

Лекція 1. Стан сильних електролітів в розчинах.

План

1. Особливості розчинів електролітів
2. Активність. Коефіцієнт Активності. Іонна сила розчину.
3. Приклади розв'язування задач.

Особливості розчинів сильних електролітів зумовлені тим, що йони в розчині взаємодіють між собою завдяки значним електростатичним силам, що діють між ними. Ця взаємодія посилюється зі збільшенням концентрації розчину електроліту, оскільки в цьому випадку зменшуються відстані між іонами. Кожен іон у такому розчині формує навколо себе оболонку з протилежно заряджених іонів, так звану йонну атмосферу. Електростатична взаємодія йонів з їхніми йонними атмосферами впливає на термодинамічні та кінетичні властивості електроліту (гальмівна дія йонної атмосфери), цей ефект нагадує зниження ступеня дисоціації.

Іонізація слабких електролітів приводить до хімічної рівноваги і може бути охарактеризована певною константою. Іонізація сильних електролітів закону діючих мас не підлягає. Якщо визначити ступінь дисоціації для різних концентрацій будь-якого сильного електроліту то отримані значення K у формулі

$$\hat{E} = \frac{\tilde{n}\alpha^2}{1-\alpha}$$

будуть змінними. Сильні електроліти закону діючих мас не підлягають. Це суперечить загальноприйнятій теорії Арреніуса. В 1923 році Дебаєм і Гюккелем була створена теорія сильних електролітів. Згідно даної теорії сильні електроліти в розчинах дисоціюють повністю. Сильні електроліти при спектральному аналізі не дають неіонізованих молекул. Рентгеноструктурні дослідження показали, що в твердому стані сильні електроліти мають йонну кристалічну ґратку. Міжмолекулярні сили не тільки знижують електропровідність розчинів, але і впливають на осмотичний тиск, температуру замерзання і кипіння розчинів, на здатність йонів до хімічної взаємодії. Для оцінки такої здатності було введено поняття «активність».

Під активністю йона (a) розуміють ту ефективну, удавану концентрацію йона, відповідно до якої він вступає в хімічну реакцію. Наприклад, якщо активність йонів H^+ і Cl^- в 0,1н розчині HCl становить 0,0814, то це означає, що дані йони вступають в хімічну реакцію, так, як би їх концентрація була не 0,1моль/л, а 0,0814моль/л. Розмірність активності дорівнює розмірності концентрації. Відношення активності до істинної концентрації йонів називають коефіцієнтом активності f_a

Для нашого прикладу $f_a = 0,0814/0,1 = 0,814$

Зв'язок між активністю і концентрацією можна записати $f_a = \frac{a}{c}$

де $a = f_a c$

Отже, активність виражається добутком концентрації і коефіцієнту активності. Поняття про коефіцієнт активності було введено в 1918 році датським вченим Н.Бьєрумом. Для розведених розчинів $f_a < 1$ і $\alpha < c$. У випадку концентрованих розчинів $f_a > 1$.

Розчини сильних електролітів вивчалися американськими вченими Ж. Льюїсом в М. Рендалем. В 1921 році вони встановили закон йонної сили розчинів:

Коефіцієнт активності даного електроліту однаковий у всіх розведених розчинах, які мають однакову йонну силу μ

Йонна сила розчину (μ) виражається півсумою добутків концентрацій усіх іонів, які містяться в розчині, на квадрат їхнього заряду

$$\mu = \frac{1}{2} (\tilde{N}_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

де $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ – концентрації, моль/л; $Z_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_n$ – заряди відповідних іонів.

Ефект цієї взаємодії залежить від радіуса йонної атмосфери та від йонної сили розчину μ ,

Наприклад, обчислимо йонну силу в розчині, що містить 0,01М $MgSO_4$ і 0,01М $MgCl_2$.

Йонна сила розчину

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{Mg^{2+}} \cdot 2^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,02) = 0,07$$

Отже, всі властивості не дуже розведених розчинів сильних електролітів, що залежать від концентрації йонів, виявляються дещо слабше і свідчать про те, що в таких розчинах ефективна концентрація йонів а завжди менша від аналітичної c . Тому для характеристики властивостей розчинів сильних електролітів використовують поняття **активності йонів**. **Активність іона** – це його ефективна концентрація, у разі підставлення її значення вираз закону дії мас справджується для будь-яких концентрацій розчину електроліту. Між активністю і фактичною концентрацією йона існує прямо пропорційний зв'язок: $a = f_a c$,

де f_a – коефіцієнт активності, який вносить поправку на взаємодію конкретного йона з іншими йонами в розчині. Як звичайно, коефіцієнт активності менший від 1 і лише в дуже розведених розчинах $\gamma \rightarrow 1$, а $a \rightarrow c$. Виняток становлять дуже концентровані розчини, у яких значення коефіцієнта активності може бути більшим від одиниці (наприклад, у 2М розчині хлоридної кислоти коефіцієнт активності дорівнює 1,32). Коефіцієнт активності залежить від йонної сили розчину

Дослідження показали, що в досить розведених розчинах з однаковою йонною силою коефіцієнти активності більшості йонів з однаковими зарядами приблизно однакові. Знаючи йонну силу розчину, можна обчислити коефіцієнти активності окремих іонів за рівнянням. Математичний вираз між йонною силою μ і коефіцієнтом активності знайшли в 1923 році Дебай і Гюккель. Коефіцієнт активності залежить від йонної сили розчину, яка є

мірою інтенсивності електростатичної взаємодії між іонами. Знаючи йонну силу розчину, можна обчислити коефіцієнти активності окремих іонів за рівнянням

$$\text{Для розведених розчинів (0,01-0,05н)} \quad -\lg f_a = 0,5z^2 \sqrt{\mu}$$

де z – заряд іона; μ – іонна сила розчину. Обчислимо активності йонів з попереднього прикладу. Оскільки у формулі для обчислення коефіцієнта активності f_a , крім іонної сили, лише заряд іона, то зрозуміло, що коефіцієнти активності йонів Mg^{2+} і SO_4^{2-} будуть однаковими:

$$\lg f_a = -0,5 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,07} = -0,53; f_a = 0,30.$$

Аналогічно знайдемо коефіцієнт активності йона Cl^- :

$$\lg f_a = -0,5 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,07} = -0,13; f_a = 0,74.$$

Відповідно, активності йонів такі:

$$a(Mg^{2+}) = 0,02 \cdot 0,30 = 0,006 \text{ моль/л}; \quad a(SO_4^{2-}) = 0,01 \cdot 0,30 = 0,003 \text{ моль/л};$$

$$a(Cl^-) = 0,02 \cdot 0,74 = 0,0148 \text{ моль/л}.$$

$$-\lg f_a = 0,5z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

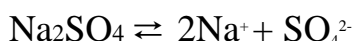
Для більш концентрованих розчинів (0,1-0,5н)

В ще більш концентрованих розчинах розпочинається взаємодія розчину електроліту з молекулами розчинника утворюються йонні асоціати полімерних йонів і молекул. Для обрахунків пов'язаних з дисоціацією кислот часто дуже зручно користуватися не константою дисоціації $K_{дис}$, а так званим показником константи дисоціації $pK_{дис}$.

$$pK = -\lg K$$

Приклад 1. Обчислити коефіцієнт активності й активну концентрацію сульфат-іона у 0,05М водному розчині Na_2SO_4 .

Розв'язання: Для розрахунку іонної сили розчину знаходимо рівноважні концентрації всіх іонів:



$$[Na^+] = 2 \cdot 0,05 = 0,1M,$$

$$[SO_4^{2-}] = 0,05M.$$

За формулою:

$$\mu = \frac{1}{2} (\tilde{N}_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

$$\mu = 0,5 \cdot (0,1 + 0,05^3) = 0,15$$

Коефіцієнт активності сульфат - йонів

$$-\lg f_a(SO_4^{2-}) = \frac{0,512 \cdot (-2)^2 \sqrt{0,15}}{1 + \sqrt{0,15}} + 0,1 \cdot (-2)^2 \cdot 0,15 = 0,511$$

Обчислюємо активну концентрацію (активність) сульфат-іона:

$$a(SO_4^{2-}) = [SO_4^{2-}] \cdot f_a(SO_4^{2-}) = 0,05 \cdot 0,31 \approx 0,016 \text{ моль/л}$$

Приклад 2. Ступінь дисоціації CH_3COOH в 0,1М розчині становить $1,32 \cdot 10^{-2}$. Обчислити Кдис. і значення рК.

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad K = \frac{(1,32 \cdot 10^{-2}) \cdot 0,1}{1 - 0,0032} = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pK} = -\lg(1,77 \cdot 10^{-5}) = 5 - \lg 1,77 = 5 - 0,25 = 4,75$$

Обрахунки за спрощеною формулою: $\hat{E} = \alpha^2 \tilde{n}$

$$K = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Приклад 3. Кдис (HCN) = $7,9 \cdot 10^{-10}$. Обчислити ступінь дисоціації HCN в 0,001М розчині.

