

Лекція. 1.

Тема. Предмет та задачі аналітичної хімії. Аналітичні реакції, їх характеристики. Сильні та слабкі електроліти

Мета. Ознайомити студентів з предметом та задачами аналітичної хімії, предметом та завданнями якісного аналізу, способами виконання аналітичних реакцій., якісним аналізом катіонів.

Вступ.

Аналітична хімія – фундаментальна хімічна наука про методи визначення якісного і кількісного складу сполук та їх сумішей, а також встановлення хімічної структури речовин. Аналітична хімія є важливою дисципліною у системі біологічної освіти. Знання, які отримують студенти у процесі вивчення аналітичної хімії, є теоретичною базою для вивчення профільних дисциплін на старших курсах.

План.

1. Предмет та задачі аналітичної хімії.
2. Якісний та кількісний аналіз.
3. Предмет та задачі якісного аналізу, методи та способи його виконання.
4. Способи виконання аналітичних реакцій.
5. Умови виконання і чутливість аналітичних реакцій.
6. Якісний аналіз катіонів.
7. Електроліти, сильні і слабкі електроліти, стан сильних електролітів у розчинах.
8. Йонний добуток води.
9. Вплив природи розчинника на силу електролітів.

Ключові слова і терміни:

Аналітична хімія	Умови виконання аналітичних реакцій
Аналіз	Чутливість аналітичних реакцій:
Аналіт	- мінімальна концентрація – C_{min}
Якісний аналіз	- граничне розведення – V_{lim}
Хімічні методи якісного аналізу	- відкриваний мінімум – m
Аналіз неорганічних речовин	- мінімальний об'єм гранично розведеного розчину – V_{min}
Аналіз органічних речовин	Маскування йонів
Мікрометоди якісного аналізу	Специфічні реакції
Напівмікрометоди якісного аналізу	Селективні реакції
Мікрометоди якісного аналізу	Дробний аналіз
Ультрамикрометоди якісного аналізу	Систематичний аналіз
Мікрокристалоскопічний метод	Групові реагенти
Краплинний метод	Аналітична класифікація катіонів:
Функціональний аналіз	- сірководневий метод
Молекулярний аналіз	- амоніачно-фосфатний метод
Аналітичні реагенти	- кислотно-основний метод
Аналітичні реакції	Сильні електроліти
Способи виконання аналітичних реакцій:	Активність
- сухий спосіб	Коефіцієнт активності
- вологий спосіб	Йонна сила розчину
Реакції забарвлення полум'я	Йонний добуток води
Реакції утворення перлів бури	Поняття pH ; pOH
Реакції спікання	Розрахунок pH ; pOH ; $[H^+]$; $[OH^-]$ у водних розчинах сильних кислот і основ
Правила написання рівнянь реакцій у скороченій йонній формі	

Зміст лекції.

1. Предмет та задачі аналітичної хімії.

Аналітична хімія – наука про принципи, методи та способи хімічного аналізу. Під хімічним аналізом розуміють сукупність дій, які дозволяють одержати інформацію про хімічний склад об'єкту, що вивчається.

Аналітична хімія включає два основних розділи: якісний аналіз та кількісний аналіз.

Якісний аналіз вирішує питання про те, з яких компонентів складається аналізований об'єкт, а кількісний – про кількісний вміст кожного або всіх компонентів, які входять до складу об'єкту, що вивчається.

Методи аналітичної хімії можна розділити: методи пробовідбору, розкладання проб, розділення компонентів, виявлення і визначення. Методи виявлення та визначення мають багато спільного.

За характером вимірюваної властивості їх можна поділити на хімічні, фізичні та біологічні.

Незважаючи на те, що принципи цих методів різні і часто пов'язані з галузями науки, далекими від аналітичної хімії, проте під них підводиться загальний фундамент, пов'язаний з виявленням і вимірюванням вмісту речовини в аналіті. І при цьому особливого значення набувають питання метрології хімічного аналізу.

Аналітична хімія є не тільки частиною хімії, але й тісно переплітається з іншими науками, особливо з фізикою, а також із технікою. На основі принципів і закономірностей цих дисциплін аналітична хімія створює методи аналізу. З іншого боку, вона забезпечує багато інших дисциплін методами і методиками, що значною мірою зумовлює їх успіх.

Аналітична хімія має фундаментальний і прикладний аспекти.

У зв'язку з цим необхідно розрізняти аналітичну хімію (фундаментальний аспект) і аналітичну службу (прикладний аспект). Слід враховувати, що вдосконалення аналітичної служби можливе тільки на базі досліджень.

Аналітична хімія тісно пов'язана з різними галузями хімічної науки і виробництва. Її методами користуються в сільському господарстві, геології, металургії, біохімії, медицині, фізиці тощо.

Кожна галузь господарства країни має прикладну аналітичну службу, яка займається визначенням якості сировини і продукції відповідної галузі.

У фармації такою прикладною галуззю є **фармацевтичний аналіз**. Його задачі полягають у визначенні якості ліків. Фармацевтичний аналіз є одним із розділів фармацевтичної хімії. Одним із аспектів фармакогнозії є вивчення якісного та кількісного складу лікарської рослинної сировини. У технології ліків використовують поетапний контроль виробництва ліків. Прикладною гілкою фармацевтичної аналітичної служби є також хіміко-токсикологічний аналіз.

2. Якісний та кількісний аналіз.

