

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ЗБІРНИК
МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК
до практичних занять
з дисципліни

«ГІДРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ»

для студентів IV-го курсу природоохоронного факультету

Напрямок підготовки – «Екологія, охорона навколишнього середовища та
збалансоване природокористування»

Спеціалізація – гідроекологія
Рівень підготовки – бакалавр

Одеса – 2012

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ЗБІРНИК
МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК
до практичних занять
з дисципліни

«ГІДРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ»

для студентів IV-го курсу природоохоронного факультету

Напрямок підготовки – «Екологія, охорона навколишнього середовища та
збалансоване природокористування»

Спеціалізація – гідроекологія
Рівень підготовки – бакалавр

«Затверджено»
методичною комісією
природоохоронного факультету
протокол № 9 від «15» травня 2012р.

Одеса – 2012

Збірник методичних вказівок до практичних занять з дисципліни «Гідрохімічні дослідження водних екосистем» для студентів IV-го курсу природоохоронного факультету, напрям підготовки – 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», спеціалізація – гідроекологія. Рівень підготовки - бакалавр. / Васильєва М.Г. – Одеса, ОДЕКУ, 2012. – 88 с.

ЗМІСТ

Передмова	4
Розділ 1 Природна вода – багатокомпонентний розчин	6
1.1 Теоретична частина.....	6
1.1.1 Основні способи вираження концентрації водних розчинів, які використовують у гідрохімічних дослідженнях.....	8
1.1.2 Хімічний еквівалент речовини. Закон еквівалентів.....	12
1.2 Практична частина.....	15
1.2.1 Приклади розрахунків концентрації розчинів.....	15
1.2.2 Обробка результатів гідрохімічного аналізу природних вод.....	18
1.3 Питання та завдання для самостійної перевірки знань студентів...	21
Розділ 2 Розчинність речовин	24
2.1 Теоретична частина.....	24
2.1.1 Розчинність твердих, рідких та газоподібних речовин.....	24
2.1.2 Властивості розбавлених розчинів неелектролітів.....	27
2.1.3 Властивості розчинів електролітів.....	30
2.2 Практична частина. Приклади розв’язання завдань.....	37
2.3 Питання та завдання для самостійної перевірки знань студентів...	42
Розділ 3 Активна реакція водних розчинів	44
3.1 Теоретична частина.....	44
3.1.1 Іонний добуток води та водневий показник (рН).....	44
3.1.2 Вплив гідролізу солей на водневий показник (рН) розчинів.....	48
3.2 Практична частина. Приклади розв’язання завдань.....	55
3.3 Питання та завдання для самостійної перевірки знань студентів...	60
Розділ 4 Окисно-відновні процеси у водних розчинах	62
4.1 Теоретична частина.....	62
4.1.1 Окисно-відновний потенціал водних розчинів.....	62
4.1.2 Визначення можливості самовільного протікання окисно- відновного процесу у водному розчині.....	64
4.2 Практична частина. Приклади розв’язання завдань.....	65
4.3 Питання та завдання для самостійної перевірки знань студентів...	70
Розділ 5. Вимоги до складу води при її використанні	71
5.1 Теоретична частина.....	71
5.1.1 Вимоги до складу води для господарсько-питних потреб.....	71
5.1.2 Твердість води та методи її пом’якшення.....	73
5.2 Практична частина. Приклади розв’язання завдань.....	78
5.3 Питання та завдання для самостійної перевірки знань студентів...	81
Література	83
Додатки	84

ПЕРЕДМОВА

Дисципліна «Гідрохімічні дослідження водних екосистем» є вибірковою навчальною дисципліною, напрям підготовки – 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», спеціалізація – гідроекологія, освітньо-кваліфікаційний рівень – бакалавр.

Сучасні гідрохімічні дослідження в нашій країні базуються на постійних спостереженнях хімічного складу поверхневих вод, вивченні гідрохімічних та гідробіологічних процесів у водних об'єктах, а також систематичних дослідженнях та спостереженнях за гідрохімічним режимом крупних річок, їх приток, вод солоних озер і лиманів, водосховищ, зрошувальних систем, атмосферних опадів, Чорного та Азовського морів. Комплексні гідрохімічні програми спрямовані на вирішення сучасних проблем питної води та забруднення гідросфери: розробку технологій очищення води, вивчення природного водного гумусу, впровадження нових методів аналізу, вивчення гідрохімічного режиму і санітарного стану водойм.

Засвоєння дисципліни «Гідрохімічні дослідження водних екосистем» повинне сприяти розвитку у студентів широкого природно-наукового розуміння складних хімічних та біологічних процесів, які виникають у гідросфері під впливом природних та людських факторів, вміння грамотно застосовувати знання про хімічний склад в кількісній оцінці регіональних закономірностей поведінки речовин природних вод за оцінкою їх якості та за гідрохімічними дослідженнями. Потреба в кількісній оцінці регіональних закономірностей поведінки речовин, розчинених у природних водах пов'язана з практичною реалізацією ключових завдань, проблемою використання, охорони та відтворення водних біоресурсів.

Мета збірника методичних вказівок – дати студентам основні уявлення про хімічні властивості природних вод, як багатокомпонентного розчину, про хімічний склад та закономірності його зміни під впливом природних та антропогенних факторів; навчити студентів використовувати теоретичні знання з гідрохімії для практичних потреб сучасних гідрохімічних досліджень.

Дані методичні вказівки допоможуть студенту оволодіти знаннями з теоретичних основ гідрохімічних досліджень, навичками гідрохімічних розрахунків та їх застосуванню при вивченні закономірностей формування хімічного складу природних вод і гідрохімічного режиму водойм. У цьому разі студент повинен знати:

- теоретичні основи гідрохімії: властивості розчинів неелектролітів, електролітів, колоїдних розчинів, вплив гідролізу солей на реакцію середовища (рН) у водному розчині, електрохімічні процеси у водних розчинах;

- загальну характеристику хімічного складу природних вод, як багатокомпонентного розчину;
- генезис іонного складу природних вод; умови та фактори, які визначають формування хімічного складу природних вод;
- класифікацію природних вод за хімічним складом та мінералізацією;
- поняття про гідрохімічний режим водної екосистеми;
- основи прикладної гідрохімії та методів гідрохімічних досліджень водних екосистем; вимоги до складу води при її використанні; джерела забруднення природних вод;
- основні методи гідрохімічного аналізу;
- застосування правил техніки безпеки при виконанні гідрохімічних досліджень;
- значення хімічного складу природних вод для охорони природи, географічних та біологічних досліджень.

Основні вміння, які отримує студент:

- розрахунки концентрацій водних розчинів різними способами;
- розрахунки еквівалентів розчинених речовин;
- розрахунки за газовими законами Генрі та Генрі-Дальтона;
- розрахунки за законами Вант-Гоффа та Рауля для розбавлених розчинів неелектролітів;
- розрахунки з використанням константи дисоціації та ступеня дисоціації слабких електролітів;
- розрахунки з використанням добутку розчинності слабких електролітів;
- розрахунки водневого показника (рН) у водному розчині сильних та слабких електролітів; константи гідролізу, ступеня гідролізу у водних розчинах солей;
- визначення напрямку протікання окисно-відновних реакцій у водних розчинах (тобто можливість протікання реакції у даних умовах);
- визначення різних видів твердості води та методів їх усунення;
- вираження результатів хімічного аналізу води (складу іонів, розчинених газів й т.д.) та вміння робити висновки з них;
- класифікації природних вод за хімічним складом та мінералізацією;
- оцінки якості води для різноманітних цілей;
- обробки результатів хімічного аналізу природних вод та узагальнення матеріалів гідрохімічних спостережень;
- застосування теоретичних знань з гідрохімії при аналізі гідрохімічних досліджень.

Розділ 1 Природна вода – багатоконпонентний розчин

1.1 Теоретична частина

Всі явища в літосфері, біосфері та атмосфері трапляються з участю води. За своїми фізичними, хімічними та біологічними властивостями вода займає виключне положення у природі. «Ми не знаємо в природі жодного твердого тіла, яке не включало би у своєму складі воду» – писав академік В.І. Вернадський, який приділяв особливу увагу гідрохімічним дослідженням. Визначення гідрохімії як науки дав відомий гідрохімік О.О. Альокін та доповнив А.М. Ніканоров: гідрохімія – це наука, яка вивчає хімічний склад природних вод (гідросфери) та його зміну в часі та просторі в залежності від хімічних, фізичних, біологічних та антропогенних процесів.

Надзвичайна роль води пов'язана з її здатністю розчиняти, внаслідок чого утворюються складні розчини солей, газів, органічних речовин й колоїдів. В природі немає абсолютно нерозчинних речовин. Всі вони таким, чи іншим чином піддаються впливу води та відрізняються один від іншого тільки кількістю речовини, яка переходить в розчин. Навіть такі тверді горні породи як діабаз, граніт, базальт теж поступово руйнуються водою та збагачують її розчинними речовинами. Тому в природному стані вода – це складний розчин різних речовин (багатоконпонентний розчин), який називають природною водою, на відміну від хімічно чистої H_2O .

Природні води за своїм складом дуже різноманітні. Вони відрізняються не тільки за хімічними елементами та загальною концентрацією розчинних речовин, а й за кількісним співвідношенням компонентного складу та формою їх сполук.

Під хімічним складом природних вод слід розуміти весь складний комплекс мінеральних й органічних сполук, які знаходяться у розчині в різних формах іонно-молекулярного та колоїдного стану.

Альокін О.О. з деякою умовністю поділяє хімічний склад природних вод на такі групи:

1. Макрокомпоненти, або головні іони, які вміщуються в будь-якому типі природних вод в найбільшій кількості:
 - аніони – хлоридні Cl^- , сульфатні SO_4^{2-} , гідрокарбонатні HCO_3^- , карбонатні CO_3^{2-} ;
 - катіони – натрію Na^+ , калію K^+ , кальцію Ca^{2+} , магнію Mg^{2+} .
2. Розчинні гази – за походженням їх можна поділити на три групи:
 - атмосферні гази (азот N_2 , кисень O_2 , аргон Ar та інші інертні гази, діоксид вуглецю CO_2);
 - гази біохімічного походження (діоксид вуглецю CO_2 , метан CH_4 , інші важкі вуглеводи, сірководень H_2S , азот N_2 , водень H_2);

- гази, що утворилися в процесі дегазації мантії та метаморфізації гірських порід у глибинних шарах земної кори при високих температурах і тиску, тобто – гази вулканічного походження (діоксид вуглецю CO_2 , оксид вуглецю CO , метан CH_4 , водень H_2 , сірководень H_2S , аміак NH_3).

Перша група газів характерна переважно для вод земної поверхні, друга – для поверхневих і підземних вод, третя – переважно для підземних. Найпоширенішими у поверхневих водах є кисень O_2 та діоксид вуглецю CO_2 .

3. Біогенні елементи – це органічні (білок) та неорганічні (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) сполуки нітрогена; органічні та неорганічні (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) сполуки фосфора, сполуки силіція (H_4SiO_4 , H_3SiO_4^-).
4. Мікроелементи (мікрокомпоненти) – це сполуки всіх інших хімічних елементів, середній вміст яких у природних водах звичайно становить менше 10мг/дм^3 . Їх поділяють на основні групи:
 - типові катіони: Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ;
 - важкі метали: Cu^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} ;
 - амфотерні комплексоутворювачі: Al^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{6+} , Mo^{6+} , V^{6+} ;
 - типові аніони: F^- , Br^- , I^- , BO_3^{3-} ;
 - радіоактивні елементи: $^{40}\text{K}^+$, $^{87}\text{Rb}^+$, $^3\text{H}^+$, $^{226}\text{Ra}^+$, $^{235}\text{U}^{6+}$, $^{238}\text{U}^{6+}$, $^{210}\text{Po}^{2+}$, $^{232}\text{Th}^{4+}$, $^{14}\text{CO}_3^{2-}$.
5. Органічні речовини – за походженням органічні речовини поділяються на ті, що надходять ззовні (з водозбірної площі) та інші, що утворюються безпосередньо у водоймі:
 - до першої групи належать переважно органічні речовини, які надходять з промисловими і побутовими стічними водами, і гумусові речовини, які вимиваються з ґрунтів торфовищ, лісового перегною, тощо;
 - інша група органічних речовин, які утворюються безпосередньо у водоймі, зумовлюється безперервними й одночасними процесами утворення первинної органічної речовини та її розкладання. Отже, у воду потрапляють продукти життєдіяльності (екскременти, напівпереварена їжа) й тіла відмерлих організмів.
6. Катіони гідрогену H^+ мають особливе положення. Вони містяться у природних водах в дуже невеликій кількості. Часто їх концентрація менше концентрації мікрокомпонентів, але вони грають велику роль в хімічних та біологічних процесах, які протікають в природних водах. Концентрація H^+ впливає на значення реакції середовища у водних розчинах (рН).
7. Забруднювальні речовини – пестициди, синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАВ), феноли, нафтопродукти тощо.

Цей розподіл на групи носить умовний характер, тому що деякі елементи, наприклад кальцій і калій, необхідні організмам і засвоюються ними як біогенні, а концентрації останніх часто містяться у водах в кількостях менших, ніж мікроелементи.

До якісних характеристик складу природних вод відносять також твердість, лужність, агресивність, окиснюваність, які зумовлюються сукупністю кількох компонентів складу води.

В гідрохімічних дослідженнях широко застосовується термін мінералізація води – тобто сума всіх визначених при аналізі мінеральних речовин, яка виражена в мг/дм³ або г/кг (при сумі більше 1 г/кг). В океанологічній практиці замість мінералізації застосовують термін солоність (виражають в проміле ‰). Існує й таке близьке до мінералізації поняття, як сума іонів (Σі) – це сума всіх аналітично визначених іонів в мг/дм³ або г/кг, концентрація яких більша за 0,1 мг/л (мг/дм³). Сухий залишок – це загальна маса речовини, отримана після випаровування фільтрованої води і подальшого висушування осаду при температурі 105°C до постійної маси (мг/дм³, ‰).

1.1.1 Основні способи вираження концентрації водних розчинів, які використовують у гідрохімічних дослідженнях

У гідрохімічних дослідженнях результати аналізу проб води виражають відповідно до їх типу:

- концентрації головних іонів (макрокомпонентів) при загальній мінералізації води більше 1 г/л (г/дм³) звичайно виражають в проміле (‰) або г/кг; якщо ж загальна мінералізація менше 1 г/л (г/дм³) – то в 1 мг/л (мг/дм³), оскільки за даних умов 1л (дм³) води практично дорівнює 1 кг;
- концентрації розчинених газів виражають в мг/л (мг/дм³), а в океанологічній практиці – в мл/л (мл/дм³) або % за об'ємом;
- концентрації біогенних елементів виражають в мг/л (мг/дм³), а іноді й в мкг/л (мкг/дм³); в океанологічній практиці – в мікрограмах (мкг) чи мікромолях (мкмоль) індивідуального елемента, що міститься в 1л води;
- концентрації мікроелементів – в мг/л (мг/дм³), або в мкг/л (мкг/дм³), або у вигляді степеневого виразу, наприклад $2,5 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Системи, в яких одна речовина рівномірно розподілена у середовищі іншої (або інших), називають розчинами. Цей термін можна відносити до будь якого агрегатного стану системи. Якщо характеризують рідкі розчини (як, наприклад, водні розчини), то користуються поняттями розчинника та розчинної речовини. Якщо мають на увазі розчин газів або твердих речовин у рідині (воді), розчинником вважають рідину (воду), а розчинною речовиною – газ або тверