

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
МИКОЛАЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ**

Факультет агротехнологій

Кафедра ґрунтознавства та агрохімії

ХІМІЯ (НЕОРГАНІЧНА ТА АНАЛІТИЧНА):

конспект лекцій

для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти ОПП
«Агрономія» спеціальності Н1 «Агрономія» денної форми здобуття
вищої освіти

Миколаїв
2026

УДК 542.9
Х46

Друкується за рішенням науково-методичної комісії факультету агротехнологій Миколаївського національного аграрного університету від 12.03.2026 р., протокол № 8.

Укладач:

Л. М. Гирля – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри ґрунтознавства та агрохімії, Миколаївський національний аграрний університет

Рецензенти:

С. С. Мельничук – канд. біол. наук, доцент, доцент кафедри екології та природоохоронних технологій Національного університету Кораблебудування імені адм.Макарова;

В. Г. Миколайчук – канд. біол. наук, доцент, доцент кафедри рослинництва та садово-паркового господарства, Миколаївський національний аграрний університет.

ЗМІСТ

Передмова	4
Модуль 1 «Основні поняття та закони хімії»	
Лекція 1. Найважливіші хімічні поняття і закони	5
Лекція 2. Основні закономірності перебігу хімічних реакцій	9
Модуль 2 «Розчини. Реакції окиснення-відновлення»	
Лекція 3. Загальна характеристика розчинів	13
Лекція 4. Розчини електролітів	18
Лекція 5. Окисно-відновні реакції	23
Модуль 3 «Якісний аналіз»	
Лекція 6. Загальна характеристика якісного аналізу	27
Лекція 7. Якісні реакції катіонів	30
Лекція 8. Якісні реакції аніонів	37
Модуль 4 «Кількісний аналіз»	
Лекція 9. Основні положення титриметричного аналізу	43
Лекція 10. Ацидиметрія	47
Лекція 11. Комплексонометрія	50
Лекція 12. Редоксіметрія	52
Рекомендована література	55

ПЕРЕДМОВА

Неорганічна та аналітична хімія є базовою дисципліною, необхідною для формування фундаменту знань та практичних навичок фахівця у галузі агрономії, є основою для вивчення професійно орієнтованих та спеціальних дисциплін. Зазначена дисципліна вивчає речовини, їх склад, будову, властивості та основні закономірності хімічних перетворень. В процесі вивчення хімії у здобувачів вищої освіти формується науковий світогляд, розвивається теоретичне мислення, здатність аналізувати явища і застосовувати хімічні закони в майбутній професії. Успішне засвоєння курсу хімії здобувачами вищої освіти передбачає відвідування лекцій, самостійну роботу з літературою, а також виконання лабораторних робіт. Саме лекції дають теоретичні уявлення здобувачеві вищої освіти про дисципліну і є основою для виконання лабораторного практикуму, тому лекціям слід приділити належну увагу. На кожній лекції розглядаються найважливіші питання, що відповідають програмі дисципліни, окремі розділи виносяться на самостійну роботу. Останнім часом значно скоротилася кількість випускників шкіл з достатнім рівнем знань з хімії в обсязі середньої школи, на лекціях у міру необхідності слід звертатися до шкільної програми, що є основою для оволодіння неорганічною та аналітичною хімією. Дисципліна“ неорганічна та аналітична хімія” об’єднує 4 навчальних модуля: “Основні поняття та закони хімії”, “Розчини. Реакції окиснення-відновлення“, “ Якісний аналіз. “, “ Кількісний аналіз”. В такому ж плані представлено і конспект лекцій для здобувачів вищої освіти.

Модуль 1 «Основні поняття та закони хімії»

Лекція 1. Найважливіші хімічні поняття і закони

- 1.1 Основні хімічні поняття
- 1.2 Фундаментальні закони хімії
- 1.3 Стехіометричні закони хімії

1.1. Основні хімічні поняття

До основних хімічних понять належать атом, молекула, хімічний елемент, речовина, відносна атомна маса, відносна молекулярна маса, кількість речовини моль, молярна маса.

Атом представляє собою найменшу частинку хімічного елемента, що входить до складу молекул простих і складних речовин. Хімічні властивості елемента визначаються будовою його атома. Атом є електронейтральною частинкою, що складається з позитивно зарядженого атомного ядра і негативно заряджених електронів.

Молекула є найменша частинка даної речовини, що володіє її хімічними властивостями. Хімічні властивості молекули визначаються її складом і хімічною будовою.

Хімічний елемент є вид атомів з однаковим позитивним зарядом ядра.

Під речовиною розуміють об'єднання матеріальних частинок, наприклад, молекул, атомів, електронів тощо, що мають власну масу спокою, яка може перетворитися у масу руху. Речовини поділяють на прості і складні. Прості речовини утворені з атомів одного елемента. Наприклад, проста речовина мідь складається з атомів елемента Купруму, проста речовина азот - з атомів елемента Нітрогену. Складні речовини, або хімічні сполуки, утворені з атомів різних елементів. Так, оксид кальцію утворений з атомів елементів Кальцію і Оксигену, вода

- з атомів елементів Гідрогену та Оксигену. Валентність представляє собою кількість зв'язків, які утворює атом в сполуці.

Кількісні характеристики атомів і молекул

Кількісними характеристики атома є його маса і заряд ядра. Атоми і молекули мають дуже невелику масу, яку виражати у звичайних одиницях маси (г,кг) незручно, тому користуються відносними величинами.

Атомна одиниця маси представляє собою 1/12 частку маси атому ізоотопу Карбону ^{12}C , на письмі позначається а.о.м. Маса даного ізоотопу дорівнює $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг. Виходячи з цього,

$$1 \text{ а.о.м.} = \frac{19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

Відносна атомна маса (A_r , *r* – relative – відносний) є величина, що визначається відношенням маси атома елемента до величини 1 а.о.м. :

$$A_r(\text{ат}) = m(\text{ат})/1 \text{ а.о.м.};$$

$$A_r(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}/1 \text{ а.о.м.} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}/1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,008$$

$$A_r(\text{Fe}) = 92,71 \cdot 10^{-27} \text{ кг}/1 \text{ а.о.м.} = 92,71 \cdot 10^{-27} \text{ кг}/1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 55,85.$$

Відносна молекулярна маса (M_r) – величина, що визначається відношенням маси молекули до величини 1 а.о.м. Відносну молекулярну масу розраховують за хімічною формулою, ця величина дорівнює сумі відносних атомних мас усіх атомів, які входять до складу молекули. Наприклад, для молекули води H_2O :

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot A_r(\text{H}) + 1 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1,008 + 1 \cdot 15,99 = 18.$$

Моль є кількість речовини, що містить стільки структурних одиниць (молекул, атомів, іонів), скільки атомів міститься в ізоотопі атома Карбону ^{12}C масою 0,012 кг.

Це число називають сталою Авогадро (N_A , розмірність - моль⁻¹).

Молярна маса – маса одного моля речовини, розмірність г/моль, чисельно співпадає з відносною молекулярною масою.

$$M(\text{г/моль}) = M_r.$$

1.2.Фундаментальні закони хімії

До фундаментальних законів хімії належать атомно-молекулярне вчення, періодичний закон Д.І.Менделєєва, закон збереження маси і енергії А. Ейнштейна та теорія хімічної будови О.М. Бутлерова.

Атомно-молекулярне вчення представляє собою сукупність теоретичних уявлень природознавства про дискретну природу речовин. Засновником атомно-молекулярного вчення є М.В. Ломоносов. За його уявленнями всі речовини складаються з “корпускул” (молекул), молекули – з “елементів” (атомів). Ці частинки перебувають у безперервному русі. Під час хімічних реакцій нові речовини (продукти реакції) утворюються з тих самих атомів, з яких були побудовані початкові речовини (реагенти).

Періодичний закон: властивості елементів та їх сполук перебувають в періодичній залежності від заряду ядра їх атомів. Розташування елементів у певному порядку називають періодичною системою, яка є графічним вираженням періодичного закону.

Закон збереження маси і енергії є одним з основних законів природи: сумарна маса та енергія, що вступили в реакцію, дорівнює сумарній масі та енергії продуктів реакції. Зв'язок між масою та енергією кількісно виражається співвідношенням

$$E = mc^2,$$

де c – швидкість світла у вакуумі ($3 \cdot 10^8$ м/сек), m – маса матерії.

Теорія хімічної будови

Атоми в молекулах розташовані у відповідності до їх валентності. Властивості речовин залежать не тільки від їх якісного та кількісного складу, але й від хімічної будови молекул. Атоми або групи атомів у молекулах взаємно впливають один на одного, чим визначається реакційна здатність речовини.

1.3.Стехіометричні закони хімії

Стехіометричні закони об'єднують закон сталості складу речовин, закон кратних відношень, закон Авогадро, закон еквівалентів.

Закон сталості складу речовин. Якщо хімічна сполука має молекулярну структуру, то незалежно від умов її добування склад її залишається сталим.

Закон кратних відношень: якщо два елемента утворюють між собою декілька молекулярних сполук, то маса одного з них, що припадає на одну й ту саму масу іншого елемента відносяться між собою як невеликі цілі числа.

Закон Авогадро. У рівних об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакове число молекул.

Закон еквівалентів. Маса речовин, що вступають в хімічну реакцію прямо пропорційні їх еквівалентам.

Контрольні питання

- 1.Що називають молярною масою? Наведіть приклади визначення молярних мас.
- 2.Обчисліть кількість речовини в 500 г сульфатної кислоти.
- 3.Сформулюйте закон Авогадро та наслідки з нього.
- 4.Скільки молекул міститься в одній столовій ложці (25 г) цукру $C_{12}H_{22}O_{11}$?

Лекція 2

Основні закономірності перебігу хімічних реакцій

2.1 Швидкість реакції, її залежність від різних факторів.

2.2 Хімічна рівновага. Константа хімічної рівноваги.

2.3 Теплові ефекти реакцій. Закон Геса. Наслідок із закону Геса.

2.1. Швидкість реакції, її залежність від різних факторів

Швидкість хімічних реакцій характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто число елементарних актів взаємодії речовин за одиницю часу в одиниці об'єму при незмінності об'єму системи. З кількісної точки зору швидкість хімічної реакції визначають як зміну концентрацій реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу. Зміна концентрацій дорівнює різниці між концентрацією C_2 , що відповідає моменту часу t_2 , і початковою концентрацією C_1 в момент часу t_1 . Середня швидкість реакції дорівнює:
$$v_{\text{сер.}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

До найважливіших факторів, що впливають на швидкість реакції, належать концентрація; температура; наявність каталізатору. Необхідною умовою перебігу хімічних реакцій між двома речовинами є зіткнення їхніх молекул. Швидкість хімічної реакції залежить від числа таких зіткнень в одиниці об'єму. Ймовірність зіткнення взаємодіючих молекул для хімічної реакції пропорційна концентраціям реагуючих речовин.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин визначає *закон діючих мас*: швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених до ступеня, що відповідають їх стехіометричним коефіцієнтам.

Для реакції виду $aA + bB \rightarrow cC + pP$ швидкість прямої реакції

$v = kC_A^a C_B^b$ дорівнює, де k - константа швидкості реакції; C_A, C_B

- початкові концентрації реагуючих речовин; a, b - стехіометричні коефіцієнти перед реагуючими речовинами.