Оскільки Кдис < то будемо використовувати спрощену формулу: $\alpha = \sqrt{\frac{\hat{E}}{\tilde{N}}}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}}} = \sqrt{7,9 \cdot 10^{-7}} = 8,9 \cdot 10^{-4}$$

Приклад 4. Обчислити концентрацію йонів H^+ в 0,1М розчині хлорнуватистої кислоти HClO (Кдис = $5 \cdot 10^{-8}$). Обрахунки будемо проводити

за спрощеною формулою $\alpha = \sqrt{\frac{\hat{E}}{\tilde{N}}}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{\hat{E}}{\tilde{N}}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-8}}{0,1}} = 7 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c = 7,0 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 = 7,0 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{Kc} = \sqrt{5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 7,0 \cdot 10^{-5}$$

Приклад 5. Знайти ступінь дисоціації хлорнуватистої кислоти HClO . (Кдис = $5 \cdot 10^{-8}$) в 0,2н її розчині

$$\alpha = \sqrt{\frac{\hat{E}}{\tilde{N}}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-8}}{0,2}} = 5 \cdot 10^{-4}$$

Приклад 6. Ступінь дисоціації HCOOH в 0,2н розчині становить 0,03. Обчислити константу дисоціації і значення рК

$$K = \alpha^2 \cdot c \quad K_{\text{дис}} = (0,03)^2 \cdot 0,2 = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pK} = -\lg(1,8 \cdot 10^{-4}) = 4 - \lg 1,8 = 4 - 0,26 = 3,74$$

Приклад 7. Ступінь дисоціації H_2CO_3 за першим ступенем - $2,11 \cdot 10^{-3}$ при концентрації 0,1н. Обчислити константу дисоціації за першим ступенем.

$$K = \alpha^2 \cdot c \quad K_{\text{дис}} = (2,11 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,1 = 4,45 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

Приклад 8. При якій концентрації розчину нітритної кислоти ступінь дисоціації становитиме 0,2. Кдис = $4 \cdot 10^{-4}$

$$K = \alpha^2 \cdot c \quad \tilde{n} = \frac{\hat{E}}{\alpha^2} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,2^2} = 10^{-2} \quad \text{моль/л}$$

Приклад 9. Ступінь дисоціації 0,1н розчину CH_3COOH становить $1,32 \cdot 10^{-2}$. При якій концентрації розчину нітритної кислоти її ступінь дисоціації буде такою ж.

Отже, $\alpha(\text{HNO}_2) = 1,32 \cdot 10^{-2}$. Кдис (HNO_2) = $4 \cdot 10^{-4}$

$$K = \alpha^2 \cdot c \quad \tilde{n} = \frac{\hat{E}}{\alpha^2} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{(1.32 \cdot 10^{-2})^2} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{1.724 \cdot 10^{-4}} = 2,32$$

Теоретичні запитання.

Рівень 1. (оцінка «3»)

1. За якими показниками відносять електроліти до сильних чи слабких?
2. Що таке активність, іонна сила розчину, коефіцієнт активності?
3. У чому полягає суть теорії електролітичної дисоціації? Що таке ступінь дисоціації? Як класифікують електроліти за ступенем дисоціації?
4. Що таке ступінь дисоціації слабого електроліту? Чому це поняття не можна застосовувати до сильних електролітів?

Рівень 2. (оцінка «4»)

1. У чому відмінність протонної теорії Бренстеда–Лоурі від теорії дисоціації С. Арреніуса? Яка з цих теорій є загальнішою?
2. Які головні умови перебігу реакцій у розчинах електролітів? Наведіть приклади реакцій з утворенням малодисоційованої сполуки, осаду, виділенням газу.
3. У чому виявляється обмеження теорії електролітичної дисоціації щодо кислот і основ?
4. Чи можна застосовувати до розчинів сильних електролітів закон діючих мас і чому?

Рівень 3 (оцінка «5»)

1. Закон розведених розчинів Рауля—Вант-Гоффа (1886р.):
2. Що таке ізотонічний коефіцієнт, від чого залежить його значення?
3. Запишіть вирази сумарних і ступеневих констант дисоціації для розчинів: ацетатної кислоти, сульфатної кислоти, купрум(II) гідроксиду, ферум(III) гідроксиду.
4. Чи стають при збільшенні концентрації розчинів сильні електроліти слабшими? Що таке ефективна концентрація йонів?
5. Чому для концентрованих розчинів сильних електролітів теорія сильних електролітів Дебая-Гюккеля виявляється малоефективною?
6. За яких умов відбувається розчинення з йонізацією кристалічного сильного електроліту у даному розчиннику?

Завдання для самостійного розв'язування

Рівень 1. (оцінка «3»)

1. Обчислити іонну силу 0,005М розчину барій нітрату.

2. Обчислити активність іонів у розчині, що містить в 1л 0,003 моль алюміній сульфату.

3. Чому дорівнює концентрація йонів H^+ в водному розчині $HCOOH$, коли $\alpha=0,03$. ($6 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

4. $K_{дис} HNO_2 = 5 \cdot 10^{-4}$, $c=0,05M$. Обчислити α (0,1)

Рівень 2. (оцінка «4»)

1. Обчислити іонну силу 0,01M розчину калій хлориду KCl .

2. $K_{дис} HF = 7,4 \cdot 10^{-4}$, $c= 0,3M$. Обчислити α ($64,96 \cdot 10^{-3}$ моль/л.)

11. Обчислити $K_{дис} H_2CO_3$ за першим ступенем, коли $\alpha=0,00173$, $c=0,1M$ ($2,99 \cdot 10^{-7}$)

3. Обчислити ступінь дисоціації, і концентрацію йонів $[H^+]$ в 0,2M розчині CH_3COOH , $K_{дис} (CH_3COOH)=1,8 \cdot 10^{-5}$ ($9,49 \cdot 10^{-7}$, $1,89 \cdot 10^{-3}$ моль/л.)

4. Обчислити ступінь дисоціації 0,2M розчину $HCOOH$, $K_{дис} (HCOOH) = 2 \cdot 10^{-4}$ ($3,24 \cdot 10^{-3}$ моль/л.)

5. Розрахуйте коефіцієнти активності для 0,025M розчин CaI_2 .

Рівень 3 (оцінка «5»)

1. Обчислити концентрація йонів H^+ в 0,02M розчині сульфитної кислоти. Дисоціація кислоти по другому ступеню знехтувати. $K_{дис} = 1,6 \cdot 10^{-2}$. ($1,79 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

2. Знайти концентрацію йонів $[H^+]$ в 0,1M розчині H_2S . Головна маса йонів $[H^+]$ вступає в реакцію по 1 ступеню: $H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-$. ($7,55 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

3. Обчислити ступінь дисоціації, і концентрацію йонів $[H^+]$ в 0,1M розчині $HCOOH$, $K_{дис} (HCOOH)=2 \cdot 10^{-4}$ ($4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.)

4. Обчислити концентрацію йонів $[H^+]$ в 0,2M розчині $HCOOH$. З попередньої задачі $\alpha = 3,24 \cdot 10^{-2}$. ($6,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.)

5. Обчислити концентрацію йонів $[OH^-]$ в 0,2M розчині NH_4OH $K_{дис} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ і 1M рочині NH_4Cl (1моль/л)

6. Обчислити $K_{дис} CH_3COOH$, якщо ступінь електролітичної дисоціації становить 1,34% в 0,1M розчині кислоти. ($1,79 \cdot 10^{-5}$)

7. Розрахуйте коефіцієнти активності у розчині суміші 0,03M $BaCl_2$ + 0,01M KNO_3 .

8. Обчислити іонну силу розчину, що містить в 1л 0,004моль $Ca(NO_3)_2$ и 0,005 моль $Al_2(SO_4)_3$

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. Ю.Кузьма, Я.Ломницька, Н.Чабан. Аналітична хімія. 2001. 297с.
2. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. К. 1982. 544с.
3. А.К.Бабко, І.В.П'ятницький. Кількісний аналіз. К. 1974. 352с.
2. Я.Р.Базель, О.Г. Воронич, Ж.О.Кормуш. Практичний курс аналітичної хімії.– Луцьк: Редакційно-видавничий відділ „Вежа” Волинського національного університету імені Лесі Українки, 2004. – 256 с.

Додаткова

1. В.П.Васильев, Л.А.Кочергина, Т.Д.Орлова. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. М.: ДРОФА. 2003. -320 с.
2. Е.Н.Дорохова, Г.В.Прохорова. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Мир, 2001. -267с.
3. Д.Скуг, Д.Уэст. Основы аналитической химии. М.: Мир. 1979.Т.1-2.

Лекція 2. Гідроліз солей. Основні випадки гідролізу солей.

План.

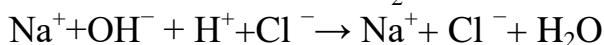
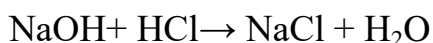
1. Поняття про гідроліз солей.
2. Основні випадки гідролізу солей.
3. Ступінь гідролізу. Константа гідролізу. Значення.
4. Приклади розв'язування задач.

Деякі реакції йонного обміну за участю слабких електролітів, що супроводжуються утворенням води відбуваються не до кінця, тобто є оборотними. До них належать і реакції гідролізу солей.

Гідроліз – це взаємодія солі з водою, яка приводить до утворення слабого або малорозчинного електроліту і зміни рН середовища. Це реакція обернена до реакції нейтралізації. Гідролізу піддаються солі, утворені слабкою кислотою, слабкою основою або і слабкою кислотою, і основою. Солі, утворені сильними кислотами та основами, не гідролізують, оскільки їхні йони (катіони і аніони) не взаємодіють з водою з утворенням слабких електролітів. Наприклад, розчини таких солей, як NaCl, KCl, Na₂SO₄, Ba(NO₃)₂, NaClO₄ тощо, не гідролізують, їхні розчини нейтральні (рН ≈ 7).

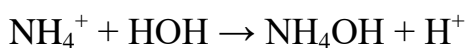
Основні випадки гідролізу солей:

1. Сіль утворена сильною кислотою і сильною основою не гідролізує рН=7, середовище нейтральне



1. Сіль, утворена слабкою основою та сильною кислотою гідролізує. Середовище кисле рН<7. Гідроліз проходить по слабкому катіону:

Наприклад, гідроліз амоній хлориду відбувається за рівнянням



(повне йонне рівняння)



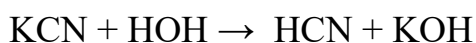
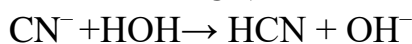
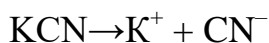
Це найпоширеніший випадок, оскільки більшість гідроксидів металів, зокрема багатовалентних, є слабкими основами. Такі солі гідролізують з утворенням слабкої основи (якщо це сіль однокислотної основи) або основних солей (у випадку солі багатокислотної основи). У цьому випадку утворюється сильна кислота, тому розчини таких солей мають кислу реакцію ($\text{pH} < 7$).

