_2\text{O}) = 23,39 \text{ см}^3$.

3.3.3. Йодометрія

3.3.3.1. Сутність методу

Метод йодометрії заснований на реакціях відновлення йоду до йодид-іонів:



і окиснення йодид-іонів до вільного йоду:



Оскільки стандартний окисно-відновний потенціал пари $I_2/2I^{1-}$ ($E^\circ(I_2/2I^{1-}) = 0,535 \text{ В}$) значно менший, ніж у пар MnO_4^{1-}/Mn^{2+} ($E^\circ(MnO_4^{1-}/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ В}$) і $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ ($E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}) = 1,33 \text{ В}$), область застосування розчину йоду в якості титранту-окисника обмежена (йод може окиснювати відновники, які мають стандартний електродний потенціал менший за $0,535 \text{ В}$). Оскільки, в йодометрії використовують не тільки окисні властивості йоду, але й відновні властивості йодид-іонів, тому можливості йодометрії досить великі. Йодометричний метод титрування є одним з найбільш поширених методів окисно-відновного титрування. Відновлюватися йодид-іонами можуть ті окисники, стандартний окисно-відновний потенціал яких більший за $0,535 \text{ В}$.

Робочими розчинами в йодометрії є розчини йоду та динамтрий тіосульфату. Розчин калій йодиду не використовується як робочий розчин, оскільки він повільно взаємодіє з певними окисниками, окиснюється киснем повітря і в реакціях калій йодиду з окисником неможливо візуально зафіксувати точку еквівалентності. Тому при визначенні окисників розчин калій йодиду ($w(\%)(KI) = 10$) застосовують як *допоміжний*. До окисника, який визначають, додають *надлишок* калій йодиду; йод, який виділяється, відтитрують стандартним розчином динамтрий тіосульфату (титрування замісника).

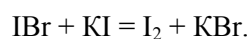
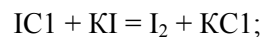
В якості індикатора в йодометрії використовують водний розчин крохмалю ($w(\%)(\text{крохм.}) = 0,2-1$). Крохмаль утворює з йодом *адсорбційно-комплексну сполуку* синього кольору. Якщо забарвлення розчину індикатора не синє, а фіолетове або бурувате, це вказує на непридатність

розчину крохмалю. При титруванні відновників стандартним розчином йоду крохмаль додають на початку титрування і кінцеву точку титрування встановлюють за появою синього забарвлення. При титруванні розчину йоду розчином динатрій тіосульфату крохмаль додають в кінці титрування, коли більша частина йоду відтитрована і розчин, який титрують, має слабо жовте забарвлення. У цьому випадку титрування проводять до знебарвлення синього кольору розчину від однієї краплі титранту. Розчин крохмалю не можна додавати у концентровані розчини йоду; у зв'язку з великою міцністю сполуки йоду з крохмалем розчин можна перетитрувати.

Іноді відтитрований розчин при стоянні знову набуває синього кольору. Це відбувається через окиснення йодид-іонів киснем повітря.

3.3.3.2. Приготування робочого розчину йоду

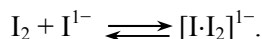
Стандартний розчин йоду можна приготувати за точною наважкою хімічно чистого кристалічного йоду, який легко одержати шляхом сублімації (возгонки). Для очистки йоду від домішок (сполук йоду з іншими галогенами, наприклад, ICl , IVr , ICl_3 та гігроскопічної води) йод попередньо розтирають у ступці з калій йодидом і кальцій оксидом. Кальцій оксид поглинає воду, утворюючи кальцій гідроксид, а калій йодид утворює з домішками галогенідів вільний йод і нелеткі солі:



Наважку хімічно чистого йоду розраховують за формулою:

$$m(I_2) = \frac{c(1/2I_2) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot M(1/2I_2)}{1000}, \text{ г.}$$

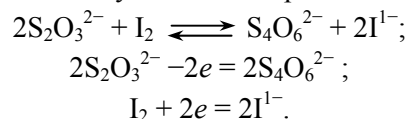
Йод малорозчинний у воді (насичений розчин йоду у воді містить 0,03% йоду), тому для приготування робочого розчину йод розчиняють у розчині калій йодиду ($w(\%)(\text{KI}) = 10\%$), з якими він утворює розчинний комплексний аніон червоно-бурого кольору $[\text{I} \cdot \text{I}_2]^{1-}$ або $[\text{I}_3]^{1-}$:



Комплексний йон $[\text{I}_3]^{1-}$ легко дисоціює на йодид-іони і вільний йод, тому в розчинах комплексний йон веде себе так само як і молекулярний йод.

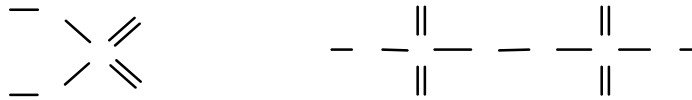
Одержаний розчин йоду стійкий впродовж тривалого часу, якщо його не залишати відкритим і захищати від дії світла.

Робочий розчин йоду іноді готують приблизної концентрації, а потім стандартизують, використовуючи розчин динатрій тіосульфат-вода (1/5). Реакція йоду з тіосульфат-іоном описується таким рівнянням:



Утворення тетратіонат-іону супроводжується втратою двох електронів двома тіосульфат-іонами, тому фактор еквівалентності речовини динатрій тіосульфат-вода (1/5) дорівнює одиниці ($f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1$) і молярна маса речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в цій реакції дорівнює його молярній масі.

Графічні формули динатрій тіосульфату (а) та динатрій тетратіонату (б) записують таким чином:

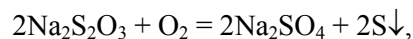


3.3.3.3. Приготування робочого розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5)

Кристалічний динатрій тіосульфат не відповідає вимогам до стандартних речовин. Склад навіть чистого препарату не відповідає формулі $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, оскільки він при зберіганні втрачає воду. Тому спочатку готують розчин приблизної концентрації, залишають на 7-10 днів у темному місці для стабілізації і потім стандартизують.

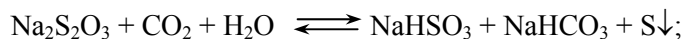
У водних розчинах динатрій тіосульфату проходять такі реакції:

а) окиснення киснем повітря:



цей процес каталізують Cu^{2+} , Fe^{3+} та інші йони;

б) взаємодія з карбон(IV) оксидом у присутності води:



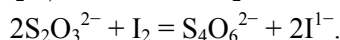
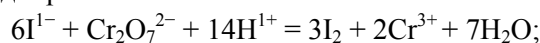
в) розклад тіосульфат-іонів під дією тіобактерій.

Для знешкодження тіобактерій дистильовану воду, у якій треба розчинити динатрій тіосульфат, кип'ятять. Кип'ятіння також сприяє видаленню карбон(IV) оксиду. Для стабілізації розчину додають динатрій карбонат (50-100 мг Na_2CO_3 на 1 дм³ розчину), який зміщує рівновагу реакції (б) вліво і підвищує рН розчину. При рН = 9÷10

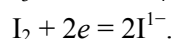
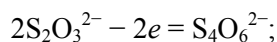
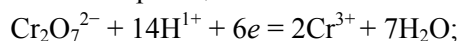
активність тіобактерій мінімальна. Для попередження розкладу розчину динатрій тіосульфату рекомендують додавати кілька крапель хлороформа або 10 мг меркурій(II) йодиду (HgI_2) на 1 дм^3 розчину, або трохи фенолу, або хлораміну.

Якщо приймати вище вказані заходи зі стабілізації розчину динатрій тіосульфату, то титр можна встановлювати на другий день після приготування розчину.

Первинними стандартами для розчинів динатрій тіосульфату є окисники, які при взаємодії з надлишком йодид-іонів виділяють еквівалентну кількість йоду ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, KBrO_3 , солі Купруму). Йод, який виділився, відтитровують розчином динатрій тіосульфату (титрування замісника). Найчастіше стандартизацію розчину динатрій тіосульфату проводять за дикалій дихроматом:



З рівнянь напівреакцій:



знаходимо фактори еквівалентності калій дихромату, натрій тіосульфату та йоду.

$$f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6; f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{I}_2) = 1/2.$$

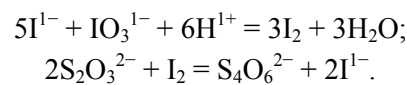
Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів (титрування замісника) має вигляд:

$$n(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/2\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}),$$

$$\text{або } n(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

Дикалій дихромат, будучи сильним окисником ($E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}$), здатен безпосередньо окиснювати динатрій тіосульфат ($E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ В}$). Але реакція проходить нестехіометрично і тому не може бути виражена одним певним рівнянням. Тому стандартизувати розчин динатрій тіосульфату прямим титруванням розчином дикалій дихромату неможна, і стандартизацію розчину динатрій тіосульфату за дикалій дихроматом проводять на основі загального принципу йодометричного визначення окисників – титруванням замісника.

Стандартизація розчину динатрій тіосульфату за калій йодатом ґрунтується на таких рівняннях:



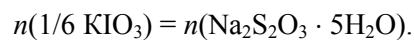
Повна стехіометрія стандартизації розчину динатрій тіосульфату за калій йодатом має вигляд:



(Позначення \equiv означає еквівалентність)

Звідси $f_{\text{екв.}}(\text{KIO}_3) = 1/6$.

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів (титрування замісника) має вигляд:



Єдиним недоліком дикалій дихромату і калій йодату як первинних стандартних речовин є їх невелика молярна маса речовини еквівалента. Це призводить до значної відносної похибки при взятті наважки стандартної речовини. Щоб уникнути цієї похибки, стандартизацію проводять способом піпеткування, а не окремих наважок. У

цьому випадку наважка стандартної речовини для приготування стандартного розчину набагато більша і, отже, відносна похибка зважування буде незначною.

Стандартизацію розчину динатрій тіосульфату можна проводити прямим титруванням за розчином йоду в калій йодиді. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів має вигляд:

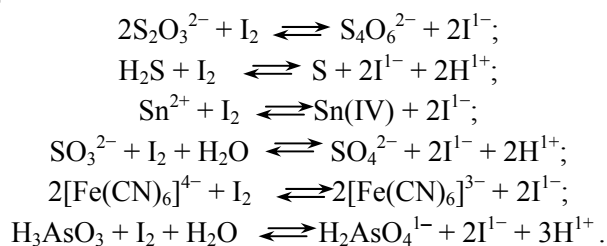
$$n(1/2I_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) .$$

Приготовлені робочі розчини динатрій тіосульфату та йоду зберігають у темному місці в закритих склянках і періодично перевіряють їх концентрацію. Бажано оберегати розчин динатрій тіосульфату від дії карбон(IV) оксиду за допомогою хлоркальцієвої трубки.

3.3.3.4. Застосування йодометрії

У хімічному аналізі йодометрію застосовують для визначення відновників, окисників і кислот.

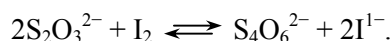
Використовуючи стандартний розчин йоду в калій йодиді *прямим титруванням* можна визначати *відновники*, які здатні відновлювати йод до йодид-іону, тобто ті речовини, стандартний окисно-відновний потенціал яких менший за 0,535 В. Нижче наведені рівняння відповідних реакцій:



Реакція йоду з As(III) проходить у прямому напрямку лише за умови зв'язування гідроген-іонів натрій гідрогенкарбонатом (NaHCO_3), так як $E^\circ(\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}/\text{AsO}_3^{3-}) = 0,560 \text{ В}$ більший, ніж $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^{1-})$. Не треба створювати рН середовища вище за 10, щоб не утворювались йодат(I)-іони:



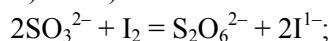
Відновники, які менш сильні, ніж сульфід- і тіосульфат-іони (Sn^{2+} , SO_3^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, H_3AsO_3), рекомендується визначати *зворотним титруванням*. При цьому відновник, який визначають, обробляють надлишком стандартного розчину йоду, а потім, через певний час, який достатній для окиснення речовини, залишок йоду відтитрують стандартним розчином динатрій тіосульфату:



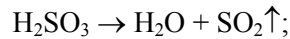
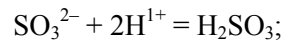
Застосування зворотного титрування дає більш правильні результати, так як надлишок йоду зміщує рівновагу реакції речовин відновника з йодом у бік утворення продуктів реакції.

Кращим способом *визначення сульфат(IV)-іонів* у йодометрії є такий: розчин сульфат(IV)-іонів виливають у стандартний розчин йоду, взятий у надлишку. Залишок йоду відтитрують стандартним розчином динатрій тіосульфату. Такий спосіб визначення *дозволяє уникнути* ряд побічних реакцій:

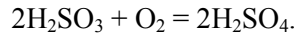
а) утворення дитіонатів (відбувається у присутності надлишку сульфат(IV)-іонів):



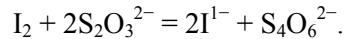
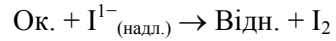
б) утворення сульфатної(IV) кислоти з її наступним розкладом:



в) окиснення сульфатної(IV) кислоти киснем повітря:



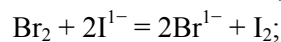
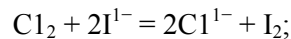
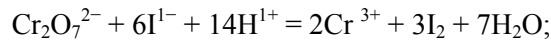
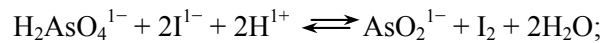
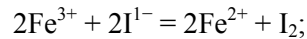
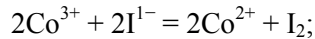
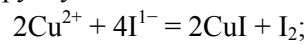
Загальну схему йодометричного визначення окисників (Ок.) титруванням замісника можна представити так:

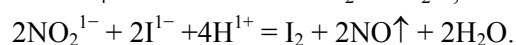
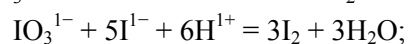
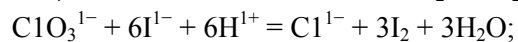
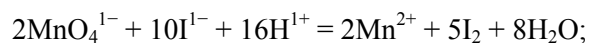


Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів при йодометричному визначенні окисників титруванням замісника записується так:

$$n(f_{\text{екв.}}(\text{Ок.})\text{Ок.}) = n(1/2 \text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

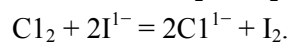
За допомогою розчину калій йодиду (наближеної концентрації) та стандартного розчину динатрій тіосульфату можна визначити більшість окисників: Cu^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As(V) , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2 , Cl_2 , Br_2 , MnO_4^{1-} , ClO_3^{1-} , BrO_3^{1-} , IO_3^{1-} , IO_4^{1-} , вищі оксиди MnO_2 , PbO_2 , V_2O_5 , білильне вапно ($\text{CaCl}(\text{OCl})$), нітрити та інші. Наведемо рівняння реакцій, на яких ґрунтуються ці визначення:





Виділений йод відтитрують розчином динатрій тіосульфату.

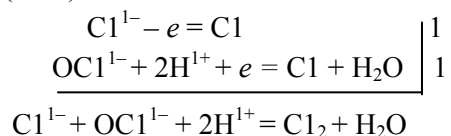
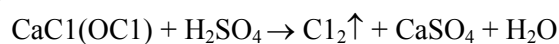
Методика *визначення вищих оксидів*, які легко відновлюються (наприклад, манган(IV) оксиду (за Бунзенем)), ґрунтується на окисненні вищим оксидом концентрованої хлоридної кислоти до хлору, який, взаємодіючи з калій йодидом, утворює еквівалентну кількість йоду:



Аналогічно й для плюмбум(IV) оксиду.

Виділений йод відтитрують розчином динатрій тіосульфату.

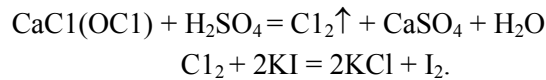
Білильне вапно *) аналізують на вміст активного хлору, тобто того хлору, який виділяється при підкисленні розчину білильного вапна:



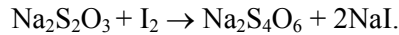
*) Білильне вапно розглядають як змішану сіль $\text{CaCl}(\text{OCl})$ – кальцій оксохлорат(I) хлорид.

Хлор, що виділяється, може окиснювати відновники, які є в розчині, тому його називають “активним”.

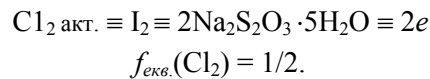
Аналіз білильного вапна на вміст активного хлору заснований на реакціях:



Йод, що виділяється, титрують стандартним розчином динатрій тіосульфату:



Загальна стехіометрія визначення активного хлору у білильному вапні методом йодометрії має вигляд:



Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів при визначенні вмісту активного хлору в білильному вапні:

$$n(1/2\text{Cl}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

Масу активного хлору в наважці знаходимо за рівнянням:

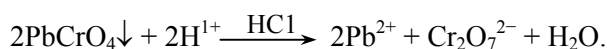
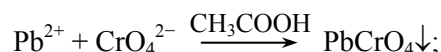
$$\frac{m(\text{Cl}_2)}{M(1/2\text{Cl}_2)} = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O розч.}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V^a(\text{CaCl}(\text{OCl}) \text{ розч.})}$$

Масову частку активного хлору у зразку білильного вапна знаходимо за формулою:

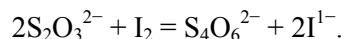
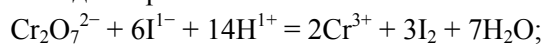
$$w(\%)(\text{Cl}_2) = \frac{m(\text{Cl}_2)}{m(\text{CaCl}(\text{OCl}))} \cdot 100.$$

Pb^{2+} -іони визначають ферометричним або йодометричним методом, попередньо осадивши їх у вигляді плюмбум(II) хромату (PbCrO_4) із ацетатного розчину. Осад відфільтровують, розчиняють у розбавленій

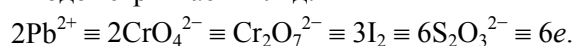
хлоридній кислоті та одержують розчин, який містить Pb^{2+} - і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -іони.



Дихромат-іони можна відтитрувати стандартним розчином Fe^{2+} -іонів (ферометричний метод) або визначити йодометрично.



Повна стехіометрія загального визначення Pb^{2+} -іонів методом йодометрії має вигляд:

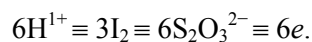


Тому можна сказати, що в процесі визначення на кожний Pb^{2+} -іон припадає 3 електрони. Тому, фактор еквівалентності Pb^{2+} -іону в цьому визначенні дорівнює одній третій ($f_{\text{екв.}}(\text{Pb}^{2+}) = 1/3$).

Йодометричний метод застосовують також для визначення кислот (титруванням замісника) за рівнянням:



Кількість виділеного йоду еквівалентна кількості витраченої кислоти. Виділений йод відтитровують стандартним розчином динатрій тіосульфату. Повна стехіометрія загального визначення кислоти має вигляд:



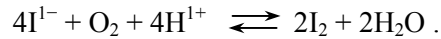
Фактор еквівалентності одноосновної кислоти у цьому визначенні дорівнює одиниці ($f_{\text{екв.}}(\text{H}^{1+}) = 1$).

3.3.3.5. Джерела похибок у йодометрії

1. *Леткість йоду.* Щоб уникнути похибки за рахунок леткості йоду, розчини зберігають у закритих посудинах, додаючи великий надлишок калій йодиду, і не допускають підвищення температури.

2. *Розклад розчинів динатрій тіосульфату.* Заходи по стабілізації розчинів динатрій тіосульфату обговорювалися вище.

3. *Окиснення йодид-іону киснем повітря:*

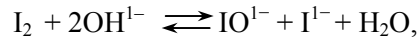


Окиснення йодид-іонів киснем повітря призводить до збільшення концентрації йоду в розчині. Цей процес каталізують “сліди” Cu^{2+} -іонів і оксидів Нітрогену. Світло також є каталізатором цього процесу, тому реакцію між калій йодидом і окисником рекомендують проводити в темноті. З підвищенням концентрації гідроген-іонів швидкість окиснення йодид-іону збільшується.

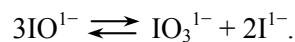
У тих випадках, коли є небезпека заважаючого впливу кисню повітря, титрування треба проводити в інертній атмосфері.

4. *Попереднє додавання крохмалю.*

5. *Зміна стехіометрії реакції йоду з динатрій тіосульфатом.* Зміна стехіометрії спостерігається при титруванні лужних розчинів, оскільки при рН вище 10 йод може взаємодіяти з гідроксид-іонами з утворенням йодат(І)-іону:



який потім може диспропорціонувати з утворенням йодат(V)-іону:



Утворення йодат(I)- і йодат(V)-іонів може призвести до часткового окиснення тіосульфат-іонів до сульфат-іонів. При порушенні стехіометрії реакції між йодом і динатрій тіосульфатом неможливо правильно розрахувати результати аналізу. Тому необхідно слідкувати за тим, щоб рН розчину не перевищував 9.

3.3.3.6. Питання для самоконтролю з теми „Йодометрія”

1. Поясніть окисно-відновну здатність пари $I_2/2I^{1-}$.
2. Чому в перманганатометрії та дихроматометрії використовують лише окиснені форми окисно-відновних пар MnO_4^{1-}/Mn^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$, а в йодометрії можливе двояке використання окисно-відновних властивостей пари $I_2/2I^{1-}$?
3. Виходячи з положення пари $I_2/2I^{1-}$ в таблиці стандартних окисно-відновних потенціалів, вкажіть, які відновники можна окиснити йодом і які окисники можна відновити йодид-іоном.
4. Які розчини застосовують у йодометрії як стандартні робочі розчини?
5. Чому розчин калій йодиду не використовують як робочий стандартний розчин у йодометрії?
6. На чому ґрунтується індикаторна дія крохмалю в йодометрії?
7. Чому при прямому титруванні відновників розчином йоду крохмаль можна додавати на початку титрування, а при йодометричному визначенні відновників зворотним титруванням, а також окисників

титруванням замісника крохмаль треба додавати в кінці титрування?

8. Опишіть способи приготування і умови зберігання робочого розчину йоду. Чому для титриметричних цілей йод розчиняють в розчині калій йодиду, а не у воді і не в спирті?
9. З якою метою при очистці кристалічного йоду до нього додають калій йодид і кальцій оксид?
10. За якою формулою обчислюють наважку йоду для приготування стандартного розчину йоду ?
11. Який вторинний стандартний розчин використовують для встановлення концентрації розчину йоду, якщо його готували з технічного йоду?
12. Чому неможливо приготувати стандартний розчин динатрій тіосульфату за точною наважкою? Які процеси відбуваються у водних розчинах динатрій тіосульфату при зберіганні? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
13. Які речовини рекомендується додавати в розчин динатрій тіосульфату для стабілізації розчину?
14. Які первинні стандарти використовують при стандартизації розчину динатрій тіосульфату? Наведіть рівняння хімічних реакцій, вкажіть спосіб титрування та визначте молярні маси речовин еквівалентів окисників і відновника динатрій тіосульфат-води (1/5).
15. Наведіть графічні формули динатрій тіосульфату та динатрій тетратіонату.
16. Чому не можна стандартизувати розчин динатрій тіосульфату за дикалій дихроматом прямим титруванням?

17. Наведіть приклади визначення відновників методом йодометрії прямим і зворотним титруванням. Який спосіб титрування дає більш правильні результати? Визначте молярні маси речовин еквівалентів відновників.
18. Вкажіть умови визначення арсену(III) і арсену(V) методом йодометрії. Яке значення рН є оптимальним при визначенні арсену(V)? Як створюється необхідне значення рН?
19. Який спосіб визначення сульфат(IV)-іонів методом йодометрії дозволяє одержати надійні результати?
20. Який спосіб титрування застосовують при визначенні окисників методом йодометрії? Наведіть загальну схему йодометричного визначення окисників і рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів.
21. Який допоміжний розчин застосовують при визначенні окисників методом йодометрії?
22. Чому при визначенні окисників методом йодометрії необхідний надлишок калій йодиду? Чому великий надлишок кислоти при визначенні окисників у йодометрії шкідливий?
23. Наведіть приклади окисників, які визначають методом йодометрії. Напишіть рівняння реакцій і визначте молярні маси речовин еквівалентів окисників.
24. Чому визначення купрум(II)-іонів методом йодометрії проводять у слабкокислому середовищі? Чому дорівнює молярна маса речовини еквівалента купрум(II)-іону? Чому необхідний великий надлишок калій йодиду?

25. Як проводять аналіз білильного вапна на вміст активного хлору методом йодометрії? Що таке “активний хлор”?
26. Як проводять визначення вищих оксидів MnO_2 та PbO_2 методом йодометрії?
27. Приведіть рівняння реакцій, які лежать в основі йодометричного визначення Pb^{2+} -іону і визначте фактор еквівалентності Pb^{2+} -іону у цьому визначенні.
28. На чому ґрунтується визначення кислот у йодометрії? Чому дорівнює фактор еквівалентності одноосновної кислоти в цьому визначенні?
29. Назвіть джерела похибок в йодометрії.
30. Напишіть рівняння реакції диспропорціонування йоду при взаємодії з натрій гідроксидом або натрій карбонатом.
31. Визначення формальдегіду ґрунтується на окисненні його йодом у лужному середовищі:

$$HCHO + I_2 + 3OH^{1-} = HCOO^{1-} + 2I^{1-} + 2H_2O.$$
Чому залишок йоду відтитрують розчином динатрій тіосульфату вже у кислому середовищі?

3.3.3.7. Приклади розв’язування задач з теми „Йодометрія”

Задача 1. Наважку динатрій сульфїду масою 0,9432 г розчинили у воді в мірній колбі об’ємом 200,0 см³. На титрування алїквоти цього розчину об’ємом 20,00 см³ витрачено стандартний розчин йоду об’ємом 15,42 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента йоду

0,1000 моль/дм³ ($K(I_2) = 1,2040$). Визначити масову частку (%) динатрій сульфїду в досліджуваному зразку.

Дано:

$$m_{\text{наважки}}(\text{Na}_2\text{S}) = 0,9432 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 200,0 \text{ см}^3$$

$$V^{\text{р}}(\text{Na}_2\text{S}_{\text{розч.}}) = 20,00 \text{ см}^3$$

$$V(I_2_{\text{розч.}}) = 15,42 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{теор.}}(f_{\text{екв.}}(I_2)I_2) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$K(I_2) = 1,2040$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{S}) - ?$$

З довідника:

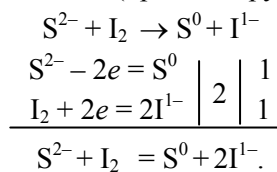
$$M(\text{Na}_2\text{S}) =$$

$$= 78,044 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності йоду, динатрій сульфїду та молярна маса речовини еквівалента динатрій сульфїду?

Йонно-молекулярне рївняння реакції взаємодїї динатрій сульфїду з йодом (пряме титрування):



$$f_{\text{екв.}}(I_2) = 1/2;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}) = 1/2; \quad M(1/2 \text{ Na}_2\text{S}) = f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}) \cdot M(\text{Na}_2\text{S});$$

$$M(1/2 \text{ Na}_2\text{S}) = 1/2 \cdot 78,044 = 39,022 \text{ (г/моль).}$$

2. Яка практична молярна концентрація речовини еквівалента розчину йоду?

$$K(I_2) = \frac{c_{\text{практ.}}(1/2I_2)}{c_{\text{теор.}}(1/2I_2)};$$

$$c_{\text{практ.}}(1/2I_2) = K(I_2) \cdot c_{\text{теор.}}(1/2I_2);$$

$$c_{\text{практ.}}(1/2I_2) = 1,2040 \cdot 0,1000 = 0,1204 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка маса динатрій сульфїду в алїквотї?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (пряме титрування):

$$n(1/2I_2) = n(1/2Na_2S);$$

$$\frac{m(Na_2S)_{\text{в алїквотї}}}{M(1/2Na_2S)} = \frac{c_{\text{практ.}}(1/2I_2) \cdot V(I_2 \text{ розч.})}{1000};$$

$$m(Na_2S)_{\text{в алїквотї}} = \frac{M(1/2Na_2S) \cdot c_{\text{практ.}}(1/2I_2) \cdot V(I_2 \text{ розч.})}{1000};$$

$$m(Na_2S)_{\text{в алїквотї}} = \frac{39,022 \cdot 0,1204 \cdot 15,42}{1000} = 0,07245(\text{г}).$$

4. Яка маса динатрій сульфїду в наважці зразка?

$$m(Na_2S) = m(Na_2S)_{\text{в алїквотї}} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V^a(Na_2S \text{ розч.})};$$

$$m(Na_2S) = 0,07245 \cdot \frac{200,0}{20,00} = 0,7245 \text{ (г)}.$$

5. Яка масова частка (%) динатрій сульфїду в зразку?

$$w(\%)(Na_2S) = \frac{m(Na_2S)}{m_{\text{наважки}}(Na_2S)} \cdot 100;$$

$$w(\%)(Na_2S) = \frac{0,7245}{0,9432} \cdot 100 = 76,81.$$

Відповідь: $w(\%)(Na_2S) = 76,81$.

Задача 2. Наважку динатрій сульфату(IV) масою 7,3460 г розчинили у воді в мірній колбі об'ємом 1,000 дм³. На титрування аліквоти розчину йоду об'ємом 20,00 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента йоду 0,05140 моль/дм³ витрачено 23,15 см³ одержаного розчину динатрій сульфату(IV). Визначити масову частку (%) динатрій сульфату(IV) в зразку.

Дано:

$$m_{\text{наважки}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 7,3460 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 1,000 \text{ дм}^3$$

$$V^{\alpha}(\text{I}_2 \text{ розч.}) = 20,00 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{I}_2)\text{I}_2) = 0,05140 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ розч.}) = 23,15 \text{ см}^3$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{SO}_3) - ?$$

З довідника:

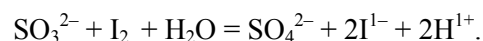
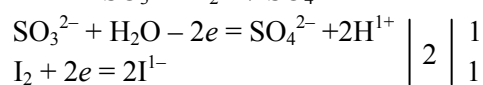
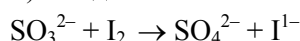
$$M(\text{Na}_2\text{SO}_3) =$$

$$= 126,042 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності динатрій сульфату(IV) і йоду та молярна маса речовини еквівалента динатрій сульфату(IV)?