Вплив температури. Експериментально встановлено, що **підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції в 2 - 4 рази** (правило Вант-Гоффа). Для більш глибокого розуміння впливу температури слід звернутися до поняття енергії активації. Внаслідок перерозподілу енергії частина молекул у системі завжди має певний надлишок енергії порівняно з середньою енергією молекул, так звані активні молекули, які можуть подолати енергетичний бар'єр і вступити в хімічну взаємодію. Різниця між середньою енергією системи і енергією, необхідною для перебігу реакції, називається **енергією активації реакції**, яка в свою чергу залежить від температури.

де k - константа швидкості реакції; A - стехіометричний множник, що не залежить від температури; e - основа натуральних логарифмів; E_A - енергія активації; R - універсальна газова стала, 8,314 Дж/моль К; T - абсолютна температура в градусах Кельвіна.

Швидкість хімічних процесів можна значно збільшити завдяки введенню у реакційну систему певних речовин, які називають каталізаторами. **Каталізатор є речовина, що збільшує швидкість реакції, але сама не бере участі в реакції.**

Механізм дії каталізаторів пояснюють утворенням проміжних сполук з меншою енергією активації, завдяки зміні механізму реакції. Розглянемо механізм дії каталізатора з погляду утворення

проміжних сполук на прикладі взаємодії речовин А і В з утворенням сполуки АВ. Нехай сполука АВ утворюється через активований комплекс А...В, енергія активації якого $\Delta E_{\text{акт}} A + B \rightarrow A \dots B \rightarrow AB$. Як правило, для хімічних процесів енергія активації $\Delta E_{\text{акт}}$ має досить високе значення, тому речовини А і В взаємодіють з дуже малими швидкостями або зовсім не взаємодіють. Можливий інший спосіб утворення сполуки АВ. Нехай є речовина К, яка дуже легко вступає у взаємодію з речовиною А: $A + K \rightarrow A \dots K \rightarrow AK$. Легкість взаємодії А і К означає, що енергія її активації $\Delta E_{\text{акт}}$ мала, а швидкість велика. В свою чергу, сполука АК легко взаємодіє з речовиною В, утворюючи АВ. $AK + B \rightarrow AK \dots B \rightarrow AB + K$. Отже, внаслідок реакції каталізатор залишився без змін і утворилась сполука АВ.

2.2. Хімічна рівновага. Константа хімічної рівноваги

Хімічні реакції умовно поділяють на оборотні та необоротні. Необоротними хімічними реакціями називають реакції, які відбуваються лише в одному напрямку. До необоротних реакцій належать реакції розкладання калій перманганату за нагрівання $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$; розкладання бертолетової солі $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$ або взаємодія лужних металів з водою $2K + H_2O = 2KOH + H_2$ та багато інших процесів. Оборотними називають реакції, які можуть відбуватися як у прямому, так і зворотному напрямках. До оборотних реакцій належить, наприклад, взаємодія кисню з воднем $2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O$. Справді, при температурах 800 - 1500°C кисень з воднем утворюють воду, реагуючи досить бурхливо. При температурах 3000 - 4000°C, навпаки, вода розкладається з утворенням H_2 і O_2 . Умовою хімічної рівноваги є рівність швидкостей

прямої і оборотної реакції. Константа рівноваги для хімічної реакції $aA + bB \rightarrow cC + pP$ має вигляд $K_c = \frac{[C]^c [P]^p}{[A]^a [B]^b}$ і є величина стала за сталої температури. Константа рівноваги має дуже важливе значення в хімії, її використовують при вивченні константи дисоціації слабкого електроліту, константи гідролізу, константи нестійкості комплексу тощо.

2.3. Теплові ефекти реакцій. Закон Гесса. Наслідок із закону Гесса

Під час хімічних перетворень вивільнюється тільки частина енергії, яку мають речовини. Кількість виділеної або поглинутої теплоти називається *тепловим ефектом реакції*. Термохімічні розрахунки ґрунтуються на законі Гесса.

Закон Гесса: тепловий ефект (змінення ентальпії) реакції залежить тільки від початкового та кінцевого станів реагуючих речовин і не залежить від проміжних стадій процесу.

Наслідок із закону Гесса: тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції та сумою теплот утворення початкових речовин.

Теплотою утворення називають тепловий ефект реакції утворення складної речовини з простих речовин, стійких за стандартних умов. Чисельні значення теплот утворення наведені у довідковій літературі.

Задача. Обчислити тепловий ефект для реакції $\text{CaC}_2(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{р}) = \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{р}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$ за стандартних умов. $\Delta H^\circ_{298} \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{р}) = -986,2$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{298} \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) = 226,75$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{298} \text{CaC}_2(\text{к}) = -62,7$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{298} \text{H}_2\text{O}(\text{р}) = -285,84$ кДж/моль

Розв'язок: Згідно із наслідком із закону Гесса запишемо:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = (\Delta H^{\circ}_{298} \text{Ca(OH)}_2(\text{p}) + \Delta H^{\circ}_{298} \text{C}_2\text{H}_2(\text{г})) -$$

$$(\Delta H^{\circ}_{298} \text{CaC}_2(\text{к}) + 2\Delta H^{\circ}_{298} \text{H}_2\text{O}(\text{р}))$$

Підставимо чисельні значення теплот утворення речовин

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -986,2 + 226,75 - [(-62,7) + 2(-285,84)] = -125,07 \text{ кДж}$$

Відповідь: тепловий ефект реакції дорівнює -125,07 кДж

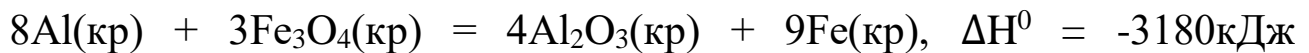
Контрольні питання

1. Як зміниться швидкість реакції утворення амоніаку $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ при збільшенні тиску в 4 рази?

2. Як впливає температура на швидкість хімічної реакції?

3. При деякій температурі рівноважна концентрація Сульфур триоксиду, що утворився внаслідок реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$ складає 0,02 моль/л. Вихідні концентрації сульфур диоксиду і кисню складають відповідно 0,06 та 0,07 моль/л. Обчислити константу рівноваги реакції.

4. Виходячи з теплового ефекту реакції



Обчислити теплоту утворення Fe_3O_4

Модуль 2 «Розчини»

Лекція 3. Загальна характеристика розчинів

3.1 Концентрації розчинів.

3.2 Розчинність твердих, рідких та газоподібних речовин.

3.3 Властивості ідеальних розчинів.

3.1. Концентрації розчинів

Розчини є однорідні системи, що складаються з 2 – х і більше компонентів та продуктів їх взаємодії. Розрізняють концентровані та розведені розчини. Основними концентраціями розчинів є масова частка, мольна частка, молярна концентрація, молярна концентрація еквівалента, молярна концентрація, титр розчину.

Способи вираження концентрацій розчинів

Позначимо маси компонентів g_i г; їх суму $\sum g_i$; кількість молей компонентів n_i ; їх суму $\sum n_i$; молярні маси M_i , г/моль; об'єм розчину V , л; молярні маси еквівалентів $M_{\text{екв}}$, г/моль.

1. **Масова частка** ω_i – відношення маси речовини до маси розчину. Якщо масова частка виражена у відсотках, її називають масовими процентами, або процентною концентрацією: Процентна концентрація чисельно дорівнює кількості грамів речовини в 100 г розчину.

2. **Мольна частка** N_i – відношення числа молей речовини до суми числа молей всіх компонентів: $C_M = \frac{n_i}{V}$

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \text{ де } n_i = \frac{g_i}{M_i}$$

3. **Молярна концентрація** або молярність дорівнює числу молей розчиненої речовини в 1 дм³ розчину: .Розчини з молярністю 1 і 0,1 моль/дм³ називають одномолярними, децимолярними тощо. Скорочено записують так: 1М розчин NaOH; 0,1М розчин HCl .

4. Молярна концентрація еквівалента (нормальність) C_H – число еквівалентів речовини ($n_{\text{екв}} = g/M_{\text{екв}}$) в одному дм^3 розчину

$$C_H = \frac{n_{\text{екв}}}{V}$$

Розчини, які містять в 1 дм^3 1; 0,1 еквівалента розчиненої речовини, називають однонормальними, децинормальними відповідно.

Згідно із законом еквівалентів $b_x = \frac{n_i * 1000}{g}$ речовини реагують без залишку, якщо $C_{H1}V_1 = C_{H2}V_2$. Наведене відношення використовується в кількісному аналізі.

5. $T_i = \frac{g_i}{1000 * V}$ **Моляльність, або моляльна концентрація b_x** – число молей речовини, що припадає на 1 кг розчинника: , де g – маса $T = \frac{C_H * M_{\text{екв}}}{1000}$ розчинника, г; 1000 – коефіцієнт перерахунку г у кг.

6. **Титр розчину (T_i)** дорівнює масі речовини, яка міститься в 1 см^3 розчину: $\text{г} / \text{см}^3$

Зв'язок між титром розчину і молярною концентрацією еквівалента встановлюють за формулою $\text{г} / \text{см}^3$

3.2. Розчинність твердих, рідких та газоподібних речовин

Розчинність – здатність речовин розчинятися в тому чи іншому розчиннику. Розчинність твердої речовини залежить від температури. Виділення речовини з розчину при зниженні температури називається кристалізацією. Мірою розчинності речовини за певних умов є концентрація її насиченого розчину. Насичений розчин – розчин, що перебуває в рівновазі з розчиненою речовиною.

Розчинність рідин. Виділяють обмежену і необмежену розчинність рідин. Критична температура розчинення – це

температура, за якою $\frac{C_1}{C_2} = K$ обмежена розчинність речовини переходить в необмежену. **Закон розподілу:** речовина, що здатна розчинятися у двох розчинниках, які не змішуються між собою, розподіляється між ними так, що відношення її концентрацій у цих розчинниках за сталої температури залишається сталим, незалежно від загальної кількості розчиненої речовини. На даному законі заснована екстракція – спосіб вилучення розчиненої речовини з розчину за допомогою іншого розчинника, що не змішується з першим.

Розчинність газів. Найсильніше впливає на розчинність газів тиск. Залежність розчинності газу від тиску виражається **законом Генрі**: *маса газу, що розчиняється за сталої температури в даному об'ємі рідини, прямо пропорційна парціальному тискові газу*

$$C = K \cdot P,$$

де C – масова концентрація газу у насиченому розчині, P – парціальний тиск, K – коефіцієнт пропорційності (константа Генрі)

3.3. Властивості ідеальних розчинів

Ідеальним називається розчин, в якому взаємодією між компонентами розчину можна знехтувати. До них наближуються розчини органічних речовин з близькими фізичними і хімічними властивостями (наприклад, розчин бензен-толуен) і дуже розбавлені розчини неелектролітів (наприклад, розчин цукру у воді концентрації 10^{-4} - 10^{-5} М). При розчиненні в леткому розчиннику нелеткої речовини поверхня випаровування зменшується, і тиск пари над таким розбавленим розчином буде тим меншим, чим більше концентрація нелеткого компонента. Кількісно це можна виразити за допомогою **тонометричного закону Рауля**: *відносне зниження тиску насиченої*

пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини. Так, якщо P_0 – тиск пари над чистим розчинником, P – тиск пари над розчином, N_B – мольна частка розчиненої речовини, тоді

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{P_0 - P}{P_0} = N_B,$$

де $\Delta P = P_0 - P$ – зниження тиску пари розчинника над розчином.