2. Сіль, утворена слабкою кислотою і сильною основою гідролізує, середовище лужне, $\text{pH} > 7$, гідроліз відбувається по слабкій кислоті. Прикладами таких солей є KCN, CH_3COONa , K_2CO_3 , Na_2S тощо.

Гідроліз калій ціаніду:

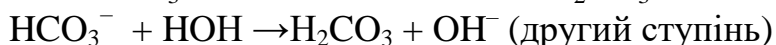
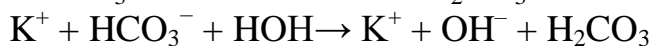
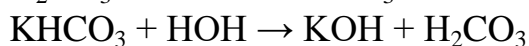
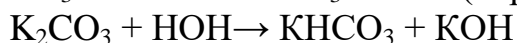
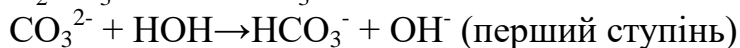
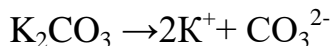


сильна слабка



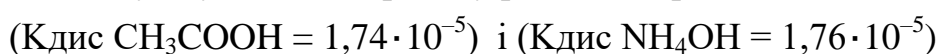
Отже, гідроліз таких солей відбувається по аніону. Внаслідок гідролізу в розчині утворюється надлишок гідроксид-іонів, тому розчини солей, утворених слабкою кислотою і сильною основою, мають лужну реакцію середовища ($\text{pH} > 7$).

Солі багатоосновних кислот гідролізують ступінчасто:



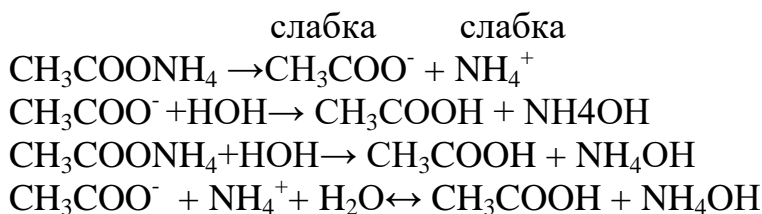
Гідроліз за другим ступенем відбувається значно менше, ніж за першим, оскільки утворений надлишок іонів OH^- у розчині зсуває рівновагу реакції ліворуч. За наявності лугів гідроліз пригнічується, а в кислому середовищі гідроліз посилюється, оскільки гідроксид-іони зазнають зв'язування іонами Гідрогену з утворенням молекул води.

3. Сіль, утворена слабкою основою і слабкою кислотою. Такі солі гідролізують одночасно і по катіону, і по аніону. У цьому разі утворюються малорозчинні слабкі основи і малодисоційовані слабкі кислоти. Залежно від співвідношення констант дисоціації утворених під час гідролізу кислоти та основи розчини солей такого типу можуть мати слабкокислу, слабколужну або нейтральну реакцію середовища.

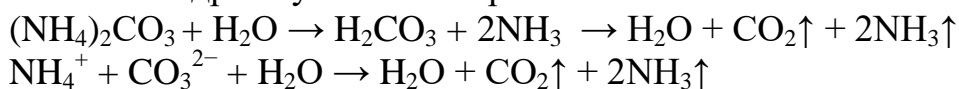


Константи дисоціації кислоти і основи практично однакові, тому середовище нейтральне, $\text{pH} \approx 7$

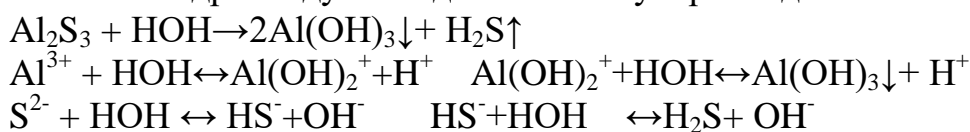




Гідроліз солей, утворених слабкими кислотами і слабкими основами, відбувається досить повно, оскільки внаслідок гідролізу утворюються дві малодисоційовані або малорозчинні речовини. Наприклад, практично повністю гідролізує амоній карбонат:

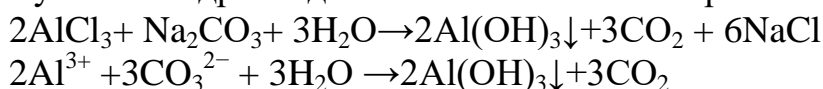


Так само повністю вода розкладає алюміній сульфід з утворенням осаду алюміній гідроксиду на виділенням газу сірководню:



Утворені внаслідок гідролізу по катіону і аніону йони H^+ та OH^- взаємодіють між собою з утворенням молекул води, що сприяє повнішому перебігу реакцій гідролізу. Тому не нагромаджуються в надлишку ні йони H^+ ні OH^- і гідроліз не припиняється на перших стадіях, а відбувається далі з утворенням кінцевих продуктів.

Сумісний гідроліз двох солей часто є необортним:



Що робить неможливим одержання водного розчину алюміній карбонату.

Кількісно здатність солей до гідролізу оцінюють за ступенем і константою гідролізу.

Ступінь гідролізу солі h – це співвідношення концентрації солі, що прогідролізувала, до її загальної концентрації. Як і ступінь дисоціації, ступінь гідролізу h змінюється в межах від 0 до 100 % або від 0 до 1. Ступінь гідролізу солі залежить від природи солі, її концентрації та температури. Гідроліз є оборотним процесом, тому його можна кількісно охарактеризувати константою рівноваги, яку називають константою гідролізу K_h

Наприклад, для KCN (сіль утворена сильною основою та слабкою кислотою), який гідролізує по аніону за рівнянням



$$\hat{E} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{HOH}]}$$

вираз константи рівноваги можна записати так:

У розведених розчинах концентрація води є практично сталою, тому, що

$$\hat{E}_{\text{а\text{в}}} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

$K[\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = K_{\text{г\text{д}}}$

Помножимо чисельник і знаменник цього рівняння на $[\text{H}^+]$ і отримаємо

$$\hat{E}_{\bar{a}\bar{a}} = \frac{[HCN][OH^-][H^+]}{[CN^-][H^+]} = \frac{K_w}{K\hat{e} - \delta\hat{e}} \quad h = \sqrt{\frac{\hat{E}_{\bar{a}\bar{a}}}{\tilde{N}\hat{n}\hat{i}\hat{e}^3}}$$

Чим менше значення константи гідролізу, тим менше гідролізує сіль, і навпаки, чим слабша кислота, тим сіль гідролізує сильніше.

Концентрація йонів $[H^+]$ і $[OH^-]$ дорівнює:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K\hat{e} - \delta\hat{e}}{\tilde{N}\hat{n}\hat{i}\hat{e}^3}} \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K\hat{e} - \delta\hat{e}}} \tilde{N}\hat{n}\hat{i}\hat{e}^3$$

$$\delta I = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK\hat{e} - \delta\hat{e} - \frac{1}{2} \delta \tilde{N}\hat{n}\hat{i}\hat{e}^3$$

Якщо ступінь гідролізу набагато більший за 10% то обчислення h і рН проводять за складнішими обрахунками. Аналогічно до попереднього випадку можна довести, що константа гідролізу солі, утвореної катіоном слабкої основи та аніоном сильної кислоти:

$$\hat{E}_{\bar{a}\bar{a}} = \frac{K_w}{K\hat{n}\hat{i}\hat{a}\hat{e}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{\hat{i}\hat{a}\hat{i}}}} \tilde{N}\hat{n}\hat{i}\hat{e}^3$$

$$\delta I = \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{\hat{i}\hat{a}\hat{i}} - \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{\hat{i}\hat{a}\hat{i}} + \frac{1}{2} \delta \tilde{N}\hat{n}\hat{i}\hat{e}^3$$

Для солі утвореної **слабкою основою і слабкою кислотою** константа гідролізу становитиме:

$$\hat{E}_{\bar{a}\bar{a}} = \frac{K_w}{K\hat{n}\hat{i}\hat{a}\hat{e} \cdot \hat{E}\hat{e} - \delta\hat{e}} \quad h = \sqrt{\hat{E}_{\bar{a}\bar{a}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{\hat{i}\hat{a}\hat{i}}}} \hat{E}\hat{e} - \delta\hat{e}$$

$$\delta I = \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{\hat{i}\hat{a}\hat{i}} + \frac{1}{2} \delta \hat{E}\hat{e} - \delta\hat{e} - \frac{1}{2} \delta \hat{E}\hat{n}\hat{i}\hat{a}\hat{e}$$

Між ступенем гідролізу, константою гідролізу та концентрацією солі існує взаємозв'язок. Наприклад, у випадку гідролізу KCN: $CN^- + H_2O \rightarrow HCN + OH^-$

Якщо загальна концентрація солі – C, ступінь гідролізу – h, то рівноважні концентрації

$$[HCN] = [OH^-] = C \cdot h, [CN^-] = C - C h = C(1 - h)$$

$$\hat{E}_{\bar{a}\bar{a}} = \frac{\tilde{N}h \cdot Ch}{C(1-h)} = \frac{Ch^2}{1-h}$$

Тоді константа гідролізу

Якщо ступінь гідролізу незначний ($h \ll 1$), то $(1 - h) \approx 1$

$$\hat{E}_{\bar{a}\bar{a}} \approx \tilde{N}h^2 \quad \text{тобто} \quad h = \sqrt{\frac{K\hat{a}\hat{e}}{\tilde{N}}} \quad \text{оскільки} \quad \hat{E}_{\bar{a}\bar{a}} = \frac{K_w}{K\hat{e} - \delta\hat{e}} \quad \text{то} \quad h = \sqrt{\frac{K_w}{\tilde{N} \cdot K\hat{e} - \delta\hat{e}}}$$

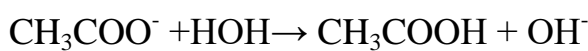
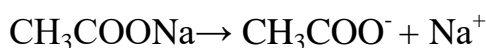
Аналогічно для солі утвореної катіоном слабкої основи і аніоном сильної кислоти

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{\tilde{N} \cdot K_{\text{гидр}}}}$$

Як бачимо, ступінь гідролізу тим більший, чим менша концентрація солі, тобто гідроліз зростає з розведенням розчину. Крім того, ступінь гідролізу солі тим більший, чим слабша кислота або основа (менше $K_{\text{дис}}$), з якої утворена сіль. Вплив температури на ступінь гідролізу впливає з принципу Ле Шательє. Всі реакції нейтралізації відбуваються з виділенням теплоти, а гідроліз – з поглинанням теплоти. Оскільки з підвищенням температури вихід ендотермічних реакцій збільшується, то й зростає ступінь гідролізу. Отже, для послаблення гідролізу розчини треба зберігати концентрованими і за низьких температур. Послабленню гідролізу також сприяє підкислення (у випадку солей, утворених сильною кислотою і слабкою основою) або підлужнювання (для солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою) розчину.