Якісний аналіз – це процес ідентифікації речовини, що дозволяє встановити, з яких хімічних елементів складається досліджувана проба, які йони, функціональні групи або молекули входять до її складу. У процесі вивчення невідомої речовини спершу виконують якісний аналіз, а потім – кількісний. Залежно від складу досліджуваної суміші розрізняють: аналіз *неорганічних* речовин, який включає визначення катіонів та аніонів; аналіз *органічних* речовин, який включає в себе *елементний* аналіз – відкриття і визначення елементів, та *функціональний* аналіз – аналіз функціональних груп, що складаються з декількох хімічних елементів і мають певні властивості; *молекулярний* аналіз – аналіз окремих хімічних сполук.

3. Предмет та задачі якісного аналізу, методи та способи його виконання.

Головною метою якісного аналізу є відкриття в досліджуваній пробі (аналіті) окремих катіонів, функціональних груп, молекул або елементів, які входять до її складу, з використанням різноманітних методів аналізу.

У хімічних методах якісного аналізу використовують характерні якісні аналітичні реакції, що супроводжуються зовнішніми проявами: утворенням у розчинах осадів певного кольору, зміною кольору розчину або сплаву, виділенням газоподібних продуктів без запаху або з певним запахом та ін. Речовину, яку використовують для проведення якісної аналітичної реакції, називають **реагентом**.

Хімічні методи характеризуються високою селективністю, простотою виконання, надійністю, але чутливість їх невисока. У тих випадках, коли потрібна більша чутливість, використовують інструментальні методи аналізу.

Під час виконання якісного аналізу потрібна певна маса проби. У залежності від величини взятої для аналізу проби, методи поділяють на: макро-, напівмікро-, мікро- і ультрамікрометоди якісного аналізу.

У макроаналізі використовують 0,5-1,0 г речовини, або 20-50 см³ розчину. Аналіз виконують у звичайних пробірках, хімічних стаканах, колбах. Осади відокремлюють фільтруванням через паперові фільтри.

У мікроаналізі використовують, як правило, від 0,010 до 0,001 г речовини і від 0,05 до 0,50 см³ розчину, реакції виконують краплинним методом або мікрокристалоскопічним методом, під час використання якого про наявність досліджуваних йонів судять за кольором і формою кристалів, які утворилися, спостерігаючи їх за допомогою мікроскопа.

Напівмікроаналіз займає проміжне місце між макро- і мікрометодами. Для нього, як правило, використовують від 0,01 до 0,10 г сухої речовини або 0,5-5,0 см³ розчину. Аналітичні реакції виконують за допомогою крапельниць з розчинами реагентів. Відділення твердої і рідкої фаз проводять за допомогою центрифуги. В аналітичній практиці найчастіше використовують напівмікрометод.

4. Способи виконання аналітичних реакцій.

Аналітичні реакції виконують сухим або вологим способом. У першому випадку досліджувану пробу та аналітичний реагент беруть у твердому стані і піддають нагріванню до високої температури. До таких реакцій відносять:

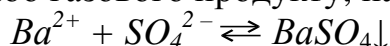
- реакції забарвлення полум'я – леткі солі деяких металів на платиновій або ніхромовій дротинці вносять у безбарвну частину полум'я газового пальника і спостерігають його забарвлення в характерні кольори;
- реакції утворення перлів бури – невелику кількість $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ сплавляють у петлі платинового або ніхромового дроту до утворення склоподібної маси; на неї кладуть декілька крупинок досліджуваної речовини і знову вносять у полум'я газового пальника; за характерним забарвленням перлів судять про наявність відповідних йонів;
- реакції спікання з деякими сухими реагентами (Na_2CO_3 , $KClO_3$, KNO_3) для одержання характерних забарвлених продуктів.

Реакції, які виконують сухим способом, носять допоміжний характер. Їх звичайно використовують у попередніх випробуваннях.

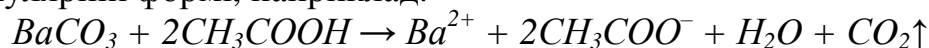
Реакції, які виконують вологим способом, є основними в якісному аналізі. Вони супроводжуються зовнішнім ефектом: зміною забарвлення розчину, утворенням або розчиненням осаду, виділенням газу тощо.

Аналітичні якісні реакції між електролітами перебігають, як правило, у водних розчинах через взаємодію між йонами, тому їх записують у скороченій йонній формі за наступними правилами:

- для сильних електролітів записують тільки йони, які вступають в ефективні зіткнення, що приводять до утворення малорозчинної сполуки, слабого електроліту або газового продукту, наприклад:



- слабкі електроліти, малорозчинні і газоподібні речовини записують у молекулярній формі, наприклад:



5. Умови виконання та чутливість аналітичних реакцій.

Під час виконання аналітичних реакцій в якісному аналізі необхідно дотримуватися таких вимог:

- створювати та підтримувати в ході реакцій певне значення pH розчину;
- створювати певну концентрацію реагуючих речовин.

Однією з важливих вимог до аналітичних реакцій є їх висока чутливість.

Чутливістю реакції називають найменшу концентрацію йонів, яку можна відкрити даною реакцією за певних умов її виконання.

