

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Чернігівський колегіум»
імені Т. Г. Шевченка

ЗБІРНИК ЗАДАЧ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ (Частина 1. Теоретичні основи хімічного аналізу)

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК
для здобувачів закладів вищої освіти
освітньо-кваліфікаційного рівня «бакалавр»
професійного напрямку підготовки
102 Хімія, 014 Середня освіта (Хімія),
014 Середня освіта (Біологія та здоров'я людини),
101 Екологія, 226 Фармація, промислова фармація

Укладач О. Ю. Купчик

Чернігів
НУ «Чернігівська політехніка»
2023

УДК 543(076.1)

З-41

Затверджено на засіданні вченої ради
Національного університету «Чернігівський колегіум»
імені Т. Г. Шевченка (протокол № 6 від 25.01.2023 р.).

Рецензенти:

В. В. Суховєєв, завідувач кафедри хімії та фармації, доктор хімічних наук, професор кафедри хімії та фармації Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя;

С. А. Циганков, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та фармації Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя;

Н. О. Нікітіна, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімічної метрології Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна;

З-41 **Збірник** задач з аналітичної хімії (Частина 1. Теоретичні основи хімічного аналізу): навчально-методичний посібник / уклад. О. Ю. Купчик. – Чернігів : НУ «Чернігівська політехніка», 2023. – 90 с.

У посібнику відповідно до програми курсу «Аналітична хімія» наведено приклади розв'язування типових задач та підбрано розрахункові задачі для активізації самостійної роботи здобувачів вищої освіти з основних розділів аналітичної хімії, а саме теоретичних основ хімічного аналізу: чутливість аналітичних реакцій, гомогенні та гетерогенні рівноваги, а також окисно-відновні реакції та реакції комплексоутворення.

Навчальний посібник рекомендований для бакалаврів хімічних спеціальностей, а також його можуть використовувати здобувачі вищої освіти інших спеціальностей.

УДК 543(076.1)

© О. Ю. Купчик, укладання, 2023

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	4
1. Чутливість аналітичних реакцій.....	5
2. Рівновага в гомогенних системах.....	11
2.1. Розрахунок іонної сили розчину та коефіцієнтів активності іонів	11
2.2. Обчислення рН розчинів кислот і основ. Іонний добуток води.....	17
2.2.1. Розрахунок концентрації іонів гідрогену та рН у розчинах сильних кислот/основ.....	19
2.2.2. Розрахунок концентрації іонів гідрогену та рН у розчинах слабких кислот/основ.....	23
2.3. Буферні розчини.....	30
2.4. Гідроліз солей.....	35
2.5. Розрахунок рН суміші.....	46
3. Рівновага в гетерогенних системах	50
4. Реакції окиснення-відновлення.....	63
5. Реакції комплексоутворення	72
ДОДАТКИ	79
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	85

ПЕРЕДМОВА

Теорія та практика хімічного аналізу передбачають виконання математичних обчислень та розрахункових задач, які закладаються завданнями лабораторного практикуму, а також удосконалюють осмислення теоретичних основ аналітичної хімії. Запропонований навчально-методичний посібник укладений відповідно до програми навчальної дисципліни «Аналітична хімія» для природничих та суміжних спеціальностей та напрямів підготовки 102 Хімія, 014 Середня освіта (Хімія), 014 Середня освіта (Біологія та здоров'я людини), 101 Екологія, 226 Фармація, промислова фармація.

Розділи посібника відповідають структурі теоретичних основ якісного та кількісного аналізу. На початку кожного розділу наведені короткий теоретичний вступ та основні поняття, а також приклади розв'язування задач.

Посібник містить достатню кількість задач для організації самостійної роботи здобувачів вищої освіти, сприятиме формуванню навичок розв'язування задач та аналізу можливих напрямів реакцій.

Додатки посібника містять таблиці з основним довідковим матеріалом.

1. ЧУТЛИВІСТЬ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ

У якісному аналізі для виявлення іонів використовуються хімічні реакції, які відбуваються зі зміною забарвлення розчину, утворенням або розчиненням осаду; утворенням газуватих речовин. Такі реакції називаються аналітичними якісними реакціями. Для виконання якісних реакцій використовують речовини та їхні розчини, які називаються аналітичними реактивами (реагентами).

У виборі аналітичних реагентів та реакцій для проведення якісного аналізу велике значення має чутливість аналітичної реакції, яка визначається як мінімальна кількість речовини (сполук, іонів тощо), що може бути визначена цим реактивом за певних умов.

Чутливість аналітичних реакцій або аналітичних реагентів характеризується такими кількісними показниками:

- відкриваний мінімум (m_{\min}),
- граничне розведення ($V_{\text{гр.}}$), або гранична концентрація ($c_{\text{гр.}}$);
- мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину (V_{\min}).

Відкриваний мінімум – це мінімальна маса речовини, яка може бути відкрита якісною реакцією за певних умов. Одиниця вимірювання – мкг (1 мкг = 10^{-6} г).

Гранична концентрація – це відношення маси речовини (іонів), яка визначається, до найбільшого об'єму (маси) розчинника. У водних розчинах гранична концентрація виражається в одиницях г/см³, г/мл.

Граничне розведення, **навпаки, показує, у якому об'ємі (масі) розчинника міститься одиниця маси речовини (іонів), яка визначається.**

Мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину – це об'єм розчину, який містить кількість речовини, що дорівнює відкриваному мінімуму.

Кількісні показники чутливості аналітичних якісних реакцій зв'язані співвідношенням:

$$m_{\min} = c_{\text{гр.}} \cdot V_{\min} \cdot 10^6, \text{ мкг.}$$

Аналітична реакція більш чутлива за іншу, якщо вона характеризується меншими значеннями m_{\min} та $c_{\text{гр.}}$ і більшим значенням V_{\min} .

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Відкритий мінімум іонів Ca^{2+} при дії сульфат-іонів дорівнює $0,04$ мкг, а граничне розведення – $1,2 \cdot 10^6$ мл/г. Визначте мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину, V_{\min} .

Розв'язок. За визначенням, $m_{\min} = c_{\text{гр.}} \cdot V_{\min} \cdot 10^6$, звідси,

$$V_{\min} = m_{\min} / c_{\text{гр.}} \cdot 10^6.$$

Відповідь: $V_{\min} = 0,05$ мл.

Приклад 2. Обчисліть граничне розведення розчину, якщо $0,005$ мкг K^+ – іона можна відкрити якісною реакцією в розчині об'ємом $0,05$ см³.

Розв'язок. Граничне розведення – величина, обернена граничній концентрації:

$$V_{\text{гр.}} = 1 / c_{\text{гр.}}$$

Обчислимо граничну концентрацію:

$$c_{\text{гр.}} (\text{K}^+) = m_{\min} / V_{\min} \cdot 10^6 = 0,005 / 0,05 \cdot 10^6 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Обчислимо граничне розведення: $V_{\text{гр.}} = 1 / 1 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^7 \text{ (см}^3\text{/г)}.$

Відповідь: $V_{\text{гр.}} (\text{K}^+) = 1 \cdot 10^7 \text{ см}^3\text{/г}.$

Приклад 3. Яка маса речовини натрій хлориду міститься у 50 см³ розчину, якщо граничне розведення в реакції виявлення іонів натрію певним аналітичним реагентом становить $5,0 \cdot 10^6$ см³/г.

Розв'язок. Знаходимо масу іонів натрію в 50 см³ розчину:

$$m(\text{Na}^+) = 50 / 5,0 \cdot 10^6 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ (г)}.$$

Обчислюємо масу натрій хлориду у 50 см³ розчину:

$M(\text{NaCl}) = 58,5$ г/моль,

$$m(\text{NaCl}) = 58,5 \cdot 1,0 \cdot 10^{-5} / 23 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{NaCl}) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ г.

Задачі для самостійного розв'язку

1. Відкриваний мінімум іона натрію за реакцією утворення $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ становить 12,5 мкг. Гранична концентрація 1:4000 г/см³. Розрахувати мінімальний об'єм гранично розведеного розчину, граничне розведення, межу виявлення та показник чутливості реакції.

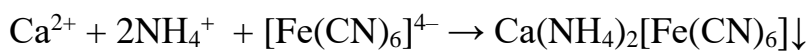
2. Гранична концентрація іона калію в розчині для реакції з натрій гідрогентартратом $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ становить 1:1000 г/см³. Яку масу KNO_3 необхідно взяти для приготування 1 дм³ цього розчину?

3. Відкриваний мінімум Ag^+ -за реакцією



становить 2 мкг. Гранична концентрація 1:25000 г/см³. Обчислити показник чутливості реакції та мінімальний об'єм гранично розведеного розчину.

4. Відкриваний мінімум іона Ca^{2+} за реакцією:

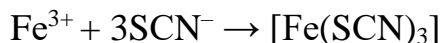


становить 25 мкг, межа виявлення $5 \cdot 10^{-4}$ г/см³. Обчислити масу речовини кальцій-іона в 1 дм³, граничну концентрацію, граничне розведення, показник чутливості й мінімальний об'єм гранично розведеного розчину.

5. Мікрокристалоскопічна реакція відкриття іона Ba^{2+} сульфатною кислотою виходить із розчином об'ємом 0,001 см³. Гранична концентрація становить 1:20000 г/см³. Обчислити відкриваний мінімум.

6. Відкриваний мінімум іона Al^{3+} за допомогою алізарину S становить 0,15 мкг. Гранична концентрація 1:333000 г/см³. Обчислити мінімальний об'єм гранично розведеного розчину й молярну концентрацію еквівалента іона Al^{3+} у розчині.

7. Відкриваний мінімум іона Fe^{3+} за реакцією:

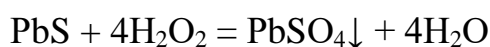


становить 0,25 мкг. Гранична концентрація 1:200000 г/см³. Обчислити мінімальний об'єм гранично розведеного розчину та межу виявлення Fe^{3+} -іона.

8. Відкриваний мінімум іона Fe^{2+} з α, α^1 -дипіридиллом становить 0,03 мкг. Гранична концентрація 1:1666000 г/см³. Обчислити мінімальний об'єм гранично розведеного розчину та межу виявлення ферум(II)-катиона.

9. Відкриваний мінімум іона Cu^{2+} за допомогою дитизону (дифенілтіокарбазону) становить 0,03 мкг. Обчислити мінімальний об'єм гранично розведеного розчину і показник чутливості реакції виявлення купрум(II)-катиона, якщо граничне розведення розчину дорівнює 1667000 см³/г.

10. Відкриваний мінімум гідроген пероксиду за реакцією:



становить 0,04 мкг. Обчислити граничну концентрацію, якщо мінімальний об'єм гранично розведеного розчину дорівнює 0,05 см³.

11. Розрахувати граничне розведення та мінімальну концентрацію, якщо відкриваний мінімум солі натрію, що визначається у вигляді цинк-ураніл ацетату, становить 12,5 мкг, а мінімальний об'єм – 0,052 см³.

12. Мікрокристалоскопічна реакція на іон Mg^{2+} у вигляді солі MgNH_4PO_4 відбувається з гранично розведеним розчином, що містить $1,2 \cdot 10^{-5}$ г/см³ Mg^{2+} . Мінімальний об'єм – 0,001 см³. Знайти відкриваний мінімум.

13. Реакція іонів срібла з йодидом калію вдається при розведенні 75 000 см³/г. Відкриваний мінімум дорівнює 0,13 мкг. Який мінімальний об'єм досліджуваного розчину?

14. Реакція на SO_4^{2-} -іон з кальцій хлоридом відбувається за наявності 0,21 мкг визначаємого іона в об'ємі 0,02 см³. За якого розведення можлива ця реакція?

15. Відкриваний мінімум іонів Zn^{2+} у вигляді солі $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ дорівнює 0,1 мкг. Мінімальний об'єм досліджуваного розчину – 0,005 см³. Знайти граничне розведення.

16. Розрахувати мінімальний об'єм солі Cu^{2+} у вигляді солі $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, якщо відкриваний мінімум дорівнює 0,02 мкг, а граничне розведення розчину – $2\,500\,000\text{ см}^3/\text{г}$.

17. Крапельна реакція на нікель-іон з диметилгліоксимом дозволяє відкрити 0,0625 мкг нікелю в краплі, об'ємом $0,05\text{ см}^3$. Розрахувати граничне розведення.

18. Мінімальний об'єм розчину, необхідний для відкриття NH_4^+ -іонів реактивом Несслера, дорівнює 5 см^3 . Розрахувати відкриваний мінімум, якщо граничне розведення іонів NH^+ у розчині становить $20\,000\,000\text{ см}^3/\text{г}$.

19. Іон PO_4^{3-} визначається з $0,005\text{ М}$ розчину натрій фосфату дією свинець ацетату об'ємом $0,003\text{ см}^3$. Розрахувати відкриваний мінімум іона PO_4^{3-} .

20. У 1 дм^3 води міститься $0,5\text{ г}$ Cu^{2+} . Відкриваний мінімум іона Cu^{2+} з амоній гідроксидом – $0,2\text{ мкг}$. Розрахувати мінімальний об'єм розчину, що містить відкриваний мінімум визначаємого іона.

21. Відкриваний мінімум іонів Pb^{2+} з KI в оцтовокислому середовищі – $0,07\text{ мкг}$ в об'ємі $0,05\text{ см}^3$. Розрахувати граничну концентрацію та граничне розведення досліджуваного розчину.

22. Іон Ag^+ з калій хроматом визначається з об'єму $0,001\text{ см}^3$ $0,02\text{ М}$ розчину аргентум нітрату. Знайти граничне розведення та відкриваний мінімум досліджуваного розчину.

23. Відкриваний мінімум реакції іона калію з натрій кобальтанітридом становить $0,12\text{ мкг}$. Гранична концентрація розчину дорівнює $1:8000\text{ г/см}^3$. Розрахувати мінімальний об'єм.

24. Чому дорівнює відкриваний мінімум реакції відкриття Ca^{2+} - іона у вигляді оксалату, якщо вона відбувається з $0,001\text{ см}^3$ $0,001\text{ М}$ розчину кальцій хлориду?

25. Розрахувати V_{min} для реакції іона CrO_4^{2-} з карбазидом, якщо відкриваний мінімум цієї реакції – $0,25\text{ мкг}$, а гранична концентрація $-1/2 \cdot 10^{-5}\text{ г/см}^3$.

26. Гранична концентрація CN^- -іона в реакції з нітроном становить $1:1000 \text{ г/см}^3$, мінімальний об'єм – $0,001 \text{ см}^3$. Знайти відкриваний мінімум.

27. Обчисліть граничне розведення розчину Ca^{2+} , якщо за певних умов $m_{\min} = 0,08 \text{ мкг}$, $V_{\min} = 12,5 \text{ см}^3$.

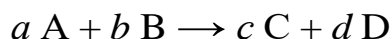
28. Обчисліть масу солі купрум(II) хлориду у 100 см^3 розчину, якщо граничне розведення розчину Cu^{2+} у реакції з дитизоном дорівнює $167\,000 \text{ см}^3/\text{г}$.

29. Граничне розведення розчину Ca^{2+} у реакції з амоній оксалатом становить $20\,000 \text{ см}^3/\text{г}$. Яка маса кальцій хлориду міститься у 50 мл цього розчину?

30. Обчисліть мінімальний об'єм розчину, який необхідно взяти для відкриття катіона ферум(3+) реакцією з диметилгліоксимом, якщо граничне розведення розчину дорівнює $250\,000 \text{ см}^3/\text{г}$, а відкриваний мінімум у цій реакції становить $0,16 \text{ мкг}$.

2. РІВНОВАГА В ГОМОГЕННИХ СИСТЕМАХ

Хімічний аналіз ґрунтується на реакціях хімічної взаємодії, більшість з яких є рівноважними. У стані хімічної рівноваги швидкості прямої і зворотної реакції однакові. Стан хімічної рівноваги оборотної хімічної реакції



за умови сталого значення температури характеризується *концентраційною константою рівноваги*:

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

де [A], [B], [C], [D] – рівноважні молярні концентрації вихідних речовин і продуктів хімічної взаємодії.

У реальних умовах слід враховувати взаємний вплив частинок у системі (електростатичну взаємодію іонів), що діє на стан динамічної рівноваги.

2.1. Розрахунок іонної сили розчину та коефіцієнтів активності іонів

Поведінка сильних електролітів та їх кількісна характеристика розглядаються в межах теорії сильних електролітів. Сильні електроліти в розчинах практично повністю дисоціюють, створюючи високу концентрацію іонів, що своєю чергою зумовлює значну міжіонну взаємодію електростатичної природи. Концентраційною характеристикою іонів в умовах електростатичної взаємодії є активність. Активність іона і його концентрація перебувають у співвідношенні:

$$\alpha_i = C_i \cdot \gamma_i.$$

Коефіцієнт активності іона γ_i є показником відхилення його поведінки в реальних розчинах від його поведінки в ідеальних розчинах; показником відмінності між активною і аналітичною (загальною) концентраціями іонів у розчин. Величина коефіцієнта активності іона залежить від його заряду й концентрації, а загалом від іонної сили I , яку створюють усі іони розчину:

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2),$$

де C_i – молярні концентрації окремих іонів у розчині;

Z_i – заряди іонів.

Залежність коефіцієнтів активності іонів від іонної сили для розбавлених розчинів представлено рівнянням Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}},$$

де A – температурний коефіцієнт (при 25° С $A = 0,51$).

Якщо іонна сила розчину набуває малих значень $I < 0,01$, величина $1 + \sqrt{I}$ наближається до одиниці. У цьому випадку рівняння Дебая-Хюккеля набуває простішого вигляду

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \sqrt{I}.$$

Величини коефіцієнтів активності індивідуальних іонів при різних значеннях іонної сили, а також усереднені коефіцієнти активності для розчинів електролітів, розраховані за рівнянням Дебая-Хюккеля, наведені в довідниках (Додаток А).

За величиною коефіцієнта активності можна оцінити активність іонів або електроліту в розчині. У розрахунках використовують деякі припущення:

- коефіцієнти активності іонів однакових зарядів незалежно від їхніх радіусів приблизно однакові;
- коефіцієнти активності електронейтральних частинок у розчинах електролітів можна вважати такими, що дорівнюють одиниці;
- уже розбавлені розчини електролітів можна вважати ідеальними системами, звідси $\gamma = 1$, $a_i = C_i$.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Розрахувати іонну силу розчину такого складу: 0,1 М NaCl, 0,2 М Na₂SO₄.

Розв'язок. Зазначений розчин містить такі іони: Na⁺, Cl⁻ і SO₄²⁻. У цьому випадку, іони Н₃O⁺ і ОН⁻, які утворюються внаслідок автопротолізу води, не враховують, оскільки їхня концентрація мізерна. Обчислимо рівноважні концентрації іонів:

$$[\text{Na}^+] = 0,1 + 2 \cdot 0,2 = 0,5 \text{ М (унаслідок дисоціації NaCl і Na}_2\text{SO}_4\text{)};$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ М (унаслідок дисоціації NaCl)};$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,2 \text{ М (унаслідок дисоціації Na}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

Тепер розраховуємо іонну силу розчину:

$$\gamma = 2 \cdot 1 \cdot ([\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{Cl}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot (-2)^2) = 2 \cdot 1 \cdot (0,5 + 0,1 + 0,2 \cdot 4) = 0,7.$$

Коефіцієнт активності іона зв'язаний з іонною силою такою залежністю:

$$\lg \gamma = \frac{-0,512 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0,1 z^2 \mu.$$

Якщо іонна сила розчину невелика, то використовують простіші формули:

$$\text{якщо } 0,01 < I \leq 0,1, \text{ то } \lg \gamma = \frac{-0,512 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}},$$

$$\text{якщо } I \leq 0,01, \text{ то } \lg \gamma = -0,512 z^2 \sqrt{\mu}.$$

Приклад 2. Розрахувати коефіцієнт активності іона SO₄²⁻ у 0,05 М розчині K₂SO₄.

Розв'язок. Спершу розраховуємо іонну силу розчину:

$$I = 0,5 \cdot (0,1 + 0,05 \cdot 2^2) = 0,15.$$

Потім коефіцієнт активності сульфат-іона:

$$\lg \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{-0,512 \cdot (-2)^2 \sqrt{0,15}}{1 + \sqrt{0,15}} + 0,1 \cdot (-2)^2 \cdot 0,15 = -0,511.$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-0,512} = 0,31.$$

Якщо $I < 10^{-3}$, то впливом іонної сили розчину нехтують і вважають, що $\gamma = 1$, а $aX = [X]$.

Приклад 3. Як зміниться активність іона NH_4^+ в 0,001 Н розчині амоній хлориду, якщо в цей розчин внести $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ до концентрації 0,01 моль/л?

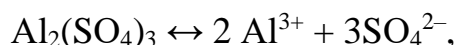


Оскільки для NH_4Cl $C_M = C_H = 0,001\text{M}$,

$$I_1 = 1/2([\text{NH}_4^+] \cdot z^2 + [\text{Cl}^-] \cdot z^2) = 1/2(0,001 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 1^2) = 0,001.$$

Із довідника знаходимо для $I = 0,001$, $\gamma_1(\text{NH}_4^+) = 0,97$,

$$a_1(\text{NH}_4^+) = [\text{NH}_4^+] \cdot \gamma(\text{NH}_4^+) = 0,001 \cdot 0,97 = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ M},$$



$$[\text{Al}^{3+}] = 2 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ M}; [\text{SO}_4^{2-}] = 3 \cdot 0,01 = 0,03 \text{ M},$$

$$I_2 = 1/2([\text{NH}_4^+] \cdot z^2 + [\text{Cl}^-] \cdot z^2 + [\text{Al}^{3+}] \cdot z^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot z^2) = 1/2 (0,001 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot 2^2) = 0,151, \gamma_2(\text{NH}_4^+) = 0,73,$$

$$a_2(\text{NH}_4^+) = [\text{NH}_4^+] \cdot \gamma(\text{NH}_4^+) = 0,001 \cdot 0,73 = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Відповідь: активність іонів NH_4^+ зменшиться.

Багатоваріантні завдання

Розрахувати коефіцієнт активності іона **X** та іонну силу розчину такого складу:

№	іон X	склад розчину
1.	SO_4^{2-}	0,01 М Na_2SO_4 , 0,005 М NaCl
2.	Na^+	0,003 М CH_3COONa , 0,01 М NaOH
3.	K^+	0,02 М KNO_3 , 0,006 М BaCl_2
4.	NO_3^-	0,5%-вий NaNO_3
5.	Ca^{2+}	0,3%-вий $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
6.	Cl^-	0,15%-вий NaCl
7.	SO_4^{2-}	0,02 М Na_2SO_4 , 0,003 М NaCl
8.	Na^+	0,005 М CH_3COONa , 0,005 М NaOH
9.	K^+	0,01 М KNO_3 , 0,005 М BaCl_2
10.	NO_3^-	0,8%-вий NaNO_3
11.	Ca^{2+}	0,5%-вий $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
12.	Cl^-	0,3%-вий NaCl
13.	SO_4^{2-}	0,01 М Na_2SO_4 , 0,005 М KCl
14.	Na^+	0,01 М CH_3COONa , 0,005 М Na_2SO_4
15.	K^+	0,02 М KNO_3 , 0,005 М KCl
16.	NO_3^-	0,5%-вий HNO_3
17.	Ca^{2+}	1%-вий CaCl_2
18.	Cl^-	0,5%-вий KCl
19.	SO_4^{2-}	0,01 М Na_2SO_4 , 0,002 М NaCl
20.	K^+	0,005 М CH_3COOK , 0,005 М KOH

Задачі для самостійного розв'язку

1. Обчислити активності іонів у 0,001 М розчині $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
2. Вирахувати активності іонів Al^{3+} і SO_4^{2-} в 0,05 М водному розчині $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
3. Обчислити активність іона NO_3^- в 0,008 М розчині $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.
4. Обчислити активність іонів H^+ в 0,01 М розчині H_2SO_4 .
5. Вирахувати коефіцієнт активності іона Fe^{3+} в 0,001 М розчині $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.
6. Обчислити іонну силу розчину, який містить в 1 л 0,01 моль BaCl_2 і 0,1 моль NaNO_3 .

7. Вирахувати активність іонів H^+ в 0,01 М розчині HClO_4 .
8. Обчислити активність іонів OH^- в 0,03 Н розчині $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
9. Чому дорівнює активність іонів H^+ в 0,04 Н розчині H_2SO_4 ?
10. Розрахувати іонну силу розчину солі AgNO_3 при таких значеннях молярних концентрацій: а) 0,01; б) 0,02; в) 0,06 моль/л.
11. Обчислити активні концентрації іонів у розчині, який містить в 200 мл розчину 2,06 г NaBr .
12. Чому дорівнюють активності іонів Ba^{2+} і Cl^- в 0,1 Н розчині BaCl_2 ?
13. Змішали 0,5 л 0,1М розчину $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ з 0,5 л 0,2 М розчину NaNO_3 . Знайти активності всіх іонів у розчині.
14. Розрахувати іонну силу розчину для солі MgSO_4 при таких значеннях молярних концентрацій: а) 0,01; б) 0,02; в) 0,06 моль/л.
15. Обчислити іонну силу 0,005 М розчину CrSO_4 , в 1 л якого міститься 0,01 моль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.
16. Обчислити ефективні концентрації іонів у розчині, який одержали розчиненням в 1 л води 0,4 г натрій гідроксиду.
17. Розрахувати іонну силу розчину для солі $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ при таких значеннях молярних концентрацій: а) 0,01; б) 0,02; в) 0,06 моль/л.
18. Обчислити активності іонів Cu^{2+} і NO_3^- в 0,01 н розчині $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
19. Яка активність іонів Ca^{2+} і Cl^- в 0,0001 М розчині CaCl_2 , до якого додали стільки солі, щоб іонна сила стала рівною 0,2?
20. Визначити активну концентрацію іонів Cl^- в 0,1 і 0,01 М розчинах кальцій хлориду.
21. Розрахувати іонну силу розчину для солі $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при таких значеннях молярних концентрацій: а) 0,01; б) 0,02; в) 0,06 моль/л.
22. Обчислити активності іонів K^+ і SO_4^{2-} у 0,04 Н розчині калій сульфату.
23. Чому дорівнює активність бромід-іонів у розчині, що є 0,1 Н за KBr і 0,1 Н за CaCl_2 ?
24. Обчислити активність OH^- -іонів у 0,001 М розчині $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

25. Обчислити активності іонів Na^+ і SO_4^{2-} у розчині, в 1 л якого міститься 0,005 моль Na_2SO_4 і 0,02 моль HCl .

26. Обчислити активності іонів Mg^{2+} і Al^{3+} в розчині, в 1 л якого міститься 0,1 моль MgSO_4 і 0,05 моль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

27. Розрахувати реальну константу дисоціації NH_4OH , якщо до 1 л 0,1 М розчину амоній гідроксиду додали 2 л 0,01 М NaCl .

28. Обчислити значення реальної константи дисоціації HCN , якщо іонна сила розчину дорівнює 0,2.

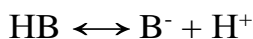
29. Обчислити значення реальної константи дисоціації HNO_2 , якщо до 0,01 М розчину кислоти додали натрій сульфат до концентрації 0,005 моль/л.

30. Якою буде константа дисоціації карбонатної кислоти, якщо іонна сила розчину дорівнює 0,1?

2.2. Обчислення рН розчинів кислот і основ.

Іонний добуток води

Кислотно-основна взаємодія відбувається за рахунок перенесення протона від однієї реагуючої частинки до іншої. За *протолітичною* теорією Бренстеда і Лоурі (1923), яка є найбільш визнаною, кислота є донором протона, а його основою є акцептором. Є сполуки, які здатні віддавати та приймати протони, вони називаються *амфолітами*. Кислотно-основна взаємодія відбувається в спряженій системі «кислота – основа» за участі протона:

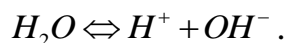


кислота основа

Протолітична теорія, на відміну від теорії електролітичної дисоціації, розширила уявлення про кислоти та основи, засвідчуючи відносність цих понять. За протолітичною теорією продукти взаємодії кислоти й основи також можуть розглядатися як кислоти й основи. За протолітичною теорією кислоти можуть бути нейтральні (HCl), аніонні (HCO_3^-), катіонні (NH_4^+). Основи також – нейтральні (NH_3), аніонні (OH^- , HS^-), катіонні $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$. Амфоліти – H_2O , NH_3 , HPO_4^{2-} .

Сила кислоти і сила основи визначаються їх взаємодією з розчинником, залежать від кислотно-основних властивостей розчинника. Якщо розчинник є основою, тим більше дисоціює в ньому кислота й менше основа. І навпаки, розчинники з кислотними властивостями посилюють дисоціацію основ і зменшують ступінь дисоціації кислот. У водних розчинах найбільш сильною кислотою є гідратований протон, іон гідроксонію H_3O^+ , а найбільш сильною основою – гідроксид-іон.

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



Для стану рівноваги константа дисоціації води має вигляд

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

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

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

де $K[H_2O]$ – іонний добуток води.

Як би не змінювались концентрації іонів H^+ або OH^- , їх добуток у будь-якому водному розчині є величиною сталою при кімнатній температурі. Іонний добуток води залежить лише від температури. З підвищенням температури збільшується іонний добуток води. При $25^\circ C$ $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$, а концентрації іонів гідрогену та гідроксиду однакові: $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Співвідношення між концентраціями іонів гідрогену та гідроксиду справедливе не лише для чистої води, але і для будь-яких водних розчинів.

Від концентрації іонів H^+ та OH^- залежить кислотність середовища. Характеризуючи концентрацію іонів гідрогену в розчині, на практиці користуються водневим показником рН. Концентрацію H^+ та OH^- – іонів, або частіше, показник їх концентрації (рН, рОН) використовують для характеристики середовища:

$$\begin{aligned} -\lg[H^+] &= pH; \\ -\lg[OH^-] &= pOH. \end{aligned}$$

Іонний добуток води також можна представити у вигляді логарифмічного рівняння:

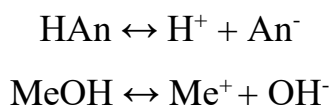
$$pH + pOH = 14.$$

Це рівняння справедливе не тільки для води, але і для водних розчинів кислот, основ, солей.

Кисотно-основні реакції відіграють важливу роль у хімічному аналізі. Кисотно-основні властивості аналітичних реагентів, рН реакційного середовища часто є визначальними в напрямі та повноті перебігу хімічних реакцій.

2.2.1. Розрахунок концентрації іонів гідрогену та рН у розчинах сильних кислот/основ

Сильні кислоти (HAn) та сильні основи (MeOH) у водних розчинах практично повністю дисоційовані:



Тому концентрацію іонів H^+ і OH^- у розбавлених розчинах сильних кислот і основ можна вважати такою, що визначається загальною концентрацією цих електролітів: $C(H^+) = C(HAn)$; $C(OH^-) = C(MeOH)$.

Нехтуючи за таких умов електростатичною взаємодією, допускається розрахунок рН за рівняннями:

$$\begin{aligned} pH &= -\lg C_{к-ти}; \\ pOH &= -\lg C_{о-ви}. \end{aligned}$$

У точних розрахунках, зважаючи на міжйонну електростатичну взаємодію, слід враховувати йонна силу розчину і користуватися величиною активності іонів (a), яка є показником ефективної концентрації іонів у розчинах сильних електролітів:

$$pH = -a(H^+); pOH = a(OH^-).$$

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

$$[H^+] = C_{к-ти}, \quad pH = -\lg C_{к-ти},$$

де $C_{к-ти}$ — молярна концентрація одноосновної сильної кислоти, моль/л.

Для сильних однокислотних основ концентрація іонів H^+ визначається за рівняннями

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{C_{осн.}}, \quad pH = 14 + \lg C_{осн.},$$

де $C_{осн.}$ — молярна концентрація однокислотної сильної основи, моль/л.

У дуже розбавлених розчинах кислот і основ ($c \leq 10^{-7}$ М) слід враховувати дисоціацію води і розглядати її як джерело протонів (Додаток Б).

Приклади розв'язування задач

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

Розв'язок. Маса 10 мл розчину H_2SO_4 дорівнює

$$m_p = V \cdot \rho = 10 \cdot 1,61 = 16,1 \text{ г.}$$

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

100 г розчину вміщує 70 г H_2SO_4 ,

16,1 г розчину вміщує X г H_2SO_4 ,

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

Кількість молей кислоти визначимо за рівнянням

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

Тоді молярна концентрація розчину H_2SO_4 , враховуючи, що об'єм одержаного розчину $V_p = V(H_2SO_4) + V(H_2O) = 10 + 250 = 260$ (мл), становитиме

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

Оскільки H_2SO_4 – двоосновна кислота, то концентрація іонів гідрогену в розчині, відповідно до рівняння дисоціації $H_2SO_4 \Leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$, буде вдвічі більшою за концентрацію кислоти.

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

Звідси водневий показник дорівнюватиме

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

Для визначення водневого показника, вираженого через активність іонів гідрогену, розрахуємо іонну силу розчину за формулою:

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

Знаючи іонну силу розчину, коефіцієнт активності визначимо за рівнянням:

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

Тоді активність іонів гідрогену за рівнянням дорівнюватиме:

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

а водневий показник – $p\alpha_{H^+} = -\lg \alpha_{H^+} = -\lg 0,475 = 0,32.$

Приклад 2. Визначити концентрацію водневих і гідроксильних іонів, якщо pOH розчину рівний 4,34.

Розв'язок. $pH + pOH = 14$; звідки $pH = 14 - pOH$, $pH = 14 - 4,34 = 9,66$.

$[OH^-]$ можна визначити двома способами:

а) Якщо $pH = -\lg[H^+]$, то $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-9,66} = 2,2 \cdot 10^{-10}$ (моль/л),

$$\text{то } [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{2,2 \cdot 10^{-10}} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л);}$$

б) Якщо $pOH = 4,34$, а $pOH = -\lg[OH^-]$, то $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-4,34} = 4,6 \cdot 10^{-5}$ (моль/л).

Відповідь: $2,2 \cdot 10^{-10}$; $4,6 \cdot 10^{-5}$ (моль/л).

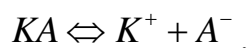
Багатоваріантні завдання

1. У мірну колбу об'ємом V_1 (мл) внесли V_2 (мл) розчину S_1 з концентрацією C_1 (моль/л). Об'єм розчину довели до мітки. Яка молярна та нормальна концентрація отриманого розчину та його pH?

№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	V_2 , мл	S_1	№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	V_2 , мл	S_1
1	500	0,4600	5	H ₂ SO ₄	16	500	0,640	5	LiOH
2	50	0,4720	10	Ba(OH) ₂	17	50	0,6520	10	HBr
3	100	0,4840	15	HNO ₃	18	100	0,6640	15	CsOH
4	200	0,4960	20	KOH	19	200	0,6760	20	HI
5	250	0,5080	25	HCl	20	250	0,6880	25	Ca(OH) ₂
6	500	0,5200	5	LiOH	21	500	0,7000	5	H ₂ SO ₄
7	50	0,5320	10	HBr	22	50	0,7120	10	Ba(OH) ₂
8	100	0,5440	15	CsOH	23	100	0,7240	15	HNO ₃
9	200	0,5560	20	HI	24	200	0,7360	20	KOH
10	250	0,5680	25	Ca(OH) ₂	25	250	0,7480	25	HCl
11	500	0,5800	5	H ₂ SO ₄	26	500	0,7600	5	LiOH
12	50	0,5920	10	Ba(OH) ₂	27	50	0,7720	10	HBr
13	100	0,6040	15	HNO ₃	28	100	0,7840	15	CsOH
14	200	0,6160	20	KOH	29	200	0,7960	20	HI
15	250	0,6280	25	HCl	30	250	0,8080	25	Ca(OH) ₂

2.2.2. Розрахунок концентрації іонів гідрогену та рН у розчинах слабких кислот/основ

Важливою характеристикою процесу дисоціації слабких електролітів є константа дисоціації K_D . Для бінарного електроліту процес дисоціації можна записати



Тоді константа дисоціації цього електроліту матиме вигляд

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

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

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha},$$

де C_M – молярна концентрація слабого електроліту, моль/л.

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

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}.$$

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

$$pK = -\lg K_D.$$

Концентрацію іонів гідрогену в розчинах одноосновної слабкої кислоти розраховують за рівнянням $[H^+] = \sqrt{K_{D,k-tu} \cdot C_{k-tu}}$, де $K_{D,k-tu}$ – константа дисоціації слабкої кислоти; C_{k-tu} – молярна концентрація слабкої кислоти, моль/л.

Водневий показник таких кислот визначається за рівнянням

$$pH = \frac{1}{2} pK_{Д,к-ти} - \frac{1}{2} \lg C_{к-ти},$$

де $pK_{Д,к-ти} = -\lg K_{Д,к-ти}$.

Для слабких однокислотних основ $[H^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_{Д,осн.} \cdot C_{осн.}}}$, де $K_{Д,осн.}$ –

константа дисоціації однокислотної слабкої основи; $C_{осн.}$ – молярна концентрація слабкої основи, моль/л.

Водневий показник слабких основ розраховується за рівнянням

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{Д,осн.} + \frac{1}{2} \lg C_{осн.},$$

де $pK_{Д,осн.} = -\lg K_{Д,осн.}$.

Багатоосновні слабкі кислоти й основи дисоціюють ступінчасто, і кожний ступінь дисоціації характеризується ступінчатою константою дисоціації. Різниця в ступінчатих константах дисоціації зазвичай становить кілька порядків. Якщо K_1 перевищує K_2 більше ніж у 1000 разів, то в розрахунках обмежуються обліком дисоціації лише по першому ступню. Тоді у формули для розрахунків $[H^+]$, pH підставляються значення констант дисоціації слабких багатоосновних кислот і основ по першому ступеню (Додаток В).

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Розрахувати pH та ступінь дисоціації 0,1 М розчину HCN. ($K_{HCN} = 7,2 \cdot 10^{-10}$).

Розв'язок. Ціанистоводнева кислота – слабка кислота, яка дисоціює за рівнянням:



Константа дисоціації слабкої кислоти дорівнює:

$$K_{HCN} = \frac{[H^+] \times [CN^-]}{[HCN]}.$$

Концентрація іонів $[H^+]$ дорівнює концентрації іонів $[CN^-]$, тому формулу можна переписати в такому вигляді:

$$K_{HCN} = \frac{[H^+]^2}{[HCN]}.$$

$$\text{Звідси, } [H^+] = \sqrt{K_{HCN} \times [HCN]} = \sqrt{K_{HCN} \times C_{HCN}}$$

$$[H^+] = \sqrt{7,2 \cdot 10^{-10} \times 0,1} = 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,85 \cdot 10^{-5} = -\lg 8,5 \cdot 10^{-6} = 6 - 0,9 = 5,1.$$

Якщо прологарифмувати формулу: $[H^+] = \sqrt{K_{HCN} \times [HCN]} = \sqrt{K_{HCN} \times C_{HCN}}$, тоді

вона матиме вигляд $pH = \frac{1}{2}(pK_{HCN} - \lg C_{HCN})$.

Підставляємо числові значення: $pH = \frac{1}{2}(-\lg 7,2 \cdot 10^{-10} - \lg 0,1) = 5,1$.

Зв'язок між константою $K_{дис}$ та ступенем дисоціації для слабких електролітів можна виразити формулами:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{дис}}{C}}, \text{ тобто } \alpha = \sqrt{\frac{7,2 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 8,5 \cdot 10^{-5}$$

або у відсотках $8,5 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 0,0085 \%$.

Знайти α можна іншим способом, якщо відома концентрація іонів:

$$C\alpha = [H^+] = [CN^-].$$

$$[H^+] = [CN^-] = 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Тоді $\alpha = \frac{8,5 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 8,5 \cdot 10^{-5}$ або у відсотках $8,5 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 0,0085 \%$.

Приклад 2. Розрахувати pH 0,20 М розчину ортофосфатної кислоти.

Розв'язок. Оскільки константи дисоціації H_3PO_4 за різними стадіями значно відрізняються, то дисоціацією за другою і третьою стадією можна знехтувати.

Оцінюємо ступінь дисоціації H_3PO_4 :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}} = \sqrt{\frac{7,08 \cdot 10^{-3}}{0,2}} \times 100\% = 19\%$$

Тому $[\text{H}_3\text{PO}_4] \neq C_{\text{к-ти}}$ і розрахунки ведуть за формулою:

$$[\text{H}^+] = \frac{1}{2} \left(-K_{\text{HA}} + \sqrt{(C_{\text{HA}})^2 + 4K_{\text{HA}} \times C_{\text{HA}}} \right);$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1}{2} \left(-7,08 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(0,2)^2 + 4 \times 7,08 \cdot 10^{-3} \times 0,2} \right) = 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$pH = -\lg[\text{H}^+] = 1,63.$$

Відповідь: 1,63.

Багатоваріантні завдання

1. Розрахуйте pH та ступінь дисоціації слабкої одноосновної кислоти, якщо її константа дисоціації дорівнює K , а концентрація розчину – C_0 (моль/л).

№	C , моль/л	K	№	C , моль/л	K
1	0,100	$1,40 \cdot 10^{-4}$	16	0,130	$2,00 \cdot 10^{-4}$
2	0,102	$1,44 \cdot 10^{-4}$	17	0,132	$2,04 \cdot 10^{-4}$
3	0,104	$1,48 \cdot 10^{-4}$	18	0,134	$2,08 \cdot 10^{-4}$
4	0,106	$1,52 \cdot 10^{-4}$	19	0,136	$2,12 \cdot 10^{-4}$
5	0,108	$1,56 \cdot 10^{-4}$	20	0,138	$2,16 \cdot 10^{-4}$
6	0,110	$1,60 \cdot 10^{-4}$	21	0,140	$2,20 \cdot 10^{-4}$
7	0,112	$1,64 \cdot 10^{-4}$	22	0,142	$2,24 \cdot 10^{-4}$
8	0,114	$1,68 \cdot 10^{-4}$	23	0,144	$2,28 \cdot 10^{-4}$
9	0,116	$1,72 \cdot 10^{-4}$	24	0,146	$2,32 \cdot 10^{-4}$
10	0,118	$1,76 \cdot 10^{-4}$	25	0,148	$2,36 \cdot 10^{-4}$
11	0,120	$1,80 \cdot 10^{-4}$	26	0,150	$2,40 \cdot 10^{-4}$
12	0,122	$1,84 \cdot 10^{-4}$	27	0,152	$2,44 \cdot 10^{-4}$
13	0,124	$1,88 \cdot 10^{-4}$	28	0,154	$2,48 \cdot 10^{-4}$
14	0,126	$1,92 \cdot 10^{-4}$	29	0,156	$2,52 \cdot 10^{-4}$
15	0,128	$1,96 \cdot 10^{-4}$	30	0,158	$2,56 \cdot 10^{-4}$

2. У мірну колбу об'ємом V_1 мл перенесли V_2 мл слабкого електроліту S з концентрацією C моль/л та константою дисоціації K . Розрахувати pH розчину

та ступінь дисоціації слабого електроліту (в більшості варіантів це – слабка кислота).

№	V ₁ , мл	V ₂ , мл	C, моль/л	S	K	№	V ₁ , мл	V ₂ , мл	C, моль/л	S	K
1	250	11,29	0,228	три-хлороцтова	$2,00 \cdot 10^{-1}$	16	200	7,55	0,333	пропіонова	$1,34 \cdot 10^{-5}$
2	500	11,46	0,235	масляна	$1,51 \cdot 10^{-5}$	17	250	7,72	0,340	бензойна	$6,30 \cdot 10^{-5}$
3	100	11,63	0,242	гідроксид амонію	$1,77 \cdot 10^{-5}$	18	500	7,89	0,347	хлороцтова	$1,36 \cdot 10^{-3}$
4	200	11,8	0,249	оцтова	$1,75 \cdot 10^{-5}$	19	100	8,06	0,354	три-хлороцтова	$2,00 \cdot 10^{-1}$
5	250	11,97	0,256	мурашина	$1,77 \cdot 10^{-4}$	20	200	8,23	0,361	масляна	$1,51 \cdot 10^{-5}$
6	500	12,14	0,263	диметиламін	$6,00 \cdot 10^{-4}$	21	250	8,4	0,368	гідроксид амонію	$1,77 \cdot 10^{-5}$
7	100	12,31	0,270	пропіонова	$1,34 \cdot 10^{-5}$	22	500	8,57	0,375	оцтова	$1,75 \cdot 10^{-5}$
8	200	6,19	0,277	бензойна	$6,30 \cdot 10^{-5}$	23	100	8,74	0,382	мурашина	$1,77 \cdot 10^{-4}$
9	250	6,36	0,284	хлороцтова	$1,36 \cdot 10^{-3}$	24	200	8,91	0,018	диметиламін	$6,00 \cdot 10^{-4}$
10	500	6,53	0,291	три-хлороцтова	$2,00 \cdot 10^{-1}$	25	250	9,08	0,025	пропіонова	$1,34 \cdot 10^{-5}$
11	100	6,7	0,298	масляна	$1,51 \cdot 10^{-5}$	26	500	9,25	0,032	бензойна	$6,30 \cdot 10^{-5}$
12	200	6,87	0,305	гідроксид амонію	$1,77 \cdot 10^{-5}$	27	100	9,42	0,039	хлороцтова	$1,36 \cdot 10^{-3}$
13	250	7,04	0,312	оцтова	$1,75 \cdot 10^{-5}$	28	200	9,59	0,046	три-хлороцтова	$2,00 \cdot 10^{-1}$
14	500	7,21	0,319	мурашина	$1,77 \cdot 10^{-4}$	29	250	9,76	0,053	масляна	$1,51 \cdot 10^{-5}$
15	100	7,38	0,326	диметиламін	$6,00 \cdot 10^{-4}$	30	500	9,93	0,060	гідроксид амонію	$1,77 \cdot 10^{-5}$

3. Розрахувати pH та ступінь дисоціації за першою та другою ступенями для розчину багатоосновної кислоти S , концентрація якого дорівнює C моль/л, а константи дисоціації K_1 та K_2 відповідно.

№	C, моль/л	S	K ₁	K ₂	№	C, моль/л	S	K ₁	K ₂
1	0,100	о-фталева	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$3,91 \cdot 10^{-6}$	16	0,145	сульфідна	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$3,63 \cdot 10^{-12}$
2	0,103	фумарова	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$4,80 \cdot 10^{-5}$	17	0,148	карбонатна	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$
3	0,106	щавлева	$6,50 \cdot 10^{-2}$	$5,18 \cdot 10^{-5}$	18	0,151	фосфорна	$7,11 \cdot 10^{-3}$	$6,34 \cdot 10^{-8}$
4	0,109	янтарна	$6,21 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-6}$	19	0,154	адипінова	$3,71 \cdot 10^{-5}$	$3,87 \cdot 10^{-6}$
5	0,112	малонова	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-6}$	20	0,157	малеїнова	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$8,57 \cdot 10^{-7}$
6	0,115	сульфідна	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$3,63 \cdot 10^{-12}$	21	0,160	о-фталева	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$3,91 \cdot 10^{-6}$
7	0,118	карбонатка	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	22	0,163	фумарова	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$4,80 \cdot 10^{-5}$
8	0,121	фосфорна	$7,11 \cdot 10^{-3}$	$6,34 \cdot 10^{-8}$	23	0,166	щавлева	$6,50 \cdot 10^{-2}$	$5,18 \cdot 10^{-5}$
9	0,124	адипінова	$3,71 \cdot 10^{-5}$	$3,87 \cdot 10^{-6}$	24	0,169	янтарна	$6,21 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-6}$
10	0,127	малеїнова	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$8,57 \cdot 10^{-7}$	25	0,172	малонова	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-6}$
11	0,130	о-фталева	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$3,91 \cdot 10^{-6}$	26	0,175	сульфідна	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$3,63 \cdot 10^{-12}$
12	0,133	фумарова	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$4,80 \cdot 10^{-5}$	27	0,178	карбонатна	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$
13	0,136	щавлева	$6,50 \cdot 10^{-2}$	$5,18 \cdot 10^{-5}$	28	0,181	фосфорна	$7,11 \cdot 10^{-3}$	$6,34 \cdot 10^{-8}$

14	0,139	янтарна	$6,21 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-6}$	29	0,184	адипінова	$3,71 \cdot 10^{-5}$	$3,87 \cdot 10^{-6}$
15	0,142	малонова	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-6}$	30	0,187	малеїнова	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$8,57 \cdot 10^{-7}$

Задачі для самостійного розв'язку

1. Розрахувати *pH* таких розчинів:

1.1. 40 г їдкою натру розчинили в 2 л води.

1.2. Гідроксид натрію, масова частка дорівнює 0,08 %.

1.3. Нітратна кислота, масова частка складає 0,1 %.

1.4. Нітратна кислота, $\rho = 1,005 \text{ г/см}^3$.

1.5. Хлоридна кислота, масова частка – 0,18 %.

1.6. Літій гідроксид, масова частка дорівнює 0,09 %.

1.7. Сульфатна кислота, $\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$.

1.8. 0,63 г калій гідроксиду розчинили в 500 см^3 води.

1.9. 5,6 л аміаку розчинили в 250 см^3 води.

1.10. Сульфатна кислота, масова частка складає 0,05 %.

1.11. Цезій гідроксид, масова частка – 0,1 %.

1.12. До 50 см^3 0,15 М розчину хлоридної кислоти додали 25 см^3 0,2 Н розчину калій гідроксиду.

1.13. До 25 см^3 0,2 М розчину нітратної кислоти додали 50 см^3 0,15 М літій гідроксиду.

1.14. До 100 см^3 0,08 Н розчину хлоридної кислоти додали 50 см^3 0,1 Н калій гідроксиду.

1.15. До 15 см^3 0,15 Н розчину сульфатної кислоти додали 25 см^3 0,09 Н натрій гідроксиду.

1.16. До 2 дм^3 води додали 1 см^3 нітратної кислоти ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$).

1.17. До $1,5 \text{ дм}^3$ води додали $0,5 \text{ см}^3$ хлоридної кислоти ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$).

1.18. До 500 см^3 води додали $0,05 \text{ см}^3$ 0,1 %-вого розчину калій гідроксиду.

1.19. До 250 см^3 води додали $0,05 \text{ см}^3$ розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,78 \text{ г/см}^3$).

1.20. До 1 дм^3 води додали $0,5 \text{ см}^3$ калій гідроксиду з концентрацією $0,15 \%$.

1.21. $4,6 \text{ г}$ мурашиної кислоти розчинили в 500 см^3 води.

1.22. $12,2 \text{ г}$ бензойної кислоти ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) розчинили в 2 дм^3 води.

1.23. $1,12 \text{ дм}^3$ амоніаку розчинили в 250 см^3 води.

1.24. $6,6 \text{ г}$ ацетатної кислоти розчинили в 1000 см^3 води.

1.25. Мурашина кислота, $0,15\%$ -вий розчин.

1.26. Бензойна кислота, $0,2\%$ -вий розчин.

1.27. Синильна кислота, $0,05\%$ -вий розчин.

1.28. Карбонатна кислота, $0,02\%$ -вий розчин.

1.29. 560 см^3 CO_2 розчинили в 500 см^3 води.

1.30. $1,12 \text{ см}^3$ SO_2 розчинили в 250 см^3 води.

1.31. Нітритна кислота, $0,025\%$ -вий розчин.

1.32. Гідроксиламін, $0,1\%$ -вий розчин.

1.33. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $0,2\%$ -вий розчин.

1.34. $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{HCOOH}$, $0,25\%$ -вий розчин.

1.35. В 1 л розчину знаходиться $0,1 \text{ г}$ KOH .

2. Обчисліть pH розчину, одержаного при розчиненні $2,24 \text{ л}$ HCl в 6000 мл води за нормальних умов.

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

4. Розрахувати pH розчину $0,01 \text{ М}$ HCl , через 100 мл якого пропустили $11,2 \text{ мл}$ NH_3 (н.у., газ поглинувся кількісно).

5. Розрахувати pH розчину $0,01 \text{ М}$ NaOH , через 100 мл якого пропустили $22,4 \text{ мл}$ CO_2 (н.у., газ поглинувся кількісно).

6. Розрахувати pH розчину 10^{-3} М НСІ, $2 \cdot 10^{-3}$ М C_6H_5COOH .
7. Розрахувати pH розчину $3 \cdot 10^{-3}$ М КОН, $7 \cdot 10^{-3}$ М NaOH.
8. Чому дорівнює концентрація іонів гідрогену в 0,012 М розчині бензойної кислоти ($K_{дис} C_6H_5COOH = 6,3 \cdot 10^{-5}$)?
9. Визначити pH 0,01 Н розчину ціанистоводневої (синильної) кислоти, якщо ступінь дисоціації ($\alpha_{дис.}$) дорівнює 0,04.
10. Розрахувати pH розчину аміаку, в 1 л якого знаходиться 17 г NH_4OH . $K_{дис} = 4,75 \cdot 10^{-5}$.

2.3. Буферні розчини

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

Значення цих розчинів у хімічному аналізі дуже велике, адже з їхньою допомогою можна виконувати аналіз матеріалів за контрольованих кислотних умов.

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

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

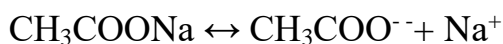
$$[H^+] = K_{Д,к-ти} \frac{C_{к-ти}}{C_{солі}} \quad \text{або} \quad pH = pK_{к-ти} - \lg \frac{C_{к-ти}}{C_{солі}}.$$

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

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{д.осн.}} \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}} \text{ або } \text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}}.$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Обчисліть $[\text{H}^+]$ і ступінь дисоціації ацетатної кислоти у 0,4 М розчині, у 200 мл якого розчинено 1,64 г натрій ацетату.



Знаходимо молярну концентрацію CH_3COONa ,

$$M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82 \text{ г/моль. } n = 1,64/82 = 0,02 \text{ моль.}$$

$$C_{\text{м}}(\text{CH}_3\text{COONa}) = n / V = 0,02 / 0,2 = 0,1 \text{ моль/л.}$$

За рівнянням $[\text{H}^+] = K_{\text{д}} \times \frac{C(\text{HA})}{C(\text{A}^-)}$,

$$[\text{H}^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,4/0,1 = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л).}$$

Відповідно, $\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C(\text{HA})} \times 100\% = 7,0 \cdot 10^{-5} \cdot 100\% / 0,4 = 1,75 \cdot 10^{-2} \%$.

Відповідь: $[\text{H}^+] = 3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\alpha = 1,75 \cdot 10^{-2}\%$.

Приклад 2. Обчисліть pH буферного розчину, одержаного змішуванням 30 мл 0,1 М розчину CH_3COOH і 50 мл 0,3 М розчину CH_3COONa .

Розв'язок. Суміш слабкої кислоти та її солі є кислотним буферним розчином, для якого pH обчислюється за рівнянням

$$\text{pH} = \text{p}K + \lg C(\text{An}^-) / C(\text{HAn}).$$

Обчислимо молярну концентрацію ацетатної кислоти та її солі в суміші:

$$V_{\text{зар.}} = 30 + 50 = 80 \text{ мл.}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \cdot 30/80 = 0,04 \text{ (моль/л),}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,3 \cdot 30/80 = 0,19 \text{ (моль/л).}$$

$pK(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$ (довідникові дані);

$$pH = 4,76 + \lg(0,188 / 0,0375) = 5,46$$

Відповідь: $pH = 5,46$.

Приклад 3. Яке значення pH матиме буферний розчин, одержаний змішуванням 10 мл 0,3 М розчину HCl і 20 мл 0,2 М розчину амоніаку?

Розв'язок. Унаслідок змішування розчинів HCl і NH_3 відбудеться хімічна взаємодія і утвориться буферна суміш NH_4Cl і NH_4OH . Величина pH буферного розчину з основними властивостями обчислюється за рівнянням:

$$pH = 14 - pK - \lg(C_{\text{соли}}/C_{\text{осн.}}).$$

Концентрація солі в суміші еквівалентна кількості хлоридної кислоти,

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,3 \cdot 10/30 = 0,1 \text{ (моль/л)}.$$

Концентрацію основи знаходимо як різницю між початковою концентрацією NH_3 і концентрацією HCl :

$$C(\text{NH}_3) = (0,2 \cdot 20/30) - 0,1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

$pK(\text{NH}_3) = 4,75$ (довідникові дані).

$$pH = 14 - 4,75 - \lg(3 \cdot 10^{-2}/0,1) = 8,73.$$

Відповідь: $pH = 8,73$.

Приклад 4. Який об'єм 0,25 М розчину CH_3COONa потрібно додати до 50 мл 0,1 М розчину CH_3COOH , щоб одержати буферну суміш з $pH = 3,0$.

Розв'язок. Якщо позначити об'єм розчину солі через x , тоді концентрації кислоти й солі в суміші дорівнюватимуть:

$$C(\text{HAn}) = 0,1 \cdot 50/(50 + x), \quad C(\text{соли}) = 0,25 \cdot x/(50 + x).$$

Обчислення pH кислотного буферного розчину виконуємо за рівнянням:

$$pH = pK + \lg(C_{\text{соли}}/C_{\text{HA}}).$$

Проведемо відповідні розрахунки за наведеним рівнянням:

$$3 = 4,76 + \lg(0,25 \cdot x / 0,1 \cdot 50) = 4,76 + \lg(x/20),$$

$$3 - 4,76 \cdot \lg 20 = \lg x,$$

$$x = 0,34$$

$$V(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,34 \text{ мл.}$$

Відповідь: $V(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,34 \text{ мл.}$

Задачі для самостійного розв'язку

1. Розрахувати pH буферних систем, отриманих при зливанні розчинів:

1.1. 50 см³ 0,1%-вого C₆H₅OH й 150 см³ 0,3%-вого C₆H₅COONa.

1.2. 30 см³ 0,05 М H₂CO₃ й 70 см³ 0,15 М Na₂CO₃.

1.3. 40 см³ 0,05%-вого C₆H₅COOH й 110 см³ 0,1%-вого C₆H₅COOK.

1.4. 10 см³ 0,02 М HNO₃ і 40 см³ 0,05 М KNO₂.

1.5. 20 см³ 0,15%-вого H₂SO₃ і 80 см³ 0,1%-вого Na₂SO₃.

1.6. 60 см³ 0,01 М CH₃COOH і 40 см³ 0,05 М CH₃COOK.

1.7. 150 см³ 0,02%-вого CH₃CH₂COOH і 50 см³ 0,1%-вого CH₃CH₂COOK.

1.8. 70 см³ 0,01 М NH₄Cl і 30 см³ 0,05 М NH₄OH.

1.9. 170 см³ 0,1 М KH₂PO₄ і 150 см³ 0,05 М K₂HPO₄.

1.10. 50 см³ 0,05%-вого Na₂CO₃ і 150 см³ 0,1%-вого NaHCO₃.

1.11. 130 см³ 0,02 М NaH₂PO₄ і 20 см³ 0,05 М Na₂HPO₄.

1.12. 80 см³ 0,1%-вого Na₂SO₃ і 120 см³ 0,05%-вого H₂SO₃.

1.13. 60 см³ 0,03 М CH₃COOK і 40 см³ 0,02 М CH₃COOH.

1.14. 90 см³ 0,05%-вого NH₄OH і 110 см³ 0,1%-вого NH₄Br.

1.15. В 1 дм³ води міститься 1,7 г бензойної кислоти та 0,17 г калій бензоату.

2. Скільки см³ 0,5%-вого розчину натрій формиату необхідно додати до 50 см³ 0,1 М розчину мурашиної кислоти, щоб отримати розчин з $pH = 3,8$?

3. Скільки грам натрій карбонату слід додати до 50 см^3 $0,2 \text{ M}$ натрій гідрокарбонату, щоб отримати розчин з $pH = 9,8$?
4. Скільки см^3 $0,4 \text{ M}$ розчину амоній нітриту необхідно додати до 20 см^3 $0,15 \text{ M}$ розчину амоніаку, щоб отримати розчин з $pH = 9,1$?
5. Як зміниться pH розчину амоніаку, якщо в 500 мл 1 M розчину NH_3 розчинити $2,68 \text{ г}$ амоній хлориду.
6. Який об'єм $0,1 \text{ M}$ розчину NH_4Cl необхідно додати до 50 мл $0,2 \text{ M}$ розчину амоніаку, щоб одержати буферну суміш з $pH = 10,0$?
7. Яку кількість речовини натрій ацетату потрібно розчинити в 200 мл 2 M ацетатної кислоти, щоб одержати буферну суміш з $pH = 4,0$?
8. Скільки грам амоній хлориду необхідно додати до 300 см^3 $0,15 \text{ M}$ розчину амоніаку, щоб отримати розчин з $pH = 5,9$?
9. Скільки грам натрій карбонату необхідно додати до 150 см^3 $0,05 \text{ M}$ натрій гідрокарбонату, щоб отримати розчин з $pH = 5$?
10. Скільки грам натрій ацетату необхідно додати до 100 см^3 $0,2 \text{ M}$ розчину соляної кислоти, щоб отримати розчин з $pH = 4,5$?
11. Який об'єм 1% -вого розчину NaOH ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) потрібно додати до 20 мл $0,2 \text{ M}$ розчину ортофосфатної кислоти, щоб одержати буферну суміш з $pH = 7,0$?
12. Яку масу речовини NH_4Cl потрібно розчинити в 200 мл 1% -вого розчину амоніаку ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$), щоб одержати буферну суміш з $pH = 9,0$?
13. Обчисліть pH буферного розчину одержаного розчиненням в 1000 мл води $5,5 \text{ г}$ форміатної кислоти та $5,2 \text{ г}$ калій форміату.
14. Обчисліть pH буферного розчину, який одержано розчиненням $12,0 \text{ г}$ натрій ацетату в 500 мл 2 M розчину ацетатної кислоти.
15. Як зміниться pH буферного розчину, який містить $0,1$ моль амоній нітрату та $0,02$ моль амоніаку, якщо його розбавити водою в 4 рази?

2.4. Гідроліз солей

Водні розчини багатьох нейтральних (середніх) солей не є нейтральними, що свідчить про взаємодію їхніх іонів із молекулами води. Причина такої взаємодії криється в можливості утворення під час хімічної реакції слабких електролітів.

Гідроліз – це процес взаємодії розчинених у воді солей з полярними молекулами води.

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

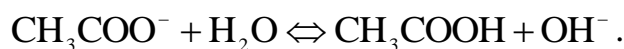
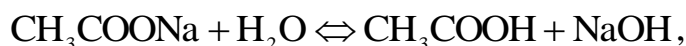
Кількісно гідроліз характеризують, як і процес дисоціації, двома величинами:

1) ступенем гідролізу h_{Γ} , що показує, яка частина розчиненої солі прогідролізувала у стані рівноваги;

2) константою гідролізу K_{Γ} , як оборотного процесу, у якому через деякий час настає рівновага.

Гідроліз солі, утвореної одноосновною слабкою кислотою і сильною основою

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



Константу і ступінь гідролізу солей цього типу розраховують за рівняннями:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}}}.$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{солі}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}} \cdot C_{\text{солі}}}}.$$

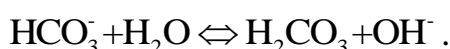
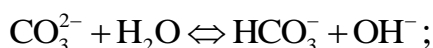
У результаті гідролізу в розчині накопичуються іони OH^- , змінюючи кислотність середовища. При цьому

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{Д,к-ти}}}{C_{\text{соли}}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{Д,к-ти}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

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

Гідроліз солі, утвореної двоосновною слабкою кислотою і сильною основою

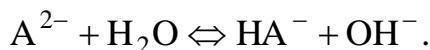
Гідроліз солей дво- та багатоосновних кислот ускладнюється тим, що відповідно до ступінчастої дисоціації останніх процес гідролізу також протікає ступінчасто. Наприклад, гідроліз солі Na_2CO_3 протікає за такими ступенями:



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



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



Константу гідролізу солей цього типу розраховують за рівнянням

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{д,НА}^-}},$$

де $K_{\text{д,НА}^-}$ – константа дисоціації слабкої кислоти за першим ступенем.

Ступінь гідролізу визначають за рівнянням

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{д,НА}^-} \cdot C_{\text{солі}}}}.$$

Кислотність розчину такої солі обчислюють за рівняннями

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{д,НА}^-}}{C_{\text{солі}}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д,НА}^-} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}.$$

Гідроліз кислої солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою

Схема гідролізу $\text{НА}^- + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{А} + \text{ОН}^-$.

Константу та ступінь гідролізу цих солей розраховують за рівняннями:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{д,Н}_2\text{А}}};$$

$$h_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{солі}} \cdot \sqrt{K_{\text{д,Н}_2\text{А}} \cdot K_{\text{д,НА}^-}}},$$

де $K_{\text{д,Н}_2\text{А}}$ і $K_{\text{д,НА}^-}$ – відповідно константи дисоціації кислоти за першим та другим ступенем.

Кислотність розчину солі визначають за рівняннями:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д,Н}_2\text{А}} \cdot K_{\text{д,НА}^-}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д,Н}_2\text{А}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д,НА}^-}.$$

Гідроліз солі, утвореної слабкою основою і сильною кислотою

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

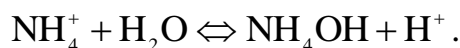
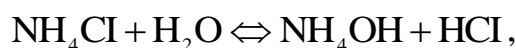
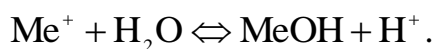


Схема гідролізу цих солей у загальному вигляді



У процесі гідролізу таких солей у розчині накопичуються іони гідрогену.

Кислотність розчину розраховують за рівняннями

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{\text{солі}}}{K_{\text{Д,осн.}}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{Д,осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}.$$

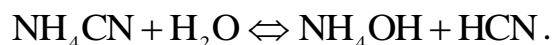
Константу та ступінь гідролізу визначають за рівняннями:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,осн.}}},$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,осн.}} \cdot C_{\text{солі}}}}.$$

Гідроліз солі, утвореної слабкою кислотою і слабкою основою

Гідроліз таких солей можна представити реакцією в молекулярній формі



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



Константа гідролізу такої солі дорівнює

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}} \cdot K_{\text{Д,осн.}}}.$$

Ступінь гідролізу розраховують за рівнянням

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}} \cdot K_{\text{Д,осн.}}}}.$$

Водневий показник середовища визначають за рівняннями

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{Д,к-ти}}}{K_{\text{Д,осн.}}}} \text{ або } \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{Д,осн.}} + \frac{1}{2} \text{lg} K_{\text{Д,к-ти}}.$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Розрахуйте концентрацію іонів гідрогену і ступінь гідролізу солі в 800 мл розчину, який містить 10,6 г натрій гідроген карбонату. Константи дисоціації карбонатної кислоти за ступенями відповідно дорівнюють $K_{\text{Д,Н}_2\text{СО}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_{\text{Д,НСО}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

Розв'язок. Для кислої солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою, концентрацію іонів гідрогену розрахуємо за рівнянням:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{Д,Н}_2\text{СО}_3} \cdot K_{\text{Д,НСО}_3^-}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} = 4,65 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Для розрахунку ступеня гідролізу треба знайти молярну концентрацію солі. Для чого розрахуємо кількість молей розчиненої солі

$$n_{\text{NaHCO}_3} = \frac{m_{\text{NaHCO}_3}}{M_{\text{NaHCO}_3}} = \frac{10,6}{84} = 0,126 \text{ моль,}$$

де M_{NaHCO_3} – молярна маса солі, г/моль, $M_{\text{NaHCO}_3} = 84$ г/моль.

Тоді молярну концентрацію солі визначимо з відповідної пропорції

800 мл розчину вміщує 0,126 моля NaHCO_3 ,

1000 мл розчину вміщує X моль NaHCO_3 ,

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

Ступінь гідролізу солі розрахуємо за рівнянням:

$$h_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{солі}} \cdot \sqrt{K_{\text{Д,Н}_2\text{СО}_3} \cdot K_{\text{Д,НСО}_3^-}}} = \frac{10^{-14}}{0,16 \cdot \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}}} = 1,34 \cdot 10^{-5}.$$

Приклад 2. Скільки грамів солі NaAc треба додати до 500 мл 0,1 М розчину етанової кислоти (CH₃COOH), щоб зменшити концентрацію іонів гідрогену в розчині у 1000 разів? $K_{Д,НАс} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язок. Розрахуємо концентрацію іонів гідрогену в 0,1 М розчині НАс за формулою:

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

Суміш етанової кислоти з її сіллю – це кислий буферний розчин. Концентрація іонів гідрогену в буферному розчині визначається за рівнянням:

$$[H^+] = K_{Д,к-ти} \frac{C_{к-ти}}{C_{солі}}$$

Звідки
$$C_{солі} = K_{Д,к-ти} \frac{C_{к-ти}}{[H^+]}$$

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

Тоді
$$C_{NaAc} = 1,74 \cdot 10^{-5} \frac{0,1}{1,32 \cdot 10^{-6}} = 1,32 \text{ моль/л.}$$

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

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

До 500 мл розчину треба додати вдвічі менше солі, тобто 54,1 г NaAc.

Приклад 3. рН 0,2 М розчину натрієвої солі слабкої одноосновної кислоти дорівнює 10. Розрахуйте константу і ступінь гідролізу солі.

Розв'язок. Щоб розрахувати константу і ступінь гідролізу солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою, треба визначити константу дисоціації кислоти за рівнянням:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{Д,НА^-}}{C_{солі}}} \quad \text{і} \quad K_{Д,к-ти} = \frac{[H^+]^2 \cdot C_{солі}}{10^{-14}}$$

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

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

Константу гідролізу розрахуємо за рівнянням:

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

Ступінь гідролізу – за рівнянням:

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

Багатоваріантні завдання

1. Наважку солі S масою m г розчинили в колбі об'ємом V мл. Розрахувати pH отриманого розчину і ступінь гідролізу солі (константа дисоціації слабкої кислоти або основи дорівнює K).

№	S	$m, г$	$V, мл$	K	№	S	$m, г$	$V, мл$	K
1	калій ацетат	2,89	100	$1,75 \cdot 10^{-5}$	16	натрій карбонат	1,07	1000	$4,69 \cdot 10^{-11}$
2	натрій ортофосфат	2,96	200	$1,26 \cdot 10^{-12}$	17	амоній нітрат	1,14	100	$1,77 \cdot 10^{-5}$
3	амоній хлорид	3,03	250	$1,77 \cdot 10^{-5}$	18	калій форміат	1,21	200	$1,77 \cdot 10^{-4}$
4	натрій карбонат	3,10	500	$4,69 \cdot 10^{-11}$	19	калій ацетат	1,28	250	$1,75 \cdot 10^{-5}$
5	амоній нітрат	3,17	1000	$1,77 \cdot 10^{-5}$	20	натрій ортофосфат	1,35	500	$1,26 \cdot 10^{-12}$
6	калій форміат	3,24	100	$1,77 \cdot 10^{-4}$	21	амоній хлорид	1,42	1000	$1,77 \cdot 10^{-5}$
7	калій ацетат	3,31	100	$1,75 \cdot 10^{-5}$	22	натрій карбонат	1,49	100	$4,69 \cdot 10^{-11}$
8	натрій ортофосфат	3,38	200	$1,26 \cdot 10^{-12}$	23	амоній нітрат	1,56	200	$1,77 \cdot 10^{-5}$
9	амоній хлорид	3,45	250	$1,77 \cdot 10^{-5}$	24	калій форміат	1,63	250	$1,77 \cdot 10^{-4}$
10	натрій карбонат	3,52	500	$4,69 \cdot 10^{-11}$	25	калій ацетат	1,7	500	$1,75 \cdot 10^{-5}$
11	амоній нітрат	3,59	1000	$1,77 \cdot 10^{-5}$	26	натрій ортофосфат	1,77	1000	$1,26 \cdot 10^{-12}$
12	калій форміат	0,79	100	$1,77 \cdot 10^{-4}$	27	амоній хлорид	1,84	100	$1,77 \cdot 10^{-5}$
13	калій ацетат	0,86	200	$1,75 \cdot 10^{-5}$	28	натрій карбонат	1,91	200	$4,69 \cdot 10^{-11}$
14	натрій ортофосфат	0,93	250	$1,26 \cdot 10^{-12}$	29	амоній нітрат	1,98	250	$1,77 \cdot 10^{-5}$
15	амоній хлорид	1,00	500	$1,77 \cdot 10^{-5}$	30	калій форміат	2,05	500	$1,77 \cdot 10^{-4}$

2. Розрахуйте pH отриманого розчину.

A. В мірну колбу об'ємом V_1 мл влили V_2 мл розчину гідроксиду натрію з концентрацією $C_{н1}$ моль екв/л, V_3 мл розчину кислоти НА (константа дисоціації дорівнює K) з концентрацією C_2 моль/л та розбавили водою до мітки.

B. У мірну колбу об'ємом V_1 мл влили V_3 мл розчину кислоти НА (константа дисоціації дорівнює K) з концентрацією C_2 моль/л, помістили m г натрій гідроксиду та розбавили водою до мітки.

C. У мірну колбу об'ємом V_1 мл влили V_3 мл розчину кислоти НА (константа дисоціації дорівнює K) з концентрацією C_2 моль/л, V_2 мл розчину натрій гідроксиду з концентрацією $C_{н1}$ моль екв/л, й розбавили водою до мітки.

D. У мірну колбу об'ємом V_1 мл помістили m г гідроксиду натрію, V_3 мл розчину кислоти НА (константа дисоціації дорівнює K) з концентрацією C_2 моль/л і розбавили водою до мітки.

№	Варіант	$V_1, \text{мл}$	$V_2, \text{мл}$	$C_{н1}, \text{екв/л}$	$V_3, \text{мл}$	$C_2, \text{моль/л}$	K	$m, \text{г}$
1	A	250	11,87	0,0905	29,05	0,4134	$4,49 \cdot 10^{-5}$	
2	B	500			33,21	0,6667	$6,08 \cdot 10^{-2}$	0,4379
3	C	1000	8,76	0,1424	29,71	0,416	$5,10 \cdot 10^{-4}$	
4	D	100			32,67	0,4341	$3,60 \cdot 10^{-4}$	0,2688
5	A	200	12,55	0,1041	18,61	0,4506	$4,60 \cdot 10^{-6}$	
6	B	250			35,97	0,4057	$8,10 \cdot 10^{-3}$	0,4715
7	C	500	9,68	0,1692	30,83	0,4628	$7,60 \cdot 10^{-5}$	
8	D	1000			35,59	0,4673	$1,00 \cdot 10^{-3}$	0,286
9	A	100	13,23	0,1177	20,05	0,3111	$9,80 \cdot 10^{-6}$	
10	B	200			38,73	0,4405	$1,49 \cdot 10^{-2}$	0,3455
11	C	250	10,6	0,0553	31,95	0,5096	$1,32 \cdot 10^{-4}$	
12	D	500			38,51	0,5005	$1,64 \cdot 10^{-3}$	0,3032
13	A	1000	13,91	0,1313	21,49	0,3483	$1,50 \cdot 10^{-5}$	
14	B	100			41,49	0,4753	$2,17 \cdot 10^{-2}$	0,3791
15	C	200	11,52	0,0821	33,07	0,5564	$1,88 \cdot 10^{-4}$	
16	D	250			24,64	0,5337	$2,28 \cdot 10^{-3}$	0,3204
17	A	500	14,59	0,1449	22,93	0,3855	$2,02 \cdot 10^{-5}$	
18	B	1000			44,25	0,5101	$2,85 \cdot 10^{-2}$	0,4127
19	C	100	12,44	0,1089	34,19	0,6032	$2,44 \cdot 10^{-4}$	
20	D	200			27,56	0,5669	$2,92 \cdot 10^{-3}$	0,3376
21	A	250	10,85	0,1585	24,37	0,4227	$2,54 \cdot 10^{-5}$	
22	B	500			47,01	0,5449	$3,53 \cdot 10^{-2}$	0,4463
23	C	1000	13,36	0,1357	35,31	0,65	$3,00 \cdot 10^{-4}$	

24	D	100			30,48	0,6001	$3,56 \cdot 10^{-3}$	0,3548
25	A	200	11,53	0,1721	25,81	0,4599	$3,06 \cdot 10^{-5}$	
26	B	250			49,77	0,5797	$4,21 \cdot 10^{-2}$	0,3203
27	C	500	14,28	0,1625	28,59	0,6968	$3,56 \cdot 10^{-4}$	
28	D	1000			33,4	0,6333	$4,20 \cdot 10^{-3}$	0,372
29	C	250	10,6	0,0553	31,95	0,5096	$1,32 \cdot 10^{-4}$	
30	D	500			38,51	0,5005	$1,64 \cdot 10^{-3}$	0,3032

Задачі для самостійного розв'язку

1. Визначте концентрацію іонів гідрогену і гідроксиду в розчині, 250 мл якого містить 10,6 г Na_2CO_3 . $K_{\text{д,НСO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

2. Розрахуйте концентрацію іонів гідрогену, іонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі в розчині, 500 мл якого містить 8,2 г NaAc . $K_{\text{д,НАс}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

3. Визначте концентрацію іонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі в розчині, 200 мл якого містить 1,06 г NaHCO_3 . $K_{\text{д,Н}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$. $K_{\text{д,НСO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

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

5. Розрахуйте концентрацію іонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі амоній хлориду, отриманого при розчиненні 2,675 г NH_4Cl в 500 мл води. $K_{\text{д,НН}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

6. Визначте концентрацію іонів гідрогену і гідроксиду в розчині NH_4Ac , отриманого при розчиненні 3,85 г солі в 250 мл води. $K_{\text{д, НАс}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$. $K_{\text{д,НН}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

7. Визначте концентрацію іонів гідрогену і водневий показник розчину, одержаного при розчиненні 6 г NaAc і 12 г етанової кислоти в 1 л води. $K_{\text{д, НАс}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

8. У 250 мл води розчинили 50 мл 40 %-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,88 г/мл і 17,8 г амоній хлориду. Визначте концентрацію іонів гідроксиду і водневий показник одержаного розчину. $K_{\text{д,НН}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

9. Визначте активність іонів гідрогену в розчині, який отримали шляхом змішування 50 мл 40 %-го розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,46 г/мл і 12,5 г натрій ортофосфату з 500 мл води, враховуючи тільки перший ступінь дисоціації кислоти. $K_{д,Н_3PO_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}$.

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

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

12. Скільки мілілітрів 30 %-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,892 г/мл треба додати до розчину, який вміщує 10,7 г амоній хлориду в 500 мл розчину, щоб $pH=9,5$? $K_{д,Н_3PO_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}$.

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

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

15. Скільки грамів амоній хлориду необхідно додати до 200 мл 0,1 М розчину амоній гідроксиду, щоб зменшити концентрацію іонів гідроксиду в 100 разів? $K_{д,НН_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

16. 500 мл розчину вміщує 6,2 г ортоборатної кислоти. Як зміниться pH розчину, якщо додати 20,2 г Натрій тетраборату? $K_{д,Н_3BO_3} = 5,8 \cdot 10^{-10}$.

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

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

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

20. Визначити ступінь гідролізу натрій гідрогенкарбонату в розчині з молярною концентрацією речовини $NaHCO_3$ 0,002 моль/дм³ за температури 25° С.

21. Обчислити pH розчину барій ціаніду з молярною концентрацією речовини $Ba(CN)_2$ 0,002 моль/дм³ за 25 °С.

22. Обчислити константу і ступінь гідролізу K_3PO_4 за третьою стадією і pH розчину з молярною концентрацією речовини K_3PO_4 0,12 моль/дм³.

23. Визначити константу і ступінь гідролізу NH_4NO_3 у розчині з молярною концентрацією солі 0,03 моль/дм³.

24. Обчислити константу і ступінь гідролізу натрій форміату в розчині з молярною концентрацією речовини $HCOONa$ 0,12 моль/дм³.

25. Розрахувати константу гідролізу, ступінь гідролізу і pH у розчині амоній форміату з молярною концентрацією речовини $HCOONH_4$ 0,1 моль/дм³.

26. Обчислити pH водного розчину K_2HPO_4 з молярною концентрацією речовини 0,1 моль/дм³.

27. Обчислити pH водного розчину амоній ціаніду з молярною концентрацією NH_4CN 0,1 моль/дм³.

28. У якому об'ємі води необхідно розчинити речовину натрій ацетат масою 0,03 г, щоб отримати розчин з pH 8,0?

29. У якому об'ємі води необхідно розчинити речовину натрій карбонат масою 0,01 г, щоб отримати розчин з pH 9,0?

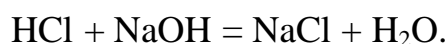
30. У якому об'ємі води необхідно розчинити речовину натрій бензоат масою 1,00 г, щоб отримати розчин з pH 8,5?

2.5. Розрахунок рН суміші

Для обчислення рН необхідно знати склад розчину, адже для різного типу протолітів використовують різні розрахункові формули. В багатьох задачах відсутня інформація про склад розчину, а натомість описно спосіб його одержання. Для вирішення таких задач спершу необхідно з'ясувати склад розчину, а вже потім розраховувати його рН.

Приклад 1. Розрахувати рН розчину, одержаного змішуванням 20 мл 0,01М НСІ і 30 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М NaOH.

Розв'язок. При змішуванні зазначених розчинів відбувається реакція:



Склад кінцевого розчину залежить від кількості вихідних речовин – НСІ і NaOH. Справді, якщо кількість кислоти є більшою від кількості лугу, то кінцевий розчин буде кислим ($pH < 7$) внаслідок надлишку НСІ. Якщо ж більшою є початкова кількість лугу, то, очевидно, кінцевий розчин буде лужним ($pH > 7$). Тому *завжди* розв'язок таких задач розпочинають з розрахунку початкової кількості вихідних речовин:

$$n_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 0,01 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,03 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Як бачимо, кількість кислоти є більшою, тому кінцевий розчин, крім продукту реакції – NaCl, містить ще НСІ. Розрахуємо склад одержаного розчину:

$$n_{\text{NaCl}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}, n_{\text{HCl}} = 2 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль},$$

$$C_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} / V_{\text{р-ну}} = 5 \cdot 10^{-5} / 0,05 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Отже, у кінцевому розчині $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-3}$ М. Врахувавши іонну силу розчину, знаходимо:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,93 \cdot 10^{-3} = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

$$pH = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\lg 9,3 \cdot 10^{-4} = 3,04.$$

Приклад 2. Розрахувати pH розчину, одержаного змішуванням 50 мл 10^{-3} М Na_2CO_3 і 100 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М HCl .

Розв'язок. Знаходимо початкові кількості вихідних речовин:

$$n_{Na_2CO_3} = C_{Na_2CO_3} \cdot V_{Na_2CO_3} = 10^{-3} \cdot 0,05 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль};$$

$$n_{HCl} = C_{HCl} \cdot V_{HCl} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль}.$$

За рівних кількостей вихідних речовин у кінцевому розчині буде натріюгидрогенкарбонат, який утвориться в результаті реакції:



Оскільки $NaHCO_3$ – амфоліт, то pH розраховуємо за такою формулою:

$$pH = \frac{pK_{a,H_2CO_3} + pK_{a,HCO_3^-}}{2} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,34$$

Приклад 3. Розрахувати pH розчину, одержаного змішуванням 100 мл 0,01М розчину аміака і 50 мл хлоридної кислоти такої ж концентрації.

Розв'язок. Знаходимо початкові кількості вихідних речовин:

$$n_{NH_3(\text{поч})} = C_{NH_3} \cdot V_{NH_3} = 0,01 \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ моль},$$

$$n_{HCl(\text{поч})} = C_{HCl} \cdot V_{HCl} = 0,01 \cdot 0,05 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Оскільки кількості вихідних речовин різні ($n_{NH_3} > n_{HCl}$), то після взаємодії



у розчині залишиться певна кількість аміака:

$$n_{NH_3} = 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

$$n_{NH_4Cl} = n_{HCl(\text{поч})} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Одержаний розчин є буферним, оскільки в ньому одночасно є слабка кислота (NH_4^+) і спряжена до неї основа (NH_3). Розраховуємо pH розчину:

$$pH = 14 - pK_o + \lg \frac{n_o}{n_c} = 14 - 4,75 + \lg \frac{5 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-4}} = 9,25.$$

Багатоваріантні завдання

1. До V_1 (мл) C_1 молярного розчину одноосновної кислоти HA з константою дисоціації K добавили V_2 (мл) C_{H_2} нормального розчину луку (таблиця). Розрахуйте pH та ступінь дисоціації у вихідному (1) і в отриманому (2) розчинах. Поясніть зміни ступеня дисоціації кислоти.

№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	K	V_2 , мл	C_{H_2} , моль екв/л	№	V_1 , мл	C_1 , моль/л	K	V_2 , мл	C_{H_2} , моль екв/л
1	97	0,134	$2,60 \cdot 10^{-4}$	96	0,100	16	127	0,179	$3,80 \cdot 10^{-4}$	126	0,130
2	99	0,137	$2,68 \cdot 10^{-4}$	98	0,102	17	129	0,182	$3,88 \cdot 10^{-4}$	128	0,132
3	101	0,140	$2,76 \cdot 10^{-4}$	100	0,104	18	131	0,185	$3,96 \cdot 10^{-4}$	130	0,134
4	103	0,143	$2,84 \cdot 10^{-4}$	102	0,106	19	133	0,188	$4,04 \cdot 10^{-4}$	132	0,136
5	105	0,146	$2,92 \cdot 10^{-4}$	104	0,108	20	135	0,191	$4,12 \cdot 10^{-4}$	134	0,138
6	107	0,149	$3,00 \cdot 10^{-4}$	106	0,110	21	137	0,194	$4,20 \cdot 10^{-4}$	136	0,140
7	109	0,152	$3,08 \cdot 10^{-4}$	108	0,112	22	139	0,197	$4,28 \cdot 10^{-4}$	138	0,142
8	111	0,155	$3,16 \cdot 10^{-4}$	110	0,114	23	141	0,200	$4,36 \cdot 10^{-4}$	140	0,144
9	113	0,158	$3,24 \cdot 10^{-4}$	112	0,116	24	143	0,203	$4,44 \cdot 10^{-4}$	142	0,146
10	115	0,161	$3,32 \cdot 10^{-4}$	114	0,118	25	145	0,206	$4,52 \cdot 10^{-4}$	144	0,148
11	117	0,164	$3,40 \cdot 10^{-4}$	116	0,120	26	147	0,209	$4,60 \cdot 10^{-4}$	146	0,150
12	119	0,167	$3,48 \cdot 10^{-4}$	118	0,122	27	149	0,212	$4,68 \cdot 10^{-4}$	148	0,152
13	121	0,170	$3,56 \cdot 10^{-4}$	120	0,124	28	151	0,215	$4,76 \cdot 10^{-4}$	150	0,154
14	123	0,173	$3,64 \cdot 10^{-4}$	122	0,126	29	153	0,218	$4,84 \cdot 10^{-4}$	152	0,156
15	125	0,176	$3,72 \cdot 10^{-4}$	124	0,128	30	155	0,221	$4,92 \cdot 10^{-4}$	154	0,158

Задачі для самостійного розв'язку

1. Який об'єм розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини гідроген хлориду $0,1$ моль/дм³ необхідно додати до розчину амоніаку (NH_3) об'ємом 50 см³ з молярною концентрацією речовини $0,25$ моль/дм³, щоб отримати розчин з pH 9?

2. Який об'єм розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини $NaOH$ $0,1$ моль/дм³ необхідно додати до 50 см³ розчину NaH_2PO_4 з молярною концентрацією речовини NaH_2PO_4 $0,2$ моль/дм³, щоб pH був рівним 7,0?

3. Яку масу речовини натрій карбонату треба додати до 50 см³ розчину натрій гідрокарбонату з молярною концентрацією речовини $NaHCO_3$ $0,25$ моль/дм³, щоб отримати розчин з pH 10?

4. Який об'єм розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини гідроген хлориду $0,1 \text{ моль/дм}^3$ необхідно додати до розчину, що містить натрій карбонат масою 1 г у 250 см^3 води, щоб отримати розчин з pH 10?

5. Який об'єм розчину калій гідроксиду з молярною концентрацією речовини KOH $0,5 \text{ моль/дм}^3$ треба додати до 50 см^3 розчину K_2HPO_4 з молярною концентрацією речовини 1 моль/дм^3 , щоб отримати розчин з pH 11?

6. Яку масу речовини натрій дигідрогенфосфату (NaH_2PO_4) необхідно додати до 250 см^3 розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини NaOH $0,15 \text{ моль/дм}^3$, щоб отримати розчин з pH 7,0?

7. На яку величину зміниться pH розчину, що складається з $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і NH_4Cl з молярними концентраціями речовин $1,1 \text{ моль/дм}^3$, якщо до нього додати розчин гідроген хлориду з молярною концентрацією речовини HCl $0,1 \text{ моль/дм}^3$?

8. Як зміниться ступінь дисоціації форміатної кислоти, якщо до 400 см^3 її розчину з молярною концентрацією речовини HCOOH $0,5 \text{ моль/дм}^3$ додати розчин натрій форміату об'ємом 100 см^3 , що містить речовину HCOONa масою $3,4 \text{ г}$?

9. Який pH у розчині амоній гідроксиду ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) з молярною концентрацією речовини амоніаку NH_3 $0,05 \text{ моль/дм}^3$, до 1 дм^3 якого додали амоній хлорид кількістю речовини $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ($\gamma(\text{NH}_4^+) = 0,76$)? 10. Обчислити pH розчину, що містить $0,5 \text{ моль/дм}^3$ речовини H_3PO_4 і $0,25 \text{ моль/дм}^3$ речовини NaH_2PO_4 .

11. Обчислити рівноважні молярні концентрації H_2S і іонів HS^- у розчині сульфідної кислоти з молярною концентрацією речовини H_2S $0,1 \text{ моль/дм}^3$ при $pH = 5,0$.

12. pH розчину, через який був пропущений гідроген сульфід H_2S , дорівнює 8,3. Обчислити рівноважні молярні концентрації іонів HS^- і S^{2-} у цьому розчині.

13. Обчислити рівноважні молярні концентрації H_2SO_3 і іонів HSO_3^- у розчині сульфатної(IV) кислоти з молярною концентрацією речовини H_2SO_3 $0,1 \text{ моль/дм}^3$ при pH 4,0.

14. Яка молярна концентрація речовини Pb^{2+} залишається у розчині при осадженні його у вигляді плумбум сульфату дією еквівалентної кількості сульфатної кислоти?

15. До 50 см^3 розчину аргентум нітрату ($C(\text{AgNO}_3)=1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$) додали 150 см^3 розчину натрій хлориду ($C(\text{NaCl})=0,01 \text{ моль/дм}^3$). Обчислити молярні концентрації речовин Ag^+ і Cl^- у отриманому розчині.

16. Обчислити молярну концентрацію речовини Ba^{2+} у розчині, якщо до 100 см^3 розчину барій хлориду ($C(\text{BaCl}_2)=0,05 \text{ моль/дм}^3$) додали 100 см^3 розчину натрій сульфату ($C(\text{Na}_2\text{SO}_4)=0,06 \text{ моль/дм}^3$).

17. Обчислити молярну концентрацію речовини Mg^{2+} -іона в насиченому розчині амоній магній фосфату (MgNH_4PO_4), у якому молярна концентрація речовини амоній-іона дорівнює $0,5 \text{ моль/дм}^3$, а іона PO_4^{3-} – $0,001 \text{ моль/дм}^3$.

18. Обчислити pH розчину, одержаному при змішуванні 150 см^3 розчину форміатної кислоти ($C(\text{HCOOH}) = 0,08 \text{ моль/дм}^3$) і 180 см^3 розчину натрій форміату ($C(\text{HCOONa}) = 0,15 \text{ моль/дм}^3$).

19. Скільки г Na_2SO_4 потрібно додати до $300 \text{ мл } 10^{-3} \text{ М HCl}$, щоб змінити pH на $0,15$ одиниці?

20. Скільки мл $0,1 \text{ М}$ розчину NaOH потрібно додати до $100 \text{ мл } 0,05 \text{ М NH}_4\text{Cl}$, щоб одержати розчин з pH $9,0$? Яка буферна ємність цього розчину?

21. Як зміниться pH $0,01 \text{ М NaOH}$, якщо до 200 мл цього розчину додати 3 г натрій сульфату?

22. Скільки мг NaOH потрібно додати до $500 \text{ мл } 0,0365\%$ -вого розчину HCl , щоб підвищити pH цього розчину на $1,0$?

23. Як зміниться pH $2 \cdot 10^{-4} M$ HNO_3 , якщо у 200 мл цього розчину розчинити 2,02 г KNO_3 ?

24. Як зміниться pH , якщо до 500 мл 0,01 М HNO_3 додати 14,61 г натрій хлориду?

25. Який об'єм (мл за н.у.) вуглекислого газу треба пропустити крізь 200 мл 0,01 М розчину натрій гідроксиду (CO_2 поглинається кількісно), щоб pH одержаного розчину становив 8,34?

26. У якому об'ємі (мл) 0,1 М $NaHCO_3$ потрібно розчинити 1 г Na_2CO_3 , щоб одержати буферний розчин з pH 10,0?

27. Який об'єм NH_3 (мл за н.у.) треба пропустити крізь 200 мл 0,01 М HCl (газ поглинається кількісно), щоб підвищити pH розчину до 5,63?

28. Скільки г K_2CrO_4 потрібно додати до 100 мл 0,05 М $KHCrO_4$, щоб одержати буферний розчин з pH 6,5?

29. Скільки мл 0,05 М KOH потрібно додати до 200 мл 0,04 М NH_4Cl , щоб одержати розчин з pH 9,5?

30. Скільки мл 1 М HCl потрібно додати до 500 мл 0,2%-вого розчину $Ba(OH)_2$, щоб зменшити pH цього розчину на 1,0?

3. РІВНОВАГА В ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

Реакції з утворенням осадів малорозчинних сполук, а також розчинення осадів мають широке застосування в якісному та кількісному аналізах. Системи осад – насичений розчин малорозчинних сполук є гетерогенними, у яких за певних умов устанавлюється хімічна рівновага. Теоретичне обґрунтування перебігу реакцій осадження – розчинення надається в межах теорії хімічної рівноваги.

У гетерогенній системі осад – насичений розчин малорозчинної сполуки має місце хімічна рівновага



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

$$\text{ДР} = \alpha_{\text{Me}^+} \cdot \alpha_{\text{A}^-} \quad \text{або} \quad \text{ДР} = [\text{Me}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot \gamma_{\text{Me}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-},$$

де α_{Me^+} і α_{A^-} – відповідно активність катіонів і аніонів; $[\text{Me}^+]$ і $[\text{A}^-]$ – відповідно концентрації катіонів і аніонів; γ_{Me^+} і γ_{A^-} – коефіцієнти активностей катіонів і аніонів.

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

$$\text{ДР} = [\text{Me}^+] \cdot [\text{A}^-].$$

Значення констант розчинності (добутку розчинності) при $T = \text{const}$ є величинами сталими та занесеними до довідників (Додаток Г). За величиною добутку розчинності можна розрахувати розчинність малорозчинної сполуки, концентрацію іонів сполук у насиченому розчині, концентрацію реагента осаджувача, оцінити можливість утворення осаду.

**Розчинність малорозчинних сполук.
Добуток розчинності. Сольовий ефект.**

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



матиме вигляд $ДР = [Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$.

Умови виділення та розчинення осаду електроліту:

- якщо $[Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n > ДР$, то розчин пересичений, осад випадає;

- якщо $[Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = ДР$, то розчин насичений, система перебуває в стані рівноваги;

- якщо $[Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n < ДР$, то розчин ненасичений, осад розчиняється.

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

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

Для бінарної малорозчинної сполуки MeA розчинність розраховується за рівнянням

$$S_{MeA} = \sqrt{ДР_{MeA}},$$

для малорозчинних сполук типу $Me_m A_n$

$$S_{Me_m A_n} = \sqrt[m+n]{\frac{ДР_{Me_m A_n}}{m^m \cdot n^n}}.$$

Розчинність може бути розрахована за рівнянням з одним невідомим, приймаючи за невідоме концентрацію одного із іонів у насиченому розчині.

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

Якщо до насиченого розчину малорозчинного електроліту долити розчин іншого електроліту, який містить однойменний (спільний) іон з осадом, то добуток молярних концентрацій іонів стане більшим за величину добутку розчинності, розчин стає пересиченим, а пересичені розчини нестійкі; при стоянні вони виділяють частину розчиненої речовини у вигляді осаду. Отже, *при додаванні однойменних іонів до насичених розчинів малорозчинних електролітів розчинність цих малорозчинних електролітів зменшується.*

При додаванні до насиченого розчину малорозчинного електроліту сильних електролітів, що не містять однойменних з осадом іонів, розчинність малорозчинного електролітів збільшується. Це явище називається **сольовим ефектом**. Наприклад, експериментально встановлено, що розчинність CaSO_4 , SrSO_4 і BaSO_4 збільшується при додаванні до їх насичених розчинів KCl , NaCl , KNO_3 , NaNO_3 тощо.

Дробове осадження – це послідовне осадження іонів із розчину, який аналізують, при дії загального реагенту внаслідок різної розчинності малорозчинних сполук, які утворюються в результаті реакції. Наприклад, якщо до розчину, який містить йодид, бромід- і хлорид-іони, повільно приливати розчин нітрату срібла, то спочатку випадає осад йодиду аргентуму ($\text{ДР} = 8,3 \cdot 10^{-17}$), потім – бромиду срібла ($\text{ДР} = 5,3 \cdot 10^{-13}$) і в останню чергу – найбільш розчинний хлорид аргентуму ($\text{ДР} = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

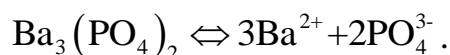
Дробове осадження можна застосовувати для відділення іонів один від одного в процесі аналізу і при цьому, чим більша різниця в розчинності малорозчинних сполук, що утворюються, тим скоріше проводиться вибіркоче (селективне) осадження.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Визначте кількість грамів іонів Ba^{2+} в 1 л насиченого розчину Барій ортофосфату. Розрахуйте, як зміниться концентрація іонів Ba^{2+} , якщо в 1 л цього розчину розчинити 16,4 г натрій ортофосфату.

$$D_{Ba_3(PO_4)_2} = 6,03 \cdot 10^{-39}.$$

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



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

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

Розрахуємо розчинність цієї сполуки за рівнянням:

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

Концентрація іонів Ba^{2+} у розчині дорівнює

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

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

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

Визначимо молярну концентрацію солі Na_3PO_4 :

$$M_{Na_3PO_4} = 164 \text{ г/моль; } C_M = \frac{16,4}{164} = 0,1 \text{ моль/л; } [PO_4^{3-}] = C_M = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Вираз добутку розчинності $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ після додавання в розчин солі Na_3PO_4 матиме вигляд $\text{ДР}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot 0,1^2$.

$$\text{Звідси } [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{\text{ДР}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2}}{0,1^2}} = \sqrt[3]{\frac{6,03 \cdot 10^{-39}}{10^{-2}}} = 8,45 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

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

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

Приклад 2. Визначте добуток розчинності стронцій карбонату, якщо його розчинність при 25°C дорівнює 0,001554 г/л. $M_{\text{SrCO}_3} = 148 \text{ г/моль}$.

Розв'язок. Визначимо розчинність SrCO_3 в моль/л

$$P_{\text{SrCO}_3} = \frac{0,001554}{148} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Стронцій карбонату дисоціює за схемою



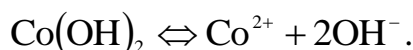
Виходячи з рівняння дисоціації, одержуємо формулу добутку розчинності:

$$\text{ДР} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Приклад 3. Розрахуйте величини $p\text{H}$, при яких починається і закінчується осадження кобальт гідроксиду з 0,1 М розчину кобальт сульфату.

$$\text{ДР}_{\text{Co}(\text{OH})_2} = 2,0 \cdot 10^{-15}.$$

Розв'язок. У розчині $\text{Co}(\text{OH})_2$ дисоціює за схемою:



Тоді добуток розчинності становитиме

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

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

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

Звідси

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

Виходячи з іонного добутку води, маємо

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

Водневий показник розчину на початку осадження $\text{Co}(\text{OH})_2$ буде дорівнювати

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

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

Тоді

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-15}}{10^{-6}}} = 4,47 \cdot 10^{-5},$$

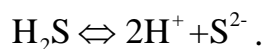
$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{4,47 \cdot 10^{-5}} = 2,24 \cdot 10^{-10},$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2,24 \cdot 10^{-10} = 9,65.$$

Приклад 4. Визначте, чи випаде осад Нікель сульфідом з 0,1 М розчину нікель сульфату, що містить 0,2 М етанової кислоти, при насиченні розчину дигідроген сульфідом при кімнатній температурі.

$$D_{\text{P}_{\text{NiS}}} = 3,2 \cdot 10^{-19}. \quad K_{\text{д, H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-20}. \quad C_{\text{нас, H}_2\text{S}} = 0,1 \text{ М}. \quad K_{\text{д, HAc}} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Розв'язок. Дигідроген сульфідом – слабка кислота, яка дисоціює за схемою



Звідси

$$K_{\text{д, H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \text{ а } [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{д, H}_2\text{S}} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Концентрацію іонів гідрогену в розчині слабкої етанової кислоти розрахуємо за рівнянням:

$$[H^+] = \sqrt{K_{д,НАс} \cdot C_{НАс}} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-1}} = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Тоді

$$[S^{2-}] = \frac{1,2 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-1}}{(1,87 \cdot 10^{-3})^2} = 3,4 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

Оскільки $NiSO_4$ – сильний електроліт, то $[Ni^{2+}] = C_{соли} = 0,1$ моль/л.

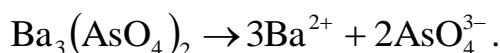
Осадок малорозчинної сполуки буде випадати за умови, якщо $[Ni^{2+}] \cdot [S^{2-}] > DP_{NiS}$.

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

Отже, за цих умов осад NiS буде випадати.

Приклад 5. Як зміниться розчинність $Ba_3(AsO_4)_2$ при додаванні до його насиченого розчину 0,1 М розчину хлориду барію. $DP_{Ba_3(AsO_4)_2} = 1,1 \cdot 10^{-13}$.