Приклад 1. Обчислити $K_{\text{гидр}}$, h і pH розчину солі для 0,1М розчину CH_3COONa .

Розв'язок: Ця сіль утворена сильною основою і слабкою кислотою гідролізує, середовище лужне, $\text{pH} > 7$



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_w}{K_{\text{дис}} \cdot c} = \frac{10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{\text{дис}} = 1,74 \cdot 10^{-5} \quad \text{p}K_{\text{дис}} = 4,76$$

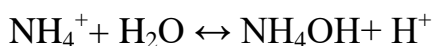
$$\text{Оскільки } K_{\text{гидр}} \ll c \text{ то } h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{c}} = \sqrt{\frac{5,7 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,6 \cdot 10^{-5} = 0,0076\%$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{дис}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{гидр}} - \frac{1}{2} \text{p}c = 7 + \frac{4,76}{2} - \frac{1}{2} 0,1 = 8,88$$

Відповідь: $5,7 \cdot 10^{-10}$, 0,0076%, 8,88

Приклад 2. (солі утворені одноосновними сильними кислотами і однокислотними слабкими основами).

Обчислити $K_{\text{гидр}}$, h і pH розчину солі для 0,1М розчину NH_4Cl



Розв'язок: 1. обчислюємо значення $K_{\text{гидр}}$ за формулою:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_w}{K_{\text{дис}}} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

2. Обчислюємо ступінь гідролізу (h) за формулою:

$$h = \sqrt{\frac{\hat{E}\hat{a}^3\hat{a}}{\hat{N}\hat{n}\hat{i}\hat{e}^3}} = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}} = 7,4 \cdot 10^{-5} = 0,0074\%$$

3. Визначаємо за формулою рН розчину

$$\delta I = \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{i 2i} - \frac{1}{2} \delta \hat{E}_{i \hat{a} i i} + \frac{1}{2} \delta \hat{N} \hat{n} \hat{i} \hat{e}^3 = 7 - \frac{4,75}{2} + \frac{1}{2} 0,5 = 7 - 2,38 + 0,5 = 5,12$$

Відповідь: $5,6 \cdot 10^{-10}$, 0,0074%, 5,12

Теоретичні запитання.

Рівень 1. (оцінка «3»)

1. Які солі піддаються гідролізу у водних розчинах?
2. За якою формулою розраховується ступінь гідролізу гідролітично лужної солі?
3. За якою формулою розраховується ступінь гідролізу гідролітично кислій солі?
4. Значення гідролізу в якісному аналізі

Рівень 2. (оцінка «4»)

1. Який вираз має константа гідролізу солі, яка гідролізується і за аніоном, і за катіоном?
2. Який вираз має ступінь гідролізу солі, яка гідролізується і за аніоном, і за катіоном?
3. Чому розчин NaHCO_3 має слабколужну реакцію, а розчин NaHSO_3 – слабкокислу реакцію?
4. При зливанні водних розчинів $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ і Na_2S утворюється осад і виділяється газ. Скласти рівняння реакцій, які при цьому проходять

Рівень 3 (оцінка «5»)

1. Який зв'язок існує між ступенем гідролізу, константою гідролізу і концентрацією солі? Чому розчини солей, що можуть гідролізувати, потрібно зберігати концентрованими і за низьких температур?
2. Чому при зливанні водних розчинів FeCl_3 та Na_2CO_3 утворюються $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та CO_2 ?
4. В яких випадках подавляють гідроліз, а в яких його підсилюють?
Який вираз має константа рівноваги у процесі гідролізу солі за аніоном?
5. За якою формулою розраховується рН розчину солі, яка гідролізується за аніоном?
6. Який вираз має ступінь гідролізу солі, яка гідролізується і за аніоном, і за катіоном?

Завдання для самостійного розв'язування

Рівень 1. (оцінка «3»)

1. Скласти іонно-молекулярні рівняння гідролізу і вказати реакцію середовища наступних сполук: AlCl_3 , CuSO_4 , NaCN , KNO_3 .
2. Скласти іонно-молекулярні рівняння гідролізу і вказати реакцію середовища наступних сполук: ZnCl_2 , MgSO_4 , K_3PO_4 , NaCl .
3. Скласти іонно-молекулярні рівняння гідролізу і вказати реакцію середовища наступних сполук: FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, KCl , Na_2S .
4. Скласти іонно-молекулярні рівняння гідролізу і вказати реакцію середовища наступних сполук: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, ZnSO_4 , KNO_2 , NaHCO_3 .

Рівень 2. (оцінка «4»)

1. Скласти іонно-молекулярні рівняння гідролізу і вказати реакцію середовища наступних сполук: FeSO_4 , NH_4Cl , KCN , K_2HPO_4
2. Водний розчин якої солі буде мати кислу реакцію середовища: а) ферум(II) сульфату, б) калій карбонату; в) літій хлориду. Написати йонні рівняння, що підтверджують вашу відповідь.
3. Водний розчин якої солі буде мати лужну реакцію середовища: а) ферум(III) сульфату, б) калій силікату; в) літій сульфату. Написати йонні рівняння, що підтверджують вашу відповідь.
4. Водний розчин якої солі буде мати лужну реакцію середовища: а) літій нітрату, б) калій сульфід; в) алюміній нітрату. Написати йонні рівняння, що підтверджують вашу відповідь.

Рівень 3 (оцінка «5»)

1. Для солей, які піддаються гідролізу, складіть йонні рівняння відповідних реакцій: а) аргентум нітрат, б) натрій нітрат; в) натрій силікат.
2. Для солей, які піддаються гідролізу, складіть йонні рівняння відповідних реакцій: а) калій хлорид, б) купрум(II) нітрат; в) натрій карбонат.
3. Для солей, які піддаються гідролізу, складіть йонні рівняння відповідних реакцій: а) барій нітрат, б) натрій карбонат; в) натрій сульфід.
4. Запишіть рівняння реакцій гідролізу таких солей: FeCl_3 , CuSO_4 , AlBr_3 , K_2S , Na_2CO_3

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна

2. Ю.Кузьма, Я.Ломницька, Н.Чабан. Аналітична хімія. 2001. 297с.
2. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. К. 1982. 544с.

3. А.К.Бабко, І.В.П'ятницький. Кількісний аналіз. К. 1974. 352с.
2. Я.Р.Базель, О.Г. Воронич, Ж.О.Кормуш. Практичний курс аналітичної хімії.– Луцьк: Редакційно-видавничий відділ „Вежа” Волинського національного університету імені Лесі Українки, 2004. – 256 с.

Додаткова

8. В.П.Васильев, Л.А.Кочергина, Т.Д.Орлова. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. М.: ДРОФА. 2003. -320 с.
9. Е.Н.Дорохова, Г.В.Прохорова. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Мир, 2001. -267с.
10. Д.Скуг, Д.Уэст. Основы аналитической химии. М.: Мир. 1979.Т.1-2

Лекція 3. Буферні розчини

План.

1. Поняття про буферні розчини.
2. Буферна ємність
3. розв'язування прикладів.

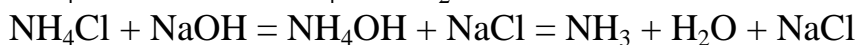
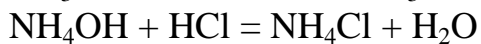
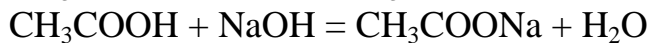
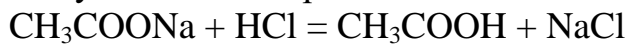
Буферні розчини – це розчини, що містять слабку кислоту та сіль цієї кислоти або слабку основу та сіль цієї основи. Наприклад, буферну дію виявляє розчин, який містить суміш ацетатної кислоти та натрій ацетату (кислий буферний розчин), чи розчин, у якому міститься аміак та амоній хлорид (лужний буферний розчин). Природними буферними розчинами є ґрунтові розчини. Інколи їх готують спеціально, коли необхідно експериментально визначити рН розчину фотометричним методом або провести хімічний експеримент пов'язаний з виділення або приєднанням йонів H^+ при сталому значенні рН. Буферність обумовлена тим, що такі розчини не змінюють своє значення рН при розведенні або при додаванні до них деякої кількості розчинів сильних кислот або сильних основ. Сталість значення рН буферних розчинів мають велике значення в життєдіяльності живих організмів або рослин, кислотність крові або рослинних соків підтримується сталими через буферну дію складових частин. Буферні розчини утворюються при титруванні слабких кислот або слабких основ.

Незначні зміни рН при додаванні сильних кислот або основ суттєві в хімічній технології: кислотність деякої реакційної суміші залишається сталою при додаванні буферного розчину незалежно від виділення або поглинання в реакції йонів H^+ або OH^- .

Буферні розчини часто використовують у хімічній промисловості для якісного і кількісного аналізів, якщо реакція потребує підтримання певного значення рН. Однак буферні системи підтримують постійне значення кислотності середовища не безмежно. Буферний розчин може буферувати введення кислот і основ, якщо їхня концентрація не є надто великою. Для характеристики “опору” буферних розчинів зміні рН у разі додавання кислот чи основ уведено поняття буферної ємності.

Буферна ємність – це кількість еквівалентів сильної кислоти або основи, яку треба додати до 1л буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю. Або це здатність буферного розчину не змінювати помітні значення рН при додаванні в розчин сильної кислоти або основи. Мірою буферної ємності є кількість сильної кислоти або основи, які необхідно додати до розчину буферної суміші, щоб значення рН цього розчину змінилось на одиницю. Максимальну буферну ємність мають розчини з однаковими концентраціями слабкої кислоти і солі (або основи і солі).

Максимальну буферну ємність мають розчини з однаковими концентраціями слабкої кислоти і солі (або основи і солі). Постійна кислотність крові (рН=7,4) зумовлена наявністю в організмі білкової, фосфатної та карбонатної буферних сумішей; вони зв'язують кислі продукти обміну речовин (наприклад, молочну кислоту), які потім виділяються у вигляді CO₂. У разі додавання до буферних розчинів розчину сильної кислоти або сильної основи відбуваються такі реакції:



Отже, у разі дії на буферний розчин сильної кислоти або сильної основи змінюється концентрація слабкої кислоти або слабкої основи, однак рН розчину практично не змінюється. Не змінюється рН буферного розчину й у випадку його розведення, оскільки

рН буферного розчину залежить не від концентрації слабкої кислоти та концентрації її солі, а від співвідношення цих концентрацій:

$$\text{pH} = -\lg \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{C}]}{[\text{S}]}$$

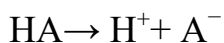
Шляхом зміни співвідношення концентрацій кислоти та її солі можна приготувати буферні розчини із заданим значенням рН. Для лужного буферного розчину рН обчислюють за формулою:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\lg \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} - \lg \frac{[\text{C}]}{[\text{S}]}) = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{[\text{S}]}{[\text{C}]}$$

Назва «буферні» обумовлена тим, що такі розчини не змінюють помітно значення рН розчинів при розведенні або ж при додаванні деякої кількості сильних кислот або сильних основ.

Рівняння для обчислення рН буферних розчинів на прикладі кислоти НАН і основи А-

Слабка кислота буферного розчину дисоціює:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Для слабкої кислоти $[\text{HA}] = C_{\text{HA}}$

Коли до буферної суміші додають сіль МА то дисоціація повна.

Концентрація $[\text{A}^-]$ основи, що утворилась набагато більша порівняно за $[\text{H}^+]$ основи, яка утворилась внаслідок дисоціації слабкої кислоти $[\text{A}^-] = C_0$

$$\hat{E}_{iA} = \frac{[H^+][C_0]}{\{HFA\}} [H^+] = K_{HA} \frac{C_{HA}}{C_0}$$

$$pH = pK_{HA} + \lg \frac{C_{iA}}{\hat{N}_{iA}}$$

Значення рН не змінюється при розведенні. При розведенні змінюватимуться абсолютні концентрації основи і кислоти, але співвідношення Соснови: С кислоти залишається сталим. Отже, залишиться сталим і значення рН. Змінитися рН може при дуже сильному розведенні розчину, і коли кислота буферної суміші середньої сили. При таких умовах $[HA] \neq C_{HA}$, концентрація $C_{основи} > C_{HA}$.

Буферні властивості характерні не тільки для суміші розчинів слабких одноосновних кислот з спряженими основами, але і для суміші розчинів багато кислотних основ зі спряженими кислотами.

Наприклад, буферною є суміш Na_2CO_3 і $NaHCO_3$, тому, що \hat{N}_3^{2-} -основа і \hat{N}_3^- -спряжена кислота.

$$\delta \hat{I} = \delta \hat{E} + \lg \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Na_2CO_3 і $NaHCO_3$ виступають в якості основи і кислоти. В суміші розчинів H_2CO_3 і $NaHCO_3$, $NaHCO_3$ є спряженою основою по відношенню до H_2CO_3

$$\delta \hat{I} = \delta \hat{E}_1 = \lg \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

Якщо до 1л чистої води додати 0,01моль HCl то можна отримати 0,1н розчин HCl

$[H^+] = 10^{-2}$ моль/л, рН=2. аналогічні обчислення можна провести, коли до 1л води додати 0,01моль NaOH. $[OH^-] = 10^{-2}$ моль/л, рОН=2, рН=12

Отже, додавання до води невеликих кількостей кислоти або основи приведе до різкої зміни рН. Дуже сильно змінюється рН розчину коли невеликі кількості сильної кислоти або основи додають до сильно розведених розчинів сильних кислот і основ або до досить концентрованих розчинів слабких кислот або основ. Так, коли до 1л $10^{-5}M$ розчину HCl (рН=5) додати 0,01моль рН=2. При додаванні до 1л $10^{-5}M$ розчину HCl 0,01 моль NaOH, то. $[NaOH] = 10^{-2} - 10^{-5} = 10^{-2}$ рОН=2, рН=12

Зовсім по-іншому буде змінюватися рН при додаванні невеликих кількостей сильної кислоти або луку до суміші слабкої кислоти з її сіллю. Якщо до 1л суміші, що містить CH_3COOH і CH_3COONa з концентрацією по 0,01M додати 0,01моль HCl, значення рн зміниться не так сильно, бо багато йонів $[H^+]$ будуть вже зв'язані з ацетат йонами в неіонізовану молекулу CH_3COOH . рН розчину зміниться з 4,76 до 4,67, в той же час для чистої H_2O , зниження рН буде на 5 одиниць.

Якщо до 1л даної суміші додати 0,01моль сильної основи, то групи OH^- будуть зв'язані з йонами $[H^+]$ кислоти CH_3COOH . Але концентрація $[H^+]$ також значно не зміниться, тому, що співвідношення [Скислоти] : [Ссолі] зміниться дуже мало, тому і значення рН зміниться також незначно з 4,76 до 4,84.

Припустимо, що досліджуваний розчин розбавляють в 100разів водою. Здавалось би внаслідок сильного розведення концентрація кислоти CH_3COOH буде зменшуватися. Але при розведенні розчину співвідношення кислоти і її солі залишиться сталим, тому рН фактично є сталою величиною. Отже, присутність в розчині суміші слабкої кислоти і її солі регулює стале значення рН, тим самим зменшує вплив різних факторів які викликають зміни рН. Такі суміші – буфери або регулятори. Приклади буферних сумішей: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, Буферні властивості мають розчини сильних кислот і лугів, якщо їх концентрації дуже великі.

Суміші слабких кислот і їх солей. CH_3COOH і CH_3COONa

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] - [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{pH} = \text{p}K_a - \text{p}g \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] - [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Суміш слабких основ і їх солей

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{pOH} = \text{p}K_b + \text{p}g \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_b - \text{p}g \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Приклад 1. Обчислити рН буферної суміші CH_3COOH і CH_3COONa , що містить по 0,1моль кожної з речовин. $\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76$

$$\text{pH} = 4,76 - \text{p}g \frac{0,1}{0,1} = 4,76$$

Як зміниться рН при додаванні до 1л суміші а) 0,01 моль HCl ; б) 0,01моль NaOH ; в) при розведенні суміші в 100разів.

а) Коли до 1л суміші додати 0,01моль HCl , то 0,01моль CH_3COONa перетвориться у CH_3COOH , тоді $S_{\text{к-ти}} = 0,1 + 0,01 = 0,11$ моль/л

$S_{\text{солі}} = 0,1 - 0,01 = 0,09$ моль/л

$$\text{pH} = 4,76 - \frac{0,11}{0,09} = 4,67$$

б) при додаванні 0,01моль NaOH

$S_{\text{солі}} = 0,1 + 0,01 = 0,11$ моль/л

$S_{\text{к-ти}} = 0,1 - 0,01 = 0,09$ моль/л

$$\text{pH} = 4,76 - \frac{0,09}{0,11} = 4,84$$

в) при розведенні в 100разів

$$\text{pH} = 4,76 - \frac{0,001}{0,001} = 4,76$$

Приклад 2. Чому дорівнює рН буферної суміші $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, що містить по 0,1моль речовини.

а) як зміниться рН при додаванні до 1л суміші 0,01моль HCl ;

б) при додаванні 0,01 NH_4OH , $\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,75$;

в) розведенні в 10разів.

$$pH = 14 - 4,75 + \lg 0,1/0,1 = 9,25;$$

а) при додаванні 0,01 моль HCl;

$$pH = 14 - 4,75 + \lg 0,09/0,11 = 9,15$$

б) при додаванні 0,01 моль NH₄OH

$$pH = 14 - 4,75 + \lg 0,01/0,09 = 9,33;$$

в) розведенні в 10разів.

$$pH = 14 - 4,75 + \lg 0,01/0,01 = 9,25.$$

Приклад 3. Знайти pH буферного розчину приготовленого із 40мл 0,1Н CH₃COOH і 60 мл 0,05НCH₃COONa.

Розв'язок: Застосуємо формулу (7.2) маємо:

$$pH = pK_{\text{к-ти}} + \lg C_{\text{солі}} - \lg C_{\text{к-ти}} \quad \square \quad \square$$

$$pH = 4,76 + \lg (60 \cdot 0,05) - \lg (40 \cdot 0,1) = 4,76 + 0,48 - 0,6 = 4,64$$

Значення pK_{к-ти} для CH₃COOH взято з Додатку.

Приклад 4. Скільки мл 0,1Н солі NH₄Cl слід прилити до 15 мл 0,5Н NH₄OH, щоб одержати буферну суміш з pH=9,4.