Чутливість реакції характеризують такими параметрами:

- **граничне розведення** V_{lim} – максимальний об'єм розчину, в якому однозначно (більше ніж у 50 дослідах зі 100) виявлений 1 г даної речовини за допомогою певної аналітичної реакції (виражають в мл/г або cm^3/g).
- **мінімальна (гранична) концентрація** $C_{lim}(C_{min})$ – найменша концентрація йонів або речовини, за якої дана реакція дозволяє ще відкривати їх у розчині (виражають в г/мл або g/cm^3):

$$C_{min} = \frac{1}{V_{lim}}, \quad (1)$$

де V_{lim} – об'єм розчинника ($см^3$), в якому міститься 1 г досліджуваних йонів або речовини;

- **мінімальний об'єм гранично розведеного розчину V_{min}** – найменший об'єм досліджуваного розчину, необхідний для визначення досліджуваної речовини певною аналітичною реакцією (мл або $см^3$);
- **відкриваний мінімум m** – найменша маса речовини, яка може бути визначена даною реакцією в мінімальному об'ємі гранично розведеного розчину. Ця величина дуже мала, її виражають у мікрограмах (мкг), тобто у мільйонних частинах грама, 1 мкг позначають грецькою буквою γ ; $1 \gamma = 10^{-6}$ г.

Чутливість аналітичної реакції тим більша, чим менший відкриваний мінімум і гранична концентрація розчину, який аналізують, та чим більше граничне розведення. Між цими параметрами існує залежність:

$$V_{lim} = \frac{1}{C_{min}}, \quad (2)$$

$$m = \frac{V_{min} \cdot 10^6}{V_{lim}} = C_{min} \cdot V_{min} \cdot 10^6, \quad (3)$$

$$C_{min} = \frac{1}{V_{lim}} = \frac{m}{V_{min} \cdot 10^6}. \quad (4)$$

Чутливість аналітичної реакції залежить від умов її виконання: pH середовища, йонної сили розчину, наявності сторонніх речовин тощо.

Для експериментального визначення чутливості реакції її багаторазово виконують, поступово зменшуючи концентрацію досліджуваної речовини, до одержання невідтворюваних результатів. Цю область концентрацій називають областю ненадійної концентрації. Концентрація, найближча до області ненадійної, але яка ще дає позитивний результат характеризує чутливість реакції.

Для підвищення чутливості реакцій збільшують концентрацію речовини у розчині, частіше випаровуванням, використовують хімічно чисті реактиви, що не містять сторонніх домішок, чи попередньо виділяють або маскують йони, що заважають.

Приклад. Визначити чутливість реакції на Fe^{3+} -йон за допомогою реакції з амоній тіоціанатом: для цього готують розчин у 500 см^3 якого міститься 1 г Fe^{3+} -йонів. Реакцію виконують краплинним методом. Встановлено, що при розведенні цього розчину у 20 разів в одній його краплині об'ємом $0,02 \text{ см}^3$ ще можна виявити Fe^{3+} -йони.

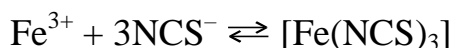
Дано:

$$C(Fe^{3+}) = 1/500 = 0,002 \text{ г/см}^3$$

$$n = 20$$

$$V_{min} = 0,02 \text{ см}$$

$$C_{min} - ? \quad V_{lim} - ? \quad m - ?$$



Мінімальна концентрація буде:

$$C_{min} = \frac{0,002}{20} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$$

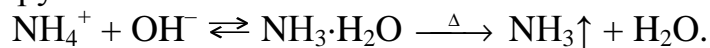
$$V_{lim} = \frac{1}{C_{min}} = 1 \cdot 10^4 \text{ см}^3 / \text{г}$$

$$m = C_{min} \cdot V_{min} \cdot 10^6 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3 \cdot 0,02 \text{ см}^3 \cdot 10^6 \text{ мкг/г} = 2 \text{ мкг}$$

Відповідь: $C_{min} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$; $V_{lim} = 1 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$; $m = 2 \text{ мкг}$.

Аналітичні реакції, які використовують в якісному аналізі, поділяють на **специфічні і селективні**.

Специфічною реакцією на певні йони називають реакцію, яка дозволяє визначити ці йони в умовах досліду в присутності інших йонів без попереднього їх виділення. Наприклад, специфічною реакцією на йони NH_4^+ є реакція з розчинами лугів під час нагрівання. Амоніак, що виділяється, визначають за запахом або за зміною кольору вологого червоного лакмусового паперу:



Реакцію, яка дає аналітичний ефект на обмежене число йонів, називають *неспецифічною*, або *селективною*.

Специфічних реакцій в якісному аналізі небагато, тому найчастіше використовують селективні, або неспецифічні реакції, які потребують використання спеціальних методів, що дозволяють позбавитися впливу інших речовин, присутніх у пробі. Цього досягають розділенням системи на складові частини (найчастіше осад і розчин), щоб при цьому йони, що заважають визначенню певних йонів, знаходилися в іншій фазі. Відповідно до цього розрізняють два методи якісного аналізу: **дробний і систематичний**.

У *дробному аналізі* склад речовини визначають специфічними у певних умовах реакціями, які дозволяють відкрити досліджувані йони в присутності інших йонів. Виконання дробного аналізу проводять двома етапами: спочатку за допомогою різних реакцій усувають вплив компонентів, що заважають, а потім відкривають йони, що визначаються.

Систематичний хід аналізу полягає в тому, що суміш йонів спочатку розділяють за допомогою так званих групових реагентів на декілька окремих груп. Потім у межах кожної з цих груп виявляють окремі йони певними характерними реакціями. *Груповий реагент* на певну аналітичну групу специфічно реагує з йонами цієї групи і служить для розділення йонів.

Групові реагенти повинні відповідати певним вимогам:

- кількісно розділяти йони за їх аналітичними групами (залишкова концентрація в розчині не повинна перевищувати $10^{-6} \text{ моль/дм}^3$);
- надлишок групового реагенту не повинен заважати визначенню йонів, що залишаються в досліджуваній пробі;
- одержаний осад повинен розчинятися у певних реагентах для проведення подальшого аналізу.

б. Якісний аналіз катіонів.

Якісний аналіз неорганічних сполук дозволяє встановити склад як індивідуальних неорганічних сполук, так і їх сумішей.

Більшість неорганічних сполук є електролітами і у водних розчинах знаходяться у вигляді йонів. У зв'язку з цим якісний аналіз неорганічних сполук поділяють на аналіз катіонів та аніонів. У більшості випадків під час аналізу катіонів присутність одних йонів заважає визначенню інших, тому що специфічні реакції існують тільки на окремі йони. У зв'язку з цим

виявлення йонів найчастіше проводять за допомогою систематичного ходу аналізу. Якщо у пробі, що аналізується, знаходиться невелика кількість катіонів і усунути їх заважаючий взаємний вплив порівняно нескладно, застосовують дробний аналіз. Аналіз аніонів (за винятком особливих випадків) найчастіше виконують дробним методом.

Існує декілька методів систематичного ходу аналізу катіонів: сірководневий, амоніачно-фосфатний, кислотно-основний тощо.

Історично першим був сірководневий метод аналізу, запропонований у 1871 році російським вченим М. О. Меншуткіним. В основі поділу катіонів на аналітичні групи у цьому методі покладено різну розчинність сульфідів катіонів залежно від *pH* середовища (табл. 1.1). Головним недоліком цього методу є застосування високотоксичного гідрогенсульфіду. У зв'язку з цим, останнім часом частіше застосовують амоніачно-фосфатний метод, побудований на різній розчинності фосфатів катіонів (табл. 1.2), і кислотно-основний, що ґрунтується на різній розчинності гідроксидів і деяких солей, утворених катіонами і сильними кислотами (табл. 1.3).

Таблиця 1.1

Класифікація катіонів за сірководневим методом

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
I	K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Немає	Сульфіді, карбонати*, хлориди та гідроксиди* розчиняються у воді
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$, $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$, $pH = 9,25$	Карбонати не розчиняються у воді
III	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ,	$(NH_4)_2S$, $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$, $pH = 9,25$	Сульфіді не розчиняються у воді**, але розчиняються в розведених кислотах
IV	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $Sb(III)$, $Sb(V)$, $As(III)$, $As(V)$	H_2S , HCl , $pH=0,5$	Сульфіді не розчиняються у воді і розведених кислотах
V	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	Хлориди не розчиняються у воді і розведених кислотах

* – за винятком Mg^{2+} ,

** – сульфіді Cr^{3+} , Al^{3+} розкладаються водою.

Таблиця 1.2

Класифікація катіонів за амоніачно-фосфатним методом

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
I	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	Хлориди не розчиняються у воді
II	Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $Sb(III)$, $Sb(V)$	HNO_3	Метастанатна і метастибатна кислоти не розчиняються у воді
III	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}	$(NH_4)_2HPO_4$, конц. $NH_3 \cdot H_2O$	Фосфати не розчиняються у воді і в надлишку розчину амоніаку
IV	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ,	$(NH_4)_2HPO_4$, конц. $NH_3 \cdot H_2O$	Фосфати не розчиняються у воді, але розчиняються в надлишку розчину амоніаку
V	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Немає	Хлориди, нітрати і фосфати розчиняються у воді

Таблиця 1.3

Класифікація катіонів за кислотно-основним методом

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
I	Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+	Не має	Хлориди, сульфати і гідроксиди розчиняються у воді
II	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	Хлориди не розчиняються у воді
III	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	$H_2SO_4 + C_2H_5OH$	Сульфати не розчиняються у воді
IV	Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , $Sn(II)$, $Sn(IV)$, $As(III)$, $As(V)$	Надлишок конц. $NaOH + 3\% H_2O_2$	Гідроксиди не розчиняються у воді, але розчиняються в надлишку лугу
V	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , $Sb(III)$, $Sb(V)$	Надлишок конц. $NH_3 \cdot H_2O$	Гідроксиди не розчиняються у воді, надлишку лугу і розчину амоніаку
VI	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} ,	Надлишок конц. $NH_3 \cdot H_2O$	Гідроксиди не розчиняються у воді, надлишку лугу, але розчиняються в надлишку розчину амоніаку

Систематичний аналіз розпочинають із попередніх випробувань, які виконують переважно сухим способом, з наступним розчиненням проби і виявленням деяких катіонів (NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} тощо) специфічними реакціями. Потім дією K_2CO_3 або Na_2CO_3 на окремі порції розчину осаджують у вигляді оксидів, гідроксидів, карбонатів і основних солей катіони II-VI груп, а в розчині виявляють йони Na^+ і K^+ після нейтралізації його розчином CH_3COOH . З окремої порції розчину, який аналізують, осаджують катіони II аналітичної групи дією 2М розчину хлоридної кислоти. З одержаного центрифугату осаджують катіони III аналітичної групи у вигляді сульфатів дією 1М розчином сульфатної кислоти в присутності етанолу. Катіони I, IV-VI аналітичних груп при цьому залишаються у розчині. На нього діють надлишком NaOH в присутності 3 % H_2O_2 .

При цьому гідроксиди катіонів V і VI груп випадають в осад, а катіони I, IV груп залишаються в розчині. Подальше розділення гідроксидів катіонів V і VI груп виконують дією надлишку розчину амоніаку, який переводить гідроксиди катіонів VI аналітичної групи в розчинні амоніакати.

Таким чином, груповий реагент в аналізі катіонів використовують для відкриття аналітичної групи та відокремлення катіонів цієї групи від катіонів інших аналітичних груп.

7. Електроліти, сильні і слабкі електроліти, стан сильних електролітів у розчинах.

Речовини за електропровідністю їх розчинів поділяють на електроліти і неелектроліти.

Речовини, розчини і розплави яких проводять електричний струм, називають *електролітами*. В розчинах вони повністю або частково розпадаються на йони. Йони забезпечують перенесення електричних зарядів і тим самим – здатність розчинів проводити електричний струм.

Ті речовини, розчини або розплави яких не проводять електричний струм, називають *неелектролітами*. В розчині вони існують тільки у вигляді молекул.

Реакції у водних розчинах неорганічних речовин відбуваються між йонами, на які вони дисоціюють. Силу електроліту характеризують:

- константа дисоціації – константа рівноваги реакції дисоціації слабого електроліту у розчині. Вона залежить від природи електроліту і розчинника та температури і, на відміну, від ступеня дисоціації не залежить від концентрації електроліту у розчині;
- ступінь дисоціації – α :

$$\alpha = \frac{X}{c},$$

де X – концентрація речовини, яка продисоціювала на йони;

c – початкова концентрація.

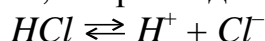
Отже, *ступінь дисоціації* електроліту це відношення числа молекул, які продисоціювали на йони, до загального числа молекул.

Ступінь дисоціації часто виражають у %, тоді написане вище рівняння помножують на 100:

$$\alpha = \frac{X}{c} \cdot 100.$$

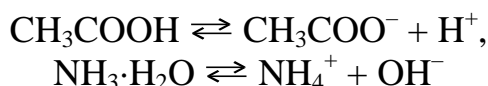
За ступенем дисоціації всі електроліти поділяють на сильні та слабкі. Максимальне значення $\alpha = 1$ (сильні електроліти). Мінімальне значення $\alpha = 0$ (неелектроліти). Якщо $\alpha > 0,4$ – електроліт умовно називають сильним, якщо $\alpha < 0,02$ – електроліт слабкий. $0,02 < \alpha < 0,4$ – електроліти середньої сили.

Сильні електроліти, до яких відносяться практично всі солі (за рідкісним виключенням), сильні кислоти: HCl , HBr , H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, $HMnO_4$, сильні основи: $NaOH$, KOH , $LiOH$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, дисоціюють практично повністю, наприклад:



Слабкі електроліти дисоціюють лише частково, у їх розчинах встановлюється динамічна рівновага між молекулами та іонами, на які вони дисоціюють. Слабкі електроліти: слабкі кислоти, основи, деякі солі: $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Fe(CN)_3$.

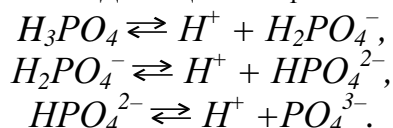
Наприклад:



Слабкі багатоосновні кислоти і багатокислотні основи дисоціюють поступово.

Наприклад:

H_3PO_4 – як триосновна кислота дисоціює: $\alpha_1 = 28\%$, $\alpha_2 = 0,612\%$, $\alpha_3 = 0,001\%$:



Завдяки ступінчастій дисоціації сила кислоти зменшується, оскільки зменшується ступінь дисоціації. Тому розчини багатоосновних кислот можна розглядати як суміш декількох одноосновних кислот різної сили. Це твердження справедливе також для багатокислотних основ.

Математична залежність, що пов'язує константу дисоціації із ступенем дисоціації, називається **законом розведення Оствальда** і має такий вигляд:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

Якщо ступінь дисоціації електроліту є незначним, то можна припустити, що $1 - \alpha \approx 1$, тоді

$$K \approx \alpha^2 c.$$

На відміну від слабких електролітів, сильні електроліти, як показує досвід, не підпорядковуються закону дії мас.

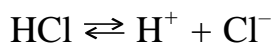
Причини невідповідності розчинів сильних електролітів закону дії мас були пояснені у 1923 році Дебаєм і Гюккелем у висунутій ними *теорії сильних електролітів*. Згідно з цією теорією всі сильні електроліти у водних розчинах за будь-яких концентрацій дисоціюють на йони практично повністю. Це підтверджується тим, що в їх розчинах навіть за високих

концентрацій не вдається спектральними методами знайти недисоційовані молекули. X-променеве їх вивчення показало, що вже у твердому стані, коли відстань між йонами мінімальна, більшість сильних електролітів має не молекулярні, а йонні кристалічні ґратки, в кутах яких у певному порядку розташовані протилежно заряджені йони. Під час розчинення таких електролітів відбувається повна дисоціація, тому концентрація йонів в їх розчинах достатньо велика і тим більша, чим більша концентрація розчиненого електроліту.

Разом з тим, на підставі деяких властивостей розчинів сильних електролітів (електропровідності, осмотичного тиску, температури замерзання і т.і.) створюється враження про їх неповну дисоціацію. Ця суперечність пояснюється теорією Дебая і Гюккеля таким чином. У розчинах сильних електролітів концентрації йонів порівняно великі, а значить, відстані між йонами малі. Внаслідок цього між йонами починають діяти сили електростатичного притягання і відштовхування. Кожний йон оточується протилежно зарядженими йонами, що призводить до утворення навкруг нього так званої «йонної атмосфери». «Йонна атмосфера» уповільнює рух зарядженої частинки. Це призводить до невідповідності між концентрацією електроліту й електропровідністю розчину і створює враження про неповну дисоціацію сильних електролітів. Міжйонні сили не тільки знижують електропровідність, але впливають також на осмотичний тиск, температуру замерзання і кипіння розчинів, а також на здатність йонів до хімічних взаємодій, яка визначає їх активність.

Активністю йона називають ефективну, уявну концентрацію, згідно з якою він бере участь у хімічних реакціях.

Наприклад, якщо активність H^+ і Cl^- в 0,1 М розчині гідрогенхлориду дорівнює 0,0814, це значить, що дані йони поведуться у хімічних реакціях так, як ніби їх концентрація відповідає не 0,1 моль/дм³, а 0,0814 моль/дм³, хоча за рівнянням:



повинно бути: $[H^+] = [Cl^-] = [HCl] = 0,1$ моль/дм³.

Між активною і загальною концентрацією йона існує пропорційна залежність, яка виражається рівнянням:

$$a = c \cdot f,$$

де f – коефіцієнт активності йона, який характеризує вплив міжйонних сил на здатність йона до хімічних взаємодій:

$$f = \frac{a}{c},$$

і для розглянутого прикладу $f = \frac{0,0814}{0,1} = 0,814$.

Тобто величина f обернено пропорційна концентрації електроліту.

Це значить, що зі зменшенням концентрації останнього він збільшується і при нескінченному розбавленні стає рівним одиниці. У цьому випадку $a=c$. Для сильних електролітів це має місце тільки у разі сильно

розбавлених розчинів з концентрацією не більше 0,0001 М, де відстань між йонами настільки велика, що взаємодія між ними практично не відбувається.

Сила міжйонної взаємодії залежить від концентрації не тільки даного електроліту, але й від концентрації йонів інших електролітів, присутніх у розчині. Тому величина f залежить від йонної сили розчину – μ , яка враховує вплив усіх присутніх у розчині йонів. Поняття про йонну силу розчину ввели американські вчені Люїс та Рендал у 1912 р. Вона дорівнює напівсумі добутків концентрацій усіх присутніх у розчині йонів на квадрат заряду даного йона:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 Z_1^2 + c_2 Z_2^2 + c_n Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum c Z^2,$$

де c – концентрація даного йона, Z – заряд йона.

Наприклад: μ 0,01 М розчину KCl , що містить 0,01 М $BaCl_2$ дорівнює 0,04 (як видно з наступного розрахунку): $[K^+] = 0,01$ моль/дм³, $[Ba^{2+}] = 0,01$ моль/дм³, $[Cl^-] = 0,03$ моль/дм³.

$$\mu = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2 + 0,03 \cdot 1^2) = \frac{1}{2}(0,01 + 0,04 + 0,03) = \frac{1}{2}(0,08) = 0,04.$$

Для розбавлених розчинів електролітів з концентрацією не більше 0,05 М Дебай і Гюккель вивели залежність величини f від μ :

$$\lg f = -0,5 Z^2 \sqrt{\mu}.$$

Для більш концентрованих розчинів формула ускладнюється:

$$\lg f = -0,5 Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

Для ще більш концентрованих розчинів ця формула ще складніша.

Таким чином, обчисливши μ розчину, можна визначити f , а отже, і активну концентрацію даного електроліту.

У розчинах слабких електролітів сили міжйонної взаємодії також мають місце, хоча в дуже малому ступені. Тому у виразі величини K_c замість значень концентрацій слід вводити величини їх активностей, тобто для рівняння $A + B = V + G$ замість концентраційної константи рівноваги K_c слід застосовувати термодинамічну константу рівноваги K_a :

$$K_a = \frac{a_{(B)} \cdot a_{(G)}}{a_{(A)} \cdot a_{(B)}}, \text{ але } a = c \cdot f, \text{ тоді}$$

$$K_a = \frac{c_{(B)} \cdot f_{(B)} \cdot c_{(G)} \cdot f_{(G)}}{c_{(A)} \cdot f_{(A)} \cdot c_{(B)} \cdot f_{(B)}} = \frac{c_{(B)} \cdot c_{(G)} \cdot f_{(B)} \cdot f_{(G)}}{c_{(A)} \cdot c_{(B)} \cdot f_{(A)} \cdot f_{(B)}} = K_c \frac{f_{(B)} \cdot f_{(G)}}{f_{(A)} \cdot f_{(B)}}$$

де $K_c = \frac{[B] \cdot [G]}{[A] \cdot [B]}$, тобто у водних розчинах електролітів K_c залежить від

величини йонної сили розчину.

Константи, які визначають з урахуванням активностей, називаються справжніми (термодинамічними). Ними користуються для виконання точних розрахунків. Але залежність f від різних чинників складна і її визначення зустрічає деякі труднощі. Тому в тих випадках, коли велика точність не потрібна, в аналітичній хімії обмежуються використанням K_c .