Ебуліоскопічний і кріоскопічний закони Рауля: збільшення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів пропорційні їх концентраціям $\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{еб}} * C_m$; $\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} * C_m$, де $K_{\text{еб}}$ і $K_{\text{кр}}$ – відповідно ебуліоскопічна і кріоскопічна константи, характерні для розчинника, C_m – молярність розчину.

Розчини характеризуються також осмотичним тиском $P_{\text{осм}}$, який спостерігається на межі двох розчинів з різною концентрацією, розділених напівпроникненою мембраною. Осмос є дифузія через напівпроникнену мембрану. $P_{\text{осм}}$ обумовлений прагненням розчинника зрівняти концентрацію по обидві сторони мембрани.

Закон Вант – Гоффа: осмотичний тиск дорівнює тому тискові, який створювала б система, якби перебувала в газоподібному стані за тієї ж температури. $P_{\text{осм}} = C_M R T$, де C_M – молярна концентрація; R – універсальна газова стала; T – температура за Кельвіном.

Контрольні питання

1. Що таке концентрація розчину? Назвіть основні концентрації розчинів.
2. Обчисліть молярну концентрацію та молярну концентрацію еквівалента 10-% розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,115 \text{ г/см}^3$).

3. Визначте криоскопічну константу води, якщо водний розчин етилового спирту ($\omega=11,3\%$) замерзає при температурі “ -5°C ”.

4. Скільки грамів залізного купоросу потрібно взяти для **приготування** 2 дм^3 $0,02 \text{ н.}$ розчину.

Лекція 4. Розчини електролітів

4.1 Теорія електролітичної дисоціації

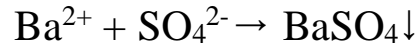
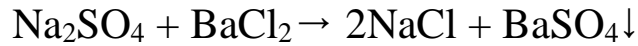
4.2 Константа та ступень дисоціації

4.3 Водневий показник рН. Буферні розчини

4.4 Гідроліз солей. Константа та ступень гідролізу

4.1. Теорія електролітичної дисоціації

Розчини кислот, солей і основ в полярних розчинниках внаслідок дисоціації з утворенням катіонів і аніонів проводять електричний струм. Речовини, які утворюють розчини, що мають іонну провідність, називаються *електролітами*. До сильних електролітів належать майже всі солі, деякі кислоти (HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HMnO_4) і основи - гідроксиди лужних і лужно-земельних металів (гідроксиди металів ІА та ІІА групи, починаючи з Кальцію). Решта електролітів належить до слабких. Електроліти у розчині більше або менше дисоційовані, тому реакції між розчинами солей, основ, кислот - це реакції між іонами, тобто іонні реакції. В рівняннях іонних реакцій сильні електроліти записують в іонній формі, слабкі - в молекулярній (слабкі електроліти записують в іонній формі тільки в реакціях дисоціації). Речовини важкорозчинні та гази записують у вигляді молекул. Наприклад,



4.2. Константа та ступень дисоціації

Ступень дисоціації α є відношення числа продисоційованих молекул до загального числа молекул розчиненої речовини. Розчини сильних електролітів повністю дисоціюють на іони і для них α має дорівнювати одиниці, проте для концентрованих розчинів ($> 0,1 \text{ M}$) сильних електролітів $\alpha < 1$. Це пов'язано з електростатичною міжіонною взаємодією. Дисоціація слабого електроліту - оборотний процес, який призводить до встановлення хімічної рівноваги. Наприклад, $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$. Константа рівноваги в даному випадку називається **константою електролітичної дисоціації**.

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

Якщо молярна концентрація HCN дорівнює C , а ступінь дисоціації - α , тоді $[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = C\alpha$, $[\text{HCN}] = C - \alpha C = C(1 - \alpha)$. $K_d = \frac{(C\alpha * C\alpha)}{\alpha^2 C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$. За умови, що $\alpha \ll 1$ $K_d = \alpha^2 C$. Останній вираз $K_d = \alpha^2 C$ демонструє закон розбавлення Оствальда електроліту складу KA (K^+ і A^- - однозарядні катіон і аніон). Зміст закону полягає в тому, що ступень дисоціації слабого електроліту α обернено пропорційний до концентрації цього електроліту.

4.3. рН. Водневий показник. Буферні розчини

Вода - слабкий електроліт, який дисоціює з утворенням іонів H^+ (H_3O^+) і OH^- : $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ або $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Константа дисоціації для зазначеного процесу за температури 20-25°C має вигляд

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Ступень дисоціації води в даному випадку дуже малий, концентрація води практично стала: $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const. } 1000/18 = 55,5$ моль/дм³ і $K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 10^{-14}$. *Іонний добуток води* представляє собою добуток концентрації катіонів $[\text{H}^+]$ і гідроксид-іонів $[\text{OH}^-]$, величина стала за сталої температури позначається K_w .

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

В чистій воді $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/дм³; при додаванні кислоти збільшується концентрація катіонів $[\text{H}^+]$ і зменшується концентрація іонів $[\text{OH}^-]$, при додаванні лугу - навпаки. На практиці для характеристики кислотності середовища використовують водневий показник рН.

рН – десятковий логарифм концентрації іонів Гідрогену взятий з протилежним знаком. $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. Так, в чистій воді $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$; $\text{pH} = 7$; в кислому середовищі $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, $\text{pH} < 7$; в лужному середовищі $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, $\text{pH} > 7$.

Буферні розчини - розчини з певною концентрацією катіонів Гідрогену, що незначно змінюються при введенні невеликої кількості кислоти або лугу, концентруванні та розведенні розчинів. Механізм дії буферних розчинів ґрунтується на теорії електролітичної дисоціації. Розрізняють кислі і лужні буферні розчини. Буферні розчини представляють собою слабкий електроліт і сіль на його основі. Кислий ацетатний буферний розчин складається з ацетатної

кислоти і натрій ацетату. Лужний амоніачний буферний розчин – це розчин амоніаку з додаванням NH_4Cl . рН буферних розчинів визначають з урахуванням концентрації слабого електроліту, солі на його основі і константи дисоціації слабого електроліту

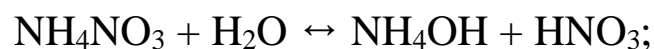
$$\text{pH} = \text{pK} - \lg C_{\text{к}}/C_{\text{с}}$$

4.4. Гідроліз солей. Константа та ступень гідролізу

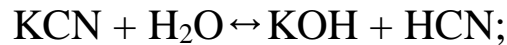
До реакцій обміну в розчинах належить взаємодія між кислотами і основами, в результаті якої утворюється сіль і вода. Такі реакції називаються реакціями нейтралізації. Наприклад $\text{HCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. Реакція, оборотна до реакції нейтралізації, тобто взаємодія солі з водою з утворенням кислоти і основи, називається **гідролізом солі**. Причиною гідролізу є участь в реакції слабкої основи і кислоти. В даному випадку катіон солі (відповідний слабкій основі) поляризує молекулу води і зв'язує гідроксильний іон. Утворений іон H^+ є причиною кислого середовища ($\text{pH} < 7$). Навпаки, аніон солі, відповідний слабкій кислоті, зв'язує іон H^+ води і звільняє іон OH^- ($\text{pH} > 7$). Розглянемо гідроліз різних солей.

1. Солі сильної кислоти і сильної основи гідролізу не підлягають, $\text{pH} \approx 7$ (NaCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4).

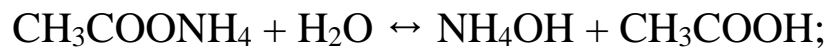
2. Солі сильної кислоти і слабкої основи гідролізують зі збільшенням концентрації катіонів H^+



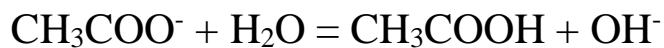
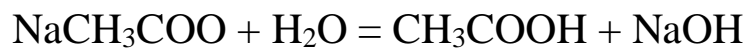
3. Солі слабкої кислоти і сильної основи гідролізують зі збільшенням концентрації аніонів OH^-



4. Солі слабких кислот і основ гідролізують і pH розчину залежить від їх відносної сили, що визначається їх константою дисоціації



Константа гідролізу є константою рівноваги відносно процесу гідролізу.



$$K = [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}];$$

$$K_{\text{г}} = K[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{w}} / K_{\text{дис}}$$

Константа гідролізу обернено пропорційна до константи дисоціації слабкого електроліту.

Ступень гідролізу η є відношення концентрації солі електролітів, що підлягають гідролізу, до загальної концентрації солі у розчині

$$\eta = C_{\text{гідр}} / C_{\text{заг}}$$

Ступень гідролізу залежить від температури, природи слабкого електроліту, який утворився після реакції та від концентрації солі. Для кількісного визначення pH внаслідок гідролізу враховують, що

концентрація H^+ іонів або OH^- іонів дорівнює добутку ступеня гідролізу і вихідної концентрації солі.

Контрольні питання

1. Назвіть сильні та слабкі електроліти. Складіть рівняння реакції в молекулярній, повній та скороченій іонній формах $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$
2. Поясніть, чому рН буферних розчинів не змінюється при введенні невеликої кількості кислоти або лугу.
3. Назвіть солі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, KCN , NH_4Cl , напишіть в молекулярній та іонній формі рівняння їх гідролізу, вкажіть середовище розчину.
4. Для солі NaF обчисліть константу, ступень гідролізу та рН внаслідок гідролізу, концентрація солі складає 10^{-2} моль/дм³, константа дисоціації $\text{HF} = 2 \cdot 10^{-4}$.

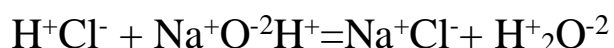
Лекція 5. Окисно-відновні реакції

5.1 Загальні поняття про окисно-відновні процеси

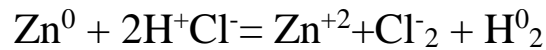
5.2 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

5.1. Загальні поняття про окисно-відновні процеси

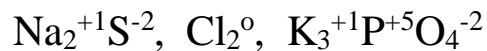
Всі хімічні реакції умовно можна поділити на дві групи. У реакціях першої групи ступені окиснення елементів не змінюються, а в реакціях другої групи ступені окиснення елементів змінюються. До першої групи належать реакції нейтралізації, подвійного обміну, приєднання, розкладу, полімеризації тощо. Наприклад,



Реакції, в яких ступені окиснення елементів не змінюються, називаються реакціями невалентних перетворень. Реакції, що супроводжуються зміною ступеня окиснення елементів, називаються окисно-відновними реакціями. Прикладом такої реакції може бути взаємодія цинку з соляною кислотою



Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в сполуці, обчислений, виходячи з допущення, що сполука складається з іонів. Ступінь окиснення може мати негативне, позитивне та нульове значення, яке ставлять над символом елемента, наприклад:



При визначенні ступеня окиснення слід пам'ятати, що алгебраїчна сума ступенів окиснення в хімічній сполуці завжди дорівнює нулю, а в складному іоні – заряду іона. Крім того, дуже важливо знати елементи, які мають постійні ступені окиснення.

В окисно-відновних реакціях зміна ступенів окиснення зумовлена зміщенням або повним переходом електронів від атома одного елемента до атома іншого елемента.

Процес віддавання атомом електронів називається окисненням, а процес приєднання електронів – відновленням.

Процеси приєднання і віддавання електронів відбуваються одночасно: одні сполуки відновлюються, а інші – окислюються.

Речовина, що містить елемент, який приєднує електрони називається окисником. Окисники в окисно-відновних реакціях зменшують ступінь окиснення.

Речовина, що містить елемент, який віддає електрони, називається відновником. В окисно-відновних реакціях

відновники збільшують свій ступінь окиснення. Наприклад, у реакції витіснення заліза цинком $\text{FeSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Fe}$. Катіон заліза приєднує електрони і тому є окисником: $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}^0$, а цинк віддає електрони і є відновником: $\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{+2}$

До окисників належать речовини, що мають яскраво виражену тенденцію до приєднання електронів. Наприклад, окисниками є кисень, вільні галогени, нітратна кислота HNO_3 , концентрована сульфатна кислота $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ та деякі інші сполуки.

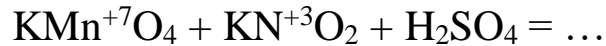
Всі окисники містять у своєму складі елемент, електронна конфігурація якого нестабільна, а до утворення стійкої конфігурації типу s^2p^6 або іншого типу їм не вистачає одного (наприклад, s^2p^5 для Cl_2 , Br_2 , I_2), двох (наприклад, s^2p^4 для O_2) і більше електронів. Тому вони приєднують електрони, яких не вистачає, і знижують свій ступінь окиснення.

До відновників належать речовини, здатні віддати електрони. Наприклад, відновниками є метали у вільному стані (особливо лужні і лужноземельні), водень, вуглець. До відновників належать також сполуки неметалів з найнижчими ступенями окиснення, тобто сполуки, які мають у своєму складі S^{-2} , Se^{-2} , N^{-3} , P^{-5} , As^{-3} , I^{-1} , Br^{-1} , Cl^{-1} тощо.

5.2.Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій враховують, що кількість електронів, які віддає відновник, має дорівнювати кількості електронів, які приймає окисник. Розглянемо основні правила складання окисно-відновних реакцій на прикладі взаємодії калій перманганату з калій нітритом в кислому середовищі. При цьому слід дотримуватись такої послідовності. Спочатку записують у

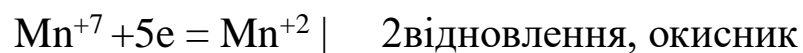
молекулярній формі реагуючі речовини і ступені окиснення елементів, які можуть змінитися за певних умов. Наприклад,



Далі визначають, яка сполука виступатиме в реакції окисником, а яка - відновником. У наведеному прикладі KMnO_4 містить манган у ступені окиснення +7 і тому він може бути тільки окисником. Сполука KNO_2 , в якій азот має проміжний ступінь окиснення +3, може виступати як відновник, так і окисник. Отже, в наведеній реакції KMnO_4 – окисник, а KNO_2 – відновник. Крім того, зіставлення ступенів окиснення відновника і окисника показує, що N^{+3} може окиснюватись тільки до N^{+5} , а Mn^{+7} в кислому середовищі відновлюватись до Mn^{+2} з утворенням MnSO_4 , тепер можна записати продукти реакції і ступені їх окиснення:

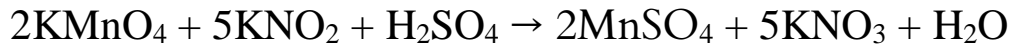


Далі визначають кількість електронів, які віддає відновник KNO_2 , і кількість електронів, які приєднує окисник KMnO_4 . Для цього складають рівняння, в яких кількість електронів, що приєднується або віддається, визначається як різниця між ступенями окиснення і відновника до реакції і після неї.

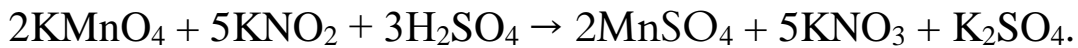


Отже, відновлення мангану $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ відповідає приєднанню п'яти електронів, а окиснення азоту $\text{N}^{+3} \rightarrow \text{N}^{+5}$ – віддаванню двох електронів. Для балансу електронів (приєднується і віддається десять електронів) треба, щоб на відновлення двох атомів Mn^{+7} у реакції

витрачалось п'ять атомів азоту N^{+3} , тобто коефіцієнти в рівнянні реакції біля окисника і відновника дорівнюватимуть двом і п'яти:



Після цього розставляють коефіцієнти для інших речовин, що беруть участь у реакції. Причому спочатку знаходять коефіцієнти для всіх катіонів (крім H^+), а потім – для аніонів. Щоб урівняти для зазначеної реакції кількість іонів калію в лівій і правій частинах рівняння, потрібна одна молекула K_2SO_4 , а для зв'язування всіх катіонів мангану і калію треба взяти три молекули H_2SO_4 .



На основі балансу атомів водню визначають кількість молекул води:

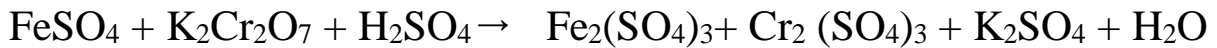


Для обчислення молярної маси еквівалента речовини в реакціях **окиснення-відновлення** необхідно молярну масу речовини поділити на число прийнятих або відданих електронів. Наприклад, для наведеної вище реакції молярна маса еквівалента KMnO_4 дорівнюватиме $158/5 = 31,6$ г/моль. (Манган замінює ступінь окиснення від +7 до +2 і приймає п'ять електронів)

Контрольні питання

1. Що називають ступенем окиснення? Як розрахувати ступень окиснення?
2. Дайте визначення поняттям окисник і відновник, процесам окиснення і відновлення. Наведіть конкретні рівняння реакцій.
3. Що таке окисно-відновна двоїстість? Наведіть приклади речовин, які володіють окисно-відновною двоїстістю. Складіть рівняння реакцій.

4. Підберіть коефіцієнти в рівнянні окисно-відновної реакції



Обчисліть молярні маси еквівалента окисника і відновника.

Модуль 3 «Якісний аналіз»

Лекція 7. Загальна характеристика якісного аналізу

Сутність аналізу неорганічних речовин полягає у виявленні окремих катіонів та аніонів.

Для встановлення якісного складу тієї чи іншої речовини користуються *аналітичними реакціями*. Обов'язковим для таких реакцій є наявність аналітичних ознак, тобто зовнішніх змін, за якими визначають досліджувану речовину. До основних аналітичних ознак реакцій належать: утворення осаду; зміна забарвлення розчину; виділення газу; розчинність речовини у воді, кислотах, лугах.

В якості аналітичних реакцій вибирають реакції з порівняльно великою швидкістю, стійкістю до зовнішніх факторів, стехіометричністю і певними характеристиками – вибірковістю (специфічністю) та високою чутливістю.

Чутливість реакції визначають найменшою концентрацією іонів, яку можна відкрити за даною реакцією при певних умовах її виконання. Чутливість характеризують різними показниками, наприклад, граничною концентрацією.

Гранична (мінімальна) концентрація ($C_{\text{гран}}$) – це найменша концентрація йонів, при якій їх відкриття за допомогою певної реакції ще можливе. Виявлення йонів здійснюють у невеликій порції розчину, як правило, у краплі розчину ($\sim 0,02 \text{ см}^3$).

Чим менше $C_{\text{гран}}$, тим більше чутливість реакції. В якісному аналізі використовують лише ті реакції, в яких $C_{\text{гран}} > 10^{-3} \text{ г/см}^3$.

Речовини, за допомогою яких відкривають іони в якісному аналізі, називаються *реактивами*. В основі аналітичної реакції лежить взаємодія реактиву з певними йонами.

Реактиви і реакції бувають характерними, загально-аналітичними, груповими, специфічними та вибірковими (селективними).

Характерні реакції – це реакції на окремі йони, що супроводжуються утворенням продуктів з яскраво вираженими зовнішніми ознаками.

Загально-аналітичні реакції – це реакції утворення (розчинення) осаду або виділення газуватої речовини.

Груповими реакціями називаються реакції, що виділяють із складної суміші групу йонів.

Специфічні реакції – це реакції, що дозволяють відкрити йони одних елементів за наявності йонів будь-яких інших елементів. Специфічних реакцій не так багато. До них належать, наприклад, реакція крохмалю з йодом, відкриття амоніаку за появою характерного запаху під дією лугів та ін.

Більш поширеними є *вибіркові*, або *селективні* реакції, результатом яких є подібний ефект для обмеженого числа йонів. Наприклад, сульфатна кислота утворює білі осадки з катіонами кальцію та барію.

Для визначення якісного складу досліджуваного розчину користуються *дробним* та *систематичним* аналізом. *Дробним аналізом* називають *відкриття іонів за допомогою специфічних реакцій в окремих порціях досліджуваного розчину, що відбувається в будь-якій послідовності*.

Систематичний хід аналізу – це певна послідовність виконання аналітичних операцій, за яких кожний іон відкривають після того, як будуть визначені і видалені заважаючі йони. Під час систематичного аналізу дією групових реагентів виділяють окремі аналітичні групи йонів. Розділення їх на групи визначається відношенням до того чи іншого реагенту. В межах кожної групи визначуваний іон відкривають за допомогою характерних реакцій. Відкриття йонів за групами виконується в певній послідовності, що дає можливість їх відкрити після того, як будуть визначені й видалені заважаючі йони.

Основними операціями в якісному аналізі є: підготовка речовини до аналізу, приготування розчинів реактивів та досліджуваної суміші, нагрівання, осадження, випарювання, фільтрування (центрифугування), промивання осаду, прожарювання.

Контрольні питання

1. У чому полягають завдання якісного аналізу?
2. Наведіть приклади використання аналітичної хімії в практиці сільського господарства.
3. Що називають специфічними реакціями? Наведіть приклади.
4. Дробний та систематичний аналіз.

Лекція 8. Якісні реакції катіонів

Існує декілька методів систематичного ходу аналізу: *сульфідний; кислотно-лужний; амоніачно-фосфатний.*

В даному посібнику представлено кислотно-лужний метод систематичного аналізу

За цим методом катіони поділяють за декілька груп, що наведені в таблиці.

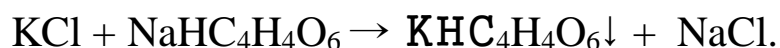
1. Якісні реакції катіонів I групи (K^+ , Na^+ , NH_4^+) Майже всі солі цих іонів розчинні, групового реагенту для цієї групи немає. Внаслідок цього їх неможливо відокремити від катіонів інших груп і їх визначають селективними реакціями в дослідженому зразку розчину в першу чергу.

Реакції катіонів K^+

1. Комплексна сполука *натрій гексанітрокобальтат (III)* $Na_3[Co(NO_2)_6]$ у нейтральному розчині ($pH \sim 7$) утворює з іонами калію жовтий кристалічний осад



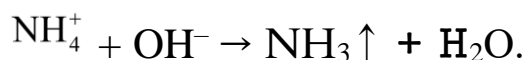
2. Кисла сіль органічної винної (тартратної) кислоти *натрій гідрогентартрат* $NaHC_4H_4O_6$ з катіонами калію утворює в нейтральних розчинах осад білого кольору:



3. Реакція забарвлення полум'я. Леткі солі K^+ забарвлюють безбарвне полум'я пальника в фіолетовий колір.

Реакції катіонів NH_4^+

1. Луги ($NaOH$, KOH) виділяють з розчину солей амонію при нагріванні газуватий амоніак, що має специфічний запах:



Дана реакція є специфічною і дозволяє відкрити катіон амонію за наявності присутності інших іонів.

2. Реактив Несслера (розчин комплексної солі калій тетраїодомеркурат $K_2[HgI_4]$ у KOH) утворює з розчинами солей амонію характерний червоно-бурий осад:



Утворений осад розчиняється в кислому середовищі.

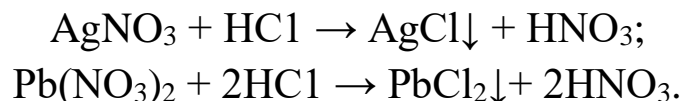
Таблиця 1. Розподіл катіонів за кислотно-лужною класифікацією

Група	Катіони	Груповий реактив	Сполуки, що утворюються	Групова характеристика
1	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Немає	—	Гідроксиди, хлориди, сульфати розчинні у воді
2	Ag^+ , Pb^{2+} , $[Hg_2]^{2+}$	2 н розчин HCl	Осади $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2	Хлориди нерозчинні у воді
3	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}	2 н розчин H_2SO_4	Осади $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$	Сульфати нерозчинні (або слабо розчинні) у воді та кислотах
4	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+}	Надлишок 4 н. $NaOH$ або KOH	Розчин ZnO_2^{2-} , AlO_2^- , CrO_2^- , SnO_2^{2-} , SnO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}	Гідроксиди розчинні у надлишку $NaOH$ або KOH
5	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	Надлишок $NH_4OH_{\text{конц}}$ ($\omega = 25\%$)	Осади $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $Sb(OH)_3$,	Гідроксиди нерозчинні у надлишку $NaOH$ або KOH

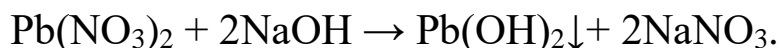
			H[Sb(OH) ₆], Mg(OH) ₂	
6	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺ , Cd ²⁺	Надлишок NH ₄ OH _{конц} (ω=25%)	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Co(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ , [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺	Гідроксиди розчинні у надлишку розчину аміаку з утворенням аміакатів

2. Якісні реакції катіонів другої групи (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

З солей цих катіонів розчинними у воді є лише нітрати, оксиди та гідроксиди нерозчинні. Хлоридна кислота утворює з цими йонами осади білого кольору і є груповим реактивом на катіони II групи:

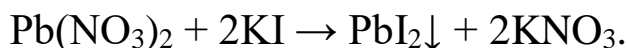


Луги (NaOH або KOH) утворюють з катіонами II групи осади, наприклад:



Реакції катіонів Pb^{2+}

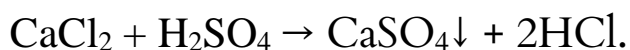
Калій йодид KI взаємодіє з розчинними солями Pb^{2+} з утворенням осаду жовтого кольору:



Для запобігання гідролізу до розчину солі Pb^{2+} додають ацетатну кислоту. Після охолодження випадають красиві золотисті кристали пльомбум (II) йодиду.

3. Якісні реакції катіонів третьої групи (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+})

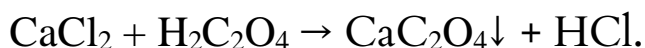
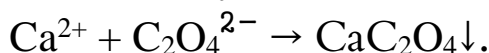
Груповим реактивом на катіони III групи є розбавлена сульфатна кислота, яка утворює з ними білі кристалічні осади сульфатів, практично нерозчинні у воді, лугах і кислотах. Наприклад,



осад білого кольору

Реакції катіонів Ca^{2+}

1. Амоній оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ взаємодіє з іонами кальцію при нагріванні з утворенням білого осаду кальцій оксалату:



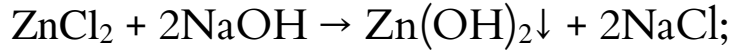
Кальцій оксалат розчиняється в сильних кислотах, але не розчиняється в ацетатній кислоті, чим відрізняється від осаду барій оксалату.

Проба на забарвлення полум'я. Леткі солі кальцію забарвлюють безбарвне полум'я пальника в цегляно-червоний колір.

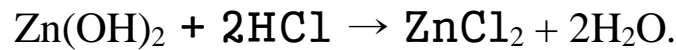
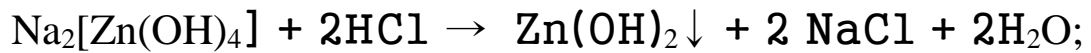
4. Якісні реакції деяких катіонів четвертої групи (Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+})

Важливу роль в агрохімії відіграють іони цинку, який є необхідним мікроелементом.

Всі йони четвертої групи є амфотерними, тому їх солі розчиняються у надлишку лугів з утворенням гідроксосполук:



Під дією кислот комплекси руйнуються з утворенням спочатку гідроксидів і далі – солей:



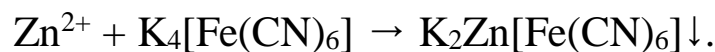
Надлишок лугів є груповим реактивом на ці катіони і дає можливість відокремити ці катіони від катіонів інших аналітичних груп (крім першої).

Другою характерною особливістю катіонів цієї групи є те, що майже всі їх солі піддаються гідролізу.

Реакції катіонів Zn^{2+}

Розчини солей цинку безбарвні.

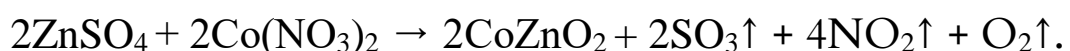
1. *Калій гексаціаноферат (II)* $K_4[Fe(CN)_6]$ утворює з іонами цинку осад подвійної комплексної солі білого кольору:



Утворений осад розчиняється в лугах, тому реакцію ведуть в нейтральному або кислому середовищі. Розчиненню осаду $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ сприяє надлишок реагенту.

2. *Дитизон* $C_6H_5NH-NH-CS-N=N-C_6H_5$ утворює з катіонами Zn^{2+} комплексні сполуки червоного кольору. Для виконання реакції користуються розчином дитизону в хлороформі $CHCl_3$.

3. *Кобальт (II) нітрат* $Co(NO_3)_2$ утворює з катіонами Zn^{2+} сполуку зеленого кольору, що називається «рінмановою зеленню»:



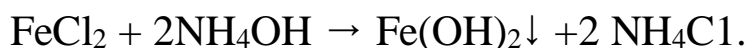
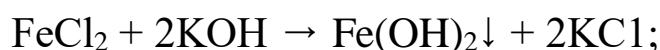
5. Якісні реакції деяких катіонів п'ятої групи (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+})

Особливістю цих катіонів є здатність їх гідроксидів розчинятися в мінеральних кислотах. Необхідно відзначити, що $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окиснюються киснем повітря і переходять в гідроксиди з вищою валентністю катіонів.



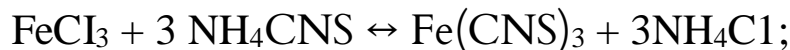
Груповим реагентом на катіони п'ятої групи є розчин аміаку.

Луги і розчин аміаку осаджують з розчинів їх солей відповідні гідроксиди:

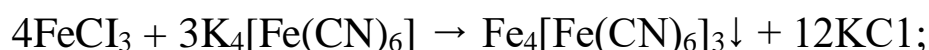


Реакції катіонів Fe^{3+}

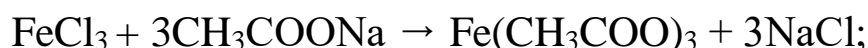
1. Амонію роданід NH_4CNS або калію роданід KCNS утворює $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ осад криваво-червоного кольору $\text{Fe}(\text{CNS})_3$:



2. Калію гексаціаноферат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жовта кров'яна сіль) утворює с катіонами Fe^{3+} темно-синій осад берлинської лазурі:

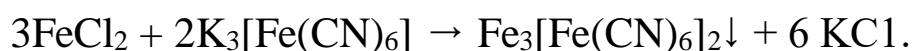


3. Натрій ацетат CH_3COONa утворює з катіонами ферум (III) розчинну сіль ферум ацетат червоно-бурого кольору. Нагрівання розчину посилює гідроліз солі, тому при цьому випадає бурий осад основної солі



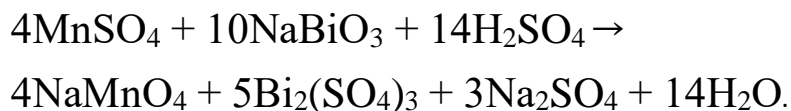
Реакції катіонів Fe^{2+}

Калію гексаціаноферат (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (червона кров'яна сіль) утворює з катіонами Fe^{2+} темно-синій осад турнбулевої сині:



Реакції катіонів Mn^{2+}

1. При визначенні безкольорового йону Mn^{2+} користуються реакціями окиснення його у MnO_4^- фіолетового кольору. Дану реакцію можна здійснити, наприклад, з окисником натрій бісмутатом $NaBiO_3$:

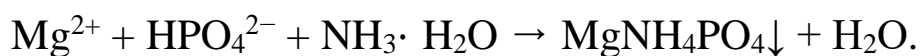


2. Розчин бензидину $C_{12}H_8(NH_2)_2$ в ацетатній кислоті утворює зі сполуками манган (II) продукти синього кольору.

Реакції катіонів Mg^{2+}

Більшість солей магнію розчинні у воді, катіони магнію безбарвні.

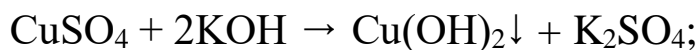
1. Натрій гідрогенфосфат Na_2HPO_4 утворює з солями магнію в присутності $NH_3 \cdot H_2O$ та NH_4Cl білий кристалічний осад магній амоній фосфату:



До розчину додають розчин NH_4Cl для того, щоб уникнути появи осаду $Mg(OH)_2$ за рахунок введення $NH_3 \cdot H_2O$.

6. Якісні реакції катіонів шостої групи (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+})

Луги ($NaOH$, KOH) і аміак NH_4OH (без надлишку) з усіма катіонами шостої групи утворюють аморфні осади гідроксидів



блакитний



білий

Всі осади розчинні в мінеральних кислотах, амміаку и солях амонію, наприклад:



безбарвний



синій

Реакції катіонів Cu^{2+}

1. Надлишок аміаку NH_4OH реагує з катіонами Cu^{2+} з утворенням синього комплексного йону $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

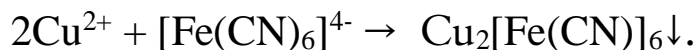


блакитний осад

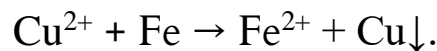


синій розчин

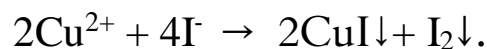
2. Калій гексаціаноферат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворює з катіонами Cu^{2+} червоно-бурий осад купрум (II) гексаціаноферат (II):



3. Активні метали Fe , Al , Zn відновлюють катіони Cu^{2+} з підкислених розчинів солей Купруму до елементного стану – червоного нальоту вільної міді:



4. Калій йодид KI утворює з катіонами Cu^{2+} білий осад одновалентної міді, одночасно виділяється вільний йод, що забарвлює осад у бурій колір:



Контрольні питання

1. Назвіть умови виконання якісної реакції на калій-іон з натрій гідрогентартратом;
2. рН розчину дорівнює 10. Чи можна у цьому розчині відкрити іони калію? Відповідь поясніть.
3. Реакції катіонів Fe^{2+} та Fe^{3+}
4. В чому полягає біологічна роль катіонів I аналітичної групи?

ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ АНІОНІВ

1.1. Класифікація аніонів за групами

Аніони, як і катіони, поділяють на аналітичні групи. Залежно від принципу, який покладено в основу ділення йонів на групи існує декілька класифікацій аніонів.

Найбільш поширена класифікація за розчинністю або нерозчинністю солей барію та аргентуму, яка наведена в таблиці.

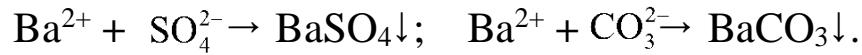
Таблиця 2. Класифікація аніонів за розчинністю солей барію та аргентуму.

№ групи	I група	II група	III група
Аніони групи	сульфат SO_4^{2-} ; карбонат CO_3^{2-} ; сульфіт SO_3^{2-} ; фосфат PO_4^{3-} ; силікат SiO_3^{2-} ; борат BO_2^- ; тетраборат $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	хлорид Cl^- ; бромід Br^- ; йодид I^-	нітрат NO_3^- ; нітрит NO_2^- ; ацетат CH_3COO^-
Розчинність солей Барію та Аргентуму	Солі барію нерозчинні у воді, але розчиняються в сильних кислотах, за винятком BaSO_4	Солі аргентуму нерозчинні у воді та HNO_3	Солі аргентуму та барію розчинні у воді
Груповий реагент	BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в нейтральному або слабо лужному середовищі	AgNO_3 в присутності HNO_3	Групового реагенту немає

Аніони відкривають в окремих порціях розчину дробовим методом.

1. Перша аналітична група аніонів (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BO_2^-)

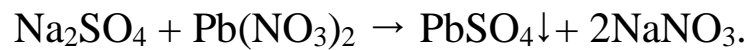
Груповим реагентом на аніони першої групи є розчин солей барію в нейтральному або слабколужному середовищі. Аніони групи утворюють з солями барію нерозчинні в воді сполуки, наприклад



Всі осадки за винятком BaSO_4 розчиняються в сильних мінеральних кислотах.

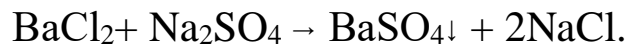
Реакції сульфат-аніонів SO_4^{2-}

1. Розчинні солі плюмбуму (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ утворюють з сульфат-іонами білий осад PbSO_4 :



Осад розчиняється в концентрованих лугах, сульфатній кислоті та 30%-му розчині амоній ацетату.

2. Розчинні солі барію (II) утворюють з сульфат-аніонами малорозчинні сполуки BaSO_4 :



Реакції сульфит-аніонів SO_3^{2-}

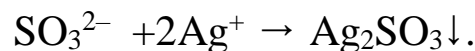
Виявлення сульфит-іонів ґрунтується на утворенні малорозчинних солей та окисно-відновній двоїстості Сульфуру в ступені окиснення +4.

1. Сильні мінеральні кислоти розкладають сульфит-аніони на сульфур (IV) оксид та воду:

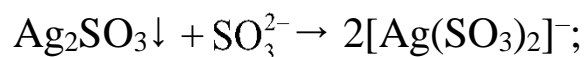


Аналітичною ознакою реакції є виділення газу з різким специфічним запахом.

2. Розчинні солі аргентуму (I) осаджують з нейтральних розчинів сульфитів білий осад Ag_2SO_3 :

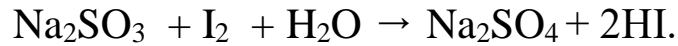


Осад розчиняється в надлишку сульфит-іонів та амоніаку через утворення комплексних сполук:





3. Окисники – KMnO_4 , йодна та бромна вода. Сульфит-аніони знебарвлюють зазначені речовини завдяки процесам окиснення-відновлення:



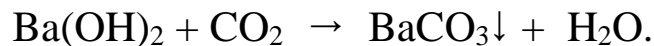
Визначення сульфит-іонів за допомогою йодної води ґрунтується на проведенні окисно-відновної реакції, тому аналізований розчин не повинен містити інші окисники та відновники.

Реакції карбонат-аніонів CO_3^{2-}

1. Мінеральні кислоти з карбонат-аніонами утворюють нестійку карбонатну кислоту, яка миттєво розкладається на карбон (IV) оксид та воду:



Карбонат (IV) оксид виявляють за помутнінням вапняної або баритової води, що зумовлено утворенням осаду кальцій карбонату (барій карбонату):

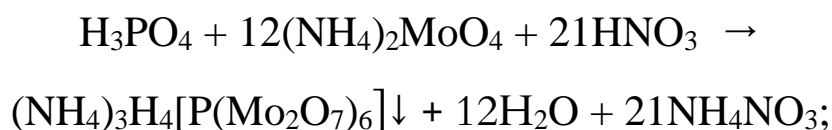


Помутніння розчину зникає при подальшому пропусканні карбон (IV) оксиду внаслідок перетворення середньої солі на кислоту:

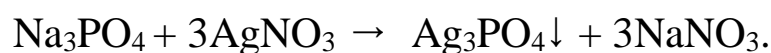


Реакції фосфат-аніонів PO_4^{3-}

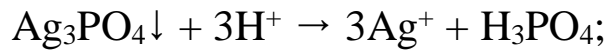
1. Розчин амоній молібдату (VI) в нітратній кислоті утворює з фосфат-аніонами жовтий кристалічний осад фосфорномолібдатного комплексу (реакція Файгля):



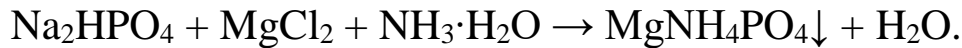
2. Розчинні солі аргентуму(I) утворюють з фосфатами осад жовтого кольору Ag_3PO_4 :



Осад розчиняється в кислотах та водному розчині амоніаку:



3. *Магнезіальна суміш* ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) осаджує гідроген-фосфати у вигляді білого кристалічного осаду магній амоній фосфату:

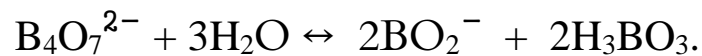
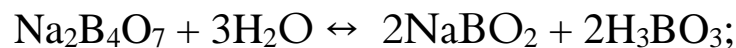


Осад розчиняється в сильних кислотах та ацетатній кислоті. Дане питання показано на прикладі катіонів 5 групи

3. *Бензидин* $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$ є дуже чутливим реагентом для виявлення фосфат-аніонів і утворює з ними сполуку синього кольору.

Реакції аніонів $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BO_2^-

Солі борної кислоти у водних розчинах перебувають в стані хімічної рівноваги:

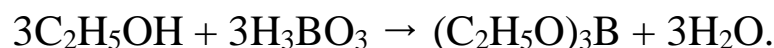


тетраборат-
аніони

метаборат-
аніони

ортоборна
кислота

1. *Забарвлення полум'я.* При внесенні летких сполук бору в полум'я газового пальника спостерігають зміну безбарвного полум'я на зелене. Самі борати є нелеткими речовинами, тому перед проведенням проби на забарвлення полум'я їх обробляють метанолом CH_3OH або етанолом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, внаслідок чого утворюється борноетиловий або борнометиловий етер:



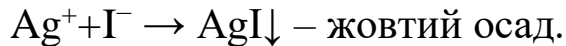
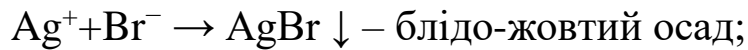
2. *Куркумовий папір.* В присутності борної кислоти куркумовий папір забарвлюється в червоно-бурий колір. Досліджуваний розчин боратів підкислюють хлоридною кислотою для витіснення борної кислоти.

1.2. Друга аналітична група аніонів (Cl^- , Br^- , I^-)

Більшість солей аніонів другої групи розчинні у воді.

Нерозчинними є солі, утворені катіонами Ag^+ та Pb^{2+} .

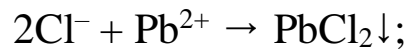
Груповий реагент AgNO_3 в присутності розведеної нітратної кислоти осаджує аніони другої групи у вигляді малорозчинних сполук



Утворені речовини не розчиняються в нітратній кислоті (на відміну від аніонів першої групи).

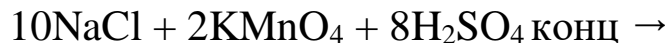
Реакції хлорид-аніонів Cl^-

1. Розчинні солі плюмбуму (II) утворюють з хлорид-іонами білі осади:



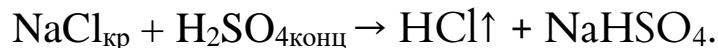
Осад PbCl_2 розчиняється в гарячій воді.

2. Сильні окисники (KMnO_4) окиснюють хлорид-іони до вільного хлору в кислому середовищі:



Реакцію ведуть при нагріванні, спостерігають виділення різкого запаху хлору або посиніння йод-крохмального папірця, піднесеного до отвору пробірки.

3. Концентрована сульфатна кислота взаємодіє з кристалічним натрій хлоридом з утворенням хлороводню:



При розчиненні HCl у воді утворюється хлоридна кислота, наявність кислого середовища визначається за зміною індикатора.

Реакції йодид-аніонів I^-

1. Розчинні солі плюмбуму (II) та купруму (II) утворюють з йодид-аніонами малорозчинні сполуки. Докладно це було розглянуто при вивченні відповідних катіонів.

1.3. Третя група аніонів (NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-)

Аніони третьої групи не мають групового реагенту.

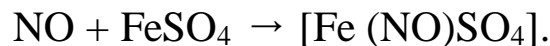
Вони не осаджуються солями Барію та Аргентуму. Більшість солей аніонів третьої групи розчинні у воді. Для виявлення аніонів третьої групи користуються їх окисно-відновними властивостями.

Реакції нітрат-аніонів NO_3^-

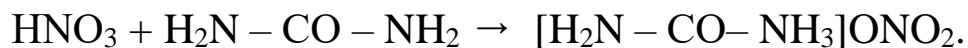
Нітрат-аніони утворюються при дисоціації нітратної кислоти HNO_3 та її солей.

1. Дифеніламін $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ у присутності сульфатної кислоти утворює з нітрат-аніонами органічну сполуку темно-синього кольору.

2. Ферум (II) сульфат реагує з нітрат-аніонами з утворенням комплексної сполуки коричневого кольору:



4. Сечовина $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ взаємодіє з нітрат-іонами з утворенням білого осаду нітрату сечовини:



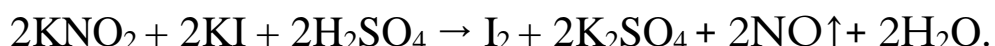
Цю реакцію використовують для виявлення сечовини в сечі тварини або людини.

Реакції нітрит-аніонів NO_2^-

1. Калій перманганат знебарвлюється під дією нітрит-аніонів в кислому середовищі:



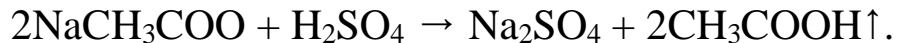
2. Калій йодид у кислому середовищі утворює з нітрит-аніонами вільний йод:



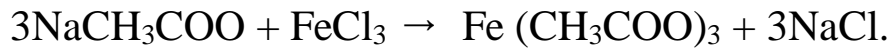
Реакції ацетат-аніонів CH_3COO^-

Ацетатна кислота у водних розчинах незначно дисоціює та має характерний запах. Солі ацетатної кислоти добре розчиняються у воді за винятком AgCH_3COO .