Розв'язок. У насиченому розчині осад $Ba_3(AsO_4)_2$ дисоціює за схемою



Добуток розчинності становитиме $DP_{Ba_3(AsO_4)_2} = [Ba^{2+}]^3 \cdot [AsO_4^{3-}]^2$.

Розчинність у насиченому розчині розрахуємо за рівнянням:

$$P_{Ba_3(AsO_4)_2} = \sqrt[m+n]{\frac{DP_{Me_mAn}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3+2]{\frac{1,1 \cdot 10^{-13}}{3^3 \cdot 2^2}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

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

$$P_{Ba_3(AsO_4)_2} = \sqrt{\frac{DP}{[Ba^{2+}]^3}} = \sqrt[3+2]{\frac{1,1 \cdot 10^{-13}}{0,1^3}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Розчинність зменшилась

$$\frac{1 \cdot 10^{-3}}{1,05 \cdot 10^{-5}} \approx 100 \text{ разів.}$$

Багатоваріантні завдання

1. Розрахувати добуток розчинності солей, якщо відома розчинність їх у воді:

№	Сіль	Розчинність, S г/дм ³	№	Сіль	Розчинність, S г/дм ³
1	AgI	$2,87 \cdot 10^{-3}$	6	PbF ₂	$7,18 \cdot 10^{-2}$
2	CaCO ₃	$6,2 \cdot 10^{-3}$	7	AgCNS	$1,74 \cdot 10^{-4}$
3	Ag ₃ PO ₄	$1,96 \cdot 10^{-3}$	8	Ce ₂ [PtCl ₆]	$7,99 \cdot 10^{-1}$
4	BaF ₂	1,14	9	RaSO ₄	$2,11 \cdot 10^{-3}$
5	Fe(OH) ₃	$2,0 \cdot 10^{-8}$	10	AgIO ₃	$4,89 \cdot 10^{-2}$

2. Розрахувати добуток розчинності солей, якщо насичений розчин містить:

- 3,84 мг PbSO₄ в 100 см³ води.
- 0,32 г KHC₄H₄O₆ в 100 см³ води.
- 0,57 мг BaCrO₄ в 200 см³ води.
- 2,15 мг MgNH₄PO₄ в 250 см³ води.
- 7,182 г PbF₂ в 100 см³ води.
- 3,72 г Ag₃[Fe(CN)₆] в 500 см³ води.
- 3,412 г TlCNS в 100 см³ води.
- 106 г Ca₃(PO₄)₂ в 500 см³ води.
- 2,58 г BaF₂ в 200 см³ води.

3. Розрахувати розчинність у моль/дм³ та г/дм³, якщо відомо добуток розчинності солі:

№	Сіль	ДР	№	Сіль	ДР
1	PbBr ₂	$3,9 \cdot 10^{-5}$	6	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	$4,1 \cdot 10^{-39}$
2	BiI ₃	$8,1 \cdot 10^{-19}$	7	Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$
3	Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	8	Ag ₂ SO ₄	$1,5 \cdot 10^{-14}$
4	PbI ₂	$7,2 \cdot 10^{-9}$	9	La(IO ₃) ₃	$6,2 \cdot 10^{-12}$
5	Sr(IO ₃) ₂	$3,3 \cdot 10^{-7}$	10	Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$

4. Чи утворюється осад при зливанні розчинів (концентрації дані в моль/дм³ або в масових частках)?

№	Умова задачі	ДР
1	50 см ³ 0,001 М CaCl ₂ та 150 см ³ 0,05 М Na ₃ PO ₄	2,0 · 10 ⁻²⁹
2	30 см ³ 0,1%-ний Pb(CH ₃ COO) ₂ та 70 см ³ 0,02 М K ₂ CrO ₄	1,8 · 10 ⁻¹⁴
3	120 см ³ 0,001 М СчSO ₄ та 30 см ³ 0,01 М KCNS	4,8 · 10 ⁻¹⁵
4	40 см ³ 0,01 М Mn(NO ₃) ₂ та 160 см ³ 0,015%-ний Na ₂ S	2,5 · 10 ⁻¹⁰
5	20 см ³ 0,001 М AgNO ₃ та 80 см ³ 0,002%-ний K ₂ CrO ₄	1,1 · 10 ⁻¹²
6	300 см ³ 0,05%-ний Pb(CH ₃ COO) ₂ та 100 см ³ 0,001 М KI	1,1 · 10 ⁻⁹
7	250 см ³ 0,015%-ний BaCl ₂ та 150 см ³ 0,01 М Na ₂ CO ₃	4,0 · 10 ⁻¹⁰
8	100 см ³ 0,01%-ний Sr(NO ₃) ₂ та 250 см ³ 0,001 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	1,6 · 10 ⁻⁷
9	150 см ³ 0,01 М FeCl ₂ та 350 см ³ 0,01%-ний КОН	3,0 · 10 ⁻¹⁶
10	200 см ³ 0,1%-ний Al ₂ (SO ₄) ₃ та 100 см ³ 0,001 М NaOH	3,2 · 10 ⁻³⁴

5. За відомим добутком розчинності, розрахуйте *pH* початку та кінця осадження гідроксидів та їх розчинність у г/дм³:

№	Гідроксид	ДР	№	Гідроксид	ДР
1	Fe(OH) ₂	3,0 · 10 ⁻¹⁶	6	Al(OH) ₃	3,2 · 10 ⁻³⁴
2	Cr(OH) ₂	2,2 · 10 ⁻²⁰	7	Zn(OH) ₂	1,2 · 10 ⁻¹⁷
3	Mn(OH) ₂	4,0 · 10 ⁻¹⁴	8	Sn(OH) ₂	6,3 · 10 ⁻²⁷
4	Fe(OH) ₃	3,8 · 10 ⁻³⁸	9	Cr(OH) ₃	6,3 · 10 ⁻³¹
5	Co(OH) ₂	2,0 · 10 ⁻¹⁶	10	Pb(OH) ₂	5,0 · 10 ⁻¹⁶

6. За величиною ДР розрахуйте розчинність малорозчинного електроліту з урахуванням коефіцієнтів активності іонів (концентрація дана в моль/дм³ або в масових частках):

№	Малорозчинна сполука	ДР	Сильний електроліт	Концентрація
1	CrCNS	4,8 · 10 ⁻¹⁵	CrSO ₄	0,5 М
2	Mn(OH) ₃	1,0 · 10 ⁻³⁶	NaOH	0,3 М
3	Pb ₃ (PO ₃) ₂	7,8 · 10 ⁻⁴³	Na ₃ PO ₄	0,2 М
4	CdCO ₃	1,0 · 10 ⁻¹²	CdCl ₂	0,1 М
5	AgCN	1,4 · 10 ⁻¹⁶	AgNO ₃	0,1 М
6	PbS	2,5 · 10 ⁻²⁷	Pb(NO ₃) ₂	0,1 М
7	AgCl	1,78 · 10 ⁻¹¹	NaCl	0,05 М
8	BiPO ₄	1,3 · 10 ⁻²³	K ₃ PO ₄	0,05 М
9	Cr(OH) ₂	2,2 · 10 ⁻²⁰	CrSO ₄	0,04 М

10	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	K ₂ CrO ₄	0,03 М
11	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	Ca(NO ₃) ₂	2,5 %
12	CrS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	CrSO ₄	2 %
13	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Na ₂ SO ₄	0,02 М
14	AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	KBr	0,02 М
15	Co(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-45}$	KOH	2 %
16	Fe(OH) ₂	$3,0 \cdot 10^{-16}$	NaOH	1,5 %
17	Co(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-16}$	CoCl ₂	0,01 М
18	MnS	$2,5 \cdot 10^{-11}$	Mn(NO ₃) ₂	0,9 %
19	Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$	MgCl ₂	0,3 %
20	Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	AgNO ₃	0,2 %

7. Розрахуйте розчинність солі S_1 (моль/л і г/100 г розчину, $\rho = 1$ г/мл) у чистій воді та в C_1 молярному розчині солі S_2 . Добуток розчинності солі S_1 дорівнює ДР.

№	S_1	S_2	C_1 , МОЛЬ/Л	ДР	№	S_1	S_2	C_1 , МОЛЬ/Л	ДР
1	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ CrO ₄	0,032	$1 \cdot 10^{-10}$	16	CsCo(NO ₂) ₆	CsCl	0,013	$6 \cdot 10^{-16}$
2	Ag ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,005	$1 \cdot 10^{-20}$	17	CsClO ₄	CsNO ₃	0,200	$4 \cdot 10^{-3}$
3	Ag ₃ WO ₄	K ₃ WO ₄	0,017	$5 \cdot 10^{-12}$	18	Rb ₂ PtCl ₆	RbNO ₃	0,056	$9 \cdot 10^{-8}$
4	Cs ₂ PtCl ₆	CsNO ₃	0,070	$3 \cdot 10^{-8}$	19	RbCo(NO ₂) ₆	RbCl	0,021	$1 \cdot 10^{-15}$
5	CsCo(NO ₂) ₆	CsCl	0,011	$6 \cdot 10^{-16}$	20	Li ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,100	$3 \cdot 10^{-9}$
6	CsClO ₄	CsNO ₃	0,080	$4 \cdot 10^{-3}$	21	LiF	KF	0,260	$2 \cdot 10^{-3}$
7	Rb ₂ PtCl ₆	RbNO ₃	0,050	$9 \cdot 10^{-8}$	22	Ag ₂ CrO ₄	Na ₂ CrO ₄	0,015	$1 \cdot 10^{-12}$
8	RbCo(NO ₂) ₆	RbCl	0,019	$1 \cdot 10^{-15}$	23	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ CrO ₄	0,039	$1 \cdot 10^{-10}$
9	Li ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,220	$3 \cdot 10^{-9}$	24	Ag ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,006	$1 \cdot 10^{-20}$
10	LiF	KF	0,470	$2 \cdot 10^{-3}$	25	Ag ₃ WO ₄	K ₃ WO ₄	0,023	$5 \cdot 10^{-12}$
11	Ag ₂ CrO ₄	Na ₂ CrO ₄	0,011	$1 \cdot 10^{-12}$	26	Cs ₂ PtCl ₆	CsNO ₃	0,090	$3 \cdot 10^{-8}$
12	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ CrO ₄	0,060	$1 \cdot 10^{-10}$	27	CsCo(NO ₂) ₆	CsCl	0,015	$6 \cdot 10^{-16}$
13	Ag ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	0,002	$1 \cdot 10^{-20}$	28	CsClO ₄	CsNO ₃	0,110	$4 \cdot 10^{-3}$
14	Ag ₃ WO ₄	K ₃ WO ₄	0,020	$5 \cdot 10^{-12}$	29	Rb ₂ PtCl ₆	RbNO ₃	0,062	$9 \cdot 10^{-8}$
15	Cs ₂ PtCl ₆	CsNO ₃	0,080	$3 \cdot 10^{-8}$	30	RbCo(NO ₂) ₆	RbCl	0,023	$1 \cdot 10^{-15}$

Задачі для самостійного розв'язку

1. Визначте розчинність ферум (III) гідроксиду і концентрацію іонів Fe³⁺ (г/л) в насиченому розчині. $ДР_{Fe(OH)_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$.

2. Визначте добуток розчинності Кальцій карбонату, якщо його розчинність дорівнює 0,00069 г/л при 25° С.

3. Розчинність Кальцій карбонату при 25° С дорівнює 0,00069 г/л. Визначте, у скільки разів зменшиться розчинність Кальцій карбонату, якщо до 0,5 л цього розчину додати 10,6 г Na_2CO_3 . $\text{ДР}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

4. Визначте, чи буде випадати осад плюмбум (II) хлориду при змішуванні 0,05 Н розчину плюмбум (II) нітрату з рівним об'ємом 0,05 Н розчину гідроген хлориду. $\text{ДР}_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

5. Обчисліть, чи буде утворюватися осад стронцій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001 М розчинів SrCl_2 і K_2SO_4 . $\text{ДР}_{\text{SrSO}_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$.

6. Визначте, чи буде випадати осад барій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001 М розчинів BaCl_2 і K_2SO_4 . $\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

7. Концентрація іонів S^{2-} у водному розчині дигідроген сульфіді дорівнює $1,2 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Визначте, чи буде випадати осад плюмбум сульфіді в насиченому розчині плюмбум (II) хлориду. $\text{ДР}_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $\text{ДР}_{\text{PbS}} = 2,5 \cdot 10^{-27}$.

8. Розрахуйте, чи буде випадати осад плюмбум сульфату, якщо змішати рівні об'єми 10^{-4} М розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ і 10^{-3} М розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. $\text{ДР}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

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

10. Визначте кількість грамів іонів Au^{3+} у насиченому розчині $\text{Au}(\text{OH})_3$. $\text{ДР}_{\text{Au}(\text{OH})_3} = 10^{-53}$.

11. Розрахуйте кількість грамів іонів Ca^{2+} у насиченому розчині кальцій ортоарсенату. $\text{ДР}_{\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2} = 6,8 \cdot 10^{-19}$.

12. Визначте кількість грамів іонів Fe^{3+} у насиченому розчині берлінської блакиті. $\text{ДР}_{\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3} = 3 \cdot 10^{-41}$.

13. Обчисліть величини pH , при яких починається і закінчується осадження Кадмій сульфід з 0,01 М розчину кадмій сульфату при насиченні водного розчину дигідроген сульфідом з концентрацією 0,1 М. $\text{ДР}_{\text{CdS}} = 7,9 \cdot 10^{-27}$. $K_{\text{д, H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-20}$.

14. Розрахуйте величини pH , при яких починається і закінчується осадження манган сульфід з 0,001 М розчину манган (II) хлориду при насиченні водного розчину дигідроген сульфідом з концентрацією 0,1 М. $\text{ДР}_{\text{MnS}} = 2,5 \cdot 10^{-13}$. $K_{\text{д, H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-20}$.

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

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

17. Розрахуйте добуток розчинності барій пірофосфату, якщо в 100 мл розчину міститься $90,552 \cdot 10^{-4}$ г $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

18. Визначте, чи випаде осад MgNH_4PO_4 , якщо змішати рівні об'єми 0,01 М розчинів MgCl_2 , NH_4OH , Na_2HPO_4 .

$$\text{ДР}_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-13}. K_{\text{д, NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}. K_{\text{д, HPO}_4^{2-}} = 4,4 \cdot 10^{-13}.$$

19. У 500 мл міститься 0,16 г бромід-іона. Визначте кількість мілілітрів 1 М розчину плюмбум (II) нітрату, який потрібен для осадження PbBr_2 . $\text{ДР}_{\text{PbBr}_2} = 1,9 \cdot 10^{-6}$.

20. Визначте, чи буде досягнуте повне осадження кобальт сульфїду, якщо пропускати дигїдроген сульфїду до насичення через 0,01 М розчин кобальт (II) хлориду при $\text{pH} = 7$. $\text{DP}_{\text{CoS}} = 4 \cdot 10^{-21}$. $K_{\text{д, H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-20}$. $C_{\text{нас, H}_2\text{S}} = 0,1 \text{ М}$.

21. Чи можна вважати розчин аргентум ортофосфату насиченим, якщо концентрація іонів Ag^+ у цьому розчині дорівнює $9,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л? $\text{DP}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-20}$.

22. Розрахуйте, чи буде утворюватися осад магній (II) гїдроксиду з 0,02 М розчину магній (II) хлориду у присутності 0,02 М розчину амоній хлориду. $\text{DP}_{\text{Mg(OH)}_2} = 6 \cdot 10^{-10}$.

23. Визначте концентрацію хромат-іонів на початку осадження плюмбум хромату з 0,01 М розчину плюмбум (II) нїтрату. $\text{DP}_{\text{PbCrO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$.

24. Чи можливе осадження цинк сульфїду з розчину, що містить 0,04 моль/л цинк сульфату і 0,4 моль/л амоній хлориду, насиченого дигїдроген сульфїдом? $\text{DP}_{\text{ZnS}} = 1,6 \cdot 10^{-24}$. $K_{\text{д, H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-20}$. $C_{\text{нас, H}_2\text{S}} = 0,1 \text{ М}$.

25. Визначте концентрацію амоній гїдроксиду, при якій починається утворення осаду ферум (III) гїдроксиду з 0,001 М розчину ферум (III) хлориду. $\text{DP}_{\text{Fe(OH)}_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$. $K_{\text{д, NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

26. Визначте концентрацію іонів Pb^{2+} : а) в насиченому розчині плюмбум хромату; б) в насиченому розчині плюмбум хромату в присутності 0,01 М розчину Na_2CrO_4 ; в) у насиченому розчині плюмбум хромату в присутності 0,01 М розчину $\text{Pb(NO}_3)_2$. $\text{DP}_{\text{PbCrO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$.

27. Розрахуйте, чи буде утворюватися осад манган сульфїду при насиченні гїдроген сульфїдом розчину, що містить 0,01 М MnSO_4 , 0,1 М NH_4Cl і 0,01 М NH_4OH . $\text{DP}_{\text{MnS}} = 2,5 \cdot 10^{-10}$. $K_{\text{д, NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$. $K_{\text{д, H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-20}$. $C_{\text{нас, H}_2\text{S}} = 0,1 \text{ М}$.

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

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

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

4. РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ

Реакції окиснення – відновлення мають велике значення у хімічному аналізі. До них належать реакції, у яких відбувається перехід електронів від іонів або атомів одних речовин до інших.

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

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{ок.}}}{\alpha_{\text{відн.}}},$$

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

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

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{ок.}}}{\alpha_{\text{відн.}}}.$$

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

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок.}}}{C_{\text{відн.}}}.$$

Для металевих редокс-систем $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^{\circ}$ розрахункова формула має такий вигляд

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \alpha_{\text{Me}^{n+}} \quad \text{або} \quad \varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}].$$

У випадках, коли окисневмісна окисна форма переходить у відновну за участю іонів гідрогену, треба при розрахунках потенціалу враховувати pH середовища

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{ок.}} \cdot \alpha_{\text{H}^+}^m}{\alpha_{\text{відн.}}} \quad \text{або} \quad \varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок.}} \cdot C_{\text{H}^+}^m}{C_{\text{відн.}}},$$

де $\alpha_{\text{ок.}}$, $\alpha_{\text{відн.}}$, $C_{\text{ок.}}$, $C_{\text{відн.}}$ – відповідно активності й концентрації окисної та відновної форм системи; α_{H^+} , C_{H^+} , – відповідно активність і концентрація іонів гідрогену в розчині, m – кількість іонів гідрогену, що беруть участь у реакції.

Потенціал водневого електрода визначається за рівнянням

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg \alpha_{\text{H}^+} = -0,059 \text{p}\alpha_{\text{H}^+} \quad \text{або} \quad \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg [\text{H}^+] = -0,059 \text{pH},$$

де α_{H^+} , $[\text{H}^+]$ – відповідно активність і концентрація іонів гідрогену в розчині
 $\text{p}\alpha_{\text{H}^+}$, pH – відповідно показник активності іонів гідрогену і водневий показник.

Електрорушійну силу гальванічного елемента можна обчислити за формулою

$$E = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}},$$

де $\varphi_{\text{К}}$ і $\varphi_{\text{А}}$ – відповідно потенціал катода і анода, В.

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

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2},$$

де α_1 і α_2 - активності іонів металу в розчинах за умови, що $\alpha_1 > \alpha_2$.

Константу рівноваги окисно-відновної реакції розраховують за рівнянням

$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{n(\varphi_{\text{ок.}}^{\circ} - \varphi_{\text{відн.}}^{\circ})}{0,059},$$

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

Значення стандартних потенціалів окисників і відновників наведено в додатку Д.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Визначити напрям окисно-відновної реакції $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$, якщо концентрації компонентів дорівнюють: $C(Fe^{3+}) = C(Sn^{2+}) = 0,001$ моль/дм³, $C(Fe^{2+}) = C(Sn^{4+}) = 0,1$ моль/дм³.

Розв'язок. За рівнянням Нернста редокс-потенціал системи визначається:

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059/n \cdot \lg C(Fe^{3+})/C(Fe^{2+});$$

$$\varphi^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,771 \text{ В (табличне значення).}$$

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,771 \text{ В} + 0,059/1 \cdot \lg 0,001/0,1 = 0,653 \text{ В};$$

$$\varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = \varphi^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + 0,059/n \cdot \lg C(Sn^{4+})/C(Sn^{2+});$$

$$\varphi^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0,15 \text{ В (табличне значення).}$$

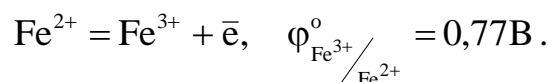
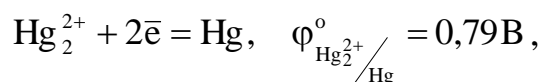
$$\varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15 \text{ В} + 0,059/2 \cdot \lg 0,001/0,01 = 0,21 \text{ В.}$$

Редокс-пара з більшим окисно-відновним потенціалом є окисником щодо редокс-пари з меншим окисно-відновним потенціалом. Отже, в цій окисно-відновній реакції окисником є Fe^{3+} , а відновником – Sn^{2+} . Реакція буде проходити в бік утворення Sn^{4+} і Fe^{2+} .

$$E = \varphi_{ок} - \varphi_{ред} = 0,653 - 0,21 = 0,443 \text{ В} > 0.$$

Приклад 2. Визначте константу рівноваги і напрямок реакції $Hg_2(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_2 \Leftrightarrow 2Hg + 2Fe(NO_3)_3$.

Розв'язок. У реакції беруть участь дві електрохімічні системи:



Константу рівноваги окисно-відновної реакції розрахуємо за рівнянням

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

Звідси

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

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

Приклад 3. Визначте потенціал окисно-відновної пари Ag^+ / Ag в насиченому розчині аргентум йодиду, а також після додавання в розчин 3,32 г/л калій йодиду. Поясніть причини зміни потенціалу. $\text{ДР}_{\text{AgJ}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$; $\varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^{\circ} = 0,799 \text{ В}$.

Розв'язок. Потенціал срібного електрода, зануреного у насичений розчин аргентум йодиду, розрахуємо за рівнянням Нернста

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

Концентрацію іонів Ag^+ у розчині розрахуємо, виходячи з добутку розчинності AgJ .

$$\text{ДР}_{\text{AgJ}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{J}^-].$$

$$\text{AgJ} = \text{Ag}^+ + \text{J}^-, \text{ оскільки } [\text{Ag}^+] = [\text{J}^-],$$

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

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

Після додавання у розчин солі КJ концентрація іонів J⁻ буде дорівнювати концентрації розчиненої солі з однойменним аніоном, що становитиме

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

З добутку розчинності AgJ знайдемо концентрацію іонів Ag^+

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

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

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

Багатоваріантні завдання

1. Підберіть коефіцієнти в окисно-відновних реакціях методом напівреакцій. Вкажіть речовину-окисник та речовину-відновник.

№	Окисно-відновна реакція
1	$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
2	$\text{KMnO}_4 + \text{Al} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$
4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{KOH}$
5	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
7	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
8	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
9	$\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
10	$\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
11	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
12	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
13	$\text{J}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
14	$\text{KJ} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
15	$\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
16	$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
17	$\text{KMnO}_4 + \text{Al} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
18	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$
19	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{KOH}$
20	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
21	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
22	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
23	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
24	$\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
25	$\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
26	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
27	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
28	$\text{J}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
29	$\text{KJ} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
30	$\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

Задачі для самостійного розв'язку

1. Розрахуйте константу рівноваги реакції при $pH=1$ і $pH=9$
 $J_2 + HAsO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow H_3AsO_4 + 2HJ$ та визначте, в який бік зсунута рівновага цієї реакції. Концентрації окисної та відновної форм однакові.
 $\varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-}^0 = 0,56V$; $\varphi_{J_2/2J^-}^0 = 0,536V$.

2. Розрахуйте потенціал напівреакції $H_3AsO_4 + 2H^+ \Leftrightarrow HAsO_2 + 2H_2O$ при $pH=1$, $[H_3AsO_4] = 10^{-2}$ моль / л; $[HAsO_2] = 10^{-1}$ моль / л. $\varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-}^0 = 0,56V$.

3. Розрахуйте потенціал напівреакції $AsO_4^{3-} + 2H_2O \Leftrightarrow AsO_2^- + 4OH^-$ при $pH=9$, $[AsO_4^{3-}] = 10^{-2}$ моль / л; $[AsO_2^-] = 10^{-1}$ моль / л та визначте окисно-відновну здатність цієї системи. $\varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-}^0 = 0,56V$.

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

5. Складіть іонно-електронне рівняння окисно-відновної пари MnO_4^-/MnO_2 та визначте потенціал цієї пари при $pH = 7$; $[MnO_4^-] = 10^{-1}$ моль / л; $\varphi_{MnO_4^-/MnO_2}^0 = 0,6V$.

6. Складіть іонно-електронне рівняння окисно-відновної пари $CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$ та визначте потенціал цієї пари при $pH=9$, $[CrO_4^{2-}] = 10^{-1}$ моль / л; $\varphi_{CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3}^0 = -0,13V$.

7. Визначте добуток розчинності аргентум хлориду, якщо електрорушійна сила елемента $Pt, H_2 / H^+ (a = 10^{-1} M) // KCl, AgCl_{нас.} / Ag$ дорівнює $0,101 V$.
 $\varphi_{AgCl/Ag}^0 = 0,224V$.

8. Розрахуйте добуток розчинності аргентум хлориду, якщо електрорушійна сила гальванічного елемента $\text{Ag} / \text{AgCl}_{\text{нас.}}, \text{KCl} // 0,1\text{M}, \text{AgNO}_3 / \text{Ag}$, дорівнює 0,808 В. $\varphi_{\text{AgCl} / \text{Ag}}^0 = 0,224\text{В}$, $\varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 = 0,799\text{В}$.

9. Електрорушійна сила гальванічного елемента $\text{Ni} / \text{NiSO}_4 // \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2, \text{Pt}$, дорівнює 0,309В. Визначте активність іонів Ni^{2+} , якщо концентрація іонів H^+ становить 1 моль/л. $\varphi_{\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}}^0 = -0,23\text{В}$.

10. Визначте потенціал окисно-відновної пари $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ при $\text{pH} = 7$, $\alpha_{\text{MnO}_4^-} = 10^{-1}$ моль/л, $\alpha_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $\varphi_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1,54\text{В}$.

11. Визначте кислотність середовища, якщо потенціал окисно-відновної пари $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ при $\alpha_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л; $\alpha_{\text{MnO}_4^-} = 10^{-4}$ моль/л, дорівнює 0,778В. $\varphi_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1,54\text{В}$.

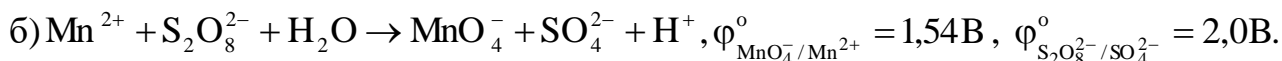
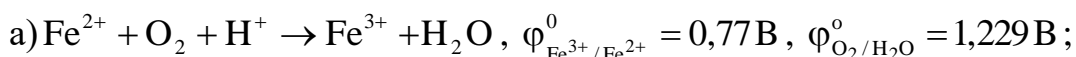
12. Розрахуйте потенціал срібного електрода, зануреного в насичений розчин AgI , що вміщує йодид-іони, активність яких дорівнює 1 моль/л. $\varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 = 0,799\text{В}$, $\text{ДР}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

13. Електрорушійна сила гальванічного елемента, що складається з платинового та насиченого каломельного електродів, занурених у розчин з іонами Fe^{2+} та Fe^{3+} , дорівнює 0,558В. Знайдіть співвідношення $\frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}$. $\varphi_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{В}$, $\varphi_{\text{кал.}}^0 = 0,2438\text{В}$.

14. Визначте, чи буде випадати осад аргентум йодиду, якщо до 0,1М розчину $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ додати 16,6 г KI . $K_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{-21}$, $\text{ДР}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

15. Розрахуйте електрорушійну силу і константу рівноваги реакції, що протікає в гальванічному елементі $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (0,01\text{M}) // \text{Sn}^{2+} (0,01\text{M}) / \text{Sn}$. $\varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 = -0,763\text{В}$, $\varphi_{\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}}^0 = -0,140\text{В}$. Напишіть рівняння реакції.

16. Розрахуйте константу рівноваги реакцій, в яких уперед необхідно підібрати коефіцієнти:



17. Для реакції $\text{J}_2 + \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{J}^- + 2\text{H}^+$ розрахуйте константу рівноваги при $\text{pH} = 2$ і $\text{pH} = 8$, прийнявши концентрації окисної та відновної форм однаковими. Вкажіть напрям реакції за даних умов.

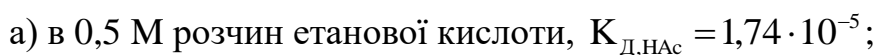
$$\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-}^{\circ} = 0,56\text{В}; \quad \varphi_{\text{J}_2/2\text{J}^-}^{\circ} = 0,536\text{В}.$$

18. Для реакції $\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ розрахуйте константу рівноваги при $\text{pH} = 1$ і $\text{pH} = 10$, прийнявши концентрації окисної та відновної форм однаковими. Вкажіть, в який бік зсунута рівновага цієї реакції за даних умов?

$$\varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2}^{\circ} = 1,52\text{В}, \quad \varphi_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^{\circ} = 1,087\text{В}.$$

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

20. Розрахуйте потенціал водневого електрода, зануреного:



в) у розчин, 1 л якого вміщує 5,6 г КОН.

21. Розрахувати окисно-відновний потенціал у розчині, що містить 0,1 моль/л KMnO_4 ; 0,2 моль/л MnSO_4 ; 0,5 моль/л HNO_3 .

22. Розрахувати окисно-відновний потенціал у розчині, що містить 0,2 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 0,3 моль/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; 0,5 моль/л HNO_3 .

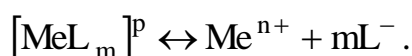
23. Розрахувати окисно-відновний потенціал у системі, що містить 0,1 моль/л KMnO_4 ; 0,01 моль/л NaOH ; твердий MnO_2 .
24. Визначити потенціал водневого електроду в розчині, який в 1 л містить 5,61 г KOH .
25. Визначити потенціал водневого електроду в розчині, який в 200 мл містить 3,3 г CH_3COONa і 1,2 г CH_3COOH .
26. Визначити потенціал водневого електроду в розчині, одержаному змішуванням 250 мл 0,4 М HCl і 250 мл 0,4 М KCN .
27. Визначити потенціал водневого електроду в 0,3 М розчині HCOOH .
28. Визначити потенціал водневого електроду в розчині, який в 1 л містить 10,7 г NH_4Cl і 0,1 моль NH_3 .
29. Визначити потенціал водневого електроду в розчині, який одержали змішуванням 20 мл 0,25 М HCl і 10 мл 0,15 М KOH .
30. Визначити потенціал водневого електрода в 0,01 М розчині NH_3 .

5. РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

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

У молекулі комплексної сполуки центральне положення займає позитивно заряджений іон, який називається комплексоутворювачем. З ним зв'язані іони або молекули, які називають лігандами. Разом із центральним іоном ліганди утворюють внутрішню сферу комплексної сполуки, яку при написанні беруть у квадратні дужки. Іони, що розміщуються за внутрішньою сферою, утворюють зовнішню сферу комплексної сполуки.

У водних розчинах комплексні сполуки дисоціюють за типом сильного електроліту на прості та комплексні іони. У свою чергу, комплексні іони у водному розчині дисоціюють як слабкі електроліти.



Міцність комплексних іонів характеризується константами нестійкості комплексу.

$$K_H = \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{L}^-]^m}{[[\text{MeL}_m]^p]},$$

де $[\text{Me}^{n+}]$ – рівноважна концентрація іонів комплексоутворювача; $[\text{L}^-]$ – рівноважна концентрація іонів ліганду в ступені, що дорівнює координаційному числу – m ; $[[\text{MeL}_m]^p]$ – рівноважна концентрація комплексного іона в розчині; p – заряд комплексного іона.

Комплексний іон тим стійкіший, чим менша його константа нестійкості (Додаток Е). Величини констант нестійкості залежать від природи комплексу й температури.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Визначте, як зміниться концентрація іонів Co^{2+} в 0,1 М розчині $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, якщо до нього додати 1 М розчин аміаку. $K_{\text{H}} = 8,5 \cdot 10^{-6}$.

Розв'язок. Дисоціація комплексної сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ відбувається за схемою



Константа нестійкості комплексного іона має вигляд

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}.$$

Якщо прийняти, що дисоціює x комплексних іонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, то при цьому утворюється x іонів Co^{2+} і $4x$ молекул NH_3 . Оскільки ступінь дисоціації комплексу мала, то можна вважати, що $[[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] = 0,1$ моль/л.

Тоді

$$K_{\text{H}} = \frac{x \cdot (4x)^4}{0,1}.$$

Звідси

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

Якщо до розчину комплексної сполуки додати 1 М розчин NH_3 , то

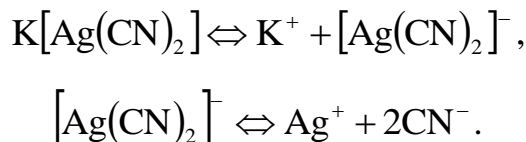
$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot 1^4}{10^{-1}}, \text{ а } [\text{Co}^{2+}] = \frac{K_{\text{H}} \cdot 10^{-1}}{1^4} = \frac{8,5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-1}}{1} = 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Після додавання до розчину комплексної сполуки 1 М розчину NH_3 , дисоціація комплексного іона знизилась. Концентрація іонів Co^{2+} зменшилась у

$$\frac{2 \cdot 10^{-2}}{8,5 \cdot 10^{-7}} = 23530 \text{ разів.}$$

Приклад 2. Визначте, чи буде утворюватись осад аргентум йодиду, якщо до 0,1М розчину $K[Ag(CN)_2]$ додати 16,6 г КJ ? $K_H = 1 \cdot 10^{-21}$. $DP_{AgJ} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Розв'язок. Комплексна сполука дисоціює за схемою



Константа нестійкості комплексного іона має вигляд

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

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

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

Звідси

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

Розрахуємо кількість молей доданої солі КJ

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

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

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

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

Багатоваріантні завдання

1. Для вказаної комплексної сполуки напишіть назву/формулу, визначте заряд центрального атома та його координаційне число. Напишіть для нього рівняння первинної й вторинної дисоціації утворюваних проміжних комплексів.

№	Формула комплексної сполуки	№	Назва комплексної сполуки
1	$\text{Ca}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$	16	натрій амінбромонітрохлоропаладат(II)
2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$	17	гексаціанофератна(III) кислота
3	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$	18	гексаціанофератна(II) кислота
4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$	19	триакватрихлорохром
5	$\text{H}[\text{FeCl}_4]$	20	пентакарбонілферум
6	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$	21	пентаамінніtratoкобальт(III)-катіон
7	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$	22	тріакватріамінкобальт(III)-катіон
8	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	23	тетранітромеркурят(II)-іон
9	$\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$	24	тетрааквадикarbonатоніколат(II)-іон
10	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$	25	калій нітридопентахлороосмат(VI)
11	$\text{Ca}[\text{Cr}(\text{CN})_2]_2$	26	гексаамінкобальт(III) сульфатхлорид
12	$\text{Na}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$	27	диакватриамінгідроксохром(III) сульфат
13	$\text{K}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	28	тетрааквадигідроксохром
14	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$	29	пентаамінхлорокобальт(III) хлорид
15	$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	30	гідроген тетраніtratoборат(III)

Задачі для самостійного розв'язку

1. Визначте концентрацію іонів Ni^{2+} в розчинах: а) 0,1М NiCl_2 ; б) 0,1М $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; в) 0,1М $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ у присутності 1 М розчину NH_3 . $K_{\text{H}} = 6 \cdot 10^{-9}$.

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

3. Розрахуйте константу нестійкості іонів $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, якщо електрорушійна сила гальванічного елемента $\text{Au} / [\text{Au}(\text{CNS})_4]^- \parallel 0,1\text{M} // 0,1\text{M} \text{AuCl}_3 / \text{Au}$ дорівнює 0,997 В.

4. Обчисліть концентрацію іонів Cd^{2+} в 10^{-2}M розчині $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ у присутності 6,5 г/л KCN. $K_{\text{H}} = 1,4 \cdot 10^{-17}$.

5. Мідний електрод занурений в 0,1M розчини: а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; б) $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$; в) $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$. Константи нестійкості цих комплексних сполук відповідно дорівнюють $1,38 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-24}$, $4,47 \cdot 10^{-6}$. Визначте потенціал електрода в кожному розчині.

6. Визначте, чи буде утворюватись осад аргентум хлориду, якщо до 0,1 M розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ додати 0,1 моль хлорид-іона. $\text{DP}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{H}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$.

7. Визначте, чи буде випадати осад AgBr, якщо до 0,1M розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, який вміщує 0,1 моль/л NH_3 , додати 0,01 моль/л KBr. $K_{\text{H}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$; $\text{DP}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$.

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

9. Скільки молей аміаку повинен вміщувати 1 л 0,1 M розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, щоб при додаванні до цього розчину 0,645 г KCl не утворювався осад AgCl? $\text{DP}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{H}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$.

10. Розрахуйте масу іонів Co^{2+} , що вміщує 1 л 0,1 M розчину $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. $K_{\text{H}} = 1,25 \cdot 10^{-5}$

11. Яку кількість речовини амоніаку необхідно додати до 1 дм^3 розчину AgNO_3 ($c(\text{AgNO}_3) = 0,5$ моль/ дм^3), щоб молярна концентрація Ag^+ -іона стала $1 \cdot 10^{-5}$ моль/ дм^3 , якщо у розчині утворюється комплексний іон $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$?

12. Яку кількість речовини калій йодиду необхідно додати до 1000 см^3 розчину меркурій(II) нітрату, щоб молярна концентрація речовини Hg^{2+} -іона в розчині не перевищувала $1 \cdot 10^{-26} \text{ моль/дм}^3$, враховуючи, що в результаті реакції утворюється $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$?

13. До розчину, що містить $0,015 \text{ моль } \text{K}_3[\text{Cч}(\text{CN})_4]$, $0,1 \text{ моль } \text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ і $0,25 \text{ моль } \text{KCN}$ додали Na_2S до молярної концентрації S^{2-} $0,001 \text{ моль/дм}^3$. Чи випадуть осаді купрум (I) сульфіді і кадмій сульфіді?

14. Чи зруйнується комплекс $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$, якщо до 10 см^3 його розчину з молярною концентрацією речовини $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ $0,05 \text{ моль/дм}^3$ додали такий же об'єм розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ з молярною концентрацією речовини $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ моль/дм}^3$? $K_{\text{н}}([\text{AlF}_6]^{3-})=1,14 \cdot 10^{-31}$.

15. Обчислити рівноважні молярні концентрації речовин Cd^{2+} , $[\text{CdI}]^+$, $[\text{CdI}_2]$, $[\text{CdI}_3]^-$, $[\text{CdI}_4]^{2-}$, I^- у розчині, отриманому при розчиненні речовини CdI_2 масою $0,3662 \text{ г}$ в 10 см^3 розчину калій йодиду з молярною концентрацією речовини KI $1,0 \text{ моль/дм}^3$.

16. Обчислити молярну концентрацію речовини Fe^{3+} -іонів у розчині FeCl_3 ($C(\text{FeCl}_3) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$), до 1 дм^3 якого додали калій тіоціанат кількістю речовини $0,1 \text{ моль}$.

17. Обчислити молярну концентрацію речовини Cr^{2+} -іонів у розчині $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ з молярною концентрацією тетраамінкупрум (II) сульфату $0,1 \text{ моль/дм}^3$ у присутності надлишку речовин амоніаку у розчині з молярною концентрацією NH_3 $0,2 \text{ моль/дм}^3$.

18. Чи випаде осад аргентум хлориду, якщо $0,02 \text{ моль } \text{AgNO}_3$, $0,02 \text{ моль } \text{NaCl}$ і $0,5 \text{ моль } \text{NH}_3$ розчинити в 1 дм^3 води? Відповідь підтвердити обчисленнями.

19. Знайти частку (%) розпаду комплексного іона у розчині $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ з молярною концентрацією речовини $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ $0,1 \text{ моль/дм}^3$, якщо $K_{\text{н}}[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} = 1 \cdot 10^{-31}$.

20. Чи випаде осад аргентуму броміду ($DP = 5,3 \cdot 10^{-13}$), якщо до 10 мл 0,01 М розчину солі $Na[AgS_2O_3]$ додати 20 мл 0,1 М розчину калій броміду, якщо $K_n [AgS_2O_3]^- = 1,0 \cdot 10^{-13}$?

21. Визначте, чи утвориться осад FeS , якщо до 0,2 М розчину комплексного іона складу $K_4[Fe(CN)_6]$ додати рівний об'єм 0,02 М розчину Na_2S ?