Розв'язок: Застосуємо формулу (7.3) маємо:

$$pH = 14 - pK_{\text{о-ви}} + \lg C_{\text{осн}} - \lg C_{\text{солі}} \quad \square \quad \square \quad \square$$

$$9,4 = 4,75 + \lg(x \cdot 0,1) - \lg(15 \cdot 0,5);$$

$$9,4 = 7,38 + \lg X; \quad \lg X = 9,4 - 7,38 = 2,02;$$

$$X = 10,5 \text{ мл.}$$

Значення pK_к для CH₃COOH взято з Додатку.

Приклад 5. В яких співвідношеннях треба взяти розчини CH₃COOH і CH₃COONa, щоб отримати буферну суміш з pH=3,72. K(CH₃COOH) = 1.910⁻⁵.

$$pH = pK_{\text{к-ти}} + \lg C_{\text{солі}} - \lg C_{\text{к-ти}} \quad \square \quad \square$$

$$3,72 = 4,72 + \lg \frac{CH_3COONa}{CH_3COOH} \quad \square$$

$$\lg \frac{CH_3COONa}{CH_3COOH} = -1 \quad \frac{CH_3COONa}{CH_3COOH} = 0,1$$

Отже, співвідношення розчинів кислоти і солі становить – 1 до 10 мл (1:10).

Будь- яка буферна система практично зберігає стале значення pH лише при додаванні деякої певної кількості кислоти або лугу, тобто має певну буферну ємність. Максимальна буферна ємність спостерігається у тих розчинів, які будуть містити різні концентрації слабкої кислоти і її солі або слабкої основи та її солі. Буферна ємність розчину тим більша, чим більша концентрація компонентів буферної суміші. Якщо хочуть підтримати стале значення pH з точністю до 0,5, то у випадку 0,1М буферної суміші, то в 1л цієї суміші можна ввести не більше 0,05 моль сильної кислоти або лугу.

При використанні буферних сумішей в аналізі, необхідно враховувати її буферну ємність. Наприклад, якщо хочуть провести будь-яку реакцію, що супроводжується нагромадженням йонів [H⁺] при сталому значенні pH необхідно в розчин ввести буферну суміш з великою буферною ємністю, тобто компоненти суміші повинні мати великі концентрації. Приклади буферних сумішей та їх значення pH

№ з/п	Назва буферної суміші	Формула	pH
-------	-----------------------	---------	----

1	Форміатна	HCOOH і HCOONa	3,8
2	Бензоатна	C ₆ H ₅ COOH і C ₆ H ₅ COONa	4,2
3	Ацетатна	CH ₃ COOH і CH ₃ COONa	4,8
4	Фосфатна	NaH ₂ PO ₄ і Na ₂ HPO ₄	6,6
5	Амонійна	NH ₄ OH і NH ₄ Cl	9,2

Буферні властивості мають такі системи:

-розчини слабкої кислоти і солі цієї кислоти з сильною основою (CH₃COOH – CH₃COONa);

-розчини слабкої основи і солі цієї основи з сильною кислотою (NH₄OH – NH₄Cl);

-розчини суміші солей багатоосновних кислот (NaH₂PO₄ – Na₂HPO₄).

Перша сіль служить кислотою (H₂PO₄⁻), а друга відпо-відає солі цієї кислоти (HPO₄²⁻); -водні розчини амінокислот і білкових сполук.

Для того, щоб дія буфера була максимально ефективною, необхідно, щоб концентрація основного компонента була більшою порівняно з другою в 10разів. Збільшення концентрації в 10разів викликає зміну рН на одиницю, то область дії буфера суміші становитиме також 1 в ту чи іншу сторону. Наприклад, для буферної суміші NH₄OH і NH₄Cl 8,2 < рН < 10,2. а для CH₃COOH і CH₃COONa 3,7 < рН < 5,7.

Приклад 6. Розрахувати рН буферного розчину, одержаного змішуванням 50 мл 0,5М розчину CH₃COOH і 200 мл 0,1М розчину CH₃COONa.

Розв'язання:

Після змішування обох розчинів концентрації речовин складають:

$$\tilde{N}(\tilde{N} \text{ }_3\tilde{N}\tilde{I}) = \frac{0,5 \cdot 50}{250} = 0,1 \text{ } \tilde{N} \text{ }_3\tilde{N}\tilde{I}Na = \frac{0,1 \cdot 200}{250} = 0,08 \text{ } \tilde{N} \text{ }_3\tilde{N}\tilde{I}Na$$

Рівновагу в розчині етанової кислоти і натрій ацетату можна зобразити наступним чином:



1-ий спосіб

$$[CH_3COO^-] = [H^+] = x, [CH_3COOH] = 0,1 - x$$

$$[CH_3COO^-] = [Na^+] = 0,08$$

Сумарна рівноважна концентрація ацетат-аніонів дорівнює:

$$[CH_3COO^-] = 0,08 + x$$

Підставляємо рівноважні концентрації іонів у вираз константи дисоціації етанової кислоти:

$$\hat{E}(\hat{N} \text{ }_3\hat{N}\hat{I}) = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{\delta \cdot (\delta + 0,08)}{0,1 - \delta} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Оскільки $x \ll 0,08$, то $x + 0,08 \approx 0,08$, $0,1 - x \approx 0,1$. Тоді:

$$\frac{0,08}{0,1} = 1,74 \cdot 10^{-5} \quad \delta = [H^+] = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,08} = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ } \hat{N} \text{ }_3\hat{N}\hat{I}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 2,18 \cdot 10^{-5} = -(-5 + \lg 2,18) = 5 - 0,3 = 4,7$$

2-ий спосіб

Згідно рівноваг (1) - (2), одержаний розчин є гомогенною системою, яка складається із слабкої кислоти (CH₃COOH) і спряженої з нею основи (CH₃COO⁻), тобто утворена суміш є буферним розчином. Для розрахунку рН можна використати наступну формулу:

$$pH = pK_a - \lg \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,08} = 4,7$$

Теоретичні запитання.

Рівень 1. (оцінка «3»)

1. Які розчини називаються буферними?
2. Від яких чинників залежить рН буферного розчину?
3. Що таке буферна ємність?

Рівень 2. (оцінка «4»)

1. Які системи називаються буферними?
2. Наведіть приклади буферних систем.
3. У чому суть буферної дії? Наведіть приклади.

Рівень 3 (оцінка «5»)

1. За якою формулою розраховується рН буферного розчину, рН якого менше 7?
2. За якою формулою розраховується рН буферного розчину, рН якого більше 7?
3. За якою формулою розраховується буферна ємність розчину? 56. Чому при розведенні буферних розчинів рН змінюється в дуже незначній мірі?

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна

3. Ю.Кузьма, Я.Ломницька, Н.Чабан. Аналітична хімія. 2001. 297с.
2. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. К. 1982. 544с.
3. А.К.Бабко, І.В.П'ятницький. Кількісний аналіз. К. 1974. 352с.
2. Я.Р.Базель, О.Г. Воронич, Ж.О.Кормуш. Практичний курс аналітичної хімії. – Луцьк: Редакційно-видавничий відділ „Вежа” Волинського національного університету імені Лесі Українки, 2004. – 256 с.

Додаткова

8. В.П.Васильев, Л.А.Кочергина, Т.Д.Орлова. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. М.: ДРОФА. 2003. -320 с.

9. Е.Н.Дорохова, Г.В.Прохорова. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Мир, 2001. -267с.
10. Д.Скуг, Д.Уэст. Основы аналитической химии. М.: Мир. 1979.Т.1-2.

Лекція 4. Індикатори. Класифікація . Види. Значення.

План.

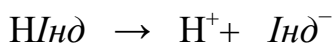
1. Поняття про індикатори.
2. Класифікація індикаторів.
3. Інтервал переходу індикатора.
4. Показник титрування індикатора.
5. Основні теорії індикатора.

Для більшості аналітичних реакцій рН середовища відіграє важливе в ході визначення точки еквівалентності. Найбільш широко точку еквівалентності можна визначити за допомогою індикаторного методу. Згідно з яким титрований розчин взаємодіє з індикатором, кінцеву точку титрування визначають за зміною кольору, появою або зникненням осаду, випромінювання світла. Для визначення рН існує багато методів. Дуже точні методи вимагають спеціальної апаратури і тому мало використовуються в якісному аналізі . При визначенні рН в якісному аналізі використовують колориметричний метод визначення який базується на використанні реагентів, які змінюють забарвлення залежно від концентрації йонів $[H^+]$. Такі реагенти називають кислотно-основними індикаторами. Прикладом є лакмус фіолетовий.

Внутрішні і зовнішні індикатори. Переважно при дослідженнях індикатори вводять в титрований розчин. В процесі титрування індикатор завжди перебуває в титрованому розчині. Це так звані внутрішні індикатори. Інколи в процесі титрування відбирають краплю титрованого розчину і наносять її на індикаторний папір або змішують з краплиною розчину індикатора на годинниковому склі, фарфоровій пластинці, білому папері. Це зовнішні індикатори.

Оборотні і необоротні індикатори. Індикатор може представляти собою оборотну систему, яка змінюватиметься в ту чи іншу сторону по мірі зміни того чи іншого фізико-хімічного параметру. Це оборотні індикатори (кисотно-основні, які мають здатність змінювати своє забарвлення залежно від рН середовища). За допомогою необоротних індикаторів можна спостерігати кінцеву точку титрування лише один раз, що зумовлено необоротними змінами хімічного складу і будови індикатора (окисно-відновні індикатори)

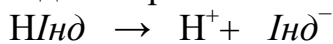
Індикатори – це слабкі органічні кислоти або основи, молекулярна форма яких має інше забарвлення, ніж іонна. Так лакмус фіолетовий містить так звану азолітмінову кислоту, недисоційовані молекули якої – червоні, а аніони – сині. Якщо прийняти позначення: індикаторна кислота – $HIнд$, аніони – $Iнд^-$, то іонізація лакмусу можна зобразити у вигляді:



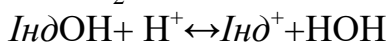
Червоний синій

Якщо лакмус потрапляє у воду (або інший нейтральний розчин), то молекули $HInd$ (червоне забарвлення) будуть перебувати одночасно з аніонами Ind^- (синє забарвлення) нададуть розчину проміжне фіолетове забарвлення. Якщо до такого ж розчину додати кислоту, то рівновага зміститься вліво (йони $[H^+]$ зв'яжуть в нейтральні молекули всі залишкові йони Ind^- і розчин набуде червоного забарвлення. Коли до нейтрального розчину лакмусу додати луг (йони $[OH^-]$ будуть зв'язувати йони $[H^+]$ індикатора з утворенням неіонізованих молекул води і рівновага зміститься вправо в сторону нагромадження йонів Ind^- і розчин набуде синього забарвлення. Зміну забарвлення інших індикаторів можна поч.яснити аналогічно.