Йонно-молекулярне рівняння реакції взаємодії динатрій сульфату(IV) з йодом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{I}_2) = 1/2;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1/2; M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_3);$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1/2 \cdot 126,042 = 63,021 \text{ (г/моль).}$$

2. Яка молярна концентрація речовини еквівалента динатрій сульфату(IV)?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (пряме титрування):

$$n(1/2I_2) = n(1/2Na_2SO_3);$$

$$c(1/2I_2) \cdot V^a(I_2 \text{ розч.}) = c(1/2Na_2SO_3) \cdot V(Na_2SO_3 \text{ розч.});$$

$$c(1/2Na_2SO_3) = \frac{c(1/2I_2) \cdot V^a(I_2 \text{ розч.})}{V(Na_2SO_3 \text{ розч.})};$$

$$c(1/2Na_2SO_3) = \frac{0,05140 \cdot 20,00}{23,15} = 0,04441 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка маса динатрій сульфату(IV) в наважці зразка?

$$c(1/2Na_2SO_3) = \frac{m(Na_2SO_3)}{M(1/2Na_2SO_3) \cdot V_{\text{м.к.}}};$$

$$m(Na_2SO_3) = M(1/2Na_2SO_3) \cdot c(1/2Na_2SO_3) \cdot V_{\text{м.к.}};$$

$$m(Na_2SO_3) = 0,04441 \cdot 63,021 \cdot 1,000 = 2,7988 \text{ (г)}.$$

4. Яка масова частка динатрій сульфату(IV) в зразку?

$$w(\%)(Na_2SO_3) = \frac{m(Na_2SO_3)}{m_{\text{наважки}}(Na_2SO_3)} \cdot 100;$$

$$w(\%)(Na_2SO_3) = \frac{2,7988}{7,3460} \cdot 100 = 38,10.$$

Відповідь: $w(\%)(Na_2SO_3) = 38,10$.

Задача 3. Яка маса наважки дикалій дихромату (х.ч.) необхідна для встановлення способом окремих наважок молярної концентрації речовини еквіваленту розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5) з приблизною молярною концентрацією речовини еквівалента $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 0,05 моль/дм³, щоб на титрування одержаного з цієї наважки розчину дикалій дихромату було витрачено

розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5), який стандартизують, не більше 25,00 см³.

Дано:

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx \\ \approx 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

$$m_{\text{наважки}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) - ?$$

З довідника:

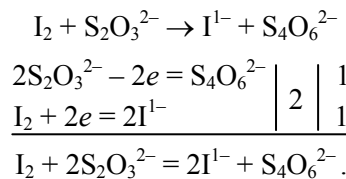
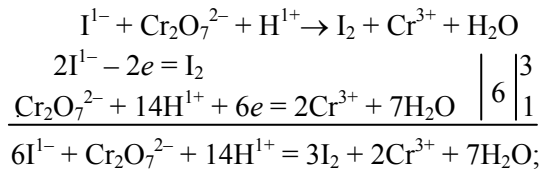
$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$$

$$= 294,185 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності дикалій дихромату і динатрій тіосульфат-вода (1/5) та молярна маса речовини еквівалента дикалій дихромату?

Йонно-молекулярні рівняння реакції взаємодії дикалій дихромату з калій йодидом та йоду, що виділився, з динатрій тіосульфат-вода (1/5):



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6; M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6 \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7);$$

$$M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6 \cdot 294,185 = 49,031 \text{ (г/моль).}$$

2. Яка маса наважки дикалій дихромату?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (титрування замісника):

$$n(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O});$$

$$\frac{m_{\text{наважки}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{c_{\text{пр.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$m_{\text{наважки}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot c_{\text{пр.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$m_{\text{наважки}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{49,031 \cdot 0,05 \cdot 25,00}{1000} = 0,06129 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m_{\text{наважки}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,06129 \text{ г}$.

Задача 4. Наважку дикалій дихромату (х.ч.) масою 0,1180 г в кислому середовищі обробили розчином калій йодиду. На титрування йоду, що виділився, витрачено стандартний розчин динатрій тіосульфат-вода (1/5) об'ємом 23,80 см³. Визначити титр розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5).

Дано:

$$m_{\text{наважки}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1180 \text{ г}$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = 23,80 \text{ см}^3$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) - ?$$

З довідника:

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$$

$$= 294,185 \text{ г/моль};$$

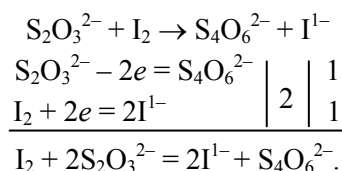
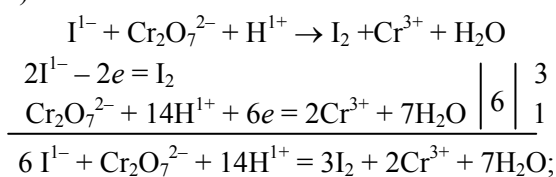
$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 248,18 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності та молярні маси речовин еквівалентів дикалій дихромату і динатрій тіосульфат-вода (1/5)?

Йонно-молекулярні рівняння реакції взаємодії дикалій дихромату з калій йодидом в кислому середовищі і йоду, що виділився, з розчином динатрій тіосульфат-вода (1/5):



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1; \quad M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,18 \text{ г/моль};$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6; \quad M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6 \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7);$$

$$M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6 \cdot 294,185 = 49,031 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка молярна концентрація речовини еквівалента динатрій тіосульфат-вода (1/5)?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (титрування замісника):

$$n(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O});$$

$$\begin{aligned} \frac{m_{\text{наважки}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} &= \\ &= \frac{c_{\text{пр.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000}; \end{aligned}$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{наважки}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000}{M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})};$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1180 \cdot 1000}{49,031 \cdot 23,80} = 0,1011 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Який титр розчину речовини динатрій тіосульфат-вода (1/5)?

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})};$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000};$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1011 \cdot 248,18}{1000} = 0,02509 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,02509 \text{ г/см}^3$.

Задача 5. Для аналізу солі на вміст ферум(III) хлориду наважку солі масою 4,8900 г розчинили у воді в мірній колбі об'ємом 250,0 см³. 25,00 см³ цього розчину обробили в кислому середовищі калій йодидом. На титрування йоду, що виділився, витрачено стандартний розчин динатрій тіосульфат-вода (1/5) об'ємом 32,10 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1000 моль/дм³ ($K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,9230$). Визначити масову частку (%) ферум(III) хлориду в зразку.

Дано:

$$m_{\text{наважки}}(\text{FeCl}_3) = 4,8900 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 250,0 \text{ см}^3$$

$$V^{\text{a}}(\text{FeCl}_3 \text{ розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ розч.}) = 32,10 \text{ см}^3$$

$$c_{\text{теор.}}(f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,9230$$

$$w(\%)(\text{FeCl}_3) - ?$$

З довідника:

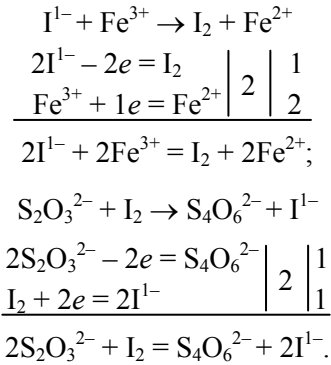
$$M(\text{FeCl}_3) =$$

$$= 162,206 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності ферум(III) хлориду і динатрій тіосульфат-вода (1/5) та молярна маса речовини еквіваленту ферум(III) хлориду?

Йонно-молекулярні рівняння реакції взаємодії ферум(III) хлориду з калій йодидом в кислому середовищі та йоду, що виділився, з динатрій тіосульфат-вода (1/5):



$$f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1;$$

$$f_{\text{екв}}(\text{FeCl}_3) = 1; \quad M(\text{FeCl}_3) = 162,206 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка практична молярна концентрація речовини еквівалента розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5)?

$$K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{c_{\text{практ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{c_{\text{теор.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}$$

$$c_{\text{практ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot c_{\text{теор.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O});$$

$$c_{\text{практ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,9230 \cdot 0,1000 = 0,09230 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка маса ферум(III) хлориду в зразку?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (титрування замісника):

$$n(\text{FeCl}_3) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

$$\frac{m(\text{FeCl}_3)}{M(\text{FeCl}_3)} = \frac{c_{np}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000} \times$$

$$\times \frac{V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{FeCl}_3_{\text{розч.}})};$$

$$m(\text{FeCl}_3) = \frac{M(\text{FeCl}_3) \cdot c_{np}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000} \times$$

$$\times \frac{V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{FeCl}_3_{\text{розч.}})};$$

$$m(\text{FeCl}_3) = \frac{162,206 \cdot 0,09230 \cdot 32,10 \cdot 250,0}{1000 \cdot 25,00} = 4,8059(\text{г}).$$

4. Яка масова частка ферум(III) хлориду в зразку?

$$w(\%)(\text{FeCl}_3) = \frac{m(\text{FeCl}_3)}{m_{\text{наважки}}(\text{FeCl}_3)} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{FeCl}_3) = \frac{4,8059}{4,8900} \cdot 100 = 98,28.$$

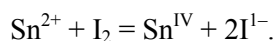
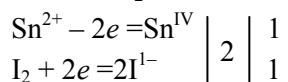
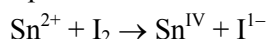
Відповідь: $w(\%)(\text{FeCl}_3) = 98,28$.

Задача 6. Для визначення масової частки (%) олова у сплавах його перетворюють в станум(II) сульфат. Станум(II) сульфат титрують стандартним розчином йоду без доступу повітря. Знайти масову частку (%) олова у бронзі, якщо наважка зразка має масу 0,9122 г, на титрування розчину речовини станум(II) сульфату витрачено стандартний розчин йоду об'ємом 15,73 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента йоду в розчині 0,03523 моль/дм³.

Дано:	З довідника:
$m_{\text{бронзи}} = 0,9122 \text{ г}$	$M(\text{Sn}) = 118,710 \text{ г/моль}$.
$V(\text{I}_2 \text{ розч.}) = 15,73 \text{ см}^3$	
$c(f_{\text{екв.}}(\text{I}_2)\text{I}_2) = 0,03523 \text{ моль/дм}^3$	
$w(\%)(\text{Sn}) - ?$	

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності речовин станум(II) сульфату і йоду та молярна маса речовини еквівалента Стануму?



$$f_{\text{екв.}}(\text{SnSO}_4) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{I}_2) = 1/2;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{Sn}) = f_{\text{екв.}}(\text{SnSO}_4) = 1/2; \quad M(1/2\text{Sn}) = 1/2 \cdot M(\text{Sn});$$

$$M(1/2\text{Sn}) = 1/2 \cdot 118,710 = 59,355 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка маса олова в зразку?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалента (пряме титрування):

$$n(1/2\text{Sn}) = n(1/2\text{I}_2);$$

$$\frac{m(\text{Sn})}{M(1/2\text{Sn})} = \frac{c(1/2 \text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2 \text{ розч.})}{1000};$$

$$m(\text{Sn}) = \frac{M(1/2\text{Sn}) \cdot c(1/2\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2 \text{ розч.})}{1000};$$

$$m(\text{Sn}) = \frac{59,355 \cdot 0,03523 \cdot 15,73}{1000} = 0,03289 \text{ (г)}.$$

3. Яка масова частка олова в зразку?

$$w(\%)(\text{Sn}) = \frac{m(\text{Sn})}{m_{\text{бронзи}}} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{Sn}) = \frac{0,03289}{0,9122} \cdot 100 = 3,61.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{Sn}) = 3,61$.

Задача 7. Для аналізу сталі на вміст Сульфуру шляхом різних операцій перетворюють Сульфур в дигідроген сульфід. Дигідроген сульфід окиснюють стандартним розчином йоду. Залишок розчину йоду відтитрують стандартним розчином динатрій тіосульфат-вода (1/5). Визначити масову частку (%) Сульфуру в зразку сталі за такими даними: наважка сталі масою 3,03502 г; стандартний розчин йоду об'ємом 10,80 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента йоду 0,03523 моль/дм³; стандартний розчин динатрій тіосульфат-вода (1/5) об'ємом 5,65 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента Na₂S₂O₃·5H₂O 0,05000 моль/дм³ ($K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1,014$).

Дано:

$$m_{\text{сталі}} = 3,03502 \text{ г}$$

$$V(\text{I}_2 \text{ розч.}) = 10,80 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{I}_2)\text{I}_2) = 0,03523 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) = 5,65 \text{ см}^3$$

$$K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1,014$$

$$c_{\text{теор.}}(f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$$

$$w(\%)(\text{S}) - ?$$

З довідника :

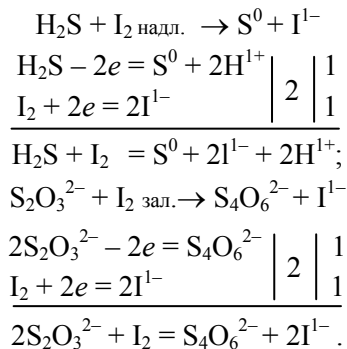
$$M(\text{S}) =$$

$$= 32,066 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності Сульфуру, дигідроген сульфїду, динатрій тіосульфат-вода (1/5) та молярна маса речовини еквівалента Сульфуру?

Йонно-молекулярні рівняння реакції взаємодії дигідроген сульфїду з йодом та залишку йоду з динатрій тіосульфат- вода (1/5):



$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{S}) = f_{\text{екв.}}(\text{S}) = 1/2; \quad M(1/2\text{S}) = 1/2 \cdot M(\text{S}); \\ M(1/2\text{S}) = 1/2 \cdot 32,066 = 16,033 \text{ (г/моль)}; \quad f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1.$$

2. Яка практична молярна концентрація речовини еквіваленту динатрій тіосульфат-вода (1/5) у розчині?

$$K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{c_{\text{практ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{c_{\text{теор.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})};$$

$$c_{\text{практ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1,014 \cdot 0,05000 = 0,05070 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка маса Сульфуру в зразку?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (зворотне титрування):

$$n(1/2\text{S}) = n(1/2\text{H}_2\text{S}) = n(1/2\text{I}_2) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O});$$

$$\frac{m(S)}{M(1/2S)} = \frac{c(1/2I_2) \cdot V(I_2 \text{ розч.})}{1000} - \frac{c_{\text{практ.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ розч.})}{1000};$$

$$\frac{m(S)}{16,032} = \frac{0,03523 \cdot 10,80}{1000} - \frac{0,05070 \cdot 5,65}{1000};$$

$$m(S) = 0,001508 \text{ г}$$

4. Яка масова частка Сульфуру в зразку?

$$w(\%)(S) = \frac{m(S)}{m_{\text{сталі}}} \cdot 100;$$

$$w(\%)(S) = \frac{0,001508}{3,03502} \cdot 100 = 0,0497.$$

Відповідь: $w(\%)(S) = 0,0497$.

Задача 8. Для аналізу солі на вміст динатрій сульфату(IV) наважку солі масою 0,3878 г розчинили у воді й обробили стандартним розчином йоду об'ємом 50,00 см³ з титром 0,01245 г/см³. На титрування залишку йоду витрачено стандартний розчин динатрій тіосульфат-вода (1/5) об'ємом 25,40 см³ ($T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,02502 \text{ г/см}^3$). Визначити масову частку (%) динатрій сульфату(IV) в зразку.

Дано:

$$m_{\text{наважки}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,3878 \text{ г}$$

$$V(I_2 \text{ розч.}) = 50,00 \text{ см}^3$$

$$T(I_2) = 0,01245 \text{ г/см}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ розч.}) = 25,40 \text{ см}^3$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,02502 \text{ г/см}^3$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{SO}_3) - ?$$

З довідника:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_3) =$$

$$= 126,042 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) =$$

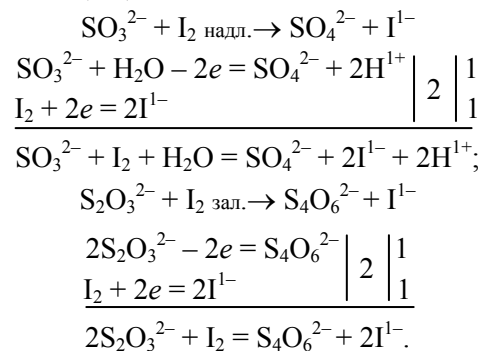
$$= 248,18 \text{ г/моль};$$

$$M(I_2) = 253,809 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності та молярні маси речовин еквівалента динатрій сульфату(IV), йоду і динатрій тіосульфат-вода (1/5)?

Йонно-молекулярні рівняння реакції взаємодії динатрій сульфату(IV) з йодом та залишку йоду з динатрій тіосульфат-вода (1/5):



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1/2; \quad M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1/2 \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_3);$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1/2 \cdot 126,042 = 63,021 \text{ (г/моль)};$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{I}_2) = 1/2; \quad M(\text{I}_2) = 1/2 \cdot M(\text{I}_2);$$

$$M(1/2\text{I}_2) = 1/2 \cdot 253,809 = 126,905 \text{ (г/моль)};$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1; \quad M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,18 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка молярна концентрація речовини еквівалента розчину йоду?

$$c(1/2\text{I}_2) = \frac{T(\text{I}_2) \cdot 1000}{M(1/2\text{I}_2)};$$

$$c(1/2\text{I}_2) = \frac{0,01245 \cdot 1000}{126,905} = 0,09810 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка молярна концентрація речовини еквівалента розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5)?

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})};$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,02502 \cdot 1000}{248,18} = 0,1008 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Яка маса речовини динатрій сульфату (IV) в наважці зразка?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (зворотне титрування):

$$n(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3) = n(1/2\text{I}_2) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O});$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_3)} = \frac{c(1/2\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2 \text{ розч.})}{1000} - \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ розч.})}{1000};$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{63,021} = \frac{0,09810 \cdot 50,00}{1000} - \frac{0,1008 \cdot 25,40}{1000};$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,1478 \text{ (г)}$$

5. Яка масова частка натрій сульфату(IV) в зразку?

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{m_{\text{наважки}}(\text{Na}_2\text{SO}_3)} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{0,1478}{0,3878} \cdot 100 = 38,10.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 38,10.$

Задача 9. Розрахувати кількість речовини еквіваленту калій йодату(V) в розчині, якщо після заміщення його на йод дією надлишку калій йодиду і кислоти на титрування йоду, що виділився, витрачено розчин динатрій тіосульфат-

вода (1/5) об'ємом 21,45 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента Na₂S₂O₃·5H₂O 0,1010 моль/дм³.

Дано:

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = 21,45 \text{ см}^3$$

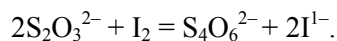
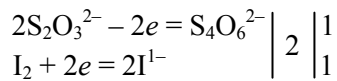
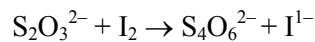
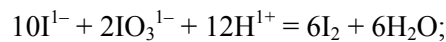
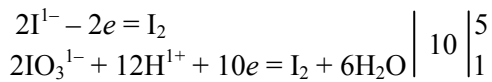
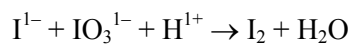
$$c(f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1010 \text{ моль/дм}^3$$

$$n(f_{\text{екв.}}(\text{KIO}_3)\text{KIO}_3) - ?$$

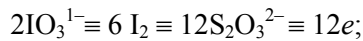
Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності калій йодату(V) і динатрій тіосульфат-вода (1/5)?

Йонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії калій йодату(V) з калій йодидом та йоду, що виділився, з динатрій тіосульфат-вода (1/5):



Загальна стехіометрія визначення має вигляд:



$$f_{\text{екв.}}(\text{KIO}_3) = 1/6; f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1.$$

2. Яка кількість речовини еквівалента калій йодату(V)?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (титрування замісника):

$$n(1/6\text{KIO}_3) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

$$n(1/6\text{KIO}_3) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$n(1/6\text{KIO}_3) = \frac{0,1010 \cdot 21,45}{1000} = 0,002166 \text{ (моль)}.$$

Відповідь: $n(1/6\text{KIO}_3) = 0,002166$ моль.

Задача 10. Для аналізу зразка на вміст натрій арсенату(III) наважку масою 6,5000 г розчинили у воді в мірній колбі об'ємом 250,0 см³. Аліквоту одержаного розчину об'ємом 25,00 см³ обробили стандартним розчином йоду об'ємом 20,00 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента йоду 0,05000 моль/дм³. На титрування залишку йоду при рН = 8 витрачено стандартний розчин динатрій тіосульфат-вода (1/5) ($T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,01241$ г/см³) об'ємом 17,50 см³. Визначити масову частку (%) натрій арсенату(III) в зразку.

Дано:

$$m_{\text{зразка}} = 6,5000 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 250,0 \text{ см}^3$$

$$V^a(\text{NaAsO}_2_{\text{розч.}}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V^a(\text{I}_2_{\text{розч.}}) = 20,00 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{I}_2)\text{I}_2) = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = 17,50 \text{ см}^3$$

$$\text{pH} = 8$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,01241 \text{ г/см}^3$$

$$w(\%)(\text{NaAsO}_2) - ?$$

З довідника:

$$M(\text{NaAsO}_2) =$$

$$= 129,910 \text{ г/моль};$$

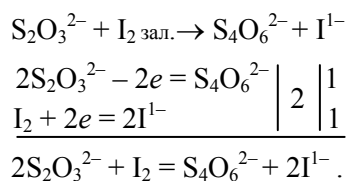
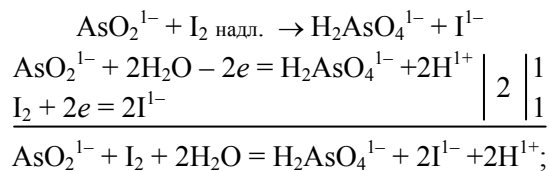
$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 248,18 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності та молярні маси речовини еквівалента натрій арсенату(III), динатрій тіосульфат-вода (1/5) і йоду?

Йонно-молекулярні рівняння реакцій взаємодії натрій арсенату(III) з йодом та залишку йоду з динатрій тіосульфат- вода (1/5):



$$f_{\text{екв.}}(\text{I}_2) = 1/2;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{NaAsO}_2) = 1/2; \quad M(1/2\text{NaAsO}_2) = 1/2 \cdot M(\text{NaAsO}_2);$$

$$M(1/2\text{NaAsO}_2) = 1/2 \cdot 129,910 = 64,955 \text{ (г/моль);}$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1; \quad M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,18 \text{ г/моль.}$$

2. Яка молярна концентрація речовини еквівалента динатрій тіосульфат-вода (1/5) у розчині?

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})};$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,01241 \cdot 1000}{248,18} = 0,05000 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка маса речовини натрій арсенату(III)?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{NaAsO}_2) = n(1/2\text{I}_2) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O});$$

$$\frac{m(\text{NaAsO}_2)}{M(1/2\text{NaAsO}_2)} = \left[\frac{c(1/2\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2 \text{ розч.})}{1000} - \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ розч.})}{1000} \right] \times \frac{V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{NaAsO}_2 \text{ розч.})};$$

$$\frac{m(\text{NaAsO}_2)}{64,955} = \left[\frac{0,05000 \cdot 20,00}{1000} - \frac{0,05000 \cdot 17,50}{1000} \right] \cdot \frac{250,0}{25,00};$$

$$m(\text{NaAsO}_2) = 0,08119 \text{ (г)}.$$

4. Яка масова частка натрій арсенату(III) у зразку ?

$$w(\%)(\text{NaAsO}_2) = \frac{m(\text{NaAsO}_2)}{m_{\text{зразка}}} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{NaAsO}_2) = \frac{0,08119}{6,5000} \cdot 100 = 1,25.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{NaAsO}_2) = 1,25$.

Задача 11. З наважки білильного вапна масою 1,2500 г приготували водний розчин у мірній колбі об'ємом 250,0 см³. 50,00 см³ одержаної суспензії обробили надлишком розчинів калій йодиду і хлоридної кислоти. На титрування йоду, що виділився, витрачено стандартний розчин динатрій тіосульфат-вода (1/5) об'ємом 25,00 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента Na₂S₂O₃·5H₂O 0,1000 моль/дм³. Визначити масову частку (%) активного хлору в зразку.

Дано:

$$m_{\text{наважки}}(\text{CaCl}(\text{OCl})) = 1,2500 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 250,0 \text{ см}^3$$

$$V^a = 50,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1000 \text{ моль/см}^3$$

$$w(\%)(\text{Cl}_2 \text{ акт.}) - ?$$

З довідника:

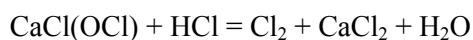
$$M(\text{Cl}_2) =$$

$$= 70,906 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

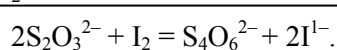
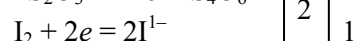
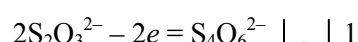
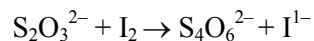
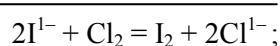
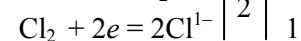
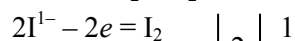
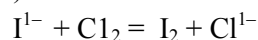
1. Які фактори еквівалентності хлору і динатрій тіосульфат-вода (1/5) та молярна маса речовини еквівалента хлору?

При підкисленні розчину білильного вапна виділяється еквівалентна кількість активного хлору.

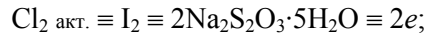


Хлор називають активним, тому що він може окиснювати відновники, які є в розчині, наприклад, йодид-іон.

Йонно-молекулярні рівняння реакції взаємодії хлору з калій йодидом і йоду, що виділився, з динатрій тіосульфат-вода (1/5):



Загальна стехіометрія визначення:



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{Cl}_2 \text{ акт.}) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{Cl}_2 \text{ акт.}) = 1/2 \cdot M(\text{Cl}_2) = 1/2 \cdot 70,906 = 35,4527 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка маса активного хлору в аліквоті суспензії?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(1/2\text{Cl}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O});$$

$$\frac{m(\text{Cl}_2 \text{ акт.})_{\text{в аліквоті}}}{M(1/2\text{Cl}_2)} =$$

$$\frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000}$$

$$\begin{aligned} m(\text{Cl}_2 \text{ акт.})_{\text{в аліквоті}} &= \\ &= \frac{M(1/2\text{Cl}_2) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000}, \end{aligned}$$

$$m(\text{Cl}_2 \text{ акт.})_{\text{в аліквоті}} = \frac{35,4527 \cdot 0,1000 \cdot 25,00}{1000} = 0,08863 \text{ (г)}.$$

3. Яка маса активного хлору у наважці?

$$m(\text{Cl}_2 \text{ акт.})_{\text{в наважці}} = m(\text{Cl}_2 \text{ акт.})_{\text{в аліквоті}} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V^a};$$

$$m(\text{Cl}_2 \text{ акт.})_{\text{в наважці}} = \frac{0,08863 \cdot 250,0}{50,00} = 0,4432 \text{ (г)}.$$

4. Яка масова частка активного хлору у білильному вапні?

$$w(\%)(\text{Cl}_2 \text{ акт.}) = \frac{m(\text{Cl}_2 \text{ акт.})_{\text{в наважці}}}{m_{\text{наважки}}(\text{CaCl}(\text{OCl}))} \cdot 100;$$

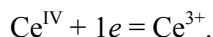
$$w(\%)(\text{Cl}_2 \text{ акт.}) = \frac{0,4432}{1,2500} \cdot 100 = 35,46.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{Cl}_2 \text{ акт.}) = 35,46$.

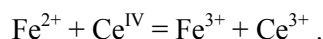
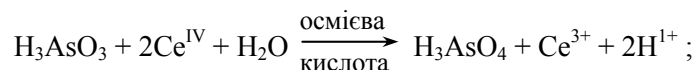
3.3.4. Цериметрія

3.3.4.1. Сутність методу

Цериметрією називають метод титриметричного аналізу, який заснований на використанні в якості окисника сполук церію(IV):



Формальний окисно-відновний потенціал системи $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{3+}}$ має різне значення в залежності від середовища: в 1 н. розчині хлоридної кислоти – 1,28 В, сульфатної – 1,44 В, нітратної – 1,61 В, хлоратної(VII) кислоти – 1,70 В. Для титриметричних цілей, як правило, використовують розчини церій(IV) у сульфатній або хлоратній(VII) кислотах. *Високий окисно-відновний потенціал* системи $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{3+}}$ дозволяє визначати багато неорганічних і органічних сполук: H_2O_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}^{\text{2+}}$, As^{III} , $\text{NO}_2^{\text{1-}}$, вуглеводи, аскорбінову кислоту тощо. Жовте забарвлення сполук церію(IV) дозволяє проводити безіндикаторне титрування, однак воно недостатньо інтенсивне. В якості індикатора найчастіше використовують ферроїн. Нижче наводяться рівняння деяких типових реакцій окиснення-відновлення, які відбуваються за участю церію(IV):



Перевагою цериметричного визначення $\text{Fe}^{\text{2+}}$ -іонів є те, що хлорид-іони не заважають визначенню і спостерігається чіткий перехід забарвлення індикатора (у

випадку ферроїна забарвлення змінюється з червоного на слабо-блакитне).

3.3.4.2. Питання для самоконтролю з теми „Цериметрія”

1. Які розчини застосовують в цериметрії як стандартні робочі розчини?
2. Які способи встановлення кінцевої точки титрування застосовують у цериметрії?
3. Наведіть приклади визначення відновників у цериметрії.
4. Які переваги має визначення Fe^{2+} -іонів у цериметрії в порівнянні з перманганатометрією та дихроматометрією?

3.4. Попередня обробка проб в редоксметрії

Для одержання правильних результатів аналізу в редоксметрії компонент, який визначається, повинен міститися в розчині у тому ступені окиснення, в якому він стехіометрично і швидко реагує з титрантом. На практиці речовина, яка визначається, часто має такий ступінь окиснення, що робить її нереакційно здатною по відношенню до титранту або являє собою суміш одного і того ж компонента в декількох ступенях окиснення (Fe(II) і Fe(III) ; V(V) і V(IV) ; SO_3^{2-} і SO_4^{2-}). У цих випадках треба попередньо обробити пробу необхідним реагентом (окисником чи відновником), щоб визначуваний компонент перевести в один ступінь окиснення, який дозволяє провести визначення.

Реагенти, які застосовують для попереднього окиснення чи відновлення речовин, повинні відповідати таким основним вимогам:

1. Реагент (окисник або відновник) повинен швидко і стехіометрично перетворювати компонент, який визначають, в необхідний ступінь окиснення.

2. Надлишок реагенту повинен легко видалятися з розчину, інакше реагент буде взаємодіяти з титрантом.

3. Реагент повинен бути селективним.

Розглянемо деякі реагенти, які найчастіше використовуються для попередньої обробки проб у редоксметрії.

3.4.1. Попереднє відновлення речовин

Для попереднього відновлення речовин використовують метали, амальгами, розчини відновників та газу. Із неметалічних відновників застосовують:

1. *Дигідроген сульфід*. Надлишок дигідроген сульфід у видаляють кип'ятінням розчину.

2. *Сульфур(IV) оксид*. Для видалення надлишку сульфур діоксиду крізь розчин продувають карбон(IV) оксид. Якщо середовище кисле, то достатньо прокип'ятити розчин.