22. До розчину, що містить 0,015 моль комплексного іона $K_3[Cr(CN)_4]$, 0,1 моль $K_2[Cd(CN)_4]$ і 0,25 моль KCN , додати сульфід-іон до концентрації 0,001 моль/л. Чи випадуть в осад сульфіді купруму та кадмію?

23. Чи випаде осад аргентум сульфіді, якщо розчин, що містить 0,001 М $[Ag(NH_3)_2]Cl$, наситити H_2S до концентрації сульфід-іонів $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л?

24. Який об'єм 5 М розчину аміаку необхідно додати, щоб розчинити 0,1 г аргентум йодиду?

25. $AgCl$ масою 1,33 г обробили 1 мл 2 М розчином аміаку. Осад повністю розчинився. Визначте концентрацію іонів у розчині.

26. Визначити розчинність (моль/л) $Ni(OH)_2$ в 1 л 0,05 М розчині аміаку, якщо утворюються тільки комплексні іони $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

27. Яка початкова концентрація (моль/л) розчину KCN , у 2 мл якого розчинили 18,8 мг аргентум броміду і при цьому утворився комплексний іон $[Ag(CN)_2]^-$?

28. Визначити початкову концентрацію (моль/л) аміаку, яку необхідно взяти для розчинення 2,86 мг $AgCl$, у 2 мл води.

29. Скільки грамів $NaOH$ необхідно для утворення $Zn(OH)_4^{2-}$ із 50 мл 0,8 М $ZnCl_2$, якщо концентрація іонів цинку в кінцевому розчині не повинна перевищувати 10^{-13} моль екв./л?

30. Для утворення комплексної солі K_3AgI_4 змішали рівні об'єми 0,2 М розчинів $AgNO_3$ і KI . Яку кількість моль KI необхідно додати до 1 л цієї суміші, щоб осад розчинився?

ДОДАТКИ

Додаток А

Наближені значення середніх коефіцієнтів активності f при різних значеннях іонної сили розчину

Заряд іону	іонна сила μ									
	0	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
1	1	0,97	0,95	0,93	0,90	0,87	0,81	0,76	0,70	0,62
2	1	0,87	0,82	0,74	0,66	0,57	0,44	0,33	0,24	0,15
3	1	0,73	0,64	0,51	0,39	0,28	0,15	0,08	0,04	0,01
4	1	0,56	0,45	0,30	0,19	0,10	0,04	0,01	0,003	
H ⁺	1	0,98	0,97	0,95	0,92	0,90	0,88	0,84	0,83	
OH ⁻	1	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,85	0,81	0,80	

Додаток Б

Формули для розрахунку рН та $[H_3O^+]$ водних розчинів протолітів

Протоліти	Умови	Формули
Сильні кислоти: HCl, HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ SO ₄	$C_{HA} \geq 10^{-6}$ М	$[H_3O^+] = C_{HA}$ $pH = -\lg a_{H_3O^+}$ Для двопротонних кислот: $[H_3O^+] = 2C_{H_2A}$ Якщо $\mu < 10^{-3}$, то $pH = -\lg C_{HA}$
	$C_{HA} < 10^{-6}$ М	$[H_3O^+] = \frac{C_{HA} + \sqrt{C_{HA}^2 + 4K_{H_2O}}}{2}$
Сильні основи (луги): NaOH, KOH, Ba(OH) ₂ , Ca(OH) ₂	$C_B \geq 10^{-6}$ М	$[OH^-] = C_B$ $pOH = -\lg a_{OH^-}$ Для основ M(OH) ₂ : $[OH^-] = 2C_B$ Якщо $\mu < 10^{-3}$, то $pH = 14 + \lg C_B$
	$C_B < 10^{-6}$ М	$[OH^-] = \frac{C_B + \sqrt{C_B^2 + 4K_{H_2O}}}{2}$
Слабкі кислоти: HNO ₂ , NH ₄ ⁺ , HF, CH ₃ COOH, HCN, H ₂ CO ₃ , H ₃ PO ₄ ,	$K_{a,HA} = 10^{-6}-10^{-4}$ $C_{HA} > 10^{-6}$	$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a,HA} \cdot C_{HA}}$, $pH = \frac{1}{2}pK_{a,HA} - \frac{1}{2}\lg C_{HA}$
	$K_{a,HA} > 10^{-4}$ $C_{HA} > 10^{-6}$	$[H_3O^+] = \frac{-K_{a,HA} + \sqrt{K_{a,HA}^2 + 4 \cdot K_{a,HA} \cdot C_{HA}}}{2}$
	$K_{a,HA} \cdot C_{HA} \leq 10^{-14}$	$[H_3O^+] = \sqrt{K_{H_2O} + K_{a,HA} \cdot C_{HA}}$

Протоліти	Умови	Формули
Слабкі основи: NH ₃ , CH ₃ NH ₂ , CO ₃ ²⁻ , N ₂ H ₄ , CH ₃ COO ⁻ ,	$K_{b,B} = 10^{-6} - 10^{-4}$ $C_B > 10^{-6}$	$[OH^-] = \sqrt{K_{b,B} \cdot C_B}$ $pOH = \frac{1}{2} pK_{b,B} - \frac{1}{2} \lg C_B$ $pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{b,B} + \frac{1}{2} \lg C_B$
	$K_{b,B} > 10^{-4}$ $C_B > 10^{-6}$	$[OH^-] = \frac{-K_{b,B} + \sqrt{K_{b,B}^2 + 4 \cdot K_{b,B} \cdot C_B}}{2}$
	$K_{b,B} \cdot C_B \leq 10^{-14}$	$[OH^-] = \sqrt{K_{H_2O} + K_{b,B} \cdot C_B}$
Амфоліти: HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , HSO ₃ ⁻	$K_{a,HA} \gg K_{H_2O}$ $C_{HA} > K_{a,HA}$	$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a,H_2A} \cdot K_{a,HA^-}}$ $pH = \frac{pK_{a,H_2A} + pK_{a,HA^-}}{2}$
Буферні суміші: NH ₃ і NH ₄ ⁺ , CO ₃ ²⁻ і HCO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ і H ₂ CO ₃		$pH = pK_{a,HA} - \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$ або $pH = pK_{a,HA} - \lg \frac{n_{HA}}{n_{A^-}}$ $\pi = 2,30 \frac{C_{HA} \cdot C_{A^-}}{C_{HA} + C_{A^-}}$ (буферна ємність)

Додаток В

Константи дисоціації кислот і основ

Кислота чи основа	Константа йонізації, К	pK	Кислота чи основа	Константа йонізації, К	pK
HNO ₂	K ₁ (6,9•10 ⁻⁴)	3,16	CH ₃ COOH	K ₁ (1,74•10 ⁻⁵)	4,76
H ₃ BO ₃	K ₁ (7,1•10 ⁻¹⁰)	9,15	H ₃ PO ₄	K ₁ (7,1•10 ⁻³)	2,15
	K ₂ (1,8•10 ⁻¹³)	12,74		K ₂ (6,2•10 ⁻⁸)	7,21
	K ₃ (1,6•10 ⁻¹⁴)	13,80		K ₃ (5,0•10 ⁻¹³)	12,3
H ₂ C ₄ H ₄ O ₄ янтарна	K ₁ (1,6•10 ⁻⁵)	4,21	H ₂ S	K ₁ (1,0•10 ⁻⁷)	7,00
	K ₂ (2,3•10 ⁻⁶)	5,63		K ₂ (2,5•10 ⁻¹³)	12,60
H ₂ C ₂ O ₄ щавлева	K ₁ (5,6•10 ⁻²)	1,25	H ₂ CO ₃	K ₁ (4,5•10 ⁻⁷)	6,35
	K ₂ (5,4•10 ⁻⁵)	4,27		K ₂ (4,8•10 ⁻¹¹)	10,32
H ₂ CrO ₄	K ₁ (1,6•10 ⁻¹)	0,80	H ₂ CN	K ₁ (6,2•10 ⁻¹⁰)	9,21
	K ₂ (3,2•10 ⁻⁷)	6,50			
C ₆ H ₅ OH	K ₁ (1,0•10 ⁻¹⁰)	10,0	HSCN	K ₁ (1,4•10 ⁻¹)	0,85
H ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ (2,3•10 ⁻²)	1,64	NH ₃ +H ₂ O	K ₁ (1,76•10 ⁻⁵)	4,75
HCOOH	K ₁ (1,8•10 ⁻⁴)	3,75	C ₆ H ₅ NH ₂	K ₁ (4,2•10 ⁻¹⁰)	9,38
C ₆ H ₄ (OH)COOH саліцилова	K ₁ (1,1•10 ⁻³)	2,97	Pb(OH) ₂	K ₁ (9,5•10 ⁻⁴)	3,02
	K ₂ (2,6•10 ⁻¹⁴)	13,59		K ₂ (3,0•10 ⁻⁸)	7,52
H ₂ SO ₄	K ₂ (1,15•10 ⁻²)	1,94	Ba(OH) ₂	K ₂ (2,3•10 ⁻¹)	0,64
H ₂ SO ₃	K ₁ (1,4•10 ⁻²)	1,85	Ca(OH) ₂	K ₂ (4,0•10 ⁻²)	1,40
	K ₂ (6,2•10 ⁻⁸)	7,20			
HF	K ₁ (6,2•10 ⁻⁴)	3,21	LiOH	K ₁ (6,8•10 ⁻¹)	0,17
HClO	K ₁ (5,0•10 ⁻⁸)	7,30	AgOH	K ₁ (5,0•10 ⁻³)	2,3
HClO ₂	K ₁ (1,1•10 ⁻²)	1,97	CO(NH ₂) ₂	K ₁ (1,5•10 ⁻¹⁴)	13,82
C ₆ H ₅ COOH бензойна	K ₁ (1,62•10 ⁻⁶)	5,79	C ₅ H ₅ N	K ₁ (1,5•10 ⁻⁹)	8,82

Додаток Г

Константи розчинності малорозчинних сполук ($DP=K_s^T$)

Сполука	K_s^T	Сполука	K_s^T	Сполука	K_s^T
Ag ₃ PO ₄	1,3•10 ⁻²⁰	Hg ₂ (OH) ₂	1,6•10 ⁻²³	As ₂ S ₃	4,0•10 ⁻²⁵
AlPO ₄	5,7•10 ⁻¹⁹	Hg(OH) ₂	3,0•10 ⁻²⁶	As ₂ S ₅	3,7•10 ⁻³⁸
BaHPO ₄	9,1•10 ⁻⁸	LiOH	4,0•10 ⁻²	Hg ₂ S	1,0•10 ⁻⁴⁷
Ba ₃ (PO ₄) ₂	6,0•10 ⁻³⁹	Mg(OH) ₂	6,0•10 ⁻¹⁰	CuS	6,3•10 ⁻³⁶
BiPO ₄	1,3•10 ⁻²³	Mn(OH) ₂	1,9•10 ⁻¹³	FeS	5,1 10 ⁻¹⁸
CaHPO ₄	2,7•10 ⁻⁷	Ni(OH) ₂	2,0•10 ⁻¹⁵	HgS	1,6•10 ⁻⁵²
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,0•10 ⁻²⁹	Pb(OH) ₂	5,0•10 ⁻¹⁶	MnS	2,5•10 ⁻¹⁰
Cd ₃ (PO ₄) ₂	2,5•10 ⁻³³	Sb(OH) ₃	4,0•10 ⁻⁴²	NiS	3,2•10 ⁻¹⁹
CaHPO ₄	7,0•10 ⁻⁷	Sn(OH) ₂	6,3•10 ⁻²⁷	PbS	2,5•10 ⁻²⁷
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,0•10 ⁻³⁵	Sn(OH) ₄	1,0•10 ⁻⁵⁷	SnS	2,5•10 ⁻²⁷
CrPO ₄	2,4•10 ⁻²³	Zn(OH) ₂	1,2•10 ⁻¹⁷	ZnS	1,6 10 ⁻²⁴
Cu ₃ (PO ₄) ₂	1,3•10 ⁻³⁷	Ag ₂ CO ₃	1,2•10 ⁻¹²	CaSO ₄	2,5•10 ⁻⁵
FePO ₄	1,3•10 ⁻²²	BaCO ₃	4,0•10 ⁻¹⁰	SrSO ₄	3,2•10 ⁻⁷
MgNH ₄ PO ₄	2,5•10 ⁻¹³	CaCO ₃	3,8•10 ⁻⁹	BaSO ₄	1,1•10 ⁻¹⁰
Ni ₃ (PO ₄) ₂	5,0•10 ⁻³¹	CdCO ₃	1,0•10 ⁻¹²	PbSO ₄	1,6•10 ⁻⁸
PbHPO ₄	1,4•10 ⁻¹⁰	CoCO ₃	1,05•10 ⁻¹⁰	AgCl	1,78•10 ⁻¹⁰
Pb ₃ (PO ₄) ₂	7,9•10 ⁻⁴³	CuCO ₃	2,5•10 ⁻¹⁰	Hg ₂ Cl ₂	1,3•10 ⁻¹⁸
SrHPO ₄	5,7•10 ⁻⁷	FeCO ₃	3,5•10 ⁻¹¹	PbCl ₂	1,6•10 ⁻⁵
Sn ₃ (PO ₄) ₂	4,1•10 ⁻²³	Hg ₂ CO ₃	8,9•10 ⁻¹⁷	Ag ₂ CrO ₄	1,1•10 ⁻¹²
Zn ₃ (PO ₄) ₂	9,1•10 ⁻³³	MgCO ₃	2,1•10 ⁻⁵	Hg ₂ CrO ₄	5,0•10 ⁻⁹
AgOH	1,6•10 ⁻⁸	MnCO ₃	1,8•10 ⁻¹¹	BaCrO ₄	1,2•10 ⁻¹⁰
Al(OH) ₃	1,0•10 ⁻³²	NiCO ₃	1,3•10 ⁻⁷	PbCrO ₄	1,2•10 ⁻¹⁴
Bi(OH) ₃	4,3•10 ⁻³¹	PbCO ₃	7,5•10 ⁻¹⁴	CaCrO ₄	7,1•10 ⁻⁴
Ca(OH) ₂	5,5•10 ⁻⁶	SrCO ₃	1,1•10 ⁻¹⁰	CuCrO ₄	3,6•10 ⁻⁶
Cd(OH) ₂	2,2•10 ⁻¹⁴	ZnCO ₃	1,4•10 ⁻¹¹	SrCrO ₄	3,6•10 ⁻⁵
Cu(OH) ₂	2,2•10 ⁻²⁰	Ag ₂ S	2,0•10 ⁻⁵⁰		
Co(OH) ₂	1,6•10 ⁻¹⁵	Bi ₂ S ₃	1,0•10 ⁻⁹⁷		
Cr(OH) ₃	6,3•10 ⁻³¹	CdS	1,6•10 ⁻²⁸		
Fe(OH) ₂	7,9•10 ⁻¹⁶	CoS	4,0•10 ⁻²¹		
Fe(OH) ₃	3,7•10 ⁻³⁸	Sb ₂ S ₃	1,6•10 ⁻⁹³		

Додаток Д

Стандартні окисно-відновні потенціали

Напівреакція	φ^0 , В
$\text{Ag}^+ + 1\text{e} = \text{Ag}$	0,799
$\text{AgCl} + 1\text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
$\text{Ag}^{2+} + 1\text{e} = \text{Ag}^+$	2,00
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	-1,66
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{e} = \text{Al} + \text{OH}^-$	-2,31
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e} = \text{Bi}$	0,22
$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	-2,866
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	1,359
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}$	1,37
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cr}$	-0,910
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	-0,740
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
$\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e} + 8\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
$\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}$	0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0,345
$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	2,870
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0,473
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} = \text{Fe}$	-0,058
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	1,770
$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	0,536
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	-1,170
$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	0,558
$\text{MnO}_4^- + 5\text{e} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,510
$\text{MnO}_4^- + 3\text{e} + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,690
$\text{NO}_3^- + \text{e} + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,010
$\text{NO}_3^- + 3\text{e} + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,960

Додаток Е

Константи нестійкості комплексних іонів

Комплексний йон	K_H	Комплексний йон	K_H
$[AgCl_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$10 \cdot 10^{-31}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$[Hg(Cl_4)]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$[Hg(I_4)]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$8,2 \cdot 10^{-22}$	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[AlF_6]^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$	$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	$5,3 \cdot 10^{-20}$
$[Au(CN)_2]^-$	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{-20}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$	$[Ni(EDTA)]^{2-}$	$2,4 \cdot 10^{-19}$
$[CdI_4]^{2-}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
$[Ca(ЕДТА)]^{2+}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$[Zn(EDTA)]^{2-}$	$3,2 \cdot 10^{-17}$
$[Co(NH_3)_4]^{2+}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$6,2 \cdot 10^{-36}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	$9,6 \cdot 10^{-29}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$	$[Sn(OH)_4]^{2-}$	$7,9 \cdot 10^{-26}$

Приклади назв аніонних ліганд:

Формула	Аніон	Ліганд			
SO_4^{2-}	сульфат	сульфато–	F^-	флуорид	флуоро–
PO_3S^{3-}	тіофосфат	тіофосфато–	Cl^-	хлорид	хлоро–
NO_3^-	нітрат	ніtrato–	Br^-	бромід	бромо–
NO_2^-	нітрит	нітро–	I^-	йодид	йодо–
ONO^-	нітрит	нітрито–	O^{2-}	оксид	оксо–
$C_2O_4^{2-}$	оксалат	оксалато–	H^-	гідрид	гідридо–
CH_3COO^-	ацетат	ацетато–	OH^-	гідроксид	гідроксо–
CO_3^{2-}	карбонат	карбонато–	O_2^{2-}	пероксид	пероксо–
SCN^-	тіоціанат	тіоціанато–	S^{2-}	сульфід	тіо–
$S_2O_3^{2-}, SO_3S^{2-}$	тіосульфат	тіосульфато–	CN^-	ціанід	ціано–
SO_3^{2-}	сульфіт	сульфіто–			
N^{3-}	нітрид	нітридо–			
N_3^-	азид	азидо–			

Список використаної та рекомендованої літератури

1. Васильев В. П. Аналитическая химия : у 2 ч. / В. П. Васильев. М. : Высшая шк., 1989. 320с.
2. Вступ до хімічної номенклатури. Для викладачів і вчителів хімії та учнів середніх навчальних закладів / уклад. Білодід О. І., Голуб О. А., Корнілов М. Ю. та ін. К. : Школяр, 1997. 48 с.
3. Дорохова Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. М. : Мир, 2001. 267 с.
4. Логинов Н. Я. Аналитическая химия / Н. Я. Логинов, И. С. Воскресенский, А. Г. Солодкин. М. : Просвещение, 1979. 480 с.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. М. : Химия, 1989. 360 с.
6. Основы аналитической химии : в 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова. М. : Высшая школа, 1999. 351 с.
7. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сегеда. К. : ЦУЛ, 2002. 524 с.
8. Сегеда А. С. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз / А. С. Сегеда, Р. Л. Галаган. К. : ЦУЛ, 2002. 429 с.
9. Більченко М. М. Аналітична хімія. Задачі і запитання / М. М. Більченко. Суми: Видавництво СумДПУ ім. А. С. Макаренка, 2011. 184 с.
10. Більченко М. М. Аналітична хімія. Задачі та вправи : навчальний посібник / М. М. Більченко, Р. М. Пшеничний. Суми : Університетська книга, 2015. 205 с.
11. Величко В. В. Аналітична хімія : навч. посіб. / В. В. Величко, Н. М. Великонська, В. В. Перескока. Дніпропетровськ : НМетАУ, 2012. 122 с.
12. Мінаєва В. О. Розв'язування задач з аналітичної хімії (Загальні теоретичні основи) : навчально-методичний посібник для студентів II курсу за спеціальністю 102 – Хімія; 014 – Середня освіта (Хімія) / В. О. Мінаєва, Ю. А. Шафорост. Черкаси, Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2017. 322 с.

13. Жерносек А. К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1 : учебное пособие / А. К. Жерносек, И. Е. Талуть ; под ред. А. И. Жебентяева. Витебск : ВГМУ, 2003. 362 с.

14. Дудкина Е. Н. Аналитическая химия: методические указания и контрольные задания для студентов технологических специальностей заочной формы обучения / Е. Н. Дудкина, О. Г. Поляченко. Минск. 2011. 55 с.

15. Попова Т. И. Сборник задач по аналитической химии / Т. И. Попова, Ю. В. Королева. Калининград : Изд-во КГУ, 2003. Ч. 1. 28 с.

16. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз / В. В. Болотов, О. М. Свечникова, М. Ю. Голік та ін. ; за ред. проф. В. В. Болотова. Вінниця : Нова книга, 2011. 424 с.