Індикатори, які віддають свої протони, називаються кислотними індикаторами і позначаються $HInd$.



Індикатори, які преднують протон, називають основними і позначаються $IndOH$,



Характеристикою індикатора є його константа кислотної дисоціації:

$$\hat{E} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]}$$

Залежно від типу реакції, яка використовується при титруванні індикатори поділяють на:

- **кисотно-основні**, які реагують на зміни рН розчину. Вони широко використовуються в методах нейтралізації і колориметрії для визначення рН середовища. Це фенолфталеїн, метиловий оранжевий, лакмус фіолетовий.

- окисно-відновні (редокс) і індикатори, реагують на зміни окисно-відновних потенціалів системи. Це дифеніламін, азобарвники;
- комплексометричні індикатори реагують на зміни рКт. Вони використовуються в методах комплексоутворення. Це еріохром чорний Т, ксиленоловий оранжевий;
- адсорбційні, реагують на зміну концентрації йонів, що осаджуються у вигляді малорозчинних сполук, наприклад галогені дів срібла. Це флуоресцеїн, еозин.

Існують також і інші типи індикаторів: радіоактивні, хемілюмінесцентні, флуоресцентні.

Індикатори методу кислотно-основного титрування (методу нейтралізації)

При титруванні до розчину одного компонента добавляють розчин другого компонента, поки буде досягнута точка еквівалентності, тобто поки кількості добавленого і взятого компонентів будуть еквівалентними. У методі нейтралізації розчин кислоти титрують розчином основи або навпаки. Для

визначення кінця титрування використовують індикатори. Практично майже неможливо підібрати індикатор, який показав би кінець титрування в точці еквівалентності. Тому точку кінця титрування, яку визначають індикатором, називають кінцевою тонкою титрування. Кінцева точка титрування завжди відрізняється від точки еквівалентності. Чим більше ці точки різняться між собою, тим більша помилка титрування. Індикатори методу нейтралізації бувають одно- і двоколірні. Одноколірні індикатори мають забарвлення лише в одній, звичайно іонній (сольовій) формі. Колір цих форм різний і залежить від рН розчину.

Залежно від величини константи дисоціації кислотно-основні індикатори поділяють на сильні, проміжні і слабкі. **Сильні** індикатори характеризуються величиною $K_{\text{дис.}} > 10^{-7}$ і змінюють своє забарвлення в кислому середовищі при $\text{pH} < 7$. Типовим представником цієї групи індикаторів є метилоранж, забарвлення якого змінюється в межах $\text{pH} = 3,4-4,3$. Метилоранж є амфотерним електролітом, який і в нейтральних, і в лужних розчинах перебуває в іонному стані.

В лужному середовищі або сильно розведеному водному розчині метиловий оранжевий має жовто-оранжеве забарвлення. При дії кислот спостерігається перехід жовто-оранжевого забарвлення в оранжево- червоне. Інтервал переоду знаходиться в межах $\text{pH} = 3,1-4,4$. Індикатори **проміжної сили** змінюють своє забарвлення при $\text{pH} = 7$. До цієї групи індикаторів належить лакмус, який змінює своє забарвлення в межах $\text{pH} = 6,8-7,2$. **Слабкі індикатори** змінюють забарвлення в слабколужному середовищі. Типовим представником цієї групи індикаторів є фенолфталеїн, дві гідроксильні групи якого мають кислотний характер.

Інтервал переходу індикатора.

Зміна забарвлення індикатора відбувається всередині певного значення рН – зона (інтервал) переходу індикатора. Кожний індикатор має свій інтервал переходу індикатора – це область зміни рН в якій індикатор змінює свій колір. Оптимальне значення рН титрованого розчину, при якому спостерігається дуже різка зміна забарвлення кольору індикатора, свідчить про завершення титрування називають показником титрування індикатора і позначають рТ який є серединою інтервалу переходу індикатору. Для переважної більшості індикаторів інтервал переходу за рівнянням (4) лежить у межах двох одиниць рН. Проте треба зазначити, що величина інтервалу переходу до деякої міри залежить також від індивідуальних особливостей індикаторів, зокрема від кольору та інтенсивності забарвлення молекулярної і сольової форм індикатора. Інтервал переходу кислотно-основних індикаторів, залежно від величини рН, наведено в табл.1. Забарвлення розчину індикатора буде залежати від співвідношення концентрацій його дисоційованих і недисоційованих форм, тобто

$$\text{співвідношення } \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} \text{ або } \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HInd}}}$$

Коли

$$K_{HInd} = [H^+] \text{ то } \frac{[Ind^-]}{[HInd]} = 1$$

В цьому випадку концентрація дисоційованої форми індикатора дорівнює його недисоційованій. Отже, колір індикатора визначається співвідношенням його молекулярної форми і йонної, які мають різне забарвлення. Знаючи константу індикатора (наприклад для фенолфталеїну $K_{HInd} = 10^{-8}$) можна розрахувати інтервал значень рН, при якому зміну забарвлення індикатора можна оцінити візуально. Інтервал значень рН, при якому візуально можна побачити зміну забарвлення індикатора обчислюють за формулою:

$pH = pK_{HInd} \pm 1$. Так, для індикатора, що має $K_{HInd} = 10^{-4}$, інтервал переходу буде відповідати значенню $pH = 4 \pm 1$, тобто 3-5. Інтервал значень рН при якому дуже помітно змінюватиметься забарвлення становить приблизно 2 одиниці рН

Так, для фенолфталеїну інтервал переходу забарвлення становитиме приблизно 8-10.

Індикатор	Інтервал переходу рТ	Значення рН, при якому індикатор найбільш придатний для титрування	Колір	
			pH < 7, молекулярна форма	pH > 7, йонна форма
Метилловий оранжевий	3,1-4,4	4	червоний	жовтий
Лакмус фіолетовий	5,0-8,0	7	червоний	синій
фенолфталеїн	9,4-10,6	10	безбарвний	червоний
Алізариновий жовтий	10,0-12,0	11	жовтий	бузковий
Метилловий червоний	4,4-6,2	5	червоний	жовтий

Показник титрування індикатора. У межах інтервалу переходу індикатора є значення рН, при якому спостерігається найбільш помітна людським оком зміна кольору індикатора. Це значення рН називають показником титрування індикатора і позначають рТ. Різка зміна кольору відбувається, як правило, в той момент, коли концентрації йонної і молекулярної форм індикатора стають однаковими; тому показник титрування здебільшого збігається з величиною логарифма константи дисоціації з оберненим знаком —рК. Проте специфічні властивості окремих індикаторів можуть призводити до певної розбіжності величин рТ і рК.

Існують різні теорії індикаторів, кожна з яких по-своєму пояснює поведінку кислотно-основних індикаторів в кислих і лужних розчинах. Найважливішими є: йонна теорія, хромофорна

Йонна теорія. Згідно даної теорії індикаторів (Освальд) всі кольорові індикатори, які використовуються в методі нейтралізації – слабкі органічні

кислоти або основи, які специфічно реагують на йони H^+ і OH^- і дисоціюють в розчині $\text{HInd} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$

Забарвлення розчину, в якому індикатор перебуває в молекулярній формі (HInd), відрізняється від забарвлення розчину, в якому індикатор перебуває у йонній формі (Ind^-). Якщо рівновага розчину зміщена вправо, то в розчині переважатимуть йони і забарвлення розчину буде мати синій колір, властивий для йонів. Якщо рівновага зміститься вліво, то в розчині переважатимуть молекули індикатора і забарвлення набуде червоного кольору.

Наприклад, нейтральний розчин метилового оранжевого, що можна вважати сильною кислотою ($\text{pK}=3,7$), матиме жовте забарвлення, тому, що в розчині переважає йонна форма: HInd (червоний) $\rightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ (жовтий).

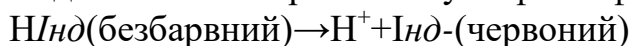
В нейтральному розчині фенолфталеїну – слабкій кислоті ($\text{pK}=9,2$), рівновага зміщена вліво і молекулярна форма переважає над йонною

HInd (безбарвний) $\rightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ (червоний), тому розчин безбарвний. При відомому співвідношенні кількостей молекулярної та йонної форм індикатора розчин може набувати проміжного (перехідного) забарвлення, що викликане змішуванням двох різних кольорів молекулярної та йонної форм індикатора.

Отже, згідно йонної теорії індикаторів, запропонованій Оствальдом, всі кольорові індикатори, які використовуються в методі нейтралізації, це є слабкі органічні кислоти або основи, які по-різному взаємодіють з йонами водню H^+ та групами OH^- .

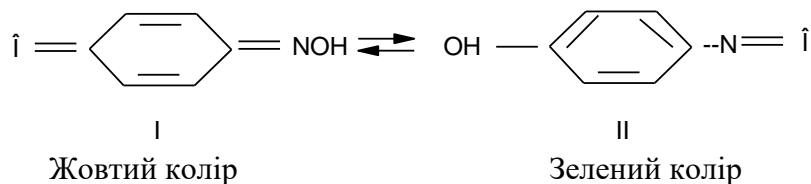
Залежність забарвлення кислотно-основних індикаторів від pH розчину. Так, як K_{Ind} є величиною сталою, то додавання в розчин кислоти, приводить до зростання концентрації $[\text{H}^+]$ $[\text{HInd}]$ і зменшенню $[\text{Ind}^-]$, тобто посилюється забарвлення, що властиве йонній формі індикатора. Таким чином, перехід одного забарвлення, властиве молекулярній формі кислотно-основного індикатора, в іншу, яка властива йонній формі, відбувається під впливом йонів $[\text{H}^+]$ або $[\text{OH}^-]$, тобто залежить від pH розчину. Чим більш слабкою кислотою є індикатор тобто, чим менше його K_{Ind} , тим при більш високому значенні pH він буде змінювати свій вплив під впливом доданого в розчин основи. По-іншому, забарвлення різних кислотно-основних індикаторів залежить від їх кислотної сили.

Хромофорна теорія індикатора. Поведінку індикаторів, яку раніше пояснювала йонна теорія можна доповнити хромофорною теорією. Згідно даної теорії зміна забарвлення індикатора пов'язана із структурою молекул, внутрімолекулярним перегрупуванням, які викликані дією йонів H^+ або OH^- . Згідно йонної теорії молекули фенолфталеїну дисоціюють згідно схеми:



Чим вище значення pH , тим більше рівновага в даній системі зміщена вправо. При $\text{pH}=10$ молекули фенолфталеїну майже повністю переходять в забарвлену йонну форму.

Згідно хромофорної теорії в процесі зміни рН розчину змінюється будова молекули кислотно-основних індикаторів. Це явище можна пояснити бензоїдно-хіноїдною таутомерією. Найпростішим випадком бензоїдно-хіноїдної таутомерії є таутомерія хінон (I) монооксиму, який за елементарною будовою подібний до нітрозоенолу(II):



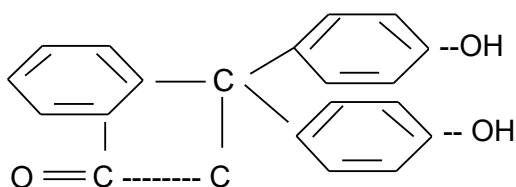
Обидві формули являють собою одну і ту ж хімічну сполуку, але в різних таутомерних формах. В розчині хінонксу установлюється рухома хімічна рівновага між обома таутомерними формами, яка буде залежати від багатьох факторів. Подібні таутомерні перетворення спостерігаються і в розчинах кислотно-основних індикаторів. Різні таутомерні форми індикаторів мають різне забарвлення розчинів, яке залежатиме від дії кислот або основ. Аналогічна рівновага існує в розчині метилового оранжевого, який широко використовується як індикатор в кислотно-основному титруванні. Таким чином можна вважати, що індикаторні властивості кислотно-основних індикаторів обумовлені існуванням таутомерних перетворень між бензоїдною і хіноїдною формами. Виникнення хіноїдної структури і викликає перетворення однієї форми індикатора в іншу. А її зникнення приведе до зворотнього перетворення. Колір органічних сполук, згідно хромофорної теорії обумовлюється не тільки перетвореннями в хіноїдних структурах, але і присутністю в них інших атомних груп – хромофорних груп:

(-N=N-; -NO₂; -NO; =C=C=; =C=O). При введенні в молекули органічних сполук, які міститимуть інші хромофорні групи - ауксохроми (-OH; -NH₂, -NHR; -NR₂)

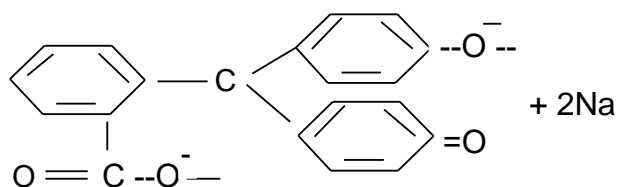
Відбувається поглибленні кольору забарвленої сполуки. Таким чином, зміна забарвлення кольору індикатора відбувається в тому випадку, коли виникають або зникають хромофорні групи і коли замість одних груп з'являються інші. Коли хромофорні групи перетворюються в не хромофорні, забарвлення зникає.

Йонно-хромофорна теорія індикаторів поднує в собі основні положення йонної і хромофорної теорії індикаторів. За цією теорією в розчинах кислотно-основних індикаторів одночасно має місце рівновага, що обумовлена дисоціацією молекул, а також і внутрімолекулярним перегрупуванням одних форм індикаторів в інші, які відрізняються за будовою. За цією теорією зміна забарвлення кислотно-основного індикатора відбувається внаслідок послідовного приєднання атомів або йонів H⁺ до молекул органічних сполук при дії кислот або його відщепленням при дії лугів, що одночасно супроводжується змінами в їх структурі. Узагальнивши всі дані можна прийти до висновку, що у безбарвних або слабо забарвлених

сполук виникнення або поглиблення забарвлення пов'язане з введенням в їх молекули хромофорів і ауксохромів і збільшенням числа спряжених зв'язків ($-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), дисоціацією або асоціацією їх молекул і також утворенням комплексних сполук. Для кислотно-основних індикаторів найбільш характерними факторами, як викликають зміну забарвлення індикаторів є зміна співвідношення між кількістю молекулярної та йонної форм індикатора, які виникають при дії кислот або лугів, виникненням або зникненням хромофорних груп, а також їх перегрупуванням. Фенолфталеїн це безбарвні кристали, нерозчинні у воді, але розчинні у спирті. Тому в лабораторії використовують 0,1% розчин в 50% розчині спирту. Формула індикатора:

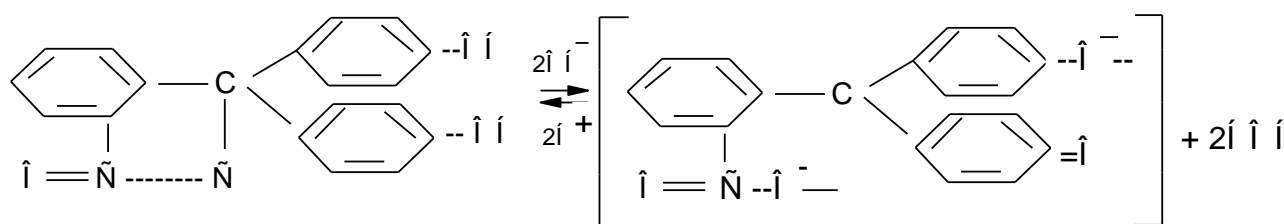


Безбарвна форма

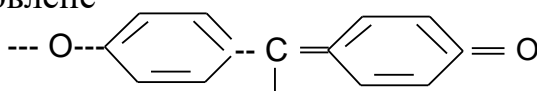


забарвлена форма

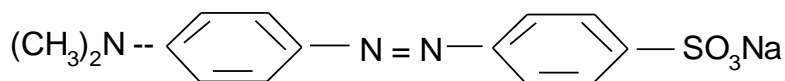
При дії розведених розчинів натрій гідроксиду на фенолфталеїн утворюється динатрієва сіль з хіноїдною структурою, що надає розчину малинового забарвлення. Реакція відбувається згідно схеми:



Такі структурні зміни в молекулі фенолфталеїну відбуваються при $\text{pH}=8-10$. При дії кислот ($\text{pH}<$) відбувається зворотній процес: забарвлена форма переходить в безбарвну. При $\text{pH}=13-14$ у фенолфталеїні відбуваються нові структурні перегрупування. При цьому утворюються безбарвні аніони трьохзаміщеної натрієвої солі. Цим можна пояснити знебарвлення фенолфталеїну при надлишку лугу. Отже, малинове забарвлення фенолфталеїну зумовлене утворенням хромофорної системи:



Метилловий оранжевий (геліантін, натрієва сіль п-диметиламіноазобенол-сульфо кислоти) являє собою оранжево-жовтий порошок. В лабораторії використовують 0,05% розчин. Формула індикатора:



В лужному середовищі, при $\text{pH} > 7$ або сильно розведеному водному розчині метилловий оранжевий має характерне жовто-оранжеве забарвлення. При дії кислот спостерігається перехід оранжеве – рожеве забарвлення. Інтервал переходу знаходиться в межах $\text{pH} = 3,1-4,4$. При дії лугів на розчин індикатора відбувається зміна забарвлення на жовте. Таким чином, індикаторні властивості метилового оранжевого зумовлені таутомерією між бензоїдною і хіноїдною формами.

Теоретичні запитання.

Рівень 1. (оцінка «3»)

1. Дати визначення поняття «індикатор»
2. Основні класифікації індикаторів.
3. Назвати відомі індикатори.

Рівень 2. (оцінка «4»)

1. Охарактеризувати інтервал переходу індикатора.
2. Індикатори методу кислотно-основного титрування (методу нейтралізації)
3. Показник титрування індикатора

Рівень 3 (оцінка «5»)

1. Основні положення йонно-хромофорної теорії індикаторів
2. Основні положення хромофорної теорії індикаторів
3. Основні положення йонної теорії індикаторів.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. Ю.Кузьма, Я.Ломницька, Н.Чабан. Аналітична хімія. 2001. 297с.
2. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. К. 1982. 544с.
3. А.К.Бабко, І.В.П'ятницький. Кількісний аналіз. К. 1974. 352с.
2. Я.Р.Базель, О.Г. Воронич, Ж.О.Кормуш. Практичний курс аналітичної хімії. – Луцьк: Редакційно-видавничий відділ „Вежа” Волинського національного університету імені Лесі Українки, 2004. – 256 с.

Додаткова

1. В.П.Васильев, Л.А.Кочергина, Т.Д.Орлова. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. М.: ДРОФА. 2003. -320 с.
2. Е.Н.Дорохова, Г.В.Прохорова. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Мир, 2001. -267с.
3. Д.Скуг, Д.Уэст. Основы аналитической химии. М.: Мир. 1979.Т.1-2.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 408с.