8. Йонний добуток води.

Вода – це слабкий електроліт, який дисоціює на йони:



Відповідно до закону дії мас:

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

Цей вираз можна перетворити таким чином:

$$K_c \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-],$$

де K_c - величина постійна; $[H_2O]$ також можна вважати, через дуже малу ступінь йонізації, практично постійною величиною. Добуток двох постійних величин $K_c \cdot [H_2O]$ дає нову постійну величину, яка позначається K_w і називається йонним добутком води:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-],$$

або більш строго:

$$K_w = a_{(H^+)} \cdot a_{(OH^-)},$$

де $a_{(H^+)}$, $a_{(OH^-)}$ – активність йонів H^+ і OH^- відповідно.

Величина K_w залежить від температури: з її підвищенням K_w збільшується, оскільки збільшується ступінь йонізації води.

Наприклад:

$$\begin{aligned} \text{за температури } 0^\circ\text{C } K_w &= 1,3 \cdot 10^{-15} \\ 25^\circ\text{C } K_w &= 1,0 \cdot 10^{-14} \\ 80^\circ\text{C } K_w &= 3,4 \cdot 10^{-13}. \end{aligned}$$

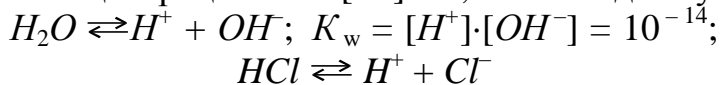
У воді, а також в будь-якому водному розчині кислоти, основи, солі добуток концентрацій $[H^+]$ і $[OH^-]$ є величиною постійною за даної температури. За 25°C $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$.

Оскільки у воді з кожної її молекули у процесі йонізації $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ утворюється по одному йону H^+ і OH^- то їх рівноважні концентрації рівні: $[H^+] = [OH^-]$.

З йонного добутку води, де $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ можна записати: $[H^+]^2 = 10^{-14}$, звідки $[H^+] = 10^{-7}$ моль/дм³.

Отже, у воді $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/дм³, і середовище нейтральне.

Розрахунок концентрації йонів $[H^+]$ в 0,001 М водному розчині HCl :



В 0,001 М розчині кислоти концентрація йонів $[H^+]$ дорівнює 10^{-3} моль/дм³, але добуток рівноважних концентрацій $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ залишається величиною постійною, тоді концентрація $[OH^-]$ зменшується і буде дорівнювати:

$$[OH^-] = 10^{-11} \text{ моль/дм}^3.$$

Отже, в будь-якому водному розчині кислоти $[H^+] > [OH^-]$ – середовище розчину кисле.

Розрахунок концентрації йонів $[H^+]$ в 0,001 М розчині $NaOH$:



$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}; NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-.$$

В 0,001 М розчину $NaOH$ концентрація йонів $[OH^-]$ буде дорівнювати 10^{-3} моль/дм³, але добуток рівноважних концентрацій $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

залишається величиною постійною, тоді концентрація $[H^+]$ зменшується і буде дорівнювати:

$$[H^+] = 10^{-11} \text{ моль/дм}^3.$$

Отже, у водному розчині луку $[H^+] < [OH^-]$.

Середовище водного розчину зручно характеризувати не концентрацією йонів гідрогену, а $pH = -\lg[H^+]$.

Розрахунок значень pH : у воді $[H^+] = 10^{-7}$ моль·йон/дм³, тоді $pH = -\lg[H^+] = 7$. Середовище нейтральне. В 0,001 М розчині HCl $[H^+] = 10^{-3}$ моль/дм³, $pH = 10^{-3} = 3$. Відбулася різка зміна pH розчину на 4 одиниці, що відповідає збільшенню концентрації йонів $[H^+]$ в 10 000 разів:

$$[H^+] = \frac{10^{-3}}{10^{-7}} = 10^4 = 10\,000 \text{ разів, } pH < 7 - \text{ середовище кисле.}$$

В 0,001 М розчині $NaOH$ $[H^+] = 10^{-11}$ моль/дм³, $pH = -\lg 10^{-11} = 11$. Відбулася різка зміна pH розчину також на 4 одиниці, що відповідає зменшенню $[H^+]$ в $\frac{10^{-7}}{10^{-11}} = 10^4 = 10\,000$ разів, $pH > 7$ – середовище лужне.

Якщо прологарифмувати вираз $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$ і змінити знаки на протилежні, одержують вираз: $-\lg K_w = -\lg[H^+] - \lg[OH^-]$, де:

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

Із цього рівняння можна розрахувати будь-яке з трьох значень, якщо відомі дві інші величини.

9. Вплив природи розчинника на силу електролітів.

Експериментальними дослідженнями встановлено, що багато речовин, які у водному розчині є сильними електролітами, при переході до неводних розчинників поведуться як слабкі електроліти і підкоряються закону дії мас.

Це обумовлено тим, що неводний розчинник впливає на силу взаємодії йонів F при переході з вакууму в якийсь розчинник, як це витікає із закону Кулона:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon \cdot r^2},$$

де q_1 , та q_2 – заряди йонів;

ϵ – діелектрична проникність, яка показує, у скільки разів сили електричної взаємодії йонів у даному середовищі менші, ніж у вакуумі;

r – відстань між йонами.

Таким чином, величина F тим менша, чим більша ϵ розчинника, і навпаки.

Діелектрична проникність води – величина велика (81), тому величина F – мала і відбувається повна дисоціація речовини, що має йонні кристалічні ґратки. Чим менша ϵ , тим більша F і менший ступінь дисоціації. Так, згідно з правилом Нернста-Томпсона: чим вища ϵ розчинника, тим більша його дисоціуюча здатність. Наприклад, NH_4Cl у воді ($\epsilon = 81$) дисоціює повністю, а у бензолі ($\epsilon = 2,3$) поводить себе як слабкий електроліт. Це свідчить про

відносіть розподілу електролітів на сильні і слабкі. Одна і та ж речовина залежно від розчинника може бути віднесена до сильних і слабких електролітів.

Цей напрям хімії досліджував і розвивав М.А.Ізмайлов (член-кореспондент АН УРСР, лауреат Державної премії, заслужений діяч науки – один з видатних фізиків-хіміків нашої країни). Він завідував кафедрою фізичної хімії ХДУ. Роботами М.А.Ізмайлова і його школи створено оригінальний напрям у науці – дослідження неводних розчинів електролітів.

У деяких випадках змінюється не тільки сила електроліту, але і його кислотно-основні функції. Так, HNO_3 , будучи сильною кислотою у водних розчинах, у середовищі безводної H_2SO_4 стає основою. Подібні факти пояснює протолітична теорія кислот і основ Бренстеда-Лоурі.

Резюмуючи все викладене вище, можна сказати:

- 1) залежно від розчинника одна і та ж речовина може бути сильним і слабким електролітом;
- 2) розподіл електролітів на сильні і слабкі вказує тільки на стан речовин у даному розчиннику, а не на їх приналежність до певних класів;
- 3) розчинник може змінювати функції кислот і основ.

Висновки.

Головне завдання аналітичної хімії – створення й удосконалення методів і засобів аналізу. Речовини аналізують за допомогою різних методів: хімічних, інструментальних, біологічних. Єдиного «найкращого» методу аналізу не існує: кожна конкретна проблема вимагає власного підходу. В аналітичній хімії для виявлення речовин за допомогою хімічних реакцій можна використовувати не будь-які реакції, а тільки ті, які відповідають певним вимогам, і називаються аналітичними реакціями.

Аналітичні класифікації катіонів базуються на хімічних властивостях їхніх сполук і тісно пов'язані з розташуванням елементів у періодичній системі, їх будовою та фізико-хімічними характеристиками. Використання загальних та групових реагентів призвело до створення кількох аналітичних класифікацій катіонів. Найчастіше використовують – сульфідну, кислотно-основну та амоніачно-фосфатну. У всіх класифікаціях є група катіонів, яка не має групового реагенту (катіони Літію, Натрію, Калію і близького за радіусом до йону калію йону амонію). Це катіони s^1 -елементів з електронною структурою інертного газу, низькою електронегативністю, малим радіусом, малими поляризаційними властивостями. Більшість їхніх солей добре розчинні у воді внаслідок високої полярності зв'язку. У всіх класифікаціях подібними є групи катіонів, які осаджуються сульфатною кислотою, амоній карбонатом і натрій гідрогенортофосфатом у присутності амоніаку. Це катіони s^2 -елементів – Кальцію, Барію, Стронцію. У всіх класифікаціях також виділяють групу катіонів, які утворюють осади з хлоридною кислотою. Серед катіонів інших груп можна виділити катіони-амфоліти p - і d -елементів, які мають амфотерні властивості і розташовані по діагоналі періодичної системи, – Цинку, Алюмінію, Стануму(II, IV), Арсену(III, V), Хрому(III).

Вони знаходяться у подібних групах аналітичних класифікацій. Амфолітам властива невелика електронегативністю, високі поляризуючі властивості а їхні сполуки, залежно від умов, здатні проявляти себе і як основи, і як кислоти. Певну подібність аналітичні групи мають і у відношенні розташування катіонів, які дають комплекси з амоніаком. Це катіони *d*-елементів Ніколу(II), Кобальту(II), Кадмію(II), Меркурію(II), Купруму(II). Висока здатність до комплексоутворення притаманна їм внаслідок акцепторних властивостей незаповнених *d*-орбіталей.

Література.

1. Аналітична хімія: підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» вищих навчальних закладів / Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко, В.О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця: Нова Книга, 2012. – 640 с.: іл. – ISBN 978-966-382-372-0.
2. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. Проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с. – ISBN 978-966-382-354-6.
3. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.: іл. – ISBN 978-966-10-0035-2.
4. Шляніна А.В. Практикум з аналітичної хімії: навч. посібник. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 144 с. – ISBN 978-617-505-006-4.

Запитання.

1. Предмет і завдання аналітичної хімії. Суть якісного хімічного аналізу.
2. Чим відрізняються між собою макро-, мікро- та напівмікрометоди аналізу?
3. Дати визначення термінам «дробний аналіз» та «систематичний хід аналізу».
4. Пробірковий, мікрокристалоскопічний та краплинний методи аналізу. Чим вони відрізняються між собою?
5. Як виконують реакції «сухим» та «мокрим» шляхом? Наведіть приклади. Що таке фоновий дослід. Контрольна проба?
6. Вимоги до реакцій, які використовують для ідентифікації йонів.
7. Величини, що характеризують чутливість реакції. Дати визначення і навести розрахунки цих величин.
8. Стан електролітів у розчинах. Йонна сила розчину.
9. Активна концентрація електролітів у розчинах. Коефіцієнт активності.