1. Сульфатна кислота виділяє з розчинів NaCH_3COO (KCH_3COO) вільну ацетатну кислоту з характерним запахом:



2. Розчинні солі феруму (III) при взаємодії з ацетат-аніонами утворюють сполуку темно-червоного кольору



Нагрівання і розведення розчину посилює гідроліз солі, що призводить до випадання осаду $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$ червоно-бурого кольору.

Контрольні питання

1. Як відрізнити осад BaSO_4 від осаду BaCO_3 ?
2. Є склянки з водними розчинами калій нітрату і калій нітриту. Як довести в якій склянці є розчин калій нітриту?
3. За допомогою якого реактиву можна відрізнити калійну селітру від поташа?
4. В чому полягає біологічна роль аніонів 1-3 груп?

Модуль 4 Кількісний аналіз

Лекція 11 Основні положення титриметричного аналізу

Розділ «Кількісний аналіз» є невід'ємною складовою частиною при вивченні дисципліни «неорганічна та аналітична хімія» і являє собою окремий модуль у кредитно-модульній схемі вивчення дисципліни.

Предметом кількісного аналізу є сукупність хімічних, фізичних та фізико-хімічних методів, що дозволяють з необхідною точністю визначити кількісне співвідношення складових частин досліджуваної речовини. Класифікація методів кількісного аналізу ґрунтується на вимірюванні аналітичного сигналу. Аналітичний сигнал є прояв хімічних або фізичних властивостей речовини, що функціонально

залежить від вмісту досліджуваного компонента в аналізованій речовині. За виникненням аналітичного сигналу методи аналізу поділяють на хімічні, фізико-хімічні та фізичні. Залежно від вимірюваного показника хімічні методи аналізу поділяють на титриметрію, гравіметрію та газометрію.

В основі титриметричного або об'ємного методу аналізу лежить вимірювання об'єму розчину реагенту з точно відомою концентрацією, що витрачається на взаємодію з досліджуваною речовиною. Розчини з точно відомою концентрацією називають робочими титрованими розчинами або титрантами. Залежно від способу, яким готують титровані розчини, розрізняють стандартні (приготовлені) розчини та стандартизовані (встановлені) розчини. Стандартні розчини готують розчиненням ретельно зваженої маси чистого реагенту і розведенням його дистильованою водою до точно відомого об'єму. Розчини, приготовлені таким способом, фактично з точної наважки, називаються приготовленими або первинними стандартами. Концентрація таких розчинів (титр) точно відома і розраховується діленням маси речовини на об'єм розчину. Як первинні стандарти використовують хімічно чисті речовини Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та деякі інші. Але більшість титрантів, що використовують в об'ємному аналізі, належить до стандартизованих розчинів або розчинів вторинних стандартів. Так, при розчиненні калій тетраоксоманганату (VII) відбувається його взаємодія як окисника з домішками води. При зважуванні змінюється маса лугів NaOH , KOH внаслідок поглинання ними вуглекислого газу з повітря. Мінеральні кислоти, отримані промисловим способом, мають змінний склад. Вміст таких речовин у розчині не може точно відповідати масі наважки, тому готують розчин наближеної концентрації, близької до розрахованої. Утворений розчин титрують розчином стандартної речовини. Обчислюють точну концентрацію розчину на основі даних титрування. Для визначення концентрації титрованих розчинів користуються також стандарт-титрами або фіксаналами. Фіксанал є заплавлена скляна ампула з кількістю речовини, необхідної для приготування 1 дм³ точно 0,1н. або 0,01н. розчину. Фіксанали випускають як у вигляді розчинів (сульфатна,

хлоридна кислоти), так і у вигляді сухих речовин ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Основною операцією в титриметричному аналізі є титрування процес поступового додавання титрованого розчину до досліджуваного до досягнення точки еквівалентності (рис. 1).

Точка еквівалентності є момент, при якому кількість еквівалентів робочого розчину дорівнює кількості еквівалентів досліджуваного розчину. Для встановлення точки еквівалентності, як правило, користуються індикаторами, що змінюють забарвлення розчину під час реакції.

Типи хімічних реакцій у титриметричному аналізі.

У титриметричному аналізі використовують чотири типи хімічних реакцій:

- а) кислотно основні реакції;
- б) реакції утворення малорозчинних сполук;
- в) реакції окиснення відновлення;
- г) реакції утворення комплексних сполук.

Залежно від характеру реакції, що лежить в основі титриметричного визначення, відповідно виділяють чотири групи методів аналізу. Кожна з цих груп включає декілька різних методів.

Кислотно основне титрування, або протолітометрія, ґрунтується на реакції з'єднання катіонів гідрогену з гідроксид-іонами

$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. Як титровані розчини в кислотно основному титруванні використовують кислоти або луги. Вихідними речовинами для встановлення точної концентрації кислот є динатрій тетраборат ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) та динатрій карбонат Na_2CO_3 (сода). Точну концентрацію лугів визначають за оксалатною (щавлевою) кислотою $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, бурштиною $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ кислотою, бензеновою кислотою $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Залежно від титрованого розчину методи кислотно основного титрування поділяють на ацидиметрію та алкаліметрію. При ацидиметричному титруванні робочим розчином є розчин кислоти (від лат. *acidum* кислота); при алкаліметричному

титруванні як робочий розчин використовують луги (від лат. *alkali* дуги).

За цим методом визначають концентрацію кислот, основ, а також солей, що підлягають гідролізу. Якщо внаслідок гідролізу солі утворюється кисле середовище, то титрування проводять за допомогою лугів. Якщо внаслідок гідролізу утворюється лужне середовище, то як титрований розчин використовують кислоти.

Осаджувальне титрування. В основі даного титрування лежить реакція малорозчинної речовини. Утворення осаду ускладнює утворення спостереження за зміненням забарвлення індикатора, тому методи осадження мають обмежене значення, їх застосовують головним чином при визначеній концентрації галогенід-іонів та катіонів аргентуму (+1).

Окисно відновне титрування (редоксіметрія). В методах такого титрування використовують реакції, що відбуваються із зміненням ступеня окиснення речовини. Титрування здійснюють розчинами окисників (KMnO_4 , KBrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) або розчинами відновників ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, TiCl_3 , HAsO_2).

Комплексонометричне титрування засновано на утворенні комплексних сполук між титрантами та досліджуваною речовиною. Найбільш широкого використання в титриметричному аналізі дістали органічні реагенти (комплексони), що здатні утворювати міцні комплекси з катіонами кальцію (2+), магнію (2+), барію (2+).

Обчислення результатів аналізу

Результати аналізу представляють у вигляді маси досліджуваної речовини або масової частки досліджуваного компонента в аналізованій пробі. Для встановлення точної концентрації досліджуваного розчину за даними титрування виходять з принципу еквівалентності: кількість еквівалентів речовини досліджуваного розчину (некв (X)) дорівнює кількості еквівалентів речовини титрованого розчину з відомою концентрацією некв (Y) або

$$\text{некв (X)} = \text{некв (Y)}.$$

Кількість еквівалентів розраховують як добуток молярної концентрації речовини еквівалента розчину на об'єм розчину, тобто

$$C(\text{екв}(X) X) \cdot V(X) = C(\text{екв}(Y)-Y) V(Y)$$

На основі цієї рівності обчислюють точну молярну концентрацію речовини еквівалента досліджуваного розчину

Масу досліджуваної речовини обчислюють як добуток молярної концентрації еквівалента досліджуваного розчину, об'єму мірної колби V_k та молярної маси еквівалента цієї речовини

Для визначення масової частки досліджуваної речовини в аналізованій пробі враховують маси наважки

Контрольні питання

- 1.Зазначити методи титрування в кількісному аналізі.
- 2.Стандартні та стандартизовані розчини. Наведіть приклади
- 3.Розрахунки в гравіметрії.
4. При визначенні Феруму в пробі стічної води об'ємом 20 см^3 його окислили до Fe (III) і осадили у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Промитий осад розчинили у хлоридній кислоті і відтитрували $5,08 \text{ см}^3$ розчину комплексону (III) з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ $0,0485 \text{ моль/дм}^3$ Обчисліть масову концентрацію Феруму в стічній воді. Відповідь: 689 мг/дм^3 .

Лекція 12 Визначення вмісту лугу в розчині за ацидиметрією

Кислотно основне титрування, або протолітометрія, ґрунтується на реакції з'єднання катіонів гідрогену з гідроксид-іонами

$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. Як титровані розчини в кислотно основному титруванні використовують кислоти або луги. Вихідними речовинами для встановлення точної концентрації кислот є динатрій тетраборат ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) та динатрій карбонат Na_2CO_3 (сода). Точну концентрацію лугів визначають за оксалатною (щавлевою) кислотою $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, бурштиною $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ кислотою, бензеновою кислотою $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ Залежно від титрованого розчину методи кислотно основного титрування поділяють на ацидиметрію та

алкаліметрію. При ацидиметричному титруванні робочим розчином є розчин кислоти (від лат. *acidum* кислота); при алкаліметричному титруванні як робочий розчин використовують луги (від лат. *alkali* дуги).

За цим методом визначають концентрацію кислот, основ, а також солей, що підлягають гідролізу. Якщо внаслідок гідролізу солі утворюється кисле середовище, то титрування проводять за допомогою дугів. Якщо внаслідок гідролізу утворюється лужне середовище, то як титрований розчин використовують кислоти.

Перед виконанням кожного аналізу необхідно чітко визначити

- а) робочий розчин;
- б) аналізований розчин;
- в) рівняння хімічної реакції, що лежить в основі титрування;
- г) відповідний індикатор;
- д) обчислення результатів аналізу;
- е) використання методу аналізу в практиці сільського господарства.

Методика роботи. Ретельно вимиту бюретку двічі споліскують стандартизованим розчином хлоридної кислоти, заповнюють бюретку цим самим розчином вище нульової поділки, перевіряють заповненість капіляра бюретки і встановіть розчин HCl на нульовій позначці. Для приготування досліджуваного розчину лугу в мірну колбу місткістю 100 см³ піпеткою переносять 10 см³ розчину натрій гідроксиду концентрацією 1 моль/дм³, доливають дистильовану воду до мітки, розчин ретельно перемішують. Для титрування готують три конічні колби місткістю 200-250 см³. В кожну колбу піпеткою переносять 10 см³ приготовленого досліджуваного розчину NaOH, додають 20 см³ дистильованої води (відміряють циліндром), 1-2 краплі метилоранжу. В окремій колбі приготуйте «свідок» - до 20 см³ дистильованої води додайте 1-2 краплі метилоранжу та 1-2 краплі хлоридної кислоти. Розчин набуває ледь помітного рожевого забарвлення. Розчин лугу титрують розчином

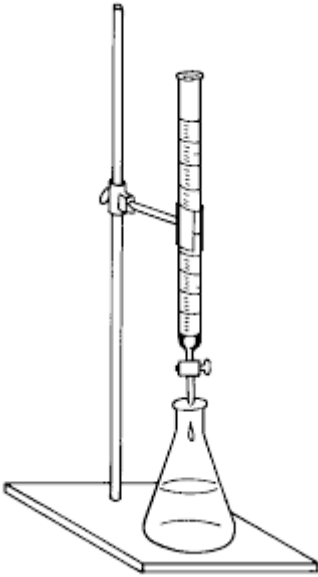
хлоридної кислоти, весь час перемішуючи вміст колби. Титрування припиняють, коли розчин змінить своє забарвлення від однієї надлишкової краплі HCl з жовтого на блідо-рожеве, що не зникає протягом хвилини. Аналізований розчин в кінці титрування і розчин «свідка» мають бути однакові за забарвленням. Титрування виконують декілька разів до отримання відтворюваних результатів. Визначають середнє значення об'єму кислоти, що витратили на титрування однієї аліквоти лугу.

Результати титрування вносять до таблиці

№ досліду	Об'єм NaOH, см ³	Молярна концентрація еквівалента кислоти, моль/ дм ³	Об'єм розчину кислоти, см ³	
			V	V _{сер.}
1				
2				
3				

Обчислюють молярну концентрацію еквівалента лугу $C(\text{екв}(\text{NaOH}) \text{NaOH})$

За методом нейтралізації визначають гідролітичну кислотність ґрунтів, вміст карбонатів у вапнякових добривах, загальну кислотність плодів та овочів, вміст летких кислот у плодах і овочах, зокрема, сульфітної та бензенової, карбонатну твердість води, вміст Нітрогену в його сполуках.



Прилад для титрування

Контрольні питання

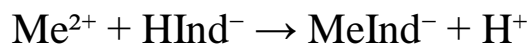
1. Що лежить в основі кислотно-основного титрування?
2. Що називають стрибком титрування?
3. Наведіть приклади використання кислотно-основного титрування?
4. Визначте масу динатрій триоксокарбонату, якщо при титруванні цієї речовини з фенолфталеїном витратили 37,35 см³ 0,0983М розчину HCl

Лекція 13 Визначення загальної твердості води комплексометричним методом

В основі комплексометричного титрування лежить реакція утворення комплексних сполук металів з комплексонами. Комплексонами називають амінополікарбоніві кислоти та їх похідні. Нітроген аміногруп та Оксиген карбоксильних груп володіють вільними електронами і виступають донорами при утворенні комплексних сполук з катіонами металів. Як титрант у комплексометрії використовують двонатрієву сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти, або трилон Б

Для нейтралізації катіонів водню, що утворюються в результаті реакції, в досліджуваній розчин додають амоніачну буферну суміш з рН-9. Точку еквівалентності визначають за допомогою метал-індикаторів (хромоген чорний, еріохром чорний, мурексид), які

змінюють своє забарвлення під час титрування. При комплексонометричному титруванні спочатку утворюється комплекс винно-червоного забарвлення між катіонами металу та індикатором хромогеном чорним, при поступовому додаванні трилону Б цей комплекс руйнується і утворюється новий більш міцний безбарвний комплекс між трилоном Б та катіонами досліджуваного металу. Забарвлення розчину змінюється на синє внаслідок звільнення аніонів індикатору



синій винно- червоний



винно- червоний трилон Б безбарвний синій

У практиці сільського господарства комплексонометричне титрування використовують для встановлення суми поглинутих основ (вмісту обмінних катіонів кальцію (2+) та магнію (2+) у водному витягу з ґрунту), загальної твердості води, визначення вмісту кальцію в молоці, домішок сполук Магнію в калійних добривах, вмісту окремих елементів Fe, Ni, Zn, Co як у рослинному, тваринному матеріалі, так і в ґрунтах.

Трилонометричний метод визначення загальної твердості води засновано на титруванні суми солей Кальцію (II) та Магнію (II) розчином трилону Б за наявності індикатора хромогена чорного.

Контрольні питання та задачі

1. У чому полягає сутність комплексонометричного методу аналізу?
2. Що називають комплексонами?
3. Напишіть основне рівняння реакції комплексонометричного визначення катіонів кальцію (2+) у розчині.
4. Як визначити загальну твердість води за комплексонометрією?

Лекція 14 Перманганатометрія

Кількісне визначення аналізованої речовини в окисно-відновному титруванні ґрунтується на реакціях окиснення-відновлення. Окисно-відновні реакції (редокс-реакції) є реакціями обміну електронами між реагентами. В розчині не існує вільних електронів, тому електрони сприймаються у зв'язку з їх носієм, донором електронів. Електрон може залишити донор (відновник), тільки переходячи до акцептора електронів (окисника). Так, для реакції $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$, в якій молекула броду приєднує два електрони, необхідна реакція окиснення, що надає два електрони, наприклад $\text{I}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$, або сумарно $\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Br}^- + \text{I}_2$. Реакції окиснення-відновлення являють собою єдність двох процесів окиснення та відновлення. В окисно-відновному титруванні (редоксметрії) відбувається реакція між аналізованою речовиною і титрантом. Аналізована речовина може виступати відновником, у такому разі титрант є окисником, якщо аналізована речовина окисник, то титрант відіграє роль відновника. Залежно від робочого розчину виділяють декілька методів окисно-відновного титрування.

Розрахунки результатів окисно-відновного титрування ґрунтуються на законі еквівалентів. Слід зазначити, що залежно від умов титрування окисники та відновники можуть приймати або віддавати різну кількість електронів. Більшість окисників та відновників не мають постійної молярної маси речовини еквівалента і тому її розраховують у кожному конкретному випадку. Молярна маса речовини еквівалента дорівнює молярній масі речовини, помноженій на фактор еквівалентності. Фактор еквівалентності (фекв) в редоксметрії обчислюють, виходячи з кількості прийнятих або відданих електронів n , $\text{екв} = 1/n$. Молярна маса еквівалента речовини окисника або відновника дорівнює молярній масі речовини помноженій на фактор еквівалентності.

Перманганатометрією називають метод титриметричного аналізу, в якому робочим розчином є розчин калій перманганату KMnO_4 . Залежно від умов, у яких проводиться реакція окиснення-відновлення,

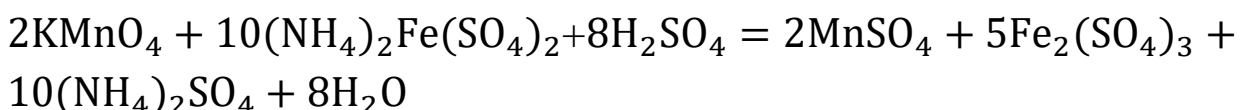
перманганат-іони можуть приймати різну кількість електронів, при цьому утворюються різні продукти відновлення (таблиця 2).

У кількісному аналізі найчастіше використовують реакцію в кислому середовищі, при цьому утворюються безбарвні катіони Mn^{2+} , що на відміну від бурого осаду MnO_2 , зелених аніонів MnO_4^{2-} дозволяють чітко визначити точку еквівалентності. Точну концентрацію робочого розчину визначають за установочними речовинами оксалатною кислотою, динатрій оксалатом, диамоній оксалатом, диарсен триоксидом. Методом перманганатометрії кількісно визначають як відновники, так і окисники. Відновники визначають прямим титруванням, окисники зворотним, для цього до аналізованого розчину додають точно відмірений надлишковий об'єм титрованого розчину відновника. Після завершення реакції відновник, що не прореагував з аналізованою речовиною, відтитровують розчином $KMnO_4$. Перманганатометрія є безіндикаторним методом, роль індикатора відіграє титрант $KMnO_4$.

Перманганатометричне визначення дістало широке використання в сільськогосподарській практиці. Цей метод застосовують для кількісного визначення вмісту $Fe(II)$ в рослинному та тваринному матеріалі, в природних та технічних об'єктах, визначення вмісту нітратного Нітрогену в добриві, вмісту сполук Кальцію в розчинах.

Сіль Мора являє собою подвійну сіль $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$, у водних розчинах дисоціює з утворенням катіонів феруму(2+).

В основу визначення масової частки феруму(2+) іонів у солі Мора покладено хімічні рівняння



Катіони феруму (2+) є відновниками, віддають один електрон, фактор еквівалентності дорівнює 1, молярна маса речовини еквівалента солі Мора збігається з її молярною масою і становить 392,159 г/моль, молярна маса речовини еквівалента ферум (2+)-іона-55,847 г/моль.

Роль окисника в даній реакції відіграють тетраоксоманганат (VII)-аніони, що приймають 5 електронів у кислому середовищі. Фактор еквівалентності KMnO_4 - $1/5$, молярна маса речовини еквівалента калій тетраоксоманганату дорівнює $1/5$ частині її молярної маси.

Контрольні питання та задачі

1. Які реакції лежать в основі методів редоксметрії?
2. Як визначають молярні маси речовини еквівалента окисників та відновників у редоксметрії?
3. Як визначають точку еквівалентності в перманганатометрії?
4. На титрування розчину оксалатної кислоти витратили $15,72 \text{ см}^3$ розчину калій перманганату. Титр розчину калій перманганату за аналізованою речовиною $\text{TKMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ дорівнює $0,00670 \text{ г/см}^3$. Визначте масу безводної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в досліджуваному розчині. Відповідь: $0,1053 \text{ г}$.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Гречанюк В. Г., Вітовецька Т. В., Апанасенко В. Ю. Загальна та неорганічна хімія : навчальний посібник. Київ : КНУБА, 2024. 128 с.
2. Загальна хімія : навчальний посібник / уклад. Е. В. Потапенко, І. П. Ісаєнко. Полтава : ЛНУ імені Тараса Шевченка, 2024. 113 с.
3. Кельїна С. Ю., Гирля Л. М. Неорганічна та аналітична хімія. Частина 1 : навчальний посібник. Миколаїв : МНАУ, 2021. 111 с. URL: <https://dspace.mnau.edu.ua/jspui/handle/123456789/10071>.
4. Кичкирук О. Ю., Шляніна А. В., Кусяк Н. В. Аналітична хімія : навчальний посібник. Житомир : ЖДУ імені Івана Франка, ПП «Євро-Волинь», 2022. 240 с.
5. Кобаса І. М., Воробець М. М. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : навчальний посібник. Чернівці : Рута, 2022. 160 с.
6. Кокшарова Т. В. Неорганічна хімія : навчальний посібник. Одеса : Екологія, 2023. 316 с.
7. Неорганічна та аналітична хімія. Модуль III : методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт для здобувачів вищої освітнього ступеня "Бакалавр" спеціальності 204 "ТВППТ" денної форми навчання / уклад. Л. М. Гирля. Миколаїв : МНАУ, 2021. 56 с. URL: <https://dspace.mnau.edu.ua/jspui/handle/123456789/9482>.
8. Петрушина Г. О. Загальна та неорганічна хімія : курс лекцій. Дніпро : ВТК «Друкар», 2022. 260 с.
9. Хоботова Е. Б. Загальна та неорганічна хімія. Ч. 1. Загальна хімія : підручник. Харків : ХНАДУ, 2023. 216 с.
10. Цветкова Л. Б. Загальна хімія : підручубг. Львів : Новий Світ-2000, 2023. 400 с.
11. Челядин Л. І., Челядин В. Л. Неорганічна хімія : посібник. Івано-Франківськ : ІФНТУНГ, 2023. 200 с.

Навчальне видання

ХІМІЯ (НЕОРГАНІЧНА ТА АНАЛІТИЧНА)

Конспект лекцій

Укладач: **Гирля** Людмила Миколаївна

Формат 60 x 84 /16 . Ум. друк. арк. 4,3
Тираж 15 прим. Зам. № _____

Надруковано у видавничому відділі
Миколаївського національного аграрного університету
54020, м. Миколаїв, вул. Георгія Гонгадзе, 9

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4490 від 20.02. 2013р.