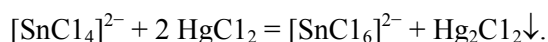
Дигідроген сульфід і сульфур(IV) оксид відносяться до легких відновників. Їх широко використовують для відновлення феруму(III) до феруму(II), ванадію(V) до ванадію(IV), калій перманганату, церію(IV), дикалій дихромату. З титаном(IV) і хромом(III) вони не взаємодіють.

Недоліками цих відновників є те, що вони токсичні, відновлення сульфур(IV) оксидом проходить повільно, а при використанні дигідроген сульфід утворюється колоїдна сірка, яка може реагувати з сильними окисниками.

3. *Станум(II) хлорид*. Розчини SnCl_2 у хлоридній кислоті використовують виключно для кількісного відновлення феруму(III) до феруму(II):

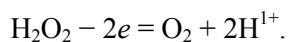


Надлишок реагенту окиснюють розчином ртутір(II) хлориду; при цьому утворюється білий шовковистий осад димеркурій дихлориду (каломель):



Якщо є значний надлишок реагенту дуже великий, то замість Hg_2Cl_2 може утворюватися не Hg_2Cl_2 , а металічна ртуть у дуже роздрібненому стані, яка буде реагувати з титрантами-окисниками, що використовуються для визначення вмісту феруму(II), наприклад, з калій перманганатом. Тому необхідно додавати незначний надлишок реагенту SnCl_2 .

4. *Дигідроген пероксид*. Дигідроген пероксид використовують в деяких випадках в якості відновника, при цьому він окиснюється до вільного кисню:

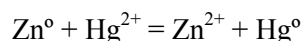


Надлишок H_2O_2 руйнується при кип'ятінні розчину.

Найбільш універсальним способом відновлення визначуваних компонентів до певного ступеня окиснення є обробка розчину проби металом. В якості металічних

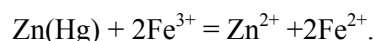
відновників використовують цинк, алюміній, кадмій, срібло, ртуть, мідь, нікель, бісмут, свинець і залізо. Метал у вигляді шматочків дроту або крупнозернистого порошку поміщують безпосередньо у розчин. Залишок відновника потім відфільтровують.

Для збільшення швидкості відновлення використовують редуктори (табл.3.3). Найбільш поширений *редуктор Джонса*, який являє собою скляну колонку, заповнену гранулами металічного цинку, що покриті цинковою амальгамою. Амальгамне покриття наноситься для того, щоб виключити хімічну взаємодію між кислотою і цинком, яка супроводжується виділенням водню. (Накопичення в колонці пухирців водню приводить до уповільнення процесів відновлення.) Для амальгамування гранули металу впродовж кількох хвилин перемішують з розчином ртуті динітрату. В результаті реакції

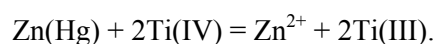


кожна частинка металу покривається тонким шаром ртуті.

Для відновлення компоненту, який визначається, розчин повільно пропускають крізь колонку (редуктор), яку потім промивають кількома порціями розбавленої кислоти. Ферум(III) кількісно відновлюється до феруму(II):



Титан(IV) в розчині сульфатної кислоти повністю відновлюється до титану(III) фіолетового кольору:

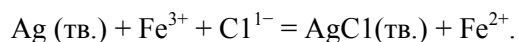


Таблиця 3.3

Дія цинкових і срібних редукторів на йони металів

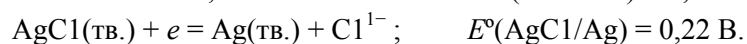
Йон металу	Продукти відновлення	
	в редукторі Джонса Zn(Hg)	в редукторі Уолдена Ag(HCl)
Cr ³⁺	Cr ²⁺	Не відновлюється
Cu ²⁺	Cu ⁰	Cu ¹⁺
Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ²⁺
Mo(VI)	Mo(III)	Mo(V)
Ti(IV)	Ti(III)	Не відновлюється
U(VI)	U(III)+U(IV)	U(IV)
V(V)	V(II)	V(IV)

Застосовують також редуктори, які заповнені амальгамами бісмуту (*бісмутовий редуктор*) та кадмію (*кадмієвий редуктор*). Колонка, яка заповнена гранулами срібла, відома як *редуктор Уолдена*. Відновлення зазвичай проводять у присутності хлоридної кислоти. При цьому Ag¹⁺-іони, які одержані внаслідок окиснення срібла, осаджуються в колонці і не переходять в розчин:



Рівновага цієї реакції значно зміщена вправо із-за зв'язування Ag¹⁺-іону в малорозчинний продукт:

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}^{\circ}) = 0,55 \text{ (В)}$$



При відсутності хлорид-іонів Fe^{3+} -іони не відновлюються до Fe^{2+} -іонів, так як різниця стандартних окисно-відновних потенціалів (ΔE°) має від'ємне значення:

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{Ag}^{1+}/\text{Ag}) = 0,77 - 0,80 = -0,03 \text{ (В)}.$$

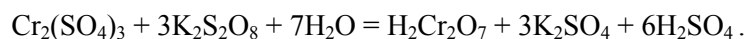
Срібло в присутності хлоридної кислоти є менш ефективним відновником, ніж цинк

$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,22 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = -0,76 \text{ В}$,
тому в редукторі Уолдена можна провести селективне відновлення із суміші.

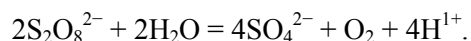
3.4.2. Попереднє окиснення речовин

Попереднє окиснення компоненту, який визначають, в титриметричному аналізі проводиться значно рідше, ніж попереднє відновлення, оскільки *в якості титрантів в редоксметрії частіше застосовують розчини окисників із за їх більшої стійкості*. Для титрування окиснених форм компонентів частіше за все застосовують стандартні розчини динатрій тіосульфат-вода(1/5) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в йодометрії і феруму(II) в ферометрії.

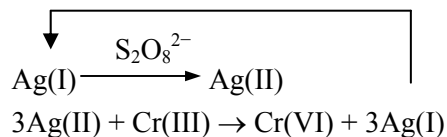
Для окиснення перед титруванням компоненту, який визначають, можна використовувати $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – *дикалій персульфат* ($\text{K}_2\text{S}_2(\text{O}_2)\text{O}_6$ – дикалій пероксодисульфат або дикалій гексаоксопероксодисульфат). Він окиснює Cr^{3+} -іон до дихромат-іону:



Після того як окиснення закінчено, надлишок дикалій персульфату руйнується кип'ятінням розчину впродовж кількох хвилин:

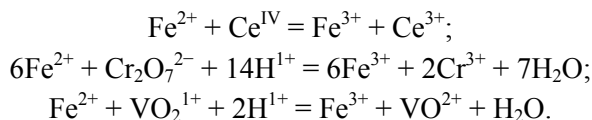


Окиснення дикалій персульфатом проводять у гарячому кислому розчині, як правило в присутності каталізатора – аргентум(I)-іонів. Дикалій персульфат окиснює аргентум(I) до аргентуму(II) і навіть частково до аргентуму(III). Аргентум(II) окиснює хром(III) до хрому(VI); аргентум(I), який утворюється, знову окиснюється дикалій персульфатом і цикл повторюється. Каталітичний процес можна представити таким чином:



За допомогою калій персульфату можна кількісно окиснити церій(III) до церію(IV) і ванадій(IV) до ванадію(V).

Після попереднього окиснення дикалій персульфатом вміст церію(IV), хрому(VI) або ванадію(V) можна визначити шляхом титрування стандартним розчином Fe^{2+} -іонів:

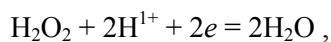


Поряд із дикалій персульфатом або діамоній персульфатом для попереднього окиснення компоненту застосовують також *гарячу концентровану хлоратну(VII) кислоту* (HClO_4). Її використовують при окисненні сполук Церію до церію(IV) і сполук Хрому до дихромат-іонів. Розбавлена хлоратна(VII) кислота за кімнатної температури

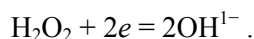
не проявляє окисних властивостей, тому її надлишок не заважає подальшому титруванню.

Зручними окисниками є пероксиди. Для попереднього окиснення використовують як *дигідроген пероксид*, так і *динатрій пероксид*. Напівреакції для відновлення дигідроген пероксиду мають такий вигляд:

у кислому середовищі



у лужному розчині



Надлишок реагенту легко розкладається за умови недовготривалого кип'ятіння.

3.4.3. Питання для самоконтролю з теми „Попередня обробка проб в редоксметрії”

1. У яких випадках в аналітичній практиці перед титруванням проводять попереднє окиснення або відновлення компоненту, який визначають? Наведіть приклади.
2. Яким основним вимогам повинні відповідати реагенти, що застосовують для попереднього окиснення або відновлення.
3. Назвіть газуваті, рідкі та тверді відновники, які застосовують для попереднього відновлення. Охарактеризуйте їх за зручністю використання.
4. Які відновники застосовують для попереднього відновлення Fe^{2+} -іонів? Напишіть приклади рівнянь реакцій.

5. Чому при використанні розчину станум дихлориду у хлоридній кислоті для попереднього відновлення речовин треба видаляти його надлишок? Як це зробити? Чому недопустиме використання великого надлишку розчину станум(II) хлориду?
6. Поясніть будову та принцип дії редукторів Джонса та Уолдена. У чому полягає відмінність між ними?
7. Напишіть рівняння реакцій, які проходять при застосуванні дикалій персульфату або діамоній персульфату для попереднього окиснення Cr^{3+} -іонів. Яку речовину використовують як каталізатор?
8. Напишіть рівняння напівреакцій, що проходять при застосуванні дигідроген пероксиду для попереднього окиснення у лужному та кислому середовищах.

РОЗДІЛ 4. ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ

4.1. Загальна характеристика методів осаджувального титрування

Методи осаджувального титрування засновані на використанні при титруванні реакцій, в ході яких утворюються малорозчинні сполуки. Ці методи використовують для встановлення масової частки срібла (проби срібла) у сплавах і при аналізі руд. Але значно ширше їх застосовують для визначення різних аніонів, особливо при аналізі природних та стічних вод.

Повнота зв'язування речовини титрантом визначається значенням величини добутку розчинності малорозчинної сполуки, яка утворюється при титруванні. В аналітичній хімії відомо багато реакцій, які супроводжуються утворенням малорозчинних сполук. З них в кількісному аналізі можуть бути використані лише ті, які відповідають наступним вимогам:

1. Реакція між речовиною, що визначають, і стандартним розчином (титрантом) повинна проходити в умовах, які забезпечують утворення осаду з мінімальною розчинністю ($S \leq 10^{-5}$ моль/дм³).

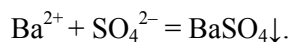
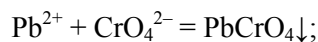
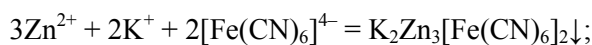
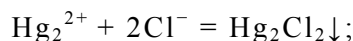
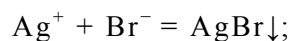
2. Реакція утворення осаду повинна проходити швидко (тобто не повинні утворюватися пересичені розчини).

3. Повинна бути можливість вибору індикатора для фіксування кінцевої точки титрування.

4. На результати не повинні впливати явища співосадження.

Цим вимогам відповідають реакції взаємодії йонів Аргентуму і меркурію(I) з галогенід-іонами, Цинку з калій

гексацианофератом(II), плюмбуму(II) з хромат(VI)-іонами, Барію з сульфат-іонами та деяких інших йонів, наприклад:



Методів осаджувального титрування небагато, оскільки лише незначна кількість реакцій задовольняють основній вимозі до реакцій у титриметричному аналізі – стехіометричність. Найчастіше використовуються такі методи:

1. Аргентометрія (титрантом є стандартний розчин аргентум нітрату);
2. Тіоціанатометрія (титрантом є стандартний розчин калій тіоціанату або амоній тіоціанату);
3. Меркурометрія (титрантом є стандартний розчин меркурій(I) нітрату).

В осаджувальному титруванні використовують такі індикатори: дикалій хромат, флуоресцеїн, еозин, дихлорфлуоресцеїн, дифенілкарбазон, амонійнозалізні галуни ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), тіоціанатний комплекс феруму(III) $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, що відрізняються за принципом дії.

4.2. Криві осаджувального титрування

Правильність результатів аналізу методом осаджувального титрування залежить від повноти осадження речовини, яку визначають, а також правильності визначення точки еквівалентності.

Динаміку осаджувального титрування досліджують за допомогою кривих титрування, які дозволяють визначити можливість використання методу для аналізу та підібрати індикатор.

При побудові кривих в осаджувальному титруванні по осі ординат відкладають концентрацію або фізико-хімічний параметр, пропорційний концентрації, а по осі абсцис – об'єм титранту.

Розрахуємо і побудуємо криву титрування розчину натрій хлориду розчином аргентум нітрату. Припустимо, що 100 см³ 0,1 М розчину натрій хлориду титрують 0,1 М розчином аргентум нітрату.



Розрахунок молярної концентрації при побудові кривих титрування виконують за тим принципом, що й при побудові кривих кислотно-основного титрування.

До початку титрування:

$$c(\text{Cl}^{1-}) = c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

Для зручності молярну концентрацію речовини Cl^{1-} -іонів зображують у вигляді функції «р», за аналогією із рН:

$$\text{pCl} = -\lg c(\text{Cl}^{1-}) = -\lg 0,1 = 1.$$

У процесі титрування *до точки еквівалентності* рCl визначається надлишком натрій хлориду у реакційній суміші.

При відтитруванні наприклад 50% NaCl, тобто при додаванні 50 см³ 0,1 М розчину AgNO₃, концентрація Cl^{1-} -іонів у розчині, який титрують, зменшується із

врахуванням розведення розчину в процесі титрування і розраховується за формулою:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{c_{\text{вих.}}(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{зал.}}(\text{NaCl})}{V_{\text{заг.}}} = \frac{0,1 \cdot 50}{150} = 0,033 \text{ (моль/дм}^3\text{)},$$

де $c_{\text{вих.}}(\text{NaCl})$ – початкова концентрація розчину натрій хлориду; $V_{\text{зал.}}(\text{NaCl})$ – об'єм розчину натрій хлориду, який ще не відтитрували; $V_{\text{заг.}}$ – загальний об'єм розчину.

$$p\text{Cl} = -\lg c(\text{Cl}^-) = -\lg 0,033 = 1,48.$$

Концентрація хлорид-іонів у розчині, який титрують, складається з концентрації невідтитрованих хлорид-іонів і концентрації хлорид-іонів за рахунок розчинності аргентум хлориду:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{заг.}} = [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} + [\text{Cl}^-]_{\text{зал.}}$$

У тому випадку, коли концентрація невідтитрованих хлорид-іонів набагато більше концентрації хлорид-іонів за рахунок розчинності аргентум хлориду, можна знехтувати внеском концентрації хлорид-іонів за рахунок розчинності аргентум хлориду. Поблизу точки еквівалентності внаслідок більшого розбавлення розчину, який титрують, при розрахунку концентрації хлорид-іонів враховують і розчинність AgCl та користуються більш точними рівняннями, які дозволяють розрахувати розчинність малорозчинного електроліту (S) у присутності надлишку реактиву, яким осаджують.

$$S(\text{AgCl}) \cdot [S(\text{AgCl}) + [\text{Cl}^{1-}]_{\text{зал.}}] = \text{ДР}(\text{AgCl})$$

$$S^2(\text{AgCl}) + [\text{Cl}^{1-}]_{\text{зал.}} \cdot S(\text{AgCl}) - \text{ДР}(\text{AgCl}) = 0$$

$$S(\text{AgCl}) = -\frac{[\text{Cl}^{1-}]_{\text{зал.}}}{2} + \sqrt{\frac{[\text{Cl}^{1-}]_{\text{зал.}}^2}{4} + \text{ДР}(\text{AgCl})},$$

$$\text{де } [\text{Cl}^{1-}]_{\text{зал.}} = \frac{c_{\text{вих.}}(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{зал.}}(\text{NaCl})}{V_{\text{заг.}}}.$$

При додаванні 99,9 см³ розчину аргентум нітрату

$$S(\text{AgCl}) = -\frac{0,1 \cdot 0,1}{199,9 \cdot 2} + \sqrt{\frac{\left(\frac{0,1 \cdot 0,1}{199,9}\right)^2}{4} + 1,78 \cdot 10^{-10}} =$$

$$= 3,336 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/дм}^3\text{)}; \quad [\text{Cl}^{1-}]_{\text{AgCl}} = 3,336 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

$$[\text{Cl}^{1-}]_{\text{зал.}} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{199,9} = 5,0025 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

$$[\text{Cl}^{1-}]_{\text{заг.}} = [\text{Cl}^{1-}]_{\text{AgCl}} + [\text{Cl}^{1-}]_{\text{зал.}} = 3,336 \cdot 10^{-6} + 5,0025 \cdot 10^{-5} =$$

$$= 5,336 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Тоді рCl на початку стрибка титрування (при додаванні 99,9 см³ розчину аргентум нітрату) дорівнює 4,27.

У точці еквівалентності:

$$c(\text{Cl}^-) = \sqrt{\text{ДР}(\text{AgCl})} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$\text{pCl} = -\lg 1,33 \cdot 10^{-5} = \mathbf{4,88}.$$

рCl у кінці стрибка титрування (при додаванні 100,1 см³ розчину аргентум нітрату) визначається розчинністю аргентум хлориду у присутності надлишку титранта AgNO₃.

$$S(\text{AgCl}) = -\frac{[\text{Ag}^+]}{2} + \sqrt{\frac{[\text{Ag}^+]^2}{4} + \text{ДР}(\text{AgCl})},$$

$$\text{де } [\text{Ag}^+] = \frac{c_{\text{вих.}}(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{налл.}}(\text{AgNO}_3)}{V_{\text{заг.}}}.$$

$$\begin{aligned} S(\text{AgCl}) &= -\frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1 \cdot 2} + \sqrt{\frac{\left(\frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1}\right)^2}{4} + 1,78 \cdot 10^{-10}} = \\ &= 3,339 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/дм}^3\text{)}. \end{aligned}$$

$$\text{Звідси } \text{pCl} = -\lg S(\text{AgCl}) = -\lg 3,339 \cdot 10^{-6} = \mathbf{5,48}.$$

При подальшому титруванні молярна концентрація Cl^- -іонів зменшується і її розраховують за $\text{ДР}(\text{AgCl})$, враховуючи зростання концентрації Ag^+ -іонів за допомогою ступеня відтитрування. В даному випадку розчинністю осаду аргентум хлориду, як і на початку титрування, можна знехтувати. Наприклад, при додаванні 110 см^3 $0,1 \text{ M}$ розчину аргентум нітрату розраховують спочатку концентрацію аргентум-іонів у розчині, який титрують:

$$\begin{aligned} c(\text{Ag}^+) &= \frac{c_{\text{вих.}}(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{налл.}}(\text{AgNO}_3)}{V_{\text{розч.}}} = \frac{0,1 \cdot 10}{210} = \\ &= 0,0048 \text{ (моль/дм}^3\text{)}. \end{aligned}$$

$$\text{Тоді: } c(\text{Cl}^-) = \frac{\text{ДР}(\text{AgCl})}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{4,8 \cdot 10^{-3}} = 0,37 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$\text{pCl} = -\lg 3,7 \cdot 10^{-8} = 7,45.$$

На основі даних табл. 4.1 будують криву титрування (рис. 4.1).

Таблиця 4.1

Дані зміни рСl при титруванні 0,1 М розчину NaCl
0,1 М розчином AgNO₃

Умови	Додано розчину AgNO ₃ , см ³	Надлишок розчину, см ³		рСl
		NaCl	AgNO ₃	
До титрування $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NaCl})$	0	100	–	1
До точки еквівалентності	50	50	–	1,48
	90	10	–	2,28
	99	1	–	3,30
	99,9	0,1	–	4,27
У точці еквівалентності	100	–	–	4,88
Після точки еквівалентності	100,1	–	0,1	5,48
	101	–	1	6,45
	110	–	10	7,45
	200	–	100	8,27

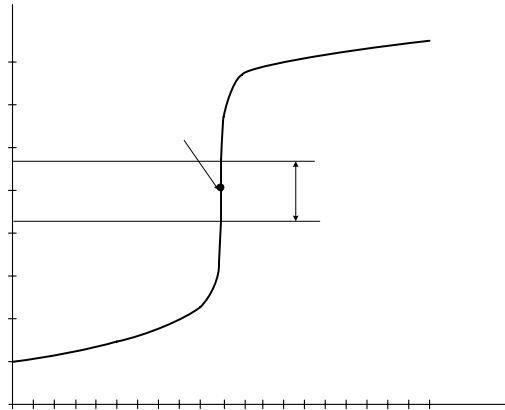


Рис. 4.1. Крива титрування 0,1 М розчину NaCl
0,1 М розчином AgNO₃

рСl

8

7

6

5

4

Точка
еквівалентності

Як видно з рис. 4.1, стрибок титрування знаходиться в інтервалі рСl від 4,27 до 5,48 (тобто складає 1,21 од. рСl).

Фактори, що впливають на ширину стрибка титрування

На стрибок титрування впливають такі фактори:

1. Концентрації реагуючих речовин.

При титруванні розчинів галогенідів з молярною концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ стрибок титрування зникає. Доведемо це наступними розрахунками.

До початку титрування:

$$pCl = -\lg c(Cl^-) = -\lg 0,001 = 3.$$

Так як концентрація хлорид-іонів мала, то внеском розчинності осаду аргентум хлориду нехтувати не можна. Розрахуємо рСl у двох точках, які відповідають початку і кінцю стрибка титрування:

Початок стрибка титрування:

$$c(AgNO_3) = 0,001 \text{ моль/дм}^3 \quad V(AgNO_3) = 99,9 \text{ см}^3$$

$$S(AgCl) = -\frac{0,001 \cdot 0,1}{199,9 \cdot 2} + \sqrt{\frac{\left(\frac{0,001 \cdot 0,1}{199,9}\right)^2}{4}} + 1,78 \cdot 10^{-10} =$$
$$= 1,309 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$[Cl^{1-}]_{AgCl} = 1,309 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[Cl^{1-}]_{зал.} = \frac{0,001 \cdot 0,1}{199,9} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$[\text{Cl}^{1-}]_{\text{заг.}} = [\text{Cl}^{1-}]_{\text{AgCl}} + [\text{Cl}^{1-}]_{\text{зал.}} = 1,309 \cdot 10^{-5} + 5,0 \cdot 10^{-7} = 1,359 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}. \quad \text{pCl} = 4,87.$$

Кінець стрибка титрування:

$$c(\text{AgNO}_3) = 0,001 \text{ моль/дм}^3 \quad V(\text{AgNO}_3) = 100,1 \text{ см}^3$$

$$S(\text{AgCl}) = -\frac{0,001 \cdot 0,1}{200,1 \cdot 2} + \sqrt{\frac{\left(\frac{0,001 \cdot 0,1}{200,1}\right)^2}{4} + 1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,307 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$\text{pCl} = -\lg S(\text{AgCl}) = -\lg 1,307 \cdot 10^{-5} = 4,88.$$

Тобто стрибок титрування практично зникає. Отже, чим більшою є концентрація робочого розчину і розчину, який титрують, тим більшим буде стрибок титрування (див. рис. 4.2).

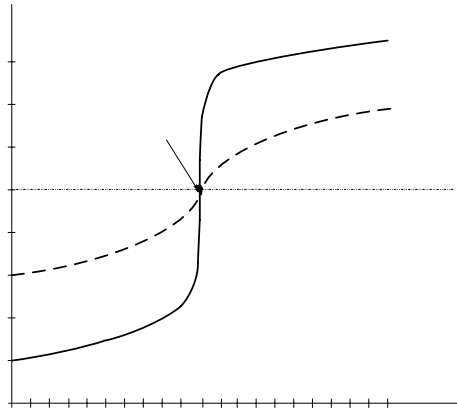


Рис. 4.2. Вплив концентрації титранту і розчину, який титрують, на стрибок титрування в осаджувальному титруванні

pCl

8

7

6

5

4

Точка
еквівалентності

2. *Розчинність осаду.* Чим нижче розчинність, тим більший стрибок титрування. Наприклад, $ДР(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $ДР(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$; $ДР(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$. Відповідно, стрибок титрування (при титруванні 0,1 М розчинів) для AgCl складає 1,21 од. рCl, для AgBr – 4 од. рBr, для AgI – 8 од. рI.

3. *Температура.*

4.3. Індикаторні похибки осаджувального титрування

Індикаторні похибки осаджувального титрування визначають так само як похибки у методах кислотно-основного титрування, тобто за співвідношенням надлишкової кількості речовини титранту у момент спрацювання індикатора, до загальної кількості речовини титранту:

$$ПТ = \frac{c'(A) \cdot [V(A) + V(X)]}{c(A) \cdot V(A)} \cdot 100\%;$$

де $c'(A)$ – молярна концентрація титранту, необхідна для утворення осаду з індикатором-реагентом:

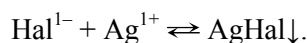
$$c'(A) > \frac{ДР(AInd)}{[Ind^-]};$$

$c(A)$ – вихідна молярна концентрація речовини еквівалента титранту; $V(A)$ – витрачений об'єм титранту; $c(A) \cdot V(A)$ – загальна кількість речовини еквівалента титранту; $V(X)$ – об'єм розчину речовини, яку титрують; $[V(A) + V(X)]$ – загальний об'єм розчину.

Допустиме значення індикаторної похибки не повинно перевищувати $\pm 0,2\%$.

4.4. Аргентометрія

Аргентометричний метод аналізу заснований на застосуванні в якості титранту стандартного розчину аргентум нітрату



Речовина аргентум нітрат не задовольняє вимогам до первинних стандартних речовин. Причиною нестійкості аргентум нітрату та його розчинів є світлочутливість аргентум нітрату, в результаті якої Ag^{1+} -іони відновлюються до вільного срібла:



Тому розчин аргентум нітрату готують за приблизною наважкою, потім стандартизують за стандартними розчинами речовин KCl або NaCl . Концентрація розчинів аргентум нітрату змінюється при довготривалому збереженні. Тому робочі розчини потрібно зберігати у склянках з темного скла або у посуді, обгорненому чорним папером або вкритому чорним лаком, і в захищеному від світла місці. Їх концентрацію необхідно періодично перевіряти.

Аргентометрію застосовують для визначення галогенід- і тїоціанат-іонів.

В методі аргентометрії використовують як безіндикаторні, так і індикаторні методи фіксування кінцевої точки титрування.

4.4.1. Безіндикаторні методи фіксування точки еквівалентності в аргентометрії

До безіндикаторних методів фіксування точки еквівалентності (методи Гей-Люссака) належать метод рівномірного помутніння і метод титрування до точки просвітління.

Метод рівномірного помутніння. Для фіксування точки еквівалентності за методом рівномірного помутніння в процесі титрування відбирають по дві однакові краплі розчину і діють на одну з них краплею розчину аргентум нітрату, на іншу – краплею розчину натрій хлориду, при цьому розчини аргентум нітрату та натрій хлориду повинні мати однакову концентрацію. Рівномірне помутніння в обох краплях відбувається лише в точці еквівалентності. Якщо розчин недотитрований і в ньому знаходиться невеликий надлишок Cl^- -іонів, то помутніння при додаванні AgNO_3 буде більшим ніж при додаванні NaCl (введення однойменних йонів). Навпаки, якщо розчин дещо перетитрований, то NaCl викликає більш сильне помутніння, ніж AgNO_3 . Титрування завершують при отриманні однакової інтенсивності помутніння обох проб (рис. 4.3).

Метод рівномірного помутніння, не дивлячись на те, що доводиться відбирати для проб деяку частину розчину, який титрують, є одним із найточніших методів титриметричного аналізу, але потребує навиків і доволі клопіткий.

Метод титрування до точки просвітління. Метод титрування до точки просвітління може бути використаним тоді, коли малорозчинна сполука у процесі титрування знаходиться у колоїдному стані.

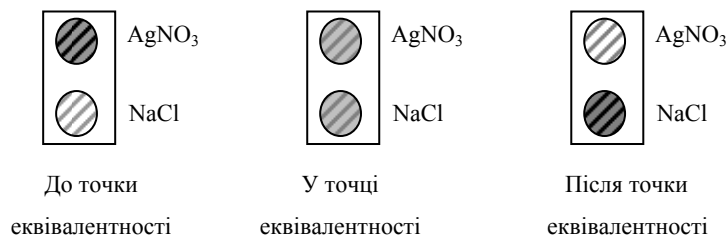
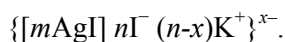


Рис. 4.3. Фіксування точки еквівалентності за методом рівномірного помутніння

Наприклад, при титруванні йодид-іонів розчином аргентум нітрату частинки AgI , адсорбуючи I^- іони, отримують негативні заряди:



Наявність зарядів, як відомо, перешкоджає об'єднанню частинок у більш великі агрегати й осіданню їх на дно колби. Внаслідок цього при титруванні спочатку утворюється не осад, а колоїдний розчин аргентум йодиду.

По мірі того, як все більше і більше I^- іонів зв'язуються з Ag^+ іонами, частинки AgI поступово втрачають адсорбовані ними I^- іони, і заряд їх зменшується. Нарешті заряд зменшується настільки, що відбувається коагуляція частинок і осадження їх у вигляді сироподібних пластівців. Розчин при цьому освітлюється. Цей момент називається *точкою просвітлення* і в деякій мірі залежить від концентрації розчину калій йодиду та від інтенсивності перемішування розчину при титруванні.

При великому розведенні розчину KI та сильному перемішуванні точка просвітлення практично співпадає із точкою еквівалентності. Для кількісного визначення розчин

калій йодиду розбавляють приблизно до концентрації 0,004 моль/дм³.

Зрозуміло, що у розчині, який титрують, не повинно бути двох- або багатозарядних катіонів, так як вони зумовили б передчасну коагуляцію AgI. Крім того, цей метод є довготривалим.

4.4.2. Індикаторні методи фіксування точки еквівалентності в аргентометрії

В залежності від використаного індикатора в аргентометрії розрізняють наступні методи:

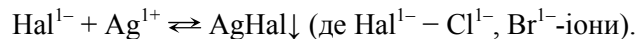
- метод Мора, заснований на реакції між йонами аргентуму і галогенід-іонами в присутності індикатора – дикалій хромату(VI);

- метод Фаянса-Ходакова, заснований на застосуванні адсорбційних індикаторів.

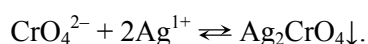
4.4.2.1. Метод Мора

В якості індикатора в методі Мора використовують розчин дикалій хромату(VI), застосування якого як індикатора засноване на дробному осадженні.

Суть методу полягає в наступному. При титруванні галогенід-іонів у присутності хромат-іонів в першу чергу осаджуються галогенід-іони:

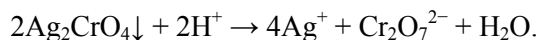


Коли галогенід-іони, які визначають, практично повністю осаджуються у вигляді AgHal↓, починає випадати *цегляно-червоний осад* Ag₂CrO₄↓:



Умови титрування за методом Мора

1. Титрування слід проводити у нейтральному або слабколужному середовищі ($6,5 \leq \text{pH} \leq 10$). У кислому середовищі осад аргентум хромату(VI) розчиняється:

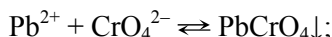


У лужному середовищі титрант розкладається з утворенням осаду Ag_2O :

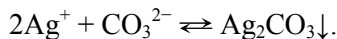


2. У розчині не повинно бути:

– катіонів Pb^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} тощо, які взаємодіють з аніонами індикатора, наприклад:



– аніонів PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_4^{3-} та інших, які утворюють малорозчинні сполуки з Ag^{1+} -іонами, наприклад:



3. Поблизу кінцевої точки титрування розчин необхідно титрувати повільно при енергійному перемішуванні, щоб зменшити похибку за рахунок адсорбції.

4. Не можна титрувати забарвлені розчини, тому що вони будуть маскувати забарвлення Ag_2CrO_4 , що ускладнює фіксування кінцевої точки титрування.

5. Порядок титрування завжди повинен бути таким: до аліквотного об'єму розчину галогенід-іонів додають розчин аргентум нітрату з бюретки, так як лише в цьому випадку відбувається зміна забарвлення в кінці титрування.

6. Метод Мора використовують для визначення хлорид- і бромід-іонів. Його не можна використовувати для визначення йодид- і тіоціанат-іонів, оскільки вони адсорбуються на поверхні осаду, а також солей, які утворені слабкою основою і сильною кислотою, так як в результаті гідролізу в їх розчинах утворюється кисле середовище.

7. Важливо правильно підібрати концентрацію індикатора K_2CrO_4 . При додаванні великої кількості дикалій хромату кінцева точка титрування випереджає точку еквівалентності. Якщо введена недостатня кількість індикатора, то кінцева точка фіксується із запізненням.

Розрахуємо молярну концентрацію хромат-іонів, яку необхідно створити в розчині, щоб утворення осаду Ag_2CrO_4 почалося після практично повного осадження хлорид-іонів.

Умова практично повного осадження хлорид-іонів: $[Cl^-]_{me} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Тоді концентрацію аргентум-іонів при повному осадженні хлорид-іонів можна розрахувати з ДР($AgCl$):

$$[Ag^+] = \frac{ДР(AgCl)}{[Cl^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-5}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Умова утворення осаду аргентум хромату:

$$[Ag^{1+}]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] > ДР(Ag_2CrO_4).$$

$$\text{Звідси } [CrO_4^{2-}] = \frac{ДР(Ag_2CrO_4)}{[Ag^+]^2} = \frac{1 \cdot 10^{-12}}{(1 \cdot 10^{-5})^2} = 0,01 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Отже, для того, щоб осад аргентум хромату утворився після практично повного осадження хлорид-

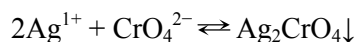
іонів, необхідно, щоб концентрація хромат-іонів у розчині, який титрують, була 0,01 моль/дм³.

Приклад обчислення індикаторної похибки при аргентометричному титруванні розчину натрій хлориду за методом Мора

Обчислити індикаторну похибку титрування, яка виникає при титруванні 100,0 см³ розчину натрій хлориду з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,02000 моль/дм³ стандартним розчином аргентум нітрату з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,02000 моль/дм³. В якості індикатора використовується розчин дикалій хромату, Молярна концентрація індикатора у розчині, який титрують, становить 0,01 моль/дм³.

Розв'язування:

1. Яка молярна концентрація Ag¹⁺-іонів необхідна для утворення осаду Ag₂CrO₄↓?



Умова утворення осаду Ag₂CrO₄↓:

$$[\text{Ag}^{1+}]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] > \text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow).$$

$$[\text{Ag}^{1+}] > \sqrt{\frac{\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-12}}{0,01}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка індикаторна похибка титрування?

$$\text{ПТ}(\%) = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot (V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.}) + V(\text{NaCl розч.}))}{c_{\text{вих.}}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)} \cdot 100;$$

$$\text{ПТ}(\%) = \frac{1,0 \cdot 10^{-5} \cdot (100 + 100)}{0,02000 \cdot 100} \cdot 100 = 0,1.$$

Індикаторна похибка менша за допустиме значення (0,2%).

Отже похибки осаджувального титрування залежать від ДР(AgInd), концентрації індикатора і титранта.

4.4.2.2. Метод Фаянса-Ходакова (титрування з адсорбційними індикаторами)

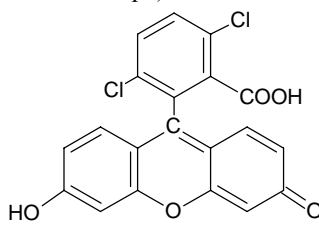
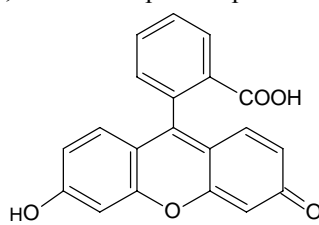
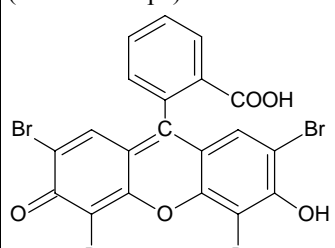
Адсорбція є серйозним ускладненням в осаджувальному титруванні, однак іноді її вдається використовувати для фіксування точки еквівалентності. У 1923 р. К. Фаянс запропонував адсорбційні індикатори для осаджувального титрування, а у 1927 р. Ю. В. Ходаков детально розглянув механізм дії адсорбційних індикаторів.

Метод Фаянса-Ходакова заснований на прямому титруванні аніонів (галогенід-, тіоціанат-іонів) стандартним розчином аргентум нітрату у присутності адсорбційних індикаторів (див. табл. 4.2). Осад, що утворюється при титруванні, адсорбує аніони деяких барвників, які при цьому змінюють своє забарвлення.

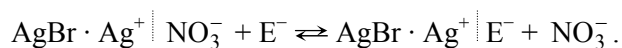
Наприклад, при титруванні бромід- і йодид-іонів розчином аргентум нітрату в якості індикатора застосовують *еозин* – слабку органічну кислоту. Позначають її умовно через HE. Дія еозину заснована на тому, що аніони E^- , які знаходяться у розчині натрій броміду, що титрують, надають розчину *рожевого* забарвлення. Поки не досягнута точка еквівалентності утворені внаслідок реакції частинки осаду AgBr адсорбують одноіменні Br^- -іони, які присутні у розчині в надлишку. Частинки набувають негативного заряду, що

Таблиця 4.2

Найважливіші адсорбційні індикатори

№ п/п	Індикатор, його формула	Йон, який визначають	Перехід забарвлення
1	Дихлорфлуоресцеїн, 0,1%-ний спиртовий розчин (60-70% спирт) 	Cl^{1-} , Br^{1-} SCN^{1-} I^{1-}	Червоно-фіолетове – синьо-фіолетове Рожеве – червоно-фіолетове Жовто-зелене – оранжеве
2	Флуоресцеїн, 0,1%-ний спиртовий розчин 	Cl^{1-} , Br^{1-} , SCN^{1-} I^{1-}	Жовто-зелене – рожеве Жовто-зелене – оранжеве
	Еозин, 0,1%-ний спиртовий розчин (60-70% спирт) 	Br^{1-} , I^{1-} , SCN^{1-}	Рожеве – червоне-фіолетове

перешкоджає адсорбції ними аніонів барвника. Але при переході через точку еквівалентності знак заряду частинок змінюється на протилежний внаслідок адсорбції ними Ag^{1+} -іонів, які знаходяться в надлишку. Як тільки це відбудеться, позитивно заряджені частинки аргентум броміду одразу ж адсорбують аніони еозину. Внаслідок цього поверхня осаду набуває *червоно-фіолетового* забарвлення.



В цей момент і завершують титрування.

Виникнення забарвлення осаду з барвниками, подібними еозину, пов'язано з адсорбцією їх йонів частинками осаду, тому такі барвники отримали назву *адсорбційних індикаторів*. Вважають, що електронна оболонка аніона барвника, адсорбованого на поверхні осаду, спотворюється, що призводить до зміни його забарвлення.

Оскільки адсорбція відбувається на поверхні частинок осаду, необхідно, щоб ця поверхня була якомога більшою. Особливо велика сумарна поверхня частинок у колоїдних розчинах. Тому при використанні адсорбційних індикаторів дуже важливо, щоб продукт реакції хоча б частково був присутнім у формі колоїдного розчину (частинки розміром від 1 до 100 мкм).

Застосування того чи іншого адсорбційного індикатора можливе лише при умові, якщо адсорбція його осадом проходила не занадто рано, як це спостерігається, наприклад, при титруванні хлорид-іонів з еозином. У цьому випадку аніони індикатора адсорбуються осадом AgCl задовго до моменту, коли всі Cl^{1-} -іони будуть відтитровані.

Отже, успішне застосування адсорбційних індикаторів можливе лише тоді, коли йони індикатора адсорбуються осадом значно слабше, ніж йони, які визначають.

По відношенню до Cl^{-} -іонів такій умові відповідає барвник флуоресцеїн – слабка кислота, яку використовують в якості індикатора при титруванні хлорид-іонів розчином аргентум нітрату. Аніон цієї кислоти (жовто-зелене забарвлення) адсорбується в точці еквівалентності осадом AgCl , який забарвлюється у рожевий колір.

Застосовуючи флуоресцеїн, варто мати на увазі, що його константа йонізації становить $K(\text{HF}) \approx 10^{-8}$. Тобто в кислому середовищі H^{+} -іони повинні зв'язувати аніони флуоресцеїну у неіонізовані молекули вільної кислоти. При цьому концентрація аніонів настільки знижується, що утворення забарвленої адсорбційної сполуки стає неможливим. Тому титрування з флуоресцеїном слід проводити у нейтральному або слабколужному середовищі (рН від 7 до 10). Якщо замість флуоресцеїну застосовувати дихлорфлуоресцеїн (НДХФ) – дещо більш сильну кислоту ($K(\text{HDXF}) \approx 10^{-4}$), то можна титрувати у слабкокислому середовищі (навіть при рН ≈ 4). Еозин є значно сильнішою кислотою, ніж флуоресцеїн та дихлорфлуоресцеїн, і тому титрування з ним бромідів, йодидів і тіоціанатів можливе навіть у кислому середовищі (рН ≈ 2), але з *еозином хлорид-іони не титрують*.

Умови титрування за методом Фаянса-Ходакова

1. Титрування слід проводити при певному значенні рН, оскільки це істотно впливає на йонізацію індикатора.
2. Титрування з адсорбційним індикатором слід

проводити коли площа поверхні осаду велика. Це досягається тоді, коли осад присутній у вигляді колоїдних частинок. З цією метою до розчину, який титрують, додають захисні колоїди: декстрин, крохмаль тощо.

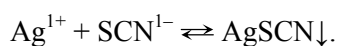
3. Необхідно, щоб йони індикатора адсорбувалися осадом слабше, ніж йони, які визначають, інакше йони індикатора адсорбуватимуться значно раніше за момент еквівалентності, що приведе до занижених результатів аналізу.

4. Метод Фаянса-Ходакова застосовується для визначення: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- -іонів.

4.5. Тіоціанатометрія (метод Фольгарда)

4.5.1. Сутність методу

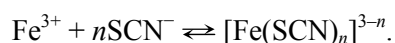
Тіоціанатометрія заснована на реакції:



Методом Фольгарда можна визначати:

- Ag^{1+} -іони – прямим титруванням;
- аніони – Cl^{1-} , Br^{1-} , I^{1-} , SCN^{1-} – зворотним титруванням.

Індикатором у цьому методі є Fe^{3+} -іони. Механізм дії індикатора наступний: після осадження Ag^{1+} -іонів у вигляді білого осаду $\text{AgSCN}\downarrow$ надлишкова крапля титранту реагує з індикатором – розчином амонійнозалізних галунів $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ з утворенням розчинного червоного комплексу:



Ферум(3+)-іони утворюють з тіоціанат-іонами комплекси різного складу: $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^{1+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ та інші. Але утворення комплексів різного складу не впливає на результати титрування, тому що всі комплекси мають червоне забарвлення.

При визначенні за методом Фольгарда використовують пряме і зворотне титрування. У якості титрантів використовують:

– при прямому титруванні – розчини амоній тіоціанату або калій тіоціанату;

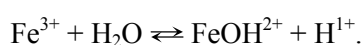
– при зворотному титруванні – розчини аргентум нітрату й амоній тіоціанату (або калій тіоціанату).

Приготування розчину амоній тіоціанату (NH_4SCN).

Амоній тіоціанат не відповідає вимогам до стандартних речовин у титриметичному аналізі, тому що сіль гігроскопічна. У зв'язку з цим готують розчин солі з приблизною концентрацією 0,1 моль/дм³ або 0,05 моль/дм³, а потім його стандартизують за вторинним стандартним розчином аргентум нітрату.

Умови титрування методом Фольгарда:

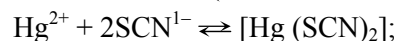
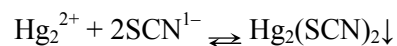
1. Титрування слід проводити у кислому середовищі для уникнення гідролізу індикатора – йонів Fe^{3+} :



2. При титруванні розчин потрібно енергійно перемішувати для зменшення похибки за рахунок адсорбції йонів на поверхні осаду.

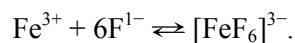
3. У розчині, який аналізують, не повинно бути:

– солей меркурію(I), (II), які реагують з тіоціанат-іонами:



– окисників, які окиснюють тiocіанат-іони (KBrO_3 , KMnO_4 та інші);

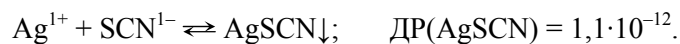
– аніонів F^{1-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ та інших, які утворюють міцні комплекси з індикатором:



4.5.2. Застосування тiocіанатометрії

Визначення аргентум-іонів методом Фольгарда. Концентрацію аргентум-іонів визначають прямим титруванням стандартним розчином амоній (або калій) тiocіанату в присутності Fe^{3+} -іонів.

Стандартний розчин амоній тiocіанату реагує в першу чергу з Ag^{1+} -іонами, утворюючи малорозчинну сполуку:



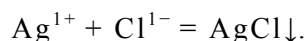
У кінцевій точці титрування надлишкова крапля титранту реагує з йонами Fe^{3+} і забарвлює розчин у червоний колір.

Метод Фольгарда (пряме титрування) застосовують для визначення:

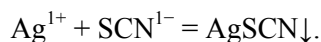
- вмісту срібла у сплавах (попередньо розчинивши його точну наважку нітратною кислотою);
- Ag^{1+} -іонів у колоїдних розчинах.

Визначення аніонів методом Фольгарда. Для визначення аніонів використовується зворотне титрування. До аналізованого розчину додають надлишок стандартного

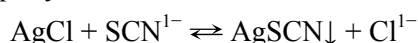
розчину аргентум нітрату (1-й титрант), що реагує з йонами, які визначають, наприклад, хлорид-іонами:



Залишок аргентум нітрату, що не прореагував, відтитровують другим стандартним розчином (амоній тіоціанату) у присутності індикатора – йонів Fe^{3+} :



При визначенні хлорид-іонів виникає похибка за рахунок проходження обмінної реакції між осадом аргентум хлориду і тіоціанат-іонами у розчині, тому що осад аргентум тіоціанату менш розчинний, ніж осад аргентум хлориду:



$$\text{ДР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}; \quad \text{ДР}(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

Це призводить до значних перевитрат розчину титранту NH_4SCN .

Для усунення цієї методичної похибки осад аргентум хлориду відфільтровують, промивають; фільтрат та промивні води зливають разом і титрують залишок аргентум нітрату стандартним розчином амоній тіоціанату. Однак цей спосіб ускладнює аналіз.

Для зменшення вищезгаданої похибки можна не відфільтровувати осад AgCl , а зменшити площу його поверхні. Для цього використовують такі способи:

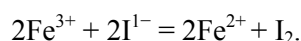
1. Осад аргентум хлориду разом із маточним розчином нагрівають, що сприяє коагуляції осаду, а потім залишок аргентум нітрату відтитровують другим стандартним розчином (амоній тіоціанату).

2. До розчину, що аналізують, додають надлишок стандартного розчину аргентум нітрату (1-й титрант). Перед оберненим титруванням додають органічний розчинник, який не змішується з водою (тетрахлорометан CCl_4 , бензен C_6H_6 , нітробензен та інші). Органічний розчинник покриває поверхню осаду AgCl , ізолює його від розчину амоній тіоціанату, тому реакція між осадом аргентум хлориду і тіоціанат-іонами практично не проходить. Залишок аргентум нітрату відтитровують стандартним розчином амоній тіоціанату.

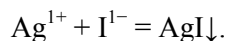
При визначенні бромідів похибка подібного типу не виникає, так як добуток розчинності аргентум броміду менший, ніж аргентум тіоціанату:

$$D_{\text{P}}(\text{AgBr}) = 5,6 \cdot 10^{-13} < D_{\text{P}}(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

При визначенні йодидів методом Фольгарда виникає похибка за рахунок проходження окисно-відновної реакції між індикатором і I^- -іонами:



Цю похибку усувають, додаючи індикатор лише після того, як буде введений надлишок аргентум нітрату і йодид-іони зв'язані у малорозчинну сполуку AgI :



Залишок аргентум нітрату відтитровують стандартним розчином амоній тіоціанату.

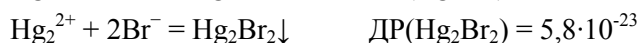
У порівнянні з методом Мора метод Фольгарда має ряд переваг:

– визначення Ag^{1+} -, Cl^{1-} -, Br^{1-} -, I^{1-} -, SCN^{1-} -іонів проводять у *кислом середовищі*;

– катіони (Ba^{2+} , Pb^{2+} та інші), які заважають визначенню аніонів за методом Мора, не заважають їх визначенню за методом Фольгарда.

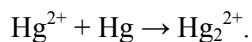
4.6. Меркурометрія

Меркурометричний метод аналізу заснований на утворенні малорозчинних солей меркурію(I) з хлорид-, бромід-, йодид-іонами:



Титрантом в меркурометрії є розчин меркурій(I) нітрату.

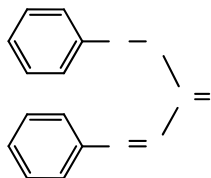
Приготування стандартного розчину димеркурій нітрату ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$). Меркурій(I) нітрат не є стандартною речовиною, оскільки сіль гігроскопічна, нестійка і містить домішки меркурію(II). Тому готують вторинний стандартний розчин. Розраховану наважку $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зважують на технохімічних терезах, переносять в мірний стакан, додають розчин нітратної кислоти із молярною концентрацією 2 моль/дм³ і нагрівають до повного розчинення наважки. До отриманого розчину додають 4-5 крапель ртуті. Приготовлений розчин витримують над металевою ртуттю не менше доби, що призводить до відновлення Hg^{2+} -іонів до Hg_2^{2+} -іонів:



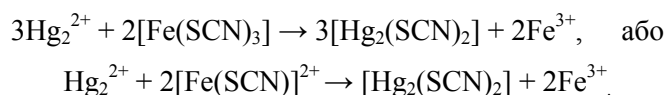
Тільки після цього отриманий розчин стандартизують за стандартними розчинами – натрій

хлориду або калій хлориду. Концентрація розчину меркурій(I) нітрату не змінюється протягом декількох місяців.

У меркурометрії в якості індикатора використовують розчин ферум(III) тіоціанату або 1%-ний спиртовий розчин дифенілкарбазону



При застосуванні розчину ферум(III) тіоціанату кінцеву точку титрування фіксують за зникненням червоного забарвлення індикатора. Зміна забарвлення відбувається при взаємодії однієї надмірної краплі титранту з розчином індикатора:



Малорозчинний $[\text{Hg}_2(\text{SCN})_2]$ утворюється паралельно з Hg_2Cl_2 (або Hg_2Br_2 , Hg_2I_2).

При титруванні з даним індикатором необхідно проводити контрольний дослід для встановлення об'єму титранту, який витратили на реакцію з індикатором. Для цього до 20-25 см³ дистильованої води додають всі реагенти у тих же кількостях, що і при аналізі проби, і титрують стандартним розчином меркурій(I) нітрату. Отриманий об'єм титранту віднімають від об'єму, який витратили на титрування проби.

Застосування дифенілкарбазону засноване на тому, що після повного осадження галогенід-іонов надмірна крапля титранту (розчин Hg_2^{2+}) обумовлює позитивний заряд осаду. Дифенілкарбазон з адсорбованими на поверхні осаду йонами Hg_2^{2+} утворює адсорбційно-комплексну сполуку синьо-фіолетового кольору. Як індикатор дифенілкарбазон має ряд переваг. З ним можна титрувати в сильноокислому середовищі, у присутності пептизуючих речовин, у забарвлених і каламутних розчинах (завдяки тому, що забарвлення осаду або розчину в кінцевій точці титрування дуже яскраве).

Методом меркурометрії можна визначати хлорид- та бромід-іони. Визначенню не заважають катіони амонію, лужних і лужноземельних металів, Fe^{2+} -, Mn^{2+} -, Cr^{3+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Zn^{2+} -, Al^{3+} -, Pb^{2+} -, Cu^{2+} -іони та інші.

Визначенню заважають:

- сульфат(VI)-іони – їх потрібно усунути, осаджуючи надлишком барій нітрату;
- йони феруму(III) – їх зв'язують в міцні комплекси, вводячи в реакційну суміш F^{1-} - або PO_4^{3-} -іони;
- дихромат і перманганат-іони (їх необхідно відновити дигідроген пероксидом);
- сульфат(IV)- і сульфід-іони потрібно заздалегідь окиснити дигідроген пероксидом.

Методом меркурометрії не бажано визначати йодид-іони, оскільки осад Hg_2I_2 , що утворюється, розкладається.

Умови титрування в меркурометрії:

1. Титрувати потрібно у кислому середовищі, щоб запобігти гідролізу титранту. Для цього розчин підкислюють нітратною кислотою;

2. Титрування потрібно проводити при енергійному перемішуванні розчину для зменшення похибки за рахунок адсорбції.

Переваги і недоліки меркурометрії у порівнянні з аргентометрією

Меркурій(I) галогеніди менш розчинні, ніж відповідні солі аргентуму, тому кінцева точка титрування у методі меркурометрії фіксується чіткіше.

Меркурометрія виключає використання дорогих солей аргентуму.

Основний недолік меркурометрії – **солі меркурію(I) отруйні**, тому при роботі з ними необхідно дотримуватися правил роботи з отруйними речовинами.

Основною методичною похибкою всіх методів осаджувального титрування є те, що при фіксуванні кінцевої точки титрування розчин свідомо перетитровують.

З появою комплексонів практичне значення методів осаджувального титрування зменшилось, оскільки метод комплексонометрії виявився більш швидким, точним і надійним.

4.7. Питання для самоконтролю з теми „Осаджувальне титрування”

1. Які вимоги повинні задовольняти реакції при їх використанні в осаджувальному титруванні? Навести приклади даних реакцій.

2. Які методи найчастіше використовуються в осаджувальному титруванні?
3. У яких координатах будують і за якими формулами розраховують криві титрування в осаджувальному титруванні? Розрахуйте криву титрування розчину натрій йодиду розчином аргентум нітрату, вкажіть стрибок титрування і точку еквівалентності на цій кривій.
4. Чи можна використовувати розчин дикалій хромату(VI) як індикатор при титруванні розчину натрій хлориду розчином аргентум нітрату? Підтвердити розрахунками.
5. Які фактори впливають на стрибок кривих осаджувального титрування? Охарактеризуйте їх.
6. Яким чином визначають індикаторні погрішності в осаджувальному титруванні? Від чого вони залежать?
7. Чи задовольняє речовина аргентум нітрат вимоги до стандартних речовин в титриметричному аналізі? Чому? Як готують стандартний розчин аргентум нітрату?
8. Поясніть суть безіндикаторних методів фіксування точки еквівалентності в аргентометрії, вкажіть їх переваги і недоліки.
9. Які індикаторні методи фіксування точки еквівалентності застосовують в аргентометрії?
10. На чому заснована дія індикаторів-реагентів та адсорбційних індикаторів? Назвіть приклади індикаторів-реагентів і адсорбційних індикаторів.

11. У чому полягає сутність методу Мора? Які умови титрування за методом Мора? Де він застосовується? Назвіть недоліки методу Мора.
12. У чому полягає сутність методу Фаянса-Ходакова? Які умови титрування за методом Фаянса-Ходакова? Де він використовується? Назвіть недоліки методу.
13. У чому полягає сутність тіоціанатометрії як методу осаджувального титрування? Які йони визначають за методом тіоціанатометрії і які способи титрування при цьому використовуються? Який принцип дії індикатора, що використовується в тіоціанатометрії?
14. Які робочі розчини використовують в тіоціанатометрії при прямому і зворотному титруванні?
15. Чи задовольняють речовини, з яких готують робочі розчини в тіоціанатометрії, вимоги до стандартних речовин? Як готують робочий розчин амоній тіоціанату?
16. Які особливості визначення йодид-, і хлорид-іонів в тіоціанатометрії? Назвіть переваги методу тіоціанатометрії порівняно з аргентометрією?
17. На чому засноване меркурометричне титрування? Які особливості приготування стандартного робочого розчину димеркурій нітрату?
18. Які індикатори використовують у меркурометрії? Які особливості їх використання?
19. Які умови титрування у меркурометрії? Назвіть основні переваги і недоліки цього методу?

4.8. Приклади розв'язування задач з теми „Осаджувальне титрування”

Задача 1. На титрування розчину, який приготували розчиненням наважки натрій хлориду масою 0,1020 г в довільному об'ємі води, витрачено 38,40 см³ розчину аргентум нітрату, який стандартизують. Визначити молярну концентрацію речовини еквівалента аргентум нітрату у розчині, поправочний коефіцієнт розчину AgNO₃, титр робочого розчину речовини AgNO₃ за визначуваним компонентом NaCl ($T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl})$).

Дано:

$$m_{\text{наважки}}(\text{NaCl}) = 0,1020 \text{ г}$$

$$V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.}) = 38,40 \text{ см}^3$$

$$c(\text{AgNO}_3) - ?$$

$$K(\text{AgNO}_3) - ?$$

$$T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) - ?$$

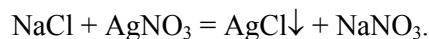
З довідника:

$$M(\text{NaCl}) = 58,443 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактор еквівалентності та молярна маса речовини еквівалента натрій хлориду?

Рівняння реакції, яке проходить при аналізі:



$$f_{\text{екв.}}(\text{NaCl}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{AgNO}_3) = 1;$$

$$M(\text{NaCl}) = 58,443 \text{ г/моль.}$$

2. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (пряме титрування):

$$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3).$$

3. Яка молярна концентрація аргентум нітрату в розчині?

$$\frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.})}{1000};$$

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 1000}{M(\text{NaCl}) \cdot V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.})};$$

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{0,1020 \cdot 1000}{38,40 \cdot 58,443} = 0,04545 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Який поправочний коефіцієнт стандартного розчину аргентум нітрату?

$$K(\text{AgNO}_3) = \frac{c_{\text{пр.}}(\text{AgNO}_3)}{c_{\text{теор.}}(\text{AgNO}_3)};$$

$$K(\text{AgNO}_3) = \frac{0,04545}{0,05000} = 0,909$$

4. Який титр розчину AgNO_3 за визначуванням компонентом NaCl ?

$$T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.})};$$

$$T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) = \frac{0,1020}{38,40} = 0,002656 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $c(\text{AgNO}_3) = 0,04545 \text{ моль/дм}^3$; $K(\text{AgNO}_3) = 0,9090$;
 $T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) = 0,002656 \text{ г/см}^3$.

Задача 2. При титруванні $25,00 \text{ см}^3$ розчину натрій хлориду з молярною концентрацією речовини NaCl , рівною $0,1000 \text{ моль/дм}^3$, за методом Мора стандартним розчином аргентум нітрату з молярною концентрацією речовини AgNO_3 , рівною $0,1000 \text{ моль/дм}^3$, в якості індикатора використовують розчин дикалій хромату(VI), масова частка речовини K_2CrO_4 у якому $5,0 \%$ ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$). Який об'єм даного розчину треба додати до розчину, який аналізують,

щоб осад діаргентум хромату почав утворюватися у момент досягнення точки еквівалентності?

Дано:

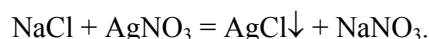
$$\begin{aligned} V^a(\text{NaCl розч.}) &= 25,00 \text{ см}^3 \\ c(\text{NaCl}) &\approx 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \\ c(\text{AgNO}_3) &= 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \\ w(\%)(\text{K}_2\text{CrO}_4) &= 5,0 \\ \rho(\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ розч.}) &= 1,0 \text{ г/см}^3 \\ \hline V(\text{K}_2\text{CrO}_4) &= ? \end{aligned}$$

З довідника:

$$\begin{aligned} M(\text{K}_2\text{CrO}_4) &= 194,190 \text{ г/моль}; \\ \text{ДР}(\text{AgCl}) &= 1,8 \cdot 10^{-10}; \\ \text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) &= 1,1 \cdot 10^{-12}. \end{aligned}$$

Розв'язування:

1. Рівняння реакції, яке проходить при аналізі:



2. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (пряме титрування):

$$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3).$$

3. Який об'єм стандартного розчину аргентум нітрату витрачено на титрування розчину натрій хлориду?

$$c(\text{NaCl}) \cdot V^a(\text{NaCl розч.}) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.});$$

$$V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.}) = \frac{c(\text{NaCl}) \cdot V^a(\text{NaCl розч.})}{c(\text{AgNO}_3)};$$

$$V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.}) = \frac{0,1000 \cdot 25,00}{0,1000} = 25,00 \text{ (см}^3\text{)}.$$

4. Який об'єм розчину в точці еквівалентності?

$$V_{\text{т.екв.}}(\text{розч.}) = V^a(\text{NaCl}) + V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.}) + V(\text{K}_2\text{CrO}_4);$$

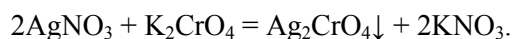
$$V_{\text{т.екв.}}(\text{розч.}) = 25,00 + 25,00 + V(\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ розч.});$$

$$V_{\text{т.екв.}}(\text{розч.}) = 50,00 + V(\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ розч.}).$$

5. Яка молярна концентрація Cl^- -іонів і Ag^+ -іонів у розчині в точці еквівалентності?

$$\begin{aligned}\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- &= \text{AgCl}\downarrow; \\ \text{ДР}(\text{AgCl}) &= [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}; \\ [\text{Ag}^+] &= [\text{Cl}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.\end{aligned}$$

6. Рівняння реакції взаємодії аргентум нітрату з калій хроматом:



7. Яку концентрацію CrO_4^{2-} -іонів необхідно створити у розчині?

Умова утворення осаду Ag_2CrO_4 :

$$\begin{aligned}[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] &> \text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4); \\ \text{Звідси: } [\text{CrO}_4^{2-}] &> \frac{\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]^2}; \\ [\text{CrO}_4^{2-}] &> \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{(1,3 \cdot 10^{-5})^2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.\end{aligned}$$

8. Яка початкова молярна концентрація K_2CrO_4 у розчині?

$$\begin{aligned}c(\text{K}_2\text{CrO}_4)_{\text{поч.}} &= \frac{w(\%)(\text{K}_2\text{CrO}_4) \cdot c(\text{K}_2\text{CrO}_4) \cdot 10}{M(\text{K}_2\text{CrO}_4)}; \\ c(\text{K}_2\text{CrO}_4)_{\text{поч.}} &= \frac{5,0 \cdot 1 \cdot 10}{194,190} = 0,2575 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.\end{aligned}$$

9. Який об'єм розчину K_2CrO_4 необхідний для утворення осаду діаргентум хромату?

$$c(\text{K}_2\text{CrO}_4)_{\text{поч.}} \cdot V(\text{K}_2\text{CrO}_4) = c(\text{K}_2\text{CrO}_4)_{\text{т.екв.}} \cdot V_{(\text{розч.})_{\text{т.екв.}}};$$

$$V(\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ розч.}) = \frac{c(\text{K}_2\text{CrO}_4)_{\text{т.екв.}} \cdot V(\text{розч.})_{\text{т.екв.}}}{c(\text{K}_2\text{CrO}_4)_{\text{поч.}}};$$

$$V(\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ розч.}) = \frac{6 \cdot 10^{-3} \cdot (50,00 + V(\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ розч.}))}{0,2575};$$

$$0,2575 \cdot V(\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ розч.}) = 0,3000 + 0,006000 \cdot V(\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ розч.});$$

$$0,2575 \cdot V(\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ розч.}) - 0,006000 \cdot V(\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ розч.}) = 0,3000;$$

$$0,2515 \cdot V(\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ розч.}) = 0,3000;$$

$$V(\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ розч.}) = \frac{0,3000}{0,2515} = 1,19 \text{ (см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $V(\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ розч.}) > 1,19 \text{ см}^3$.

Задача 3. Яка маса речовини гідроген хлориду міститься в 1 дм^3 розчину хлоридної кислоти, якщо $25,00 \text{ см}^3$ цього розчину нейтралізовано і розведено водою в мірній колбі об'ємом $250,0 \text{ см}^3$. На титрування $20,00 \text{ см}^3$ отриманого розчину за методом Мора витрачено $24,37 \text{ см}^3$ розчину аргентум нітрату з молярною концентрацією речовини еквівалента, рівною $0,9850 \text{ моль/дм}^3$.

Дано:

$$\begin{aligned} V_1^a(\text{HCl розч.}) &= 25,00 \text{ см}^3 \\ V_{\text{м.к.}} &= 250,0 \text{ см}^3 \\ V_2^a(\text{HCl розч.}) &= 20,00 \text{ см}^3 \\ V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.}) &= 24,37 \text{ см}^3 \\ c(\text{AgNO}_3) &= 0,9850 \text{ моль/дм}^3 \\ \hline m(\text{HCl}) &= ? \end{aligned}$$

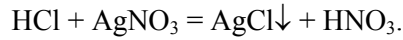
З довідника:

$$M(\text{HCl}) = 36,461 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Які фактор еквівалентності та молярна маса речовини еквівалента гідроген хлориду?

Рівняння реакції, яке проходить при аналізі:



$$f_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = 1; M(\text{HCl}) = 36,461 \text{ г/моль}.$$

2. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (пряме титрування):

$$n(\text{HCl}) = n(\text{AgNO}_3)$$

3. Яка кількість речовини аргентум нітрату?

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.})}{1000};$$

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{0,9850 \cdot 24,37}{1000} = 0,02400 \text{ (моль)}.$$

4. Яка молярна концентрація речовини утвореного розчину хлоридної кислоти?

$$n(\text{HCl}) = \frac{c_2(\text{HCl}) \cdot V_2^a(\text{HCl розч.})}{1000};$$

$$c_2(\text{HCl}) = \frac{n(\text{AgNO}_3) \cdot 1000}{V_2^a(\text{HCl розч.})};$$

$$c_2(\text{HCl}) = \frac{0,02400 \cdot 1000}{20,00} = 1,200 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

5. Яка молярна концентрація речовини гідроген хлориду вихідного розчину?

$$\frac{c_1(\text{HCl}) \cdot V_1^a(\text{HCl розч.})}{1000} = \frac{c_2(\text{HCl}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000};$$

$$c_1(\text{HCl}) = \frac{c_2(\text{HCl}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_1^a(\text{HCl розч.})};$$

$$c_1(\text{HCl}) = \frac{1,200 \cdot 250,0}{25,00} = 12,00 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

6. Яка маса речовини гідроген хлориду в 1,000 дм³ зразка?

$$c(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl розч.})};$$

$$m(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl розч.});$$

$$m(\text{HCl}) = 12,00 \cdot 36,461 \cdot 1,000 = 437,53 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{HCl}) = 437,53 \text{ г}$.

Задача 4. Для аналізу зразка розсолу 10,00 см³ його розведено в мірній колбі об'ємом 500,0 см³. На титрування 25,00 см³ отриманого розчину за методом Мора витрачено 24,42 см³ стандартного розчину аргентум нітрату з молярною концентрацією речовини еквівалента аргентум нітрату 0,1000 моль/дм³ ($K(\text{AgNO}_3) = 0,9245$). Яка маса речовини натрій хлориду знаходиться в 1 дм³ зразка?

Дано:

$$V^a(\text{розсолу}) = 10,00 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{м.к.}} = 500,0 \text{ см}^3$$

$$V^a(\text{NaCl розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{AgNO}_3) = 24,92 \text{ см}^3$$

$$K(\text{AgNO}_3) = 0,9245$$

$$c_{\text{теор.}}(\text{AgNO}_3) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{розсолу}) = 1,000 \text{ дм}^3$$

$$m(\text{NaCl}) - ?$$

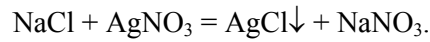
З довідника:

$$M(\text{NaCl}) = 58,443 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактор еквівалентності та молярна маса речовини еквівалента натрій хлориду?

Рівняння реакції, яке проходить при аналізі:



$$f_{\text{екв}}(\text{NaCl}) = 1; M(\text{NaCl}) = 58,443 \text{ г/моль}.$$

2. Яка молярна концентрація аргентум нітрату в розчині?

$$K(\text{AgNO}_3) = \frac{c_{\text{практ.}}(\text{AgNO}_3)}{c_{\text{теор.}}(\text{AgNO}_3)};$$

$$c_{\text{практ.}}(\text{AgNO}_3) = K(\text{AgNO}_3) \cdot c_{\text{теор.}}(\text{AgNO}_3);$$

$$c_{\text{практ.}}(\text{AgNO}_3) = 0,9245 \cdot 0,1000 = 0,09245 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка кількість речовини аргентум нітрату?

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.})}{1000};$$

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{0,09245 \cdot 24,42}{1000} = 0,002258 \text{ (моль)}.$$

4. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалента (пряме титрування):

$$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3).$$

5. Яка молярна концентрація речовини натрій хлориду в утвореному розчині?

$$\frac{c_1(\text{NaCl}) \cdot V^a(\text{NaCl розч.})}{1000} = n(\text{AgNO}_3);$$

$$c_1(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{AgNO}_3) \cdot 1000}{V^a(\text{NaCl розч.})};$$

$$c_1(\text{NaCl}) = \frac{0,002258 \cdot 1000}{25,00} = 0,09032 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

6. Яка молярна концентрація натрій хлориду в розсолі?

$$\frac{c_1(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000} = \frac{c_2(\text{NaCl}) \cdot V^a(\text{розсолу})}{1000};$$

$$c_2(\text{NaCl}) = \frac{c_1(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{розсолу})};$$

$$c_2(\text{NaCl}) = \frac{0,09032 \cdot 500,0}{10,00} = 4,5160 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

7. Яка маса речовини натрій хлориду в 1,000 дм³ зразка?

$$c(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V(\text{розсолу})};$$

$$m(\text{NaCl}) = c(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot V(\text{розсолу});$$

$$m(\text{NaCl}) = 4,5160 \cdot 58,443 \cdot 1,000 = 263,9286 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{NaCl}) = 263,9286 \text{ г}$.

Задача 5. Для визначення вмісту срібла в припої наважку масою 3,0000 г розчинили в нітратній кислоті. На титрування отриманого розчину витрачено 15,60 см³ розчину амоній тіоціанату з молярною концентрацією речовини еквівалента NH₄SCN, рівною 0,05000 моль/дм³. Визначити масову частку (%) срібла в припої.

Дано:

$$m(\text{наважки}) = 0,5030 \text{ г}$$

$$V(\text{NH}_4\text{SCN}_{\text{розч.}}) = 15,60 \text{ см}^3$$

$$c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$$

$$w(\%)(\text{Ag}) - ?$$

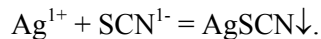
З довідника:

$$M(\text{Ag}) = 107,868 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактор еквівалентності та молярна маса речовини еквівалента Ag^{1+} -іону?

Йонно-молекулярне рівняння реакції, яка проходить при аналізі:



$$f_{\text{екв.}}(\text{Ag}^{1+}) = 1; M(\text{Ag}^{1+}) = 107,868 \text{ г/моль}.$$

2. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (пряме титрування):

$$n(\text{Ag}^{1+}) = n(\text{NH}_4\text{SCN}).$$

3. Яка кількість речовини NH_4SCN ?

$$n(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$n(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{0,05000 \cdot 15,60}{1000} = 0,0007800 \text{ (моль)}.$$

4. Яка маса Ag^{1+} -іонів у розчині?

$$\frac{m(\text{Ag}^{1+})}{M(\text{Ag}^{1+})} = n(\text{NH}_4\text{SCN});$$

$$m(\text{Ag}^{1+}) = 0,00078 \cdot 107,868 = 0,08414 \text{ (г)}$$

5. Яка масова частка срібла в припої?

$$w(\%)(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag}^{1+})}{m(\text{наважки})} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{Ag}) = \frac{0,08414}{3,000} \cdot 100 = 2,805.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{Ag}) = 2,805$.

Задача 6. Для аналізу технічної соди (Na_2CO_3) на вміст натрій хлориду наважку масою 2,1010 г розчинили, підкислили нітратною кислотою і обробили стандартним розчином аргентум нітрату об'ємом $5,00 \text{ см}^3$ з молярною концентрацією $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ ($K(\text{AgNO}_3) = 1,0220$). На титрування надлишку аргентум нітрату витрачено $2,40 \text{ см}^3$ розчину амоній тіоціанату ($T(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,007598 \text{ г/см}^3$). Визначити масову частку (%) речовини натрій хлориду в зразку.

Дано:

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{техн.}} = 2,1010 \text{ г}$
 $V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.}) = 5,00 \text{ см}^3$
 $c(\text{AgNO}_3) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$
 $K(\text{AgNO}_3) = 1,0220$
 $V(\text{NH}_4\text{SCN} \text{ розч.}) = 2,40 \text{ см}^3$
 $T(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,007598 \text{ г/см}^3$

 $w(\%)(\text{NaCl}) - ?$

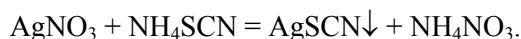
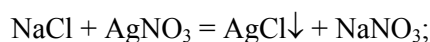
З довідника:

$M(\text{NaCl}) = 58,443 \text{ г/моль};$
 $M(\text{NH}_4\text{SCN}) = 76,123 \text{ г/моль}.$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності та молярні маси речовин еквівалентів натрій хлориду та амоній тіоціанату?

Рівняння реакцій, які проходять при аналізі:



$$f_{\text{екв.}}(\text{NaCl}) = 1; M(\text{NaCl}) = 58,443 \text{ г/моль};$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{NH}_4\text{SCN}) = 1; M(\text{NH}_4\text{SCN}) = 76,1226 \text{ г/моль}.$$

2. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів (при зворотному титруванні):

$$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN}).$$

3. Яка кількість речовини амоній тіоціанату?

$$n(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{T(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}_{\text{розч.}})}{M(\text{NH}_4\text{SCN})};$$

$$n(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{0,007598 \cdot 2,40}{76,123} = 0,0002395 \text{ (моль)}.$$

4. Яка молярна концентрація аргентум нітрату в розчині?

$$K(\text{AgNO}_3) = \frac{c_{\text{практ.}}(\text{AgNO}_3)}{c_{\text{теор.}}(\text{AgNO}_3)};$$

$$c(\text{AgNO}_3)_{\text{практ.}} = K(\text{AgNO}_3) \cdot c(\text{AgNO}_3)_{\text{теор.}};$$

$$c(\text{AgNO}_3)_{\text{практ.}} = 1,0220 \cdot 0,1000 = 0,1022 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

5. Яка кількість речовини аргентум нітрату?

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{0,1022 \cdot 5,00}{1000} = 0,0005110 \text{ (моль)}.$$

6. Яка маса речовини NaCl в зразку?

$$\frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN});$$

$$m(\text{NaCl}) = 58,443 \cdot (0,0005110 - 0,0002395) = 0,01587 \text{ (г)}.$$

7. Яка масова частка NaCl в наважці?

$$w(\%)(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{техн.}}} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{NaCl}) = \frac{0,01587}{2,1010} \cdot 100 = 0,76$$

Відповідь: $w(\%)(\text{NaCl}) = 0,76$.

Задача 7. Для визначення вмісту калій броміду у розчині до $15,00 \text{ см}^3$ даного розчину додали $25,00 \text{ см}^3$ стандартного розчину аргентум нітрату ($T(\text{AgNO}_3/\text{Br}^{1-}) = 0,003997 \text{ г/см}^3$). На титрування надлишку аргентум нітрату витрачено $15,50 \text{ см}^3$ розчину амоній тіоціанату ($T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Cl}^{1-}) = 0,001773 \text{ г/см}^3$). Визначити масу речовини калій броміду в $1,000 \text{ дм}^3$ розчину.

Дано:

$$\begin{aligned} V(\text{KBr}_{\text{розч.}}) &= 15,00 \text{ см}^3 \\ V(\text{AgNO}_3_{\text{розч.}}) &= 20,00 \text{ см}^3 \\ T(\text{AgNO}_3/\text{Br}^{1-}) &= 0,003997 \text{ г/см}^3 \\ V(\text{NH}_4\text{SCN}_{\text{розч.}}) &= 15,50 \text{ см}^3 \\ T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Cl}^{1-}) &= 0,001773 \text{ г/см}^3 \\ V(\text{KBr})_{\text{заг.}} &= 1000,0 \text{ см}^3 \\ \hline m(\text{KBr}) &= ? \end{aligned}$$

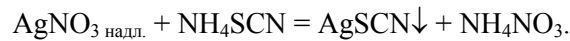
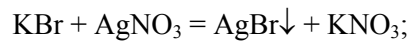
З довідника:

$$\begin{aligned} M(\text{NH}_4\text{SCN}) &= 6,123 \text{ г/моль}; \\ M(\text{AgNO}_3) &= 169,873 \text{ г/моль}; \\ M(\text{KBr}) &= 119,002 \text{ г/моль}; \\ M(\text{Br}^{1-}) &= 79,904 \text{ г/моль}; \\ M(\text{Cl}^{1-}) &= 35,453 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності та молярні маси речовин еквівалента калій броміду і амоній тіоціанату?

Рівняння реакцій, які проходять при аналізі:



$$f_{\text{екв.}}(\text{KBr}) = 1; M(\text{KBr}) = 119,002 \text{ г/моль};$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{NH}_4\text{SCN}) = 1; M(\text{NH}_4\text{SCN}) = 76,1226 \text{ г/моль}.$$

2. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів (при зворотному титруванні):

$$n(\text{KBr}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN}).$$

3. Який титр розчину аргентум нітрату?

$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{T(\text{AgNO}_3/\text{Br}^{1-}) \cdot M(\text{AgNO}_3)}{M(\text{Br}^{1-})};$$

$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{0,003997 \cdot 169,873}{79,904} = 0,008497 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

4. Яка молярна концентрація аргентум нітрату в розчині?

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{T(\text{AgNO}_3) \cdot 1000}{M(\text{AgNO}_3)};$$

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{0,008497 \cdot 1000}{169,873} = 0,05002 \text{ (моль / дм}^3\text{)}.$$

5. Яка кількість речовини аргентум нітрату?

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.})}{1000};$$

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{0,5002 \cdot 25,00}{1000} = 0,001250 \text{ (моль)}.$$

6. Який титр розчину амоній тіоціанату?

$$T(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Cl}^{1-}) \cdot M(\text{NH}_4\text{SCN})}{M(\text{Cl}^{1-})};$$

$$T(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{0,001773 \cdot 76,123}{35,453} = 0,003807 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

7. Яка молярна концентрація амоній тіоціанату в розчині?

$$c(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{T(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot 1000}{M(\text{NH}_4\text{SCN})};$$

$$c(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{0,003807 \cdot 1000}{76,123} = 0,05001 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

8. Яка кількість речовини амоній тіоціанату?

$$n(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$n(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{0,05001 \cdot 15,50}{1000} = 0,0007752 \text{ (моль)}.$$

9. Яка маса речовини KBr в 1,000 дм³ розчину?

$$\frac{m(\text{KBr})}{M(\text{KBr})} = (n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN})) \cdot \frac{V(\text{KBr})_{\text{заг.}}}{V^a(\text{KBr}_{\text{розч.}})};$$

$$m(\text{KBr}) = (0,001250 - 0,0007752) \cdot \frac{1000 \cdot 119,002}{15,00} = 3,7668 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{KBr}) = 3,7668 \text{ г}$.

Задача 8. Для встановлення молярної концентрації речовини димеркурій нітрату $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ у розчині наважку натрій хлориду масою 0,1050 г розчинили в довільному об'ємі води. На титрування одержаного розчину витрачено 20,00 см³ розчину димеркурій нітрату. Визначити молярну концентрацію речовини $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ у розчині.

Дано:

$$m(\text{NaCl}) = 0,1050 \text{ г}$$

$$V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2_{\text{розч.}}) = 20,00 \text{ см}^3$$

$$c(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) - ?$$

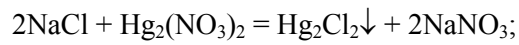
З довідника:

$$M(\text{NaCl}) = 58,443 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактор еквівалентності та молярна маса речовини еквівалента натрій хлориду?

Рівняння реакції, яке проходить при аналізі:



$$f_{\text{екв.}}(\text{NaCl}) = 1; M(\text{NaCl}) = 58,443 \text{ г/моль.}$$

2. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (пряме титрування):

$$n(\text{NaCl}) = n(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)$$

3. Яка молярна концентрація димеркурій нітрату в розчині?

$$\frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{c(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \text{ розч.})}{1000}.$$

$$c(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 1000}{M(\text{NaCl}) \cdot V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \text{ розч.})};$$

$$c(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = \frac{0,1050 \cdot 1000}{58,443 \cdot 20,00} = 0,08983 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $c(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 0,08983 \text{ моль/дм}^3$.

РОЗДІЛ 5. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ (КОМПЛЕКСОМЕТРІЯ)

Комплексометрія заснована на реакціях, які супроводжуються утворенням розчинних комплексних сполук з неорганічними і органічними лігандами.

Методи комплексометричного титрування, які засновані на утворенні комплексних сполук з *неорганічними лігандами*, використовують для кількісного визначення сполук, до складу яких входять галогенід- і псевдогалогенід-іони (Cl^{1-} , Br^{1-} , I^{1-} , CN^{1-} , SCN^{1-}), а також йонів металів, які будуть виконувати функцію комплексоутворювача.

Більш широко застосовують методи, в основі яких лежать реакції комплексоутворення з *органічними лігандами*. Їх використовують для визначення загальної твердості води, багатьох сполук, які містять катіони лужно-земельних і важких металів, а також для визначення аніонів (наприклад, сульфід-, сульфат-, ортофосфат-аніонів).

Реакції, які використовують в комплексометрії, повинні відповідати загальним вимогам до реакцій у титриметричному аналізі: необоротність, стехіометричність реакцій, досить велика швидкість реакцій, зручний спосіб фіксування точки еквівалентності.

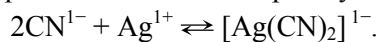
5.1. Методи титриметричного аналізу, що засновані на утворенні комплексних сполук з неорганічними лігандами

З методів, які засновані на утворенні комплексних сполук з неорганічними лігандами, частіше

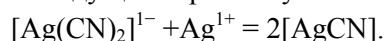
використовують меркуриметрію, флуоридометрію й аргентометричне визначення ціанід-іонів за методом Лібіха.

5.1.1. Метод Лібіха

Метод Лібіха (1851 р.) заснований на комплексоутворенні ціанід-іонів з аргентум-іонами:



Коли всі ціанід-іони відтитруються, тобто перетворюються в комплексну сполуку, надлишкова крапля титранту аргентум нітрату призведе до утворення білого малорозчинного осаду ціаноаргентату:



Цьому визначенню заважає амоніак, тому що утворює з аргентум-іонами комплексну сполуку $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{1+}$.

5.1.2. Меркуриметрія

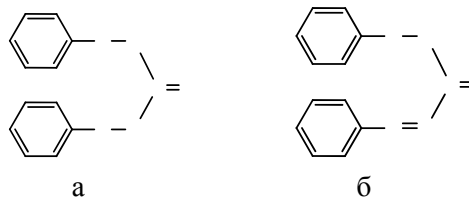
В основі меркуриметричного методу аналізу лежить взаємодія катіонів **меркурію(II)** з хлорид-, бромід-, йодид-, ціанід-, тіоціанат-іонами, що супроводжується утворенням малодисоційованих комплексних сполук $[\text{HgCl}_2]$, $[\text{HgBr}_2]$, $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_2]$.

Робочим розчином у меркуриметрії є розчин меркурій(II) нітрату. Сіль $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ гігроскопічна, тому з неї готують спочатку розчин приблизної концентрації, а потім стандартизують. У зв'язку з тим, що сіль малорозчинна, для збільшення її розчинності та попередження гідролізу додають нітратну кислоту (на 1 дм³ розчину 20 см³ 6 М розчину нітратної кислоти). Стандартизують приготовлений розчин меркурій(II)

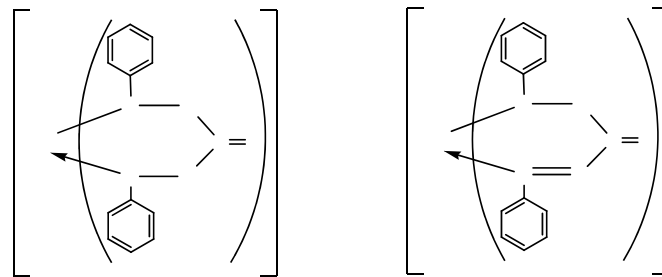
нітрату за стандартним розчином натрій хлориду або калій хлориду, або за стандартним розчином амоній тіоціанату.

Метод меркуриметрії почав широко застосовуватися в аналітичній практиці для визначення *хлорид- і бромід-іонів* після введення в якості індикатора натрій нітропруссіду $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (динатрій нітрозопентаціаноферат), який з йонами меркурію(II) утворює білий дрібнокристалічний осад $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ($\text{ДР} = 1,0 \cdot 10^{-9}$). Особливою перевагою індикатора натрій нітропруссіду є те, що з цим індикатором можна проводити титрування в сильноокислих розчинах.

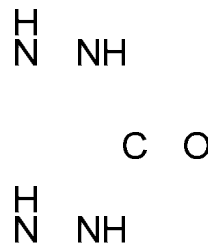
У меркуриметрії використовують також такі індикатори як дифенілкарбазид (а) і дифенілкарбазон (б), які



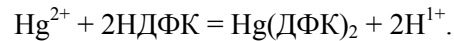
в точці еквівалентності з йонами Hg^{2+} утворюють внутрішньокмплесні сполуки синьо-фіолетового кольору:



Будова внутрішньокмплесних сполук йона Hg^{2+} з дифенілкарбазидом (а) і дифенілкарбазоном (б)

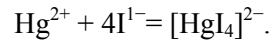


Схематично це можна представити так:

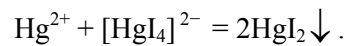


Одним з найбільш важливих практичних застосувань меркуриметрії є визначення хлорид-іонів в природних і стічних водах та інших об'єктах. В органічних сполуках Хлор можна визначати після відповідної обробки проби (спалювання в кисні або сплавлення).

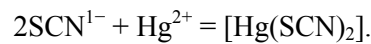
При титруванні йодидів йони Hg^{2+} утворюють дуже стійкий комплекс:



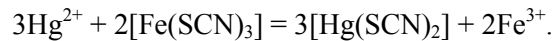
Кінцеву точку титрування визначають безіндикаторним способом за утворенням незникаючої муті червоного осадку меркурій(II) йодиду:



Тіоціанати титрують стандартним розчином солей меркурію(II) в присутності індикатора – розчину ферум(III) нітрату. При цьому йони Hg^{2+} зв'язують SCN^{1-} -іони в стійкий комплекс:



Кінцеву точку титрування визначають за зникненням червоного забарвлення розчину комплексу $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, в результаті реакції:



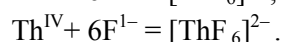
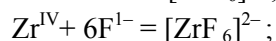
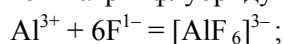
При цьому руйнується менш стійкий комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ і утворюється більш стійкий комплекс $[\text{Hg}(\text{SCN})_2]$.

Основний недолік меркуриметрії – солі меркурію(II) отруйні, тому при роботі з ними варто дотримуватись техніки безпеки поводження з отруйними речовинами.

5.1.3. Флуоридометрія

Флуоридометрія заснована на здатності йонів алюмінію, цирконію(IV), торію(IV) утворювати міцні флуоридні комплекси.

Солі алюмінію, цирконію(IV), торію(IV) у водних розчинах сильно піддаються гідролізу і тому їх розчини мають кислу реакцію середовища. При титруванні стандартним розчином натрій флуориду проходять реакції:

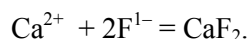


Комплекси, що утворюються, не піддаються гідролізу і реакція середовища стає нейтральною, тому для фіксування точки еквівалентності можна використовувати кислотно-основні індикатори (метилловий оранжевий або метилловий червоний). При титруванні йонів цирконію(IV), торію(IV) як індикатор можна використовувати алізарин. Цирконій(IV) з алізарином утворює внутрішньокмлексну сполуку червоно-фіолетового кольору, торій(IV) – фіолетового. У межах стрибка титрування ці комплекси руйнуються і утворюються більш міцні безбарвні флуоридні комплекси.

Цю методику використовують і для визначення малих кількостей Флуору у природній воді і в різних матеріалах. Досліджуваний розчин титрують у слабкокислому середовищі стандартним розчином

торій(IV) або цирконій(IV) нітрату з індикатором алізарином.

Визначення Кальцію проводять оберненим титруванням. Йони Ca^{2+} осаджують стандартним розчином натрій флуориду:



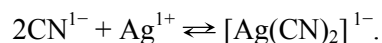
Надлишок флуорид-іонів відтитровують йонами Алюмінію.

Неорганічні ліганди, як правило, монодентатні*. В залежності від координаційного числа n комплексоутворювача утворюється ряд комплексів з йонами металів: $\text{ML}_1, \text{ML}_2, \text{ML}_3, \dots, \text{ML}_n$. Якщо відповідні ступінчасті константи стійкості $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n$ мало відрізняються одна від іншої, то при введенні у досліджуваний розчин ліганду L будуть утворюватись усі комплекси, хоча і в різній концентрації. При титруванні концентрація йонів металу буде змінюватись поступово і на кривій титрування не буде стрибка.

Змістити рівновагу в сторону утворення останнього комплексу ML_n можна лише при застосуванні великого надлишку ліганду, що перешкоджає застосуванню реакції комплексоутворення в титриметричних цілях.

Саме тому реакцію комплексоутворення в титриметричних цілях можна застосовувати лише за умови мінімального числа лігандів в комплексі (наприклад двох) і якщо існує велика відмінність між константами стійкості комплексів β_1, β_2 . Ці умови виконуються для реакції, що лежить в основі визначення ціанід-іонів за методом Лібіха:

* Дентатністю ліганду називається число координаційних місць центрального атома, які займає ліганд.



У меркуриметрії при титруванні Cl^{1-} -іонів розчином $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ комплексоутворювач Hg^{2+} має координаційне число 4, але відмінність між β_2 і β_3 настільки велика, що при титруванні утворюється практично лише комплекс $[\text{HgCl}_2]$, який є дуже стійким і зв'язує практично всі Cl^{1-} -іони.

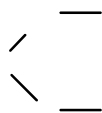
Набагато краще, якщо при титруванні утворюється лише один комплекс типу ML , в якому до кожного йону металу приєднаний лише один ліганд. Для цього необхідно, щоб ліганд був полідентатним і містив донорні групи, що здатні займати кілька місць у координаційній сфері комплексоутворювача. Завдяки хелатному ефекту комплекси, що утворюються, володіють високою стійкістю і таким чином практично повністю зв'язують йони металів при титруванні. Таким вимогам повністю відповідають амінополікарбонові кислоти.

5.2. Титрування амінополікарбовоними кислотами

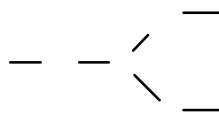
Метод титриметричного аналізу, заснований на реакціях взаємодії визначуваних йонів металів з полідентатними хелатоутворюючими органічними реагентами, які містять імінодіацетатні фрагменти – $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ називається *комплексометрією*. Ці сполуки належать до класу α -амінополікарбовоних кислот або є їх похідними і називаються *комплексонами*. Йони металів практично миттєво взаємодіють з комплексонами з

утворенням розчинних малодисоційованих сполук постійного складу.

Початок застосування комплексонів для титриметричних цілей поклав цюріхський професор Герольд Шварценбах (1945 р.). Найпростішими представниками комплексонів є імінодіацетатна і нітрилотриацетатна кислота (комплексон I):

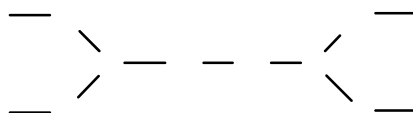


імінодіацетатна кислота



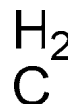
нітрилотриацетатна кислота

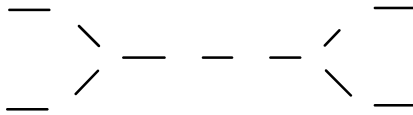
Найбільш вивчена етилендіамінтетраацетатна кислота – комплексон II, але її застосування обмежене через її низьку розчинність.



Непротонований аніон цієї кислоти позначають символом Y^{4-} (грецька епсілон).

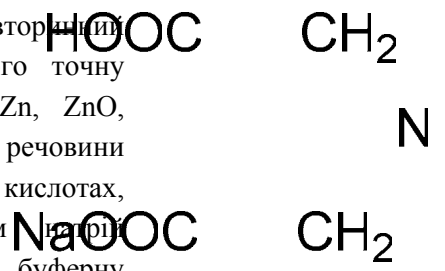
Частіше використовують двозаміщену натрієву сіль $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, бо вона краще розчиняється у воді. Для її назви різними країнами і фірмами запропоновано багато синонімів: ЕДТА, комплексон III, хелатон III, трилон Б, тітриплекс III, версен тощо. За пропозицією Е. Б. Сендела і Т. С. Уеста міжнародний союз з чистої і прикладної хімії (ІЮПАК) рекомендував використовувати назву ЕДТА.



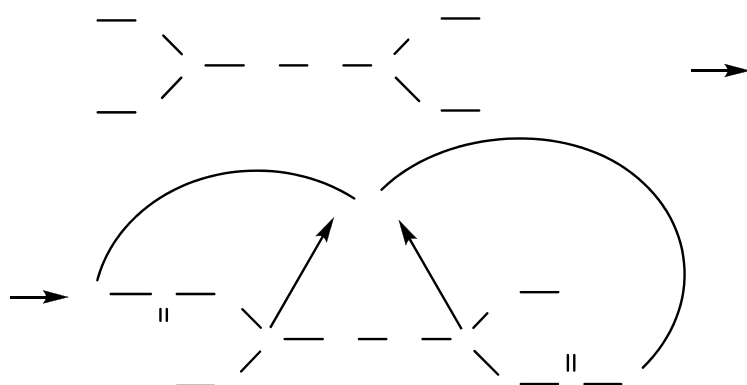


Двозаміщена натрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти гігроскопічна, тому з неї готують вторинний стандартний розчин, а потім визначають його точну концентрацію за стандартними речовинами (Zn, ZnO, CaCO₃). Для цього точну наважку стандартної речовини розчиняють у сульфатній або хлоридній кислотах, отриманий розчин нейтралізують розчином натрію гідроксиду або амоніаку, додають амоніачну буферну суміш й титрують розчином ЕДТА. Приготовлений розчин ЕДТА можна стандартизувати також за стандартними речовинами ZnSO₄ або MgSO₄·7H₂O. Ці первинні стандартні речовини іноді є у вигляді стандарт-титрів. Прекрасним первинним стандартом для розчину ЕДТА є металічний цинк. Наважку цинку розчиняють у хлоридній кислоті, розчин розбавляють і доводять рН до 9. Титрування можна проводити в присутності амоніачної буферної суміші з індикатором еріохромовим чорним Т. Стандартний розчин ЕДТА можна готувати і за точною наважкою, оскільки ця сіль легко одержується в чистому вигляді і добре розчинна у воді.

ЕДТА з багатьма катіонами утворює міцні, безбарвні і розчинні у воді внутрішньокмлексні сполуки, яким приписують циклічну будову. Вони утворюються шляхом заміщення йоном металу атомів Гідрогену карбоксильних груп –COOH (ці зв'язки розглядають як йонні) і взаємодії катіону металу з атомами Нітрогену, які мають по

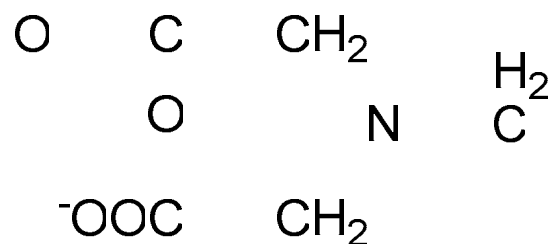


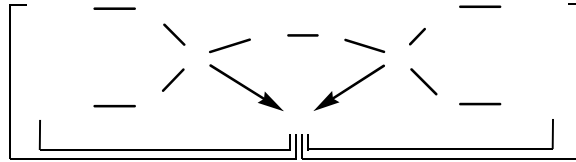
неподільній парі електронів (утворюються два зв'язки за донорно-акцепторним механізмом). Деякі координаційні місця можуть бути зайняті ододентатними лігандами H_2O , NH_3 . Таким чином ЕДТА володіє потенційною можливістю утворювати шість зв'язків з йонами металу і може розглядатись як шестидентатний ліганд. Взаємодію ЕДТА з двозарядним катіоном, в якій ЕДТА є чотиридентатним лігандом, представимо у вигляді схеми:



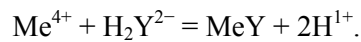
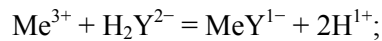
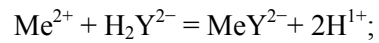
При цьому утворюються стійкі комплексні сполуки з трьома п'ятичленними циклами. Тривалентні йони металів замикають ще один цикл з карбоксильною групою. У даному випадку ЕДТА є пентадентатним лігандом. Комплекси з чотиривалентними йонами металів містять п'ять п'ятичленних циклів, дентатність ЕДТА при цьому дорівнює шести. Стійкість комплексів з ЕДТА підвищується із збільшенням заряду комплексоутворювача.

Me

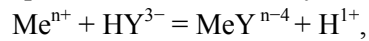




ЕДТА використовується для титриметричного визначення багатьох іонів, таких як Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , CN^{1-} , PO_4^{3-} та ін. Взаємодію різних катіонів металів з ЕДТА у слабкокислих середовищах описують рівняннями:



Реакції, що відбуваються у нейтральних і слабколужних середовищах, слід записувати у вигляді:



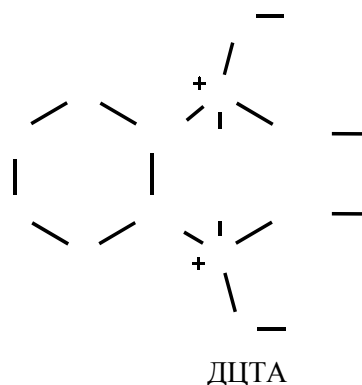
хоча при написанні рівнянь реакцій часто не враховують відмінність йонних форм ЕДТА в різних середовищах*.

Як видно з рівнянь, йон металу незалежно від його заряду взаємодіє з аніоном ЕДТА у співвідношенні 1:1. Це є ідеалом для комплексометричного титрування, бо воно запобігає проблемам, які викликає поетапне утворення комплексів.

* У слабкокислому середовищі (рН 4–5) ЕДТА знаходиться у розчині у вигляді H_2Y^{2-} , в слабколужному (рН 8–9) частково депротонується і переходить у HY^{3-} , в сильнолужному середовищі (рН ≥ 12) повністю депротонується і знаходиться у вигляді Y^{4-} .

Фактори еквівалентності визначуваного катіона і титранта рівні одиниці, відповідно молярні маси еквівалента дорівнюють їх молярним масам.

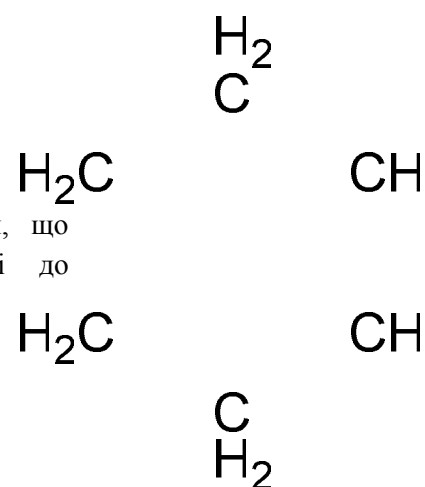
На сьогоднішній день відомо більш ніж 200 комплексонів і їх кількість зростає. Окрім названих вище амінополікислот в аналітичній практиці знайшли застосування діамінциклогексантацетатна (ДЦТА) кислота, яка утворює більш стійкі комплекси, ніж ЕДТА,



а також діетилтриамінпентаацетатна кислота (ДТПА), яка має переваги перед ЕДТА при титруванні високочарядних катіонів великого розміру (катіони родини лантановідів та актиноідів), оскільки утворюють дуже стійкі комплекси з ними.



На сьогодні синтезовані також комплексони, що містять різні функціональні групи, які здатні до



комплексоутворення ($-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, $-\text{OH}$); комплекси, що містять системи спряжених подвійних зв'язків; флуоресцентні комплекси тощо.

Різноманітні також і області застосування комплексонів. Наприклад, ЕДТА застосовують як маскуючий реагент в якісному аналізі при виявленні йонів. Так дитизон є реагентом групової дії, він взаємодіє з двадцятьма йонами. У присутності ЕДТА з дитизоном взаємодіють лише йони Hg^{2+} і Ag^{1+} . Як маскуючий реагент ЕДТА, а також багато інших комплексонів, застосовують у гравіметрії, титриметрії (при визначенні методами кислотно-основного, окисно-відновного і осаджувального титрування), в фотометрії, полярографії, хроматографії.

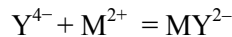
5.2.1 Теоретичні питання комплексонометричного титрування

5.2.1.1. Криві комплексонометричного титрування

Можливості титрування різних йонів металів розчином ЕДТА краще за все виявляються при розгляді кривих титрування. Криві комплексонометричного титрування будують за аналогією з кривими кислотно-основного і осаджувального титрування. Вони являють собою залежності pM (від'ємний логарифм концентрації йонів металу в розчині) від об'єму титранту (в см^3) або частки (P) відтитрованих йонів металу. Частка відтитрованих йонів металу еквівалентна кількості доданого титранту (у формулі заряд йону металу не вказано).

$$P = \frac{n(\text{ЕДТА})}{n^0(\text{М})} = \frac{c^0(\text{ЕДТА}) \cdot V_{\text{дод.}}(\text{ЕДТА})}{c^0(\text{М}) \cdot V^0(\text{М})}$$

При розрахунку кривої титрування реакційноздатною формою ЕДТА вважають Y^{4-} , а не H_2Y^{2-} . Реакція утворення комплексу проходить за реакцією:



і характеризується загальною константою утворення (стійкості) комплексу β . Щоб реакція комплексоутворення відбулася на 99,9% і могла бути використана у кількісному аналізі, константа утворення комплексу повинна бути не менше $10^7 - 10^8$. В цьому випадку остаточна концентрація йонів M^{2+} у момент еквівалентності не перевищує 0,1% – 0,01% від вихідної концентрації.

При підвищенні кислотності середовища концентрація Y^{4-} значно знижується внаслідок протонізації Y^{4-} з утворенням йонів HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^{1-} , ..., H_6Y^{2+} , що перешкоджає утворенню комплексу MY^{2-} . Вплив рН при комплексонометричних визначеннях враховують за допомогою коефіцієнту побічної реакції α (α завжди менше 1):

$$\alpha = \frac{[Y^{4-}]}{c_{\text{зар.}}(Y)},$$

де $c_{\text{зар.}}(Y)$ – загальна концентрація всіх форм ЕДТА.

$$c_{\text{зар.}}(Y) = [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^{1+}] + [H_4Y] + [H_3Y^{1-}] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}].$$

$$\text{Звідси } [Y^{4-}] = c_{\text{зар.}}(Y) \cdot \alpha.$$

Підставляючи у вираз для загальної константи стійкості замість $[Y^{4-}]$ вираз $c_{\text{зар.}}(Y) \cdot \alpha$, отримаємо вираз для умовної константи стійкості β' комплексу йону металу з ЕДТА, яка змінюється при зміні рН середовища.

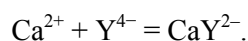
$$\beta = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] \cdot c_{\text{зар.}}(Y) \cdot \alpha}; \quad \beta' = \beta \cdot \alpha = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] \cdot c_{\text{зар.}}(Y)}.$$

Остання формула дозволяє розрахувати умовну константу стійкості комплексу визначуваного йону металу і визначити концентрацію йону металу при заданому рН, що необхідно при розрахунку кривих комплексонометричного титрування і підборі індикатору.

Значення коефіцієнту побічної реакції (α), розраховані для ЕДТА при різних значеннях рН, наведені у Додатку 6, константи стійкості комплексів йонів металів з ЕДТА – у Додатку 7.

Розрахуємо криву титрування 100 см³ водного розчину кальцій хлориду з молярною концентрацією речовини CaCl₂ 0,05 моль/дм³ розчином ЕДТА з молярною концентрацією речовини Na₂H₂Y 0,05 моль/дм³ при рН = 12.

Реакція утворення комплексу йону Ca²⁺ з ЕДТА описується рівнянням:



У початковій точці (до додавання титранту)

$$\text{pCa} = -\lg c^0(\text{Ca}^{2+}) = -\lg 0,05 = 1,3.$$

При титруванні рівноважну концентрацію йонів металу і рСа до точки еквівалентності розраховуємо за рівнянням:

$$\text{pCa} = -\lg[\text{Ca}^{2+}]; \quad [\text{Ca}^{2+}] = \frac{c^0(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_{\text{зал}}}{V_{\text{заг}}}.$$

При додаванні 90 см³ титранту:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{c^0(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_{\text{зал}}}{V_{\text{заг}}} = \frac{0,05 \cdot 10}{190} = 0,0026 \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$\text{pCa} = 2,58.$$

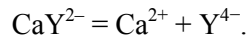
При додаванні 99 см³ титранту:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0,05 \cdot 1}{199} = 0,00025 \text{ (моль / дм}^3\text{)}; \quad \text{pCa} = 3,60.$$

При додаванні 99,9 см³ титранту (**початок стрибка титрування**):

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0,05 \cdot 0,1}{199,9} = 0,000025 \text{ (моль / дм}^3\text{)}; \quad \text{pCa} = 4,60.$$

У точці еквівалентності йони Ca^{2+} з'являються у розчині внаслідок дисоціації комплексу CaY^{2-} , за якої $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CaY}^{2-}]$:



Оскільки титрування проводиться при $\text{pH} = 12$, коефіцієнт побічної реакції (α) близький до 1,0 (Додаток 6) і умовна константа стійкості комплексу β' рівна β .

Загальна константа стійкості комплексу дорівнює:

$$\beta = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]};$$

З урахуванням розбавлення розчину при титруванні:

$$[\text{CaY}^{2-}] = 0,05 : 2 = 0,025 \text{ (моль / дм}^3\text{)}. \quad \text{Звідси}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{\beta}} = \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{5,01 \cdot 10^{10}}} = 7,06 \cdot 10^{-7} \text{ (моль / дм}^3\text{)}.$$

pCa = 6,15.

Після точки еквівалентності додавання надлишку титранту об'ємом 0,1 см³ (**кінець стрибка титрування**) створює у розчині концентрацію йонів Y^{4-} , що дорівнює $(0,1 \cdot 0,05) : 200,1 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ (моль/дм³). Концентрацію йонів Ca^{2+} знаходимо також з виразу для константи стійкості комплексу:

$$\beta = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}; [\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{\beta \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = 0,05 : 2 = 0,025 \text{ (моль / дм}^3 \text{)}.$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{5,01 \cdot 10^{10} \cdot 2,5 \cdot 10^{-5}} = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ (моль / дм}^3 \text{)};$$

$$p\text{Ca} = 7,70.$$

Отримані дані зведені у таблицю 5.1.

Побудована за одержаними даними крива титрування представлена на рис. 5.1.

Таблиця 5.1

Вихідні дані для побудови кривої титрування
100 см³ 0,05 М розчину CaCl₂ 0,05 М розчином ЕДТА

V(ЕДТА), см ³	[Ca ²⁺], моль/дм ³	pCa
0	5,0·10 ⁻²	1,30
10	4,5·10 ⁻²	1,35
50	1,7·10 ⁻²	1,80
90	2,6·10 ⁻³	2,58
99	2,5·10 ⁻⁴	3,60
99,9	2,5·10 ⁻⁵	4,60
100	7,1·10 ⁻⁷	6,15
100,1	2,0·10 ⁻⁸	7,70
101	2,0·10 ⁻⁹	8,70
110	2,1·10 ⁻¹⁰	9,70
200	1,7·10 ⁻¹¹	10,80

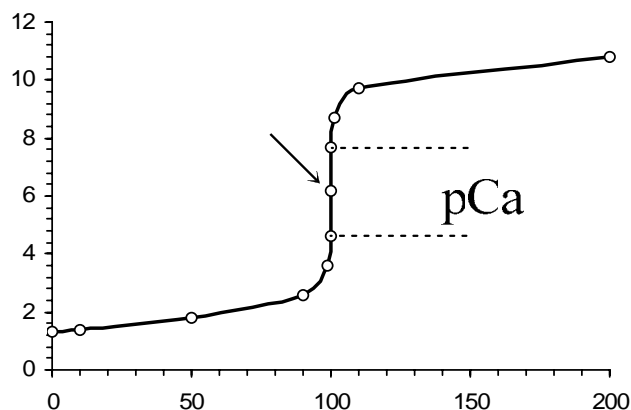


Рис. 5.1. Крива титрування
 100 см^3 $0,05 \text{ M}$ розчину CaCl_2 $0,05 \text{ M}$ розчином ЕДТА

На кривій титрування спостерігається стрибок титрування, рівний 3,4 одиниці $p\text{Ca}$ (від $p\text{Ca} = 4,3$ до $p\text{Ca} = 7,7$). Поява стрибка на кривій титрування дозволяє застосувати індикатор для визначення точки еквівалентності.

На форму кривої титрування значно впливає $p\text{H}$ середовища. У кислому середовищі ($p\text{H} = 5$) на кривій титрування йонів Ca^{2+} стрибок титрування відсутній, тому визначення Кальцію у цих умовах провести неможна. У той же час при $p\text{H} = 5$ у багатьох катіонів (Ni^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} тощо) на кривій титрування має місце стрибок, що пов'язано з великим значенням констант стійкості (утворення) цих комплексів.

Розглянемо можливість титрування йонів Mg^{2+} розчином ЕДТА при $p\text{H} = 5, 7, 9, 11$ (табл. 5.2).

$$\beta' = \beta \cdot \alpha; \lg \beta' = \lg \beta + \lg \alpha; \lg \beta (\text{MgY}^{2-}) = 8,7.$$

$$\lg \beta' (\text{MgY}^{2-}) = \lg \beta (\text{MgY}^{2-}) + \lg \alpha (\text{ЕДТА}).$$

Таблиця 5.2

Визначення можливості титрування Mg^{2+} -іонів розчином ЕДТА при різних значеннях рН

рН	$\lg \alpha$	$\lg \beta'$	Можливість титрування
5	-6,5	2,2	титрування неможливе
7	-3,3	5,4	титрування проходить погано
9	-1,3	7,4	титрування можливе
11	-0,07	8,63	титрування проходить добре

Наступні складності в розрахунках кривих титрування виникають внаслідок необхідності врахування *додаткового ліганду* (NH_3 , CN^{1-} , цитрат-, тартрат-іони), який вводять для того, щоб попередити осадження гідроксидів визначуваних йонів металів. Наприклад, амоніачна буферна суміш підтримує у розчині постійне значення рН, а амоніак, крім того, зв'язує йон металу в нестійкий комплекс, запобігаючи осадженню визначуваного йону металу у вигляді гідроксиду або основної солі. Для кількісної оцінки впливу додаткового комплексоутворення розраховують β_M – частку вільного йону металу від сумарного вмісту усіх форм визначуваного йону металу у розчині. Оскільки $\beta_M \leq 1$, то значення загальної умовної константи стійкості (β'') комплексу йону металу з ЕДТА зменшується

$$\beta'' = \beta \cdot \alpha \cdot \beta_M,$$

що приводить до зменшення стрибка титрування.

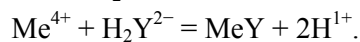
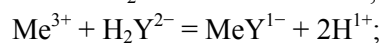
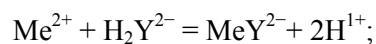
Якщо титрувати суміш йонів металів, що утворюють з ЕДТА комплекси, які відрізняються на 4–5 порядків, то на

кривій титрування з'являються кілька стрибків титрування. Першими будуть титруватися йони металів, що утворюють найбільш стійкі комплекси з ЕДТА.

5.2.1.2. Способи фіксування кінцевої точки титрування в комплексонометрії

Точку еквівалентності в комплексонометрії можна визначити візуально за допомогою індикаторів або використовуючи інструментальні методи аналізу.

У перших титриметричних методиках із застосуванням ЕДТА використовувались кислотно-основні індикатори. При взаємодії визначуваного катіона з комплексом проходить виділення йонів H^{1+} в кількості, еквівалентній кількості катіонів.



Йони, які виділились, відтитровували стандартним розчином лугу з кислотно-основним індикатором.

На сьогоднішній день в комплексонометрії використовують дві групи індикаторів: специфічні і металохромні.

Специфічні індикатори реагують тільки з певним йоном металу. Наприклад, при комплексонометричному титруванні ферум(3+)-іонів при $pH = 2$ як індикатор використовують саліцилатну або сульфосаліцилатну кислоту. Комплекси ферум(3+)-іонів з саліцилатною або сульфосаліцилатною кислотою (молярне співвідношення 1:1) забарвлені в червоно-фіолетовий колір. При титруванні

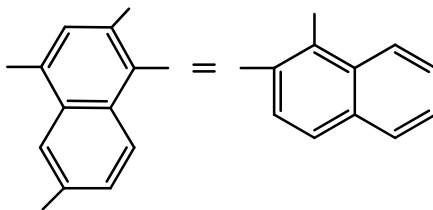
ЕДТА зв'язує ферум(3+)-іони. В кінці титрування червоно-фіолетовий колір зникає і залишається лише слабо-жовте забарвлення, характерне для комплексу ферум(3+)-іонів з ЕДТА. Титрування проходить краще при слабкому нагріванні.

До другої найбагаточисельнішої групи індикаторів комплексометрії відносять органічні барвники, забарвлення яких обумовлюється хромофорними групами. З метал-іонами вони утворюють внутрішньоконплексні сполуки, які мають інший колір, ніж самі індикатори, тому що приєднання якого-небудь йону металу змінює розподіл електронів в молекулі барвника. Ці індикатори називають металохромними. Наприклад, індикатори еріохромовий чорний Т, ксиленоловий оранжевий тощо. Деякі індикатори-барвники і комплекси з йонами металів, крім того, змінюють свій колір при різних значеннях рН.

В основу класифікації металохромних індикаторів покладена їх хімічна будова. Індикатори, які містять азогрупу, утворили групу *A*: еріохромовий чорний Т (синонім хромогеновий чорний ЕТ), кислотний хромовий темно-синій (синонім кислотний хромовий синій Т), конго червоний, арсеназо тощо. Індикатори, які є похідними трифенілметану, увійшли в групу *T*: ксиленоловий оранжевий, метилтимоловий синій. Всі інші індикатори утворюють групу *II*: алізариновий червоний S, дитизон, дифенілкарбазид, дифенілкарбазон, мурексид тощо.

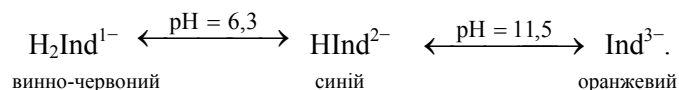
Як індикатор у комплексометрії найчастіше застосовують *еріохромовий чорний Т*. Застосування еріохромового чорного Т як індикатора для

комплексометричного визначення загальної твердості води вперше описано в 1948 році.

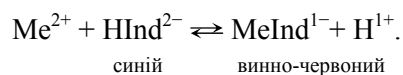


Еріохромовий чорний Т

Еріохромовий чорний Т – азобарвник з двома фенольними групами поблизу хромофорної азогрупи $-N=N-$. Протон сульфогрупи у розчині дисоціює практично повністю. Наступне відщеплення протонів від OH^{1-} -групи залежить від рН середовища і приводить до зміни забарвлення індикатора:

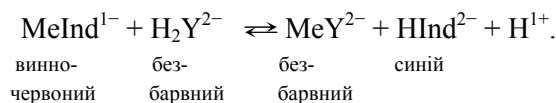


Аніони цього барвника $HInd^{2-}$ при рН = 7–11 мають *синє забарвлення*, а з багатьма катіонами металів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} тощо) він утворює комплексні сполуки *винно-червоного кольору*:

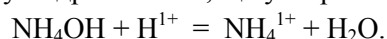


ЕДТА при титруванні взаємодіє спочатку із вільними йонами металу, утворюючи більш стійкий безбарвний комплекс MeY^{2-} , а в кінці титрування руйнує комплекс йонів металу з індикатором ($MeInd^{1-}$). У розчині

накопичуються аніони індикатора (HInd^{2-}) і в точці еквівалентності забарвлення розчину змінюється від червоно-фіолетового (суміш винно-червоного і синього) до синього:



Зазвичай титрування проводять у присутності амоніачної буферної суміші ($\text{pH} = 10$), при цьому амоній гідроксид зв'язує гідроген-іони, що утворюються:



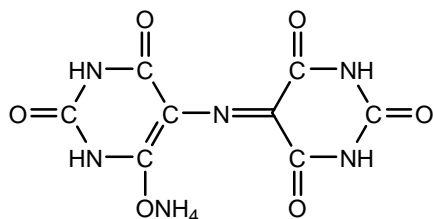
Це призводить до зміщення рівноваги реакції вправо.

Розрахунками і дослідом встановлено, що визначуваний йон з ЕДТА повинен утворювати приблизно на порядок більш міцну сполуку, ніж з індикатором.

Металохромні індикатори не стійкі при зберіганні у водних розчинах, тому часто доводиться застосовувати тільки розчини, приготовлені в день аналізу. Зручно застосовувати ці індикатори у вигляді сухої суміші з натрій хлоридом або калій хлоридом у відношенні 1 : 100 або 1 : 200. Суміш добре розтирають у ступці і перед титруванням додають трохи суміші у розчин, який аналізують.

Для титрування в кислому середовищі як індикатори застосовують трифенілметанові барвники. Катіони Fe^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} можна титрувати за допомогою таких індикаторів як ксиленоловий оранжевий, пірокатехіновий фіолетовий.

Розповсюдженим металохромним індикатором є *мурексид* – амонійна сіль пурпурової кислоти.



Структурну формулу індикатора можна позначити як $\text{NH}_4\text{H}_4\text{Ind}$.

В кислих і нейтральних розчинах ($\text{pH} < 8$) мурексид забарвлений в червоно-фіолетовий колір, при $\text{pH} = 9,2\text{--}10,3$ – в фіолетовий, при $\text{pH} > 10,3$ – в синьо-фіолетовий колір.

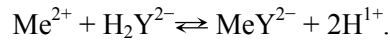
Застосовують мурексид при комплексонометричному визначенні іонів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ($\text{pH} = 8\text{--}9$), Ni^{2+} ($\text{pH} = 11$), Ca^{2+} ($\text{pH} \geq 12$). З іонами Ni^{2+} мурексид утворює сполуку жовтого кольору, Cu^{2+} – жовто-оранжевого кольору, Ca^{2+} – червоно-рожевого. При комплексонометричному визначенні кальцій-іонів з мурексидом в лужному середовищі ($\text{pH} \geq 12$) титрування ведуть до зміни *червоно-рожевого* забарвлення комплексу $\text{CaH}_2\text{Ind}^{1-}$ в *синьо-фіолетове*, тобто забарвлення, яке має вільний йон індикатора при цьому значенні pH .

5.2.1.3. Способи комплексонометричного титрування

В залежності від стійкості координаційних сполук з титрантом і з індикатором, а також від інших особливостей системи застосовують різні способи титрування.

Пряме титрування застосовують тоді, коли виконуються всі вимоги до реакцій в титриметричному аналізі. За способом прямого титрування можна визначати катіони Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .

При цьому проходить реакція:



Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів має вигляд:

$$n(\text{Me}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-}).$$

Селективність комплексонометричного титрування збільшують шляхом розділення або маскуваня тих компонентів, які заважають. Найбільш простий спосіб маскуваня складається з встановлення відповідної кислотності розчину. Маскувати можна також зміною ступеня окиснення визначуваного йона елемента або елемента, який заважає. Наприклад, в кислому середовищі при $\text{pH} = 2-3$ можна проводити титрування Th^{4+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Hg^{2+} в присутності Феруму, якщо його маскувати відновленням до ступеня окиснення +2.

Приклади комплексонометричного визначення прямим титруванням:

Pb^{2+} Додають калій-натрій тартрат, амоніак ($\text{pH} = 10$), індикатор – еріохромовий чорний Т.

Ni^{2+} $\text{pH} = 11$, індикатор – мурексид.

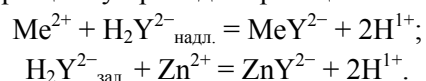
Cu^{2+} $\text{pH} = 8$, індикатор – мурексид.

Ca^{2+} Додають NaOH до $\text{pH} \geq 12$, індикатор – мурексид. Титрування можна проводити в присутності Mg^{2+} .

Fe^{3+} $\text{pH} = 2,5$, індикатор – сульфосаліцилатна кислота.

При відсутності потрібного індикатора або недостатній швидкості реакції комплексоутворення (Al^{3+}) або блокуваня індикатора в результаті занадто стійкого

комплексу індикатора з йоном, який визначають (Hg^{2+}), застосовують зворотне титрування або титрування замісника. При зворотному титруванні до розчину, який аналізують, додають надлишок стандартного розчину ЕДТА, який вступає в реакцію з визначуваними йонами; залишок ЕДТА відтитровують в амоніачному буферному розчині стандартним розчином магній сульфату або цинк сульфату в присутності металоіндикатора еріохромового чорного Т. При цьому проходять реакції:

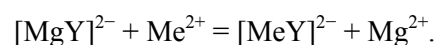


Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{Me}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) - n(\text{Zn}^{2+}).$$

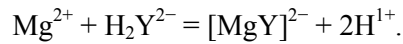
Методом зворотного титрування визначають, наприклад, Hg^{2+} (індикатор еріохромовий чорний Т), Al^{3+} (рН = 5–6, індикатор ксиленоловий оранжевий) та інші йони.

Метод *титрування замісника* заснований на тому, що більшість катіонів утворюють з ЕДТА більш стійкі комплекси, ніж комплекс катіонів Mg^{2+} з ЕДТА. Після додавання до розчину, який аналізують, надлишку розчину комплексу $[\text{MgY}]^{2-}$ проходить кількісно реакція обміну:



Ця реакція можлива тому, що йони металу утворюють з H_2Y^{2-} більш стійкий комплекс $[\text{MeY}]^{2-}$ і рівновага реакції зміщується вправо.

Йони Mg^{2+} , які при цьому виділились в еквівалентній кількості, відтитровують стандартним розчином ЕДТА в присутності металохромного індикатора:



Рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{Me}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-}).$$

Таким способом визначають Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} та інші катіони з індикатором еріохромовим чорним Т.

5.2.2. Застосування комплексометрії

В наш час комплексометричні методики розроблені для аналізу дуже багатьох об'єктів. Для визначення одного і того ж елемента запропоновані десятки методик, які відрізняються способом титрування визначуваного елемента або маскування йонів, які заважають.

Визначення загальної твердості води. Загальну твердість води характеризують молярною концентрацією речовини еквівалента **Кальцію і Магнію** і виражають в ммоль/дм³. Метод визначення загальної твердості води комплексометричним титруванням отримав міжнародне визнання у 1950 році. Вміст цих елементів визначають прямим титруванням проби води в амоніачному буферному розчині (рН = 10) 0,01 або 0,05 М розчином ЕДТА у присутності еріохромового чорного Т як індикатора (зміна забарвлення розчину від винно-червоного до синього). Загальну твердість води розраховують за формулою:

$$H_{\text{заг}} = \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

де $V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води, який було взято на титрування, см³.

Незначний вміст йонів Феруму, що заважають визначенню Ca^{2+} - і Mg^{2+} -іонів, усувається за рахунок наявності амоніаку в амоніачному буферному розчині.

Більші кількості йонів важких металів (Fe^{3+} , Cu^{2+} тощо) попередньо осаджують у вигляді сульфідів або маскують калій ціанідом. Для маскувння Алюмінію застосовують також триетаноламін.

Твердість води, яка обумовлена вмістом солей **Кальцію**, можна визначити титруванням проби в лужному середовищі ($\text{pH} = 12\text{--}13$) з мурексидом. У сильнолужному середовищі Mg^{2+} -іони осаджуються у формі гідроксиду і не заважають визначенню Ca^{2+} -іонів. За різницею розраховують твердість, яка пов'язана з присутністю солей магнію. Титруванню Mg^{2+} - і Ca^{2+} -іонів не заважає великий вміст натрій хлориду, тому ці елементи можна комплексонометрично визначати і в морській воді.

Визначення Кальцію, Магнію та інших елементів у різних об'єктах. Комплексонометричне титрування використовують для визначення Кальцію і Магнію в соках на цукрових заводах і підприємствах харчової промисловості, в технологічному контролі на виробництвах паперової промисловості.

При аналізі вапняку, магнезиту, силікатів, руд, цементу, кераміки, комплексонометричне визначення Кальцію і Магнію проводять, як і зазвичай, після відокремлення силікатної кислоти.

Практичну цінність мають комплексонометричні методи визначення Кальцію і Магнію у ґрунтах, добривах, рослинних і тваринних тканинах, молоці. Кальцій

визначають титруванням в лужному середовищі з мурексидом, а вміст Магнію розраховують за різницею.

При комплексонометричному аналізі складних об'єктів використовують методи хімічного розділення (осадження, йонний обмін, екстракцію) і маскування (калій ціанідом, калій флуоридом, триетаноламіном, оксикислотами та іншими реагентами), але практично всі компоненти визначають комплексонометричним титруванням.

Наприклад, при аналізі сплавів кольорових металів, які містять мідь, цинк, алюміній (бронзи, латуні тощо), Cu^{2+} -іони визначають йодометричним титруванням, а Zn^{2+} - і Pb^{2+} -іони – комплексонометричним титруванням після відтитрування Cu^{2+} -іонів. Перед визначенням Pb^{2+} -іонів Zn^{2+} -іони маскують калій ціанідом, Al^{3+} -іони маскують калій флуоридом. Титрування Pb^{2+} -іонів розчином ЕДТА проводять в присутності солі Магнію. Утворена індикаторна система Mg^{2+} – еріохромовий чорний Т забезпечує правильне і чітке встановлення кінцевої точки титрування. При розрахунках вмісту свинцю із загальної кількості ЕДТА, що витрачена на титрування, необхідно вирахувати кількість ЕДТА, еквівалентну кількості доданого Магнію. Потім розчином формаліну демаскують йони Zn^{2+} , які були зв'язані в ціанідний комплекс, і титрують їх розчином ЕДТА.

Йони Zr^{4+} , V^{3+} , Fe^{3+} та інші високозарядні йони утворюють стійкі комплекси, тому їх можна визначати в кислому середовищі.

Визначення сульфат(VI)-, фосфат(V)- та інших аніонів. Визначення багатьох аніонів засновано на осадженні їх малорозчинних сполук стандартним розчином певного катіону, надлишок якого потім відтитрують розчином ЕДТА.

Сульфат(VI)-іони за цією методикою визначають осадженням барій хлоридом у вигляді BaSO_4 і наступним комплексонометричним титруванням надлишку йонів Ba^{2+} за спеціальною методикою.

Фосфат(V)-іони осаджують у вигляді MgNH_4PO_4 і залишок Mg^{2+} -іонів у розчині визначають комплексонометрично. Можна також розчинити осад MgNH_4PO_4 в кислоті і потім, наприклад, після йоннообмінного видалення фосфат(V)-іонів, визначити Mg^{2+} -іони за допомогою ЕДТА.

При визначенні ціанід-іонів у розчин, що аналізують, додають амоніачну буферну суміш і надлишок стандартного розчину солі NiSO_4 (утворюється комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$). Залишок Ni^{2+} -іонів титрують розчином ЕДТА в присутності мурексиду.

Аналіз органічних сполук. Комплексонометричне визначення органічних сполук полягає в кількісному виділенні аналізованої речовини у вигляді сполуки з Цинком або Кадмієм. Після виділення можна комплексонометрично визначити кількість Цинку або Кадмію, яка не увійшла в реакцію, або знайти їх вміст в осаді. Наприклад, 8-гідроксихінолін і його похідні можна кількісно осадити у вигляді цинкової солі і надлишок йонів цинку в розчині визначити комплексонометрично.

5.2.3. Загальна оцінка методу комплексометричного титрування

Серед титриметричних методів, заснованих на реакціях комплексоутворення, найбільше значення мають реакції із застосуванням комплексонів. Широке застосування комплексометрії пов'язане зі сталістю складу внутрішньоконплексних сполук, що утворюються. Стійкі координаційні сполуки з комплексонами утворюють майже всі катіони, тому методи комплексометрії універсальні і застосовуються в аналізі широкого кола різних об'єктів. Робочі розчини стійкі. Для встановлення точки еквівалентності є набір кольорових індикаторів, а також розроблені фізико-хімічні методи індикації: потенціометричні, амперометричні, фотометричні.

5.3. Питання для самоконтролю з теми „Комплексометричне титрування”

1. Назвіть методи комплексометричного титрування.
2. Яким вимогам повинні відповідати реакції в комплексометричному титруванні?
3. У чому полягає сутність комплексометричного визначення ціанід-іонів за методом Лібіха?
4. Який розчин використовують у меркуриметрії як титрант?
5. Які індикатори використовують у меркуриметрії?
6. Які речовини можна визначати методом меркуриметрії?
7. Які особливості визначення йодидів і тіоціанатів за методом меркуриметрії?
8. Назвіть основний недолік меркуриметрії.

9. На чому заснована флуоридометрія?
10. Які речовини можна визначати за методом флуоридометрії?
11. Які індикатори можна використовувати в методі флуоридометрії?
12. Які з органічних полідентатних лігандів найчастіше використовують при титруванні йонів металів?
13. Які речовини використовують як первинні стандарти в комплексонометрії при стандартизації розчину ЕДТА?
14. Яка стехіометрія взаємодії йону металу з ЕДТА?
15. Напишіть структурні формули ЕДТА та її комплексів з дво- і тризарядними йонами металів.
16. За якими формулами розраховують криві комплексонометричного титрування до точки еквівалентності, в точці еквівалентності і після точки еквівалентності?
17. Навести формули для обчислення pCa при титруванні йонів Ca^{2+} розчином ЕДТА, якщо речовина, що аналізують, відтитрована при pH 10,0 на 99,9 % (початок стрибка титрування) і 100,1 % (кінець стрибка титрування).
18. Як за допомогою умовних констант стійкості враховують pH при розрахунку кривої титрування розчином ЕДТА?
19. Як за допомогою умовних констант стійкості враховують присутність додаткового ліганду при розрахунку кривої титрування розчином ЕДТА?
20. Як залежить величина стрибка титрування від константи нестійкості комплексної сполуки, температури, концентрації титранту і розчину, який титрують, pH середовища?

21. Назвіть способи визначення кінцевої точки титрування в комплексонометрії.
22. Наведіть приклади використання специфічних індикаторів в комплексонометрії.
23. За яких умов (рН, температура) необхідно проводити пряме титрування розчином ЕДТА при визначенні Fe^{3+} -іонів з сульфосаліцилатною кислотою?
24. Як класифікують металохромні індикатори?
25. Яким вимогам повинні відповідати металохромні індикатори? Напишіть рівноваги в розчині металохромного індикатора еріохромового чорного Т.
26. За яких умов необхідно проводити пряме титрування йонів Ca^{2+} розчином ЕДТА з індикатором мурексидом?
27. За яких умов необхідно проводити комплексонометричне визначення Ba^{2+} -іонів титруванням замісника?
28. Наведіть приклади комплексонометричного визначення вмісту аніонів за методом оберненого титрування.
29. Вкажіть умови комплексонометричного визначення загальної твердості води.
30. Як можна визначити масову частку Кальцію і Магнію у досліджуваному зразку?

5.4. Приклади розв'язування задач з теми „Комплексонометрія”

Задача 1. Для встановлення молярної концентрації речовини еквівалента розчину ЕДТА у мірній колбі

об'ємом 250,0 см³ приготували розчин кальцій карбонату за наважкою масою 1,3250 г. На титрування 25,00 см³ цього розчину витрачено 26,47 см³ робочого розчину ЕДТА. Визначити молярну концентрацію речовини еквівалента Na₂H₂Y·2H₂O у розчині і титр розчину за визначуванним компонентом Ca²⁺-іоном.

Дано :

$$m(\text{CaCO}_3) = 1,3250 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 250,0 \text{ см}^3$$

$$V^{\text{р}}(\text{CaCO}_3 \text{ розч}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 26,47 \text{ см}^3$$

З довідника:

$$M(\text{CaCO}_3) = 100,088 \text{ г/моль};$$

$$M(1/2 \text{ Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 372,242 \text{ г/моль};$$

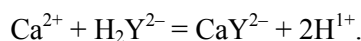
$$M(\text{Ca}^{2+}) = 40,078 \text{ г/моль}.$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - ?$$

$$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}^{2+}) - ?$$

Розв'язування:

1. Запишемо рівняння реакції взаємодії Ca²⁺-іонів з Na₂H₂Y·2H₂O:



2. Із рівняння реакції знаходимо фактори еквівалентності речовин Na₂H₂Y·2H₂O, Ca²⁺-іону і CaCO₃ та молярні маси речовин еквівалентів Na₂H₂Y·2H₂O, Ca²⁺-іону і CaCO₃:

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Ca}^{2+}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{CaCO}_3) = 1;$$

$$M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,242 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Ca}^{2+}) = 40,078 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{CaCO}_3) = 100,088 \text{ г/моль}.$$

3. Запишемо рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}).$$

4. Яка кількість речовини еквівалента CaCO₃ ?

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)} = \frac{1,3250}{100,088} = 0,01324 \text{ (моль)}.$$

5. Яка молярна концентрація речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у розчині ?

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000} \times \\ \times \frac{V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{CaCO}_3)};$$

$$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{CaCO}_3) \cdot 1000}{V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{V^a(\text{Ca}^{2+})}{V_{\text{м.к.}}};$$

$$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,01324 \cdot 1000}{26,47} \cdot \frac{25,00}{250,0} = \\ = 0,05002 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

6. Який титр розчину ЕДТА ?

$$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000};$$

$$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,05002 \cdot 372,242}{1000} = 0,01862 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

7. Який титр розчину ЕДТА за Ca^{2+} -іоном ?

$$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}^{2+}) = \frac{T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Ca}^{2+})}{M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})};$$

$$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,01862 \cdot 40,08}{372,242} = 0,002005 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,05002 \text{ моль/дм}^3$;

$$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}^{2+}) = 0,002005 \text{ г/см}^3.$$

Задача 2. Визначити масу нікель дихлориду у розчині, якщо на титрування розчину витрачено 20,45 см³ розчину ЕДТА з молярною концентрацією речовини Na₂H₂Y·2H₂O 0,05115 моль/дм³.

Дано:

$$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = 20,45 \text{ см}^3$$

$$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,05115 \text{ моль/дм}^3$$

$$m(\text{NiCl}_2) - ?$$

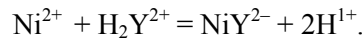
З довідника:

$$M(\text{NiCl}_2) =$$

$$= 129,610 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Запишемо рівняння реакції взаємодії йонів Ni²⁺ з Na₂H₂Y·2H₂O:



2. Із рівняння реакції знаходимо фактори еквівалентності речовин Na₂H₂Y·2H₂O, Ni²⁺-іону, NiCl₂ та молярну масу речовини еквівалента NiCl₂:

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Ni}^{2+}) = 1;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{NiCl}_2) = 1; M(\text{NiCl}_2) = 129,610 \text{ г/моль.}$$

3. Запишемо рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{NiCl}_2) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}).$$

4. Яка кількість речовини еквівалента Na₂H₂Y·2H₂O ?

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,05115 \cdot 20,45}{1000} = 0,001046 \text{ (моль).}$$

5. Яка маса речовини нікель дихлориду в розчині ?

$$\frac{m(\text{NiCl}_2)}{M(\text{NiCl}_2)} = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O});$$

$$m(\text{NiCl}_2) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{NiCl}_2);$$

$$m(\text{NiCl}_2) = 0,001046 \cdot 129,610 = 0,1356 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{NiCl}_2) = 0,1356 \text{ г}$.

Задача 3. Яку наважку силікату з масовою часткою речовини ферум(III) оксиду близько 4% необхідно взяти для прямого комплексонометричного титрування йонів Fe^{3+} , щоб на титрування було витрачено біля $20,00 \text{ см}^3$ розчину ЕДТА з молярною концентрацією речовини $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у розчині $0,02000 \text{ моль/дм}^3$.

Дано:

$$w(\%)(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4$$

$$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,02000 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{\text{розч.}} = 20,00 \text{ см}^3$$

$$m(\text{наважки}) - ?$$

З довідника:

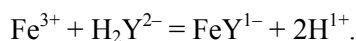
$$M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) =$$

$$= 159,690 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Запишемо рівняння реакції взаємодії йонів Fe^{3+} з $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



2. Із рівняння реакції знаходимо фактори еквівалентності речовин $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fe^{3+} -іону та молярну масу речовини еквівалента Fe^{3+} -іону:

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Fe}^{3+}) = 1;$$

$$M(\text{Fe}^{3+}) = 55,847 \text{ г/моль}.$$

3. Запишемо рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}).$$

4. Яка загальна кількість речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,02000 \cdot 20,00}{1000} = 0,0004000 (\text{моль}).$$

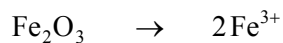
5. Яка маса йону Fe^{3+} в розчині?

$$\frac{m(\text{Fe}^{3+})}{M(\text{Fe}^{3+})} = \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000} =$$

$$= n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O});$$

$$m(\text{Fe}^{3+}) = 0,0004000 \cdot 55,847 = 0,02234 (\text{г}).$$

6. Яка маса Fe_2O_3 у наважці?



1 молекула 2 йона

1/2 молекули 1 йон

$$n(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{Fe}^{3+});$$

$$\frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{m(\text{Fe}^{3+})}{M(\text{Fe}^{3+})};$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Fe}^{3+}) \cdot M(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}^{3+})} =$$

$$= \frac{0,02234 \cdot 79,845}{55,847} = 0,03194 (\text{г}).$$

7. Яку наважку силікату необхідно взяти?

$$w(\%)(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m(\text{наважки})} \cdot 100;$$

$$m(\text{наважки}) = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 100}{w(\%)(\text{Fe}_2\text{O}_3)};$$

$$m(\text{наважки}) = \frac{0,03194 \cdot 100}{4} = 0,7985 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{наважки}) = 0,7985 \text{ г}$.

Задача 4. До $10,00 \text{ см}^3$ розчину натрій сульфату додали $50,00 \text{ мл}$ розчину плюмбум (II) нітрату з молярною концентрацією речовини, рівною $0,1000 \text{ моль/дм}^3$. На титрування залишку плюмбум (II) нітрату витрачено $10,00 \text{ см}^3$ розчину ЕДТА з молярною концентрацією речовини $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,09000 \text{ моль/дм}^3$. Яка маса речовини натрій сульфат-вода (1/10) знаходиться в розчині об'ємом 1 дм^3 ?

Дано:

$$V^a(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = 10,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = 1 \text{ дм}^3$$

$$V(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 50,00 \text{ см}^3$$

$$c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)_{\text{розч.}} = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = 10,00 \text{ см}^3$$

$$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,09000 \text{ моль/дм}^3$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - ?$$

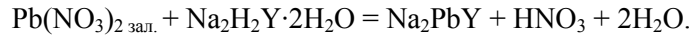
З довідника:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322,19 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Запишемо рівняння реакції взаємодії Na_2SO_4 з $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ з $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:





2. Із рівняння реакції знаходимо фактори еквівалентності речовин $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та молярну масу речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1;$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322,19 \text{ г/моль}.$$

3. Запишемо рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів для зворотного титрування:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = [n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) - n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})].$$

4. Яка загальна кількість речовини еквівалента $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?

$$n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = \frac{c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) \cdot V(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ розч.})}{1000};$$

$$n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = \frac{0,1000 \cdot 50,00}{1000} = 0,005000 \text{ (моль)}.$$

5. Яка кількість речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ розч.})}{1000};$$

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,09000 \cdot 10,00}{1000} = 0,0009000 \text{ (моль)}.$$

6. Яка маса речовини $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 1 дм³ розчину?

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= [n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) - n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})] \cdot \frac{V(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})_{\text{зал.}}}{V^a(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}.$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= (0,005000 - 0,0009000) \cdot 322,19 \cdot \frac{1000,0}{10,00} = 132,10 \text{ (г)}.$$

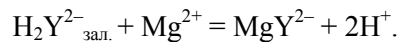
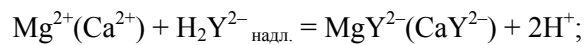
Відповідь: $m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 132,10 \text{ г}.$

Задача 5. До $50,00 \text{ см}^3$ води додали $25,00 \text{ см}^3$ розчину ЕДТА з молярною концентрацією речовини $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,05000 \text{ моль/дм}^3$. На титрування залишку ЕДТА витрачено $20,50 \text{ см}^3$ розчину магній сульфату з молярною концентрацією речовини MgSO_4 у розчині $0,05000 \text{ моль/дм}^3$. Визначити твердість води.

Дано:	З довідника:
$V^{\text{р}}(\text{H}_2\text{O}) = 50,00 \text{ см}^3$	$M(\text{Ca}^{2+}) = 40,080 \text{ г/моль};$
$V(\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$	$M(\text{Mg}^{2+}) = 24,305 \text{ г/моль}.$
$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) =$ $= 0,05000 \text{ моль/дм}^3$	
$V(\text{MgSO}_4 \text{ розч.}) = 20,50 \text{ см}^3$	
$c(\text{MgSO}_4) = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$	
$H(\text{H}_2\text{O}) - ?$	

Розв'язування:

1. Запишемо рівняння реакцій взаємодії іонів Mg^{2+} та Ca^{2+} з $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



2. Із рівнянь реакцій знаходимо фактори еквівалентності речовин $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 , Mg^{2+} і Ca^{2+} -іонів, та молярні маси речовин еквівалентів Mg^{2+} і Ca^{2+} -іонів:

$$f_{\text{екв.}}(\text{Ca}^{2+}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Mg}^{2+}) = 1;$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{MgSO}_4) = 1.$$

3. Запишемо рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}) = \\ = [n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{\text{заг}} - n(\text{MgSO}_4)] \cdot \frac{1000,0}{V^a(\text{H}_2\text{O})}$$

4. Яка загальна кількість речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{\text{заг}} = \\ = c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) \text{ (ммоль)}; \\ n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,05000 \cdot 25,00 = 1,2500 \text{ (ммоль)}.$$

5. Яка кількість речовини еквівалента MgSO_4 ?

$$n(\text{MgSO}_4)_{\text{заг}} = c(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4_{\text{розч.}}) \text{ (ммоль)}; \\ n(\text{MgSO}_4) = 0,05000 \cdot 20,50 = 1,0250 \text{ (ммоль)}.$$

6. Яка твердість води?

$$H(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}) = \\ = [n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - n(\text{MgSO}_4)] \cdot \frac{1000,0}{V(\text{H}_2\text{O})}; \\ H(\text{H}_2\text{O}) = (1,2500 - 1,0250) \cdot \frac{1000,0}{50,00} = 4,50 \text{ (ммоль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: $H(\text{H}_2\text{O}) = 4,50$ ммоль/дм³.

Задача 6. Для комплексонометричного визначення Кальцію та Магнію з наважки мінералу масою 2,0850 г приготували розчин в мірній колбі об'ємом 250,0 см³. На титрування 25,00 см³ отриманого розчину витрачено 11,20 см³ робочого розчину ЕДТА з молярною концентрацією речовини $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у розчині, рівною 0,02620 моль/дм³, а на титрування 100,0 см³ того ж розчину (після кількісного відокремлення кальцій-іонів) витрачено

21,65 см³ розчину ЕДТА. Розрахувати масову частку (%) Кальцію та Магнію в зразку.

Дано:

$$m(\text{наважки}) = 2,0850 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}} = 250,0 \text{ см}^3$$

$$V_1^a(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} \text{ розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) = 11,20 \text{ см}^3$$

$$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,02620 \text{ моль/дм}^3$$

$$V_2^a(\text{Mg}^{2+} \text{ розч.}) = 100,0 \text{ см}^3$$

$$V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) = 21,65 \text{ см}^3$$

$$w(\%)(\text{Ca}^{2+}) - ?$$

$$w(\%)(\text{Mg}^{2+}) - ?$$

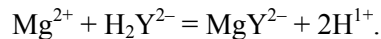
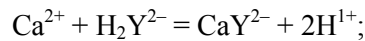
З довідника:

$$M(\text{Ca}) = 40,080 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Mg}) = 24,305 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Запишемо рівняння реакції взаємодії Ca²⁺-іонів з Na₂H₂Y·2H₂O і Mg²⁺-іонів з Na₂H₂Y·2H₂O:



2. Із рівнянь реакцій знаходимо фактори еквівалентності речовин Na₂H₂Y·2H₂O, Ca²⁺- і Mg²⁺-іонів та молярні маси речовини еквівалентів Ca²⁺- і Mg²⁺-іонів:

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Mg}^{2+}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Ca}^{2+}) = 1;$$

$$M(\text{Ca}^{2+}) = 40,080 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Mg}^{2+}) = 24,305 \text{ г/моль}.$$

3. Яка кількість речовини еквівалентів при визначенні загального вмісту Ca²⁺- і Mg²⁺-іонів?

Запишемо рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів при визначенні загального вмісту Ca²⁺- і Mg²⁺-іонів:

$$\begin{aligned}
n(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) &= \\
&= n_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_1^a(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})} \text{ (ммоль)}; \\
n(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) &= \\
&= c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_1^a(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})}; \\
n(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) &= 0,02620 \cdot \frac{11,20 \cdot 250,0}{25,00} = 2,9344 \text{ (ммоль)}.
\end{aligned}$$

4. Яка кількість речовини еквівалента Mg^{2+} -іонів у наважці?

$$\begin{aligned}
n(\text{Mg}^{2+}) &= n_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_2^a(\text{Mg}^{2+})} \text{ (ммоль)}; \\
n(\text{Mg}^{2+}) &= \\
&= c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_2^a(\text{Mg}^{2+})} \text{ (ммоль)}; \\
n(\text{Mg}^{2+}) &= 0,02620 \cdot 21,65 \cdot \frac{250,0}{100,0} = 1,4181 \text{ (ммоль)}.
\end{aligned}$$

5. Яка маса йонів Mg^{2+} ?

$$\begin{aligned}
n(1/2 \text{Mg}^{2+}) &= n(1/2 \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}); \\
n(1/2 \text{Mg}^{2+}) &= \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{M(\text{Mg}^{2+})} = 1,4181 \text{ (ммоль)}; \\
m(\text{Mg}^{2+}) &= 1,4181 \cdot 24,305 \text{ (мг)} \text{ або } 0,0345 \text{ (г)}.
\end{aligned}$$

6. Яка масова частка Магнію у мінералі ?

$$\begin{aligned}
w(\%)(\text{Mg}) &= \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{m(\text{наважки})} \cdot 100; \\
w(\%)(\text{Mg}) &= \frac{0,0345}{2,0850} \cdot 100 = 1,65.
\end{aligned}$$

7. Яка кількість речовини еквівалента Ca^{2+} -іонів у наважці?

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) - n(\text{Mg}^{2+})$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = 2,9344 - 1,4181 = 1,5163 \text{ (ммоль)}.$$

8. Яка маса Ca^{2+} -іонів у наважці?

$$n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{M(\text{Ca}^{2+})}; \quad m(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{Ca}^{2+}) \cdot M(\text{Ca}^{2+});$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 1,5163 \cdot 40,080 = 60,7733 \text{ (мг)} \text{ або } 0,0608 \text{ (г)}.$$

9. Яка масова частка Кальцію у мінералі ?

$$w(\%)(\text{Ca}) = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{m(\text{наважки})} \cdot 100;$$

$$w(\%)(\text{Ca}) = \frac{0,0608}{2,0850} \cdot 100 = 2,92;$$

Відповідь: $w(\%)(\text{Ca}) = 2,92$; $w(\%)(\text{Mg}) = 1,65$.

Задача 7. Для комплексонометричного визначення Алюмінію наважку розчинили у довільному об'ємі розчинника і обробили стандартним розчином ЕДТА з молярною концентрацією речовини $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у розчині $0,04520 \text{ моль/дм}^3$. На титрування залишку ЕДТА витрачено $6,05 \text{ см}^3$ розчину цинк сульфату з молярною концентрацією речовини ZnSO_4 у розчині, рівною $0,05000 \text{ моль/дм}^3$. Яка маса Алюмінію в наважці ?

Дано:

$$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = 20,00 \text{ см}^3$$

$$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,04520 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{ZnSO}_4_{\text{розч.}}) = 6,05 \text{ см}^3$$

$$c(\text{ZnSO}_4) = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$$

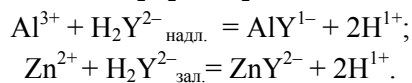
$$m(\text{Al}) - ?$$

З довідника:

$$M(\text{Al}) = 26,982 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Запишемо рівняння реакцій взаємодії Al^{3+} з $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і Zn^{2+} з $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



2. Із рівнянь реакцій знаходимо фактори еквівалентності речовин $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Al^{3+} -, Zn^{2+} -іонів, та молярну масу речовини еквівалента Al^{3+} -іону:

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Al}^{3+}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Zn}^{2+}) = 1;$$
$$M(\text{Al}^{3+}) = 26,982 \text{ г/моль}.$$

3. Запишемо рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{Al}^{3+}) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) - n(\text{ZnSO}_4).$$
$$\frac{m(\text{Al}^{3+})}{M(\text{Al}^{3+})} = \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000} - \frac{c(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4_{\text{розч.}})}{1000},$$

4. Яка загальна кількість речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000};$$
$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,04520 \cdot 20,00}{1000} = 0,0009040 \text{ (моль)}.$$

5. Яка кількість речовини еквівалента ZnSO_4 ?

$$n(\text{ZnSO}_4) = \frac{c(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4_{\text{розч.}})}{1000};$$
$$n(\text{ZnSO}_4) = \frac{0,05000 \cdot 6,05}{1000} = 0,0003025 \text{ (моль)}.$$

6. Яка маса алюмінію в наважці?

$$m(\text{Al}^{3+}) = [n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - n(\text{ZnSO}_4)] \cdot M(\text{Al}^{3+});$$

$$m(\text{Al}^{3+}) = (0,0009040 - 0,0003025) \cdot 26,982 = 0,01623 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{Al}) = 0,01623 \text{ г}$.

Задача 8. Для визначення вмісту йонів Ni^{2+} у стічній воді 1 дм^3 води випарили досуха і після відокремлення домішок, які заважають аналізу, одержали осад нікель диметилглюксимату. Промитий осад розчинили і додали $10,00 \text{ см}^3$ розчину ЕДТА з молярною концентрацією речовини $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, рівною $0,01000 \text{ моль/дм}^3$. На титрування залишку $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ витрачено $3,05 \text{ см}^3$ розчину солі Магнію з молярною концентрацією речовини у розчині, рівною $0,01000 \text{ моль/дм}^3$. Визначити вміст Ni^{2+} -іонів (г/дм^3) у стічній воді.

Дано:

$$V(\text{ст. води}) = 1 \text{ дм}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = 10,00 \text{ см}^3$$

$$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,01000 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{Mg}^{2+}_{\text{розч.}}) = 3,05 \text{ см}^3$$

$$c(\text{Mg}^{2+}) = 0,01000 \text{ моль/дм}^3$$

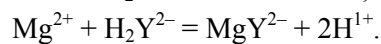
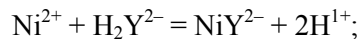
$$m(\text{Ni}^{2+}) - ?$$

З довідника:

$$M(\text{Ni}^{2+}) = 58,690 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Запишемо рівняння реакції взаємодії Ni^{2+} з $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і Mg^{2+} з $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



2. Із рівнянь реакцій знаходимо фактори еквівалентності речовин $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ni^{2+} - і Mg^{2+} -іонів та молярну масу речовини еквівалента йону Ni^{2+} :

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Ni}^{2+}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Mg}^{2+}) = 1;$$

$$M(\text{Ni}^{2+}) = 58,690 \text{ г/моль.}$$

3. Запишемо рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів:

$$n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - n(\text{Mg}^{2+}).$$

4. Яка кількість речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,01000 \cdot 10,00}{1000} = 0,0001000 \text{ (моль).}$$

5. Яка кількість речовини еквівалента Mg^{2+} -іонів?

$$n(\text{Mg}^{2+}) = \frac{c(\text{Mg}^{2+}) \cdot V(\text{Mg}^{2+}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = \frac{0,01000 \cdot 3,05}{1000} = 0,00003050 \text{ (моль).}$$

6. Яка маса Ni^{2+} -іонів в 1 дм^3 води?

$$\frac{m(\text{Ni}^{2+})}{M(\text{Ni}^{2+})} = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - n(\text{Mg}^{2+});$$

$$m(\text{Ni}^{2+}) = [n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - n(\text{Mg}^{2+})] \cdot M(\text{Ni}^{2+});$$

$$m(\text{Ni}^{2+}) = (0,0001000 - 0,00003050) \cdot 58,690 = 0,004079 \text{ (г).}$$

Відповідь: $m(\text{Ni}^{2+}) = 0,004079 \text{ г.}$

Задача 9. До $25,00 \text{ см}^3$ розчину меркурій (II) нітрату додали надлишок комплексонату магнію. На титрування магній-іонів витрачено $2,45 \text{ см}^3$ розчину ЕДТА з молярною концентрацією речовини $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,05145 \text{ моль/дм}^3$. Розрахувати молярну концентрацію речовини еквівалента $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ у розчині, титр розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Дано:

$$V^{\text{р}}(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \text{ розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) = 2,45 \text{ см}^3$$

$$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,05145 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2) - ?$$

$$T(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) - ?$$

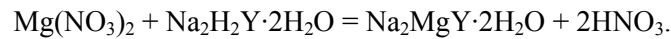
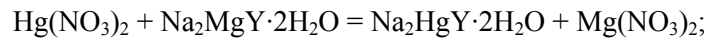
З довідника:

$$M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) =$$

$$= 324,598 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Запишемо рівняння реакцій взаємодії $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ з $\text{Na}_2\text{MgY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ з $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



2. Із рівнянь реакцій знаходимо фактори еквівалентності речовин $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ та молярну масу речовини еквівалента $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 1;$$

$$M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 324,598 \text{ г/моль.}$$

3. Запишемо рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів (титрування замісника):

$$n(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}).$$

4. Яка молярна концентрація речовини еквівалента $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ у розчині?:

$$\frac{c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \cdot V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \text{ розч.})}{1000} =$$

$$= \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ розч.})}{1000},$$

$$c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) =$$

$$= \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ розч.})}{V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \text{ розч.})},$$

$$c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{0,05145 \cdot 2,45}{25,00} = 0,005042 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

5. Який титр розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$?

$$T(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \cdot M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)}{1000},$$

$$T(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{0,005042 \cdot 324,598}{1000} = 0,001637 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,005042 \text{ моль/дм}^3$;
 $T(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,001637 \text{ г/см}^3$;

Задача 10. Яка маса речовини натрій фосфату знаходиться в електроліті об'ємом 1 дм^3 , якщо до $5,00 \text{ см}^3$ електроліту додали $25,00 \text{ см}^3$ розчину магній сульфату з молярною концентрацією речовини MgSO_4 $0,0450 \text{ моль/дм}^3$. В присутності амоніачного буфера на титрування залишку магній сульфату витрачено $15,00 \text{ см}^3$ розчину ЕДТА з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, рівною $0,05000 \text{ моль/дм}^3$.

Дано:

$$V(\text{електроліту}) = 1 \text{ дм}^3$$

$$V^a(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 5,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{MgSO}_4 \text{ розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$c(\text{MgSO}_4) = 0,0450 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 15,00 \text{ см}^3$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \\ = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$$

$$m(\text{Na}_3\text{PO}_4) - ?$$

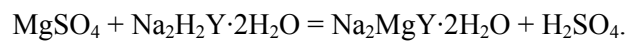
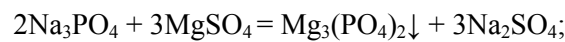
З довідника:

$$M(\text{Na}_3\text{PO}_4) =$$

$$= 163,941 \text{ г/моль.}$$

Розв'язування:

1. Запишемо рівняння реакції взаємодії Na_3PO_4 з MgSO_4 і MgSO_4 з $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



2. З рівнянь реакцій знаходимо фактори еквівалентності речовин Na_3PO_4 , MgSO_4 і $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та молярну масу речовини еквівалента Na_3PO_4 :

$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{MgSO}_4) = 1; f_{\text{екв.}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 2/3;$$

$$M(2/3\text{Na}_3\text{PO}_4) = 109,294 \text{ г/моль.}$$

3. Запишемо рівняння матеріального балансу за кількістю речовини еквівалента:

$$n(2/3\text{Na}_3\text{PO}_4) =$$

$$= [n(\text{MgSO}_4) - n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})] \cdot \frac{V(\text{електроліту})}{V^a(\text{Na}_3\text{PO}_4 \text{ розч.})}.$$

4. Яка загальна кількість речовини еквівалента MgSO_4 ?

$$n(\text{MgSO}_4) = \frac{c(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4 \text{ розч.})}{1000},$$

$$n(\text{MgSO}_4) = \frac{0,04500 \cdot 25,00}{1000} = 0,001125 \text{ (моль)}.$$

5. Яка кількість речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})}{1000};$$

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,05000 \cdot 15,00}{1000} = 0,0007500 \text{ (моль)}.$$

6. Яка маса речовини натрій фосфату в 1 дм^3 електроліту ?

$$\frac{m(\text{Na}_3\text{PO}_4)}{M(2/3\text{Na}_3\text{PO}_4)} =$$

$$= \left[n(\text{MgSO}_4) - n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \right] \cdot \frac{V(\text{електроліту})}{V^a(\text{Na}_3\text{PO}_4_{\text{розч.}})};$$

$$m(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \left[n(\text{MgSO}_4) - n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \right] \times$$

$$\times \frac{V(\text{електроліту}) \cdot M(2/3\text{Na}_3\text{PO}_4)}{V^a(\text{Na}_3\text{PO}_4_{\text{розч.}})};$$

$$m(\text{Na}_3\text{PO}_4) = (0,001125 - 0,0007500) \times$$

$$\times \frac{1000 \cdot 109,294}{5,00} = 8,1970 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 8,1970 \text{ г}$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пилипенко А.Т. Аналітична хімія Т. 1-2. / А.Т. Пилипенко, І.В. П'ятницький. – М.: Хімія, 1990. – Т. 1. – 479 с., Т. 2. – 845 с.
2. Основи аналітичної хімії. В 2 кн. Під ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004.–Т. 1. – 361 с., Т. 2. – 503 с.
3. Кунце У. Основи якісного і кількісного аналізу / У. Кунце, Г. Швед. – М.: Мир, 1977. – 424 с.
4. Пономарев В.Д. Аналітична хімія (в двох частинах). Ч. 2. Кількісний аналіз / В.Д. Пономарев. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.
5. Васильев В.П. Аналітична хімія. В 2 ч. Ч. 1. Гравіметричний і титриметричний методи аналізу / В.П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1989. – 320 с.
6. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз / А.С. Сегеда. – Київ: Фітосоціоцентр, 2006. – 544 с.
7. Бабко А.К. Кількісний аналіз / А.К. Бабко, І.В. П'ятницький. – К.: Вища шк., 1974. – 351 с.
8. Янсон Э.Ю. Теоретичні основи аналітичної хімії / Э.Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
9. Скуг Д. Основи аналітичної хімії / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ. Е.Н. Дороховой, Г.В. Прохоровой; під ред. Ю.А. Золотова. – М.: Мир, 1979. – 480 с.
10. Бончев П.Р. Введення в аналітичну хімію / П.Р. Бончев. – Л.: Хімія, 1978. – 496 с.
11. Петерс Д. Хімічне розділення і вимірювання: Теорія і практика аналітичної хімії. Т. 1-2 / Дж. Хайес, Г. Хифтьє. – М.: Хімія, 1978. – 816 с.
12. Пиккеринг У.Ф. Сучасна аналітична хімія / У.Ф. Пиккеринг. – М.: Хімія, 1977. – 558 с.

13. 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.
14. Фритц Дж. Количественный анализ / Дж. Фритц, Г. Шенк; пер. с англ. Т.Н. Шеховцовой, О.А. Шпигуна; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Мир, 1978. – 557 с.
15. Крешков А.П. Основы аналитической химии / А.П. Крешков. Т. 1-3. – М.: Химия, 1976. –Т. 1. – 472 с., Т. 2. – 480 с., Т. 3. – 488 с.
16. Логинов Н.Я. Аналитическая химия / Н.Я. Логинов, А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин – М.: Просвещение, 1975. – 478 с.
17. Мінаєва В.О. Практичний посібник з якісного та кількісного аналізу / В. О. Мінаєва, Т. С. Нінова, В. М. Бочарнікова. – Черкаси: Вид. відділ ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2008. – 174 с.
18. Бишоп Э. Индикаторы. Т.1, 2 / Э. Бишоп; пер. с англ. И.В. Матвеевой; под ред. И.Н. Марова. – М.: Мир, 1976. – Т.1. – 496 с. – Т.2. – 446 с.
19. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка; пер. с нем. Ю.И. Вайнштейн. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
20. Мінаєва В.О. Математична обробка даних хімічного експерименту : [навч. посібн.] / В.О. Мінаєва, В.М. Бочарнікова, Т.А. Григоренко. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2003. – 208 с.
21. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
22. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.
23. 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.

Константи йонізації кислот і основ

Назва кислоти	Формула	Константи йонізації, 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)	$H_2C_2O_4$	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)	$H_2C_4H_4O_6$	K_1 $9,1 \cdot 10^{-4}$ K_2 $4,3 \cdot 10^{-5}$	3,04 4,37
Тетраборатна	$H_2B_4O_7$	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)	$H_2C_4H_4O_4$	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

Продовження додатку 1

Назва основи	Формула	Константи йонізації, 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

Титан(IV) гідроксид	Ti(OH) ₄	K_1 1,02·10 ⁻¹¹ K_2 3,09·10 ⁻¹³	10,99 12,51
Талій(III) гідроксид	Tl(OH) ₃	K_1 6,61·10 ⁻¹³ K_2 4,79·10 ⁻¹³ K_3 1,74·10 ⁻¹³	12,18 12,32 12,76
Цинк гідроксид	Zn(OH) ₂	K_1 1,32·10 ⁻⁵ K_2 4,90·10 ⁻⁷	4,88 6,31

Додаток 2

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	5,3·10 ⁻¹³
AgCH ₃ COO	Аргентум ацетат (етаноат)	4,0·10 ⁻³
Ag ₂ CO ₃	Аргентум карбонат	1,2·10 ⁻¹²
Ag ₂ C ₂ O ₄	Діаргентум оксалат	3,5·10 ⁻¹¹
AgCl	Аргентум хлорид	1,78·10 ⁻¹⁰
Ag ₂ CrO ₄	Діаргентум хромат(VI)	1,1·10 ⁻¹²
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	Діаргентум дихромат(VI)	1,0·10 ⁻¹⁰
AgI	Аргентум йодид	8,3·10 ⁻¹⁷
Ag ₃ PO ₄	Аргентум фосфат(V)	1,3·10 ⁻²⁰
Ag ₂ S	Діаргентум сульфід	6,3·10 ⁻⁵⁰
AgSCN	Аргентум тіоціанат	1,1·10 ⁻¹²
Ag ₂ SO ₃	Аргентум сульфат(IV)	1,5·10 ⁻¹⁴
Ag ₂ SO ₄	Аргентум сульфат(VI)	1,6·10 ⁻⁵

Продовження додатку 2

1	2	3
Al(OH) ₃ (Al ³⁺ , 3OH ¹⁻) (AlOH ²⁺ , 2OH ¹⁻) (H ¹⁺ , AlO ₂ ¹⁻)	Алюміній тригідроксид	3,2·10 ⁻³⁴ 3,2·10 ⁻²⁵ 1,6·10 ⁻¹³
AlPO ₄	Алюміній фосфат(V)	5,75·10 ⁻¹⁹
Ba(OH) ₂	Барій дигідроксид	5,0·10 ⁻³
BaCO ₃	Барій карбонат	4,0·10 ⁻¹⁰
BaC ₂ O ₄	Барій оксалат	1,1·10 ⁻⁷
BaCrO ₄	Барій хромат(VI)	1,2·10 ⁻¹⁰
Ba ₃ (PO ₄) ₂	Трибарій дифосфат(V)	6,0·10 ⁻³⁹
BaSO ₃	Барій сульфат(IV)	8,0·10 ⁻⁷
BaSO ₄	Барій сульфат(VI)	1,1·10 ⁻¹⁰
BiI ₃	Бісмут(III) йодид	8,1·10 ⁻¹⁹
BiOCl (BiO ¹⁺ , Cl ¹⁻)	Бісмут(III) оксид хлорид	7,0·10 ⁻⁹
CaCO ₃	Кальцій карбонат	3,8·10 ⁻⁹
CaC ₂ O ₄	Кальцій оксалат	2,3·10 ⁻⁹
CaCrO ₄	Кальцій хромат(VI)	7,1·10 ⁻⁴
CaF ₂	Кальцій дифлуорид	4,0·10 ⁻¹¹
CaHPO ₄ (Ca ²⁺ , HPO ₄ ²⁻)	Кальцій гідрогенфосфат(V)	2,7·10 ⁻⁷
Ca(H ₂ PO ₄) (Ca ²⁺ , H ₂ PO ₄ ¹⁻)	Кальцій дигідрогенфосфат(V)	1,0·10 ⁻³
Ca(OH) ₂ (Ca ²⁺ , 2OH ¹⁻) (CaOH ¹⁺ , OH ¹⁻)	Кальцій дигідроксид	6,5·10 ⁻⁶ 9,1·10 ⁻⁵
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Трикальцій дифосфат(V)	2,0·10 ⁻²⁹
CaSO ₃	Кальцій сульфат(IV)	3,2·10 ⁻⁷
CaSO ₄	Кальцій сульфат(VI)	2,5·10 ⁻⁵

Продовження додатку 2

1	2	3
Cd(OH) ₂ (Cd ²⁺ , 2OH ¹⁻) (свіжоосаджений Cd(OH) ₂) (Cd ²⁺ , 2OH ¹⁻) (після старіння Cd(OH) ₂) (H ¹⁺ , HCdO ₂ ²⁻)	Кадмій дигідроксид	2,2·10 ⁻¹⁴ 5,9·10 ⁻¹⁵ 2,0·10 ⁻¹⁹
CdS	Кадмій сульфід	1,6·10 ⁻²⁸
Co(OH) ₂ (блакитний)	Кобальт дигідроксид	6,3·10 ⁻¹⁵
Co(OH) ₂ (рожевий, свіжоосаджений)		1,6·10 ⁻¹⁵
Co(OH) ₃	Кобальт тригідроксид	4,0·10 ⁻⁴⁵
Cr(OH) ₃ (Cr ³⁺ , 3OH ¹⁻) (CrOH ²⁺ , 2OH ¹⁻) (H ¹⁺ , H ₂ CrO ₃ ¹⁻)	Хром тригідроксид	6,3·10 ⁻³¹ 7,9·10 ⁻²¹ 4,0·10 ⁻¹⁵
CuCO ₃	Купрум(II) карбонат	2,5·10 ⁻¹⁰
CuCrO ₄	Купрум(II) хромат(VI)	3,6·10 ⁻⁶
Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	Купрум(II) гексаціаноферат(II)	1,3·10 ⁻¹⁶
CuI	Купрум(I) йодид	1,1·10 ⁻¹²
Cu(OH) ₂ (Cu ²⁺ , 2OH ¹⁻) (CuOH ⁺ , OH ¹⁻) (H ¹⁺ , HCuO ₂ ¹⁻)	Купрум дигідроксид	8,3·10 ⁻²⁰ 8,3·10 ⁻¹² 1,0·10 ⁻¹⁹
Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ (малахіт)	Дикупрум дигідроксид карбонат	1,7·10 ⁻³⁴
Cu ₂ S	Дикупрум сульфід	2,5·10 ⁻⁴⁸

Продовження додатку 2

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
CuSCN	Купрум(I) тиоціанат	$4,8 \cdot 10^{-15}$
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) HgS (червоний)	Меркурій(II) сульфід	$1,6 \cdot 10^{-52}$ $4,0 \cdot 10^{-53}$
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)	$6,8 \cdot 10^{-7}$

Продовження додатку 2

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
$K_3[Co(NO_2)_6]$ ($3K^{1+}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$)	Калій гексанітрокобальтат(III)	$4,3 \cdot 10^{-10}$
$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ ($2K^{1+}$, Na^{1+} , $[Co(NO_2)_6]^{3-}$)	Дикалій натрій гексанітрокобальтат(III)	$2,2 \cdot 10^{-11}$
$MgNH_4PO_4$	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)	$4,8 \cdot 10^{-8}$
$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$	Нікель(II) диметилгліоксимат	$2,3 \cdot 10^{-25}$
$NiCO_3$	Нікель(II) карбонат	$1,3 \cdot 10^{-7}$

Продовження додатку 2

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Ni(OH) ₂ (свіжоодержаний)	Нікель дигідроксид	2,0·10 ⁻¹⁵
Ni(OH) ₂ (після старіння)		6,3·10 ⁻¹⁸
NiS α NiS β NiS γ	Нікель(II) сульфід	3,2·10 ⁻¹⁹ 1,0·10 ⁻²⁴ 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 діоксид	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

Продовження додатку 2

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
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
Sr(OH) ₂	Стронцій дигідроксид	3,2·10 ⁻⁴
Sr ₃ (PO ₄) ₂	Тристронцій дифосфат(V)	1,0·10 ⁻³¹
SrSO ₄	Стронцій сульфат(VI)	3,2·10 ⁻⁷
ZnCO ₃	Цинк карбонат	1,45·10 ⁻¹¹
Zn ₂ [Fe(CN) ₆]	Цинк гексаціаноферат(II)	2,1·10 ⁻¹⁶
Zn[Hg(SCN) ₄] (Zn ²⁺ , [Hg(SCN) ₄] ²⁻)	Цинк тетратіоціанато-меркурат(II)	2,2·10 ⁻⁷
Zn(OH) ₂ (Zn ²⁺ , 2OH ¹⁻) (ZnOH ¹⁺ , OH ¹⁻)	Цинк дигідроксид	1,4·10 ⁻¹⁷ 1,4·10 ⁻¹¹
Zn ₃ (PO ₄) ₂	Трицинк дифосфат	9,1·10 ⁻³³
ZnS (сфалерит)	Цинк сульфід	1,6·10 ⁻²⁴
ZnS (вюрцит)		2,5·10 ⁻²²

Додаток 3

Стандартні електродні потенціали деяких систем
у водних розчинах

Рівняння процесу	<i>E</i> ^o , В
<i>1</i>	<i>2</i>
АРГЕНТУМ Ag ²⁺ + e = Ag ¹⁺	2,00
АЛЮМІНІЙ Al ³⁺ + 3e = Al	-1,66

<i>I</i>	<i>2</i>
АРСЕН	
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{AsO}_2^{1-} + 4\text{OH}^{1-}$	-0,710
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,560
КАРБОН	
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,490
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{HCOOH}$	-0,200
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,120
$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^{1+} + 4\text{e} = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,475
КАЛЬЦІЙ	
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	-2,866
КАДМІЙ	
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}$	-0,403
КОБАЛЬТ	
$\text{Co}^{3+} + 3\text{e} = \text{Co}$	0,460
$\text{Co}^{3+} + \text{e} = \text{Co}^{2+}$	1,950
ХЛОР	
$2\text{ClO}^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^{1-}$	0,400
$\text{ClO}_3^{1-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Cl}^{1-} + 6\text{OH}^{-}$	0,630
$\text{ClO}^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cl}^{1-} + 2\text{OH}^{-}$	0,880
$\text{ClO}_4^{1-} + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{ClO}_3^{1-} + \text{H}_2\text{O}$	1,190
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^{1-}$	1,359
$\text{ClO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+} + 8\text{e} = \text{Cl}^{1-} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,380
$\text{ClO}_3^{1-} + 6\text{H}^{1+} + 6\text{e} = \text{Cl}^{1-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,450
ХРОМ	
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	-0,740
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^{1-}$	-0,130
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^{1+} + 3\text{e} = \text{CrO}_2^{1-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,945
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{1+} + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^{1+} + 3\text{e} = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
КУПРУМ	
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^{1+}$	0,159
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0,640
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^{-} + \text{e} = \text{CuI}$	0,860
ФЛУОР	
$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^{1-}$	2,870

<i>I</i>	<i>2</i>
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
$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	1,510
$\text{MnO}_4^{1-} + 4\text{H}^{1+} + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,690
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^{1+} + 2e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,257

1	2
НІТРОГЕН	
$\text{NO}_2^{1-} + \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{NO} + 2\text{OH}^{1-}$	-0,460
$\text{NO}_3^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{NO} + 4\text{OH}^{1-}$	-0,140
$\text{NO}_3^{1-} + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{OH}^{1-}$	-0,120
$\text{NO}_3^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NO}_2^{1-} + 2\text{OH}^{1-}$	0,010
$2\text{NO}_2^{1-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{N}_2 + 8\text{OH}^{1-}$	0,410
$\text{NO}_3^{1-} + 2\text{H}^{1+} + \text{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,800
$\text{NO}_3^{1-} + 10\text{H}^{1+} + 8\text{e} = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,870
$\text{NO}_3^{1-} + 4\text{H}^{1+} + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,960
$\text{HNO}_2 + \text{H}^{1+} + \text{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,980
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^{1+} + 4\text{e} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,290
$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^{1+} + 6\text{e} = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,440
$2\text{NO} + 4\text{H}^{1+} + 4\text{e} = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,680
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,770
ОКСИГЕН	
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^{1-}$	0,020
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^{1-}$	0,401
$\text{O}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{1+} + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,770
$\text{O}_3 + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,070
ПЛЮМБУМ	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	-0,126
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{PbO} + 2\text{OH}^{1-}$	0,280
$\text{Pb}^{4+} + 4\text{e} = \text{Pb}$	0,770
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,690
$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+}$	1,694

<i>I</i>	<i>2</i>
СУЛЬФУР	
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^{1-}$	-0,930
$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^{1-}$	-0,760
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{S} + 6\text{OH}^{1-}$	-0,660
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^{1-}$	-0,580
$\text{S} + 2\text{e} = \text{S}^{2-}$	-0,480
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,090
$\text{S} + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{S}$	0,171
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^{1+} + 8\text{e} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,310
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^{1+} + 6\text{e} = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,360
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^{1+} + 4\text{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,450
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^{1+} + 4\text{e} = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,500
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
СТИБІЙ	
$\text{Sb} + 3\text{H}^{1+} + 3\text{e} = \text{SbH}_3$	-0,510
$\text{SbO}_3^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SbO}_2^{1-} + 2\text{OH}^{1-}$	-0,430
$\text{Sb}^{3+} + 3\text{e} = \text{Sb}$	0,200
$\text{SbO}_2^{1-} + 4\text{H}^{1+} + 3\text{e} = \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,446
СТАНУМ	
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e} = \text{HSnO}_2^{1-} + 3\text{OH}^{1-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,930
$\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Sn} + 4\text{Cl}^{1-}$	-0,190
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	-0,140
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^{1+} + 4\text{e} = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,106
$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e} = \text{Sn}$	0,010
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	0,150
ЦИНК	
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0,764

Кислотно-основні індикатори

Індикатор	Інтервал переходу, од. рН	Забарвлення індикатора	
		кислотна форма	основна форма
Тропеолін 00	1,4 – 2,8	червоне	жовте
2,6-Динітрофенол	1,7 – 4,4	безбарвне	жовте
2,4-Динітрофенол	2,0 – 4,7	безбарвне	жовте
Метилловий жовтий	2,9 – 4,0	червоне	жовте
Метилловий оранжевий	3,1 – 4,4	червоне	жовте
Бромфеноловий синій	3,0 – 4,6	жовте	синє
Конго червоний	3,0 – 5,2	синьо-червоне	фіолетове
Алізариновий червоний С	4,6 – 6,0	жовте	фіолетове
	10,0 – 12,0	фіолетове	блідо-жовте
Бромкрезоловий синій	3,8 – 5,4	жовте	синє
Лакмоїд (резорциновий синій)	4,4 – 6,2	червоне	синє
Метилловий червоний	4,2 – 6,2	червоне	жовте
Бромфеноловий червоний	5,0 – 6,8	жовте	червоне
Бромкрезоловий пурпурний	5,2 – 6,8	жовте	пурпурне

Бромтимоловий синій	6,0 – 7,6	жовте	синє
Нейтральний червоний	6,8 – 8,0	червоне	янтарно-жовте
Феноловий червоний	6,8 – 8,4	жовте	червоне
Фенолфталеїн	8,2 – 10,0	безбарвне	малинове
Тимолфталеїн	9,4 – 10,6	безбарвне	синє
Алізариновий жовтий РС	10,1 – 12,1	світло-жовте	коричнево-червоне
Алізариновий синій БС	11,1 – 12,7	жовте	оранжево-коричневий

Додаток 5

Молярні маси речовин та молярні маси речовин еквівалента

Речовина	Молярна маса M , г/моль
<i>1</i>	<i>2</i>
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

Речовина	Молярна маса M , г/моль
<i>1</i>	<i>2</i>
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

<i>1</i>	<i>2</i>
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
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

Продовження додатку 5

<i>1</i>	<i>2</i>
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
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

<i>1</i>	<i>2</i>
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
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 кислота)	122,13
HCl	36,46
2HCl	72,92
HNO ₃	63,01
H ₃ PO ₄	98,00

Продовження додатку 5

<i>1</i>	<i>2</i>
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
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

<i>1</i>	<i>2</i>
H ₂ S	34,08
H ₂ SO ₄	98,08
1/2H ₂ SO ₄	49,04
MnCO ₃	114,95
MnO ₂	86,94
1/2MnO ₂	43,47
N	14,007
NH ₃	17,03
2NH ₃	34,06
NH ₄ ⁺	18,04
(NH ₄) ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ · 24H ₂ O	906,66
(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
1/2(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
1/2Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	190,69
NaBr	102,90

Продовження додатку 5

<i>1</i>	<i>2</i>
Mg ₂ P ₂ O ₇	222,56
MgSO ₄	120,37
MgSO ₄ ·7H ₂ O	246,48
NaMg(UO ₂) ₃ · (CH ₃ COO) ₉	1388,94
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 ₂	69,00
NaNO ₃	85,00
Na ₂ O	61,98
1/2Na ₂ O	30,99
Na ₂ O ₂	77,98
NaOH	40,00
Na ₂ S	78,04
1/2Na 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
1/2Na ₂ SO ₃	63,02
Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O	252,15
1/2Na 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

<i>1</i>	<i>2</i>
Na ₂ CO ₃	105,99
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
1/2Na ₂ C ₂ O ₄	67,00
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

Продовження додатку 5

<i>1</i>	<i>2</i>
P	30,97
P ₂ O ₅	141,98
P ₂ O ₅ ·24MoO ₃	3596,50
Pb	207,19
PbBr ₂	368,01
Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	379,33
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

Додаток 6

**Значення коефіцієнта побічної реакції α і $p\alpha$ для ЕДТА
при різних значеннях рН**

рН	α	$p\alpha$	рН	α	$p\alpha$	рН	α	$p\alpha$
1	$5,7 \cdot 10^{-18}$	17,2	6	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,7	11	$8,3 \cdot 10^{-1}$	0,07
2	$2,9 \cdot 10^{-14}$	13,4	7	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,3	12	$9,8 \cdot 10^{-1}$	0,03
3	$2,0 \cdot 10^{-11}$	10,7	8	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,3	13	1,0	0
4	$3,0 \cdot 10^{-9}$	8,5	9	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,3	14	1,0	0
5	$3,0 \cdot 10^{-7}$	6,5	10	$3,3 \cdot 10^{-1}$	0,46			

Додаток 7

Константи стійкості комплексів деяких металів з ЕДТА

Йон	$\lg \beta$	Йон	$\lg \beta$	Йон	$\lg \beta$
Ag^+	7,2	Fe^{2+}	14,3	Cd^{2+}	16,5
Mg^{2+}	8,7	Fe^{3+}	25,1	Hg^{2+}	21,8
Ca^{2+}	10,7	Co^{2+}	16,3	Pb^{2+}	18,0
Ba^{2+}	7,8	Ni^{2+}	18,6	Al^{3+}	16,1
Mn^{2+}	14,0	Cu^{2+}	18,8	Ce^{3+}	16,4
Sr^{2+}	8,6	Bi^{3+}	27,9	Cr^{3+}	23,0
				Zn^{2+}	16,5

**Наближені значення коефіцієнтів активності
при різній йонній силі розчину**

Йонна сила	Коефіцієнти активності йонів			
	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	–	–	–

**Допустимі відхилення від номінальної ємності
градуйованого посуду технічного класу при 20 °С**

Аліквотні піпетки

Ємність, см ³	Клас 1		Клас 2	
	Допустиме відхилення, см ³	Час витікання, с.	Допустиме відхилення, см ³	Час витікання, с.
200	±0,10	45–50	±0,20	40–50
100	±0,08	35–40	±0,16	30–40
50	±0,05	35–40	±0,10	30–40
25	±0,04	25–30	±0,08	15–25
20	±0,03	25–30	±0,06	15–25
15	±0,03	25–35	±0,06	15–25
10	±0,02	25–35	±0,04	15–25
5	±0,01	15–20	±0,020	10–20
2	±0,005	15–25	±0,010	10–20
1	±0,005	15–25	±0,010	10–20
0,5	±0,005	15–25	±0,010	10–20

Градуйовані піпетки

Ємність, см ³	Клас 1		Клас 2	
	Допустиме відхилення, см ³	Час витікання, с.	Допустиме відхилення, см ³	Час витікання, с.
200	–	–	–	–
100	±0,10	–	±0,20	–
50	±0,08	–	±0,16	–
25	±0,05	30–40	±0,10	10–35
20	±0,05	30–40	±0,10	10–35
15	±0,05	30–40	±0,10	10–35
10	±0,05	30–40	±0,10	10–35
5	±0,025	15–25	±0,050	5–25
2	±0,010	15–25	±0,020	3–20
1	±0,005	15–25	±0,010	3–20
0,5	±0,005	15–25	±0,010	3–20

Мірні колби

Ємність, см ³	Допустиме відхилення від номінальної ємності, см ³		Ємність, см ³	Допустиме відхилення від номінальної ємності, см ³	
	Клас 1	Клас 2		Клас 1	Клас 2
2000	±0,50	±1,00	100	±0,10	±0,20
1000	±0,30	±0,60	50	±0,05	±0,10
500	±0,15	±0,30	25	±0,03	±0,06
250	±0,10	±0,20	10	±0,02	±0,04
200	±0,10	±0,20	5	±0,01	±0,02

Бюретки

Ємність, см ³	Допустиме відхилення, см ³	
	Клас 1	Клас 2
100	±0,10	±0,20
50	±0,05	±0,10
25	±0,05	±0,10
10	±0,025	±0,050

Мікробюретки

Ємність, см ³	Допустиме відхилення, см ³	
	Клас 1	Клас 2
10	±0,010	±0,020
5	±0,010	±0,020
3	±0,005	±0,010
2	±0,005	±0,010
1	±0,005	±0,010

Навчально-методичне видання

**Валентина Олександрівна Мінаєва,
Тетяна Степанівна Нінова,
Юлія Анатоліївна Шафорост**

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ.
ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ**

Навчальний посібник

Підписано до друку 29.12.2010. Формат 60x84/16.
Гарнітура Таймс

Папір офсет. Ум. друк. арк. 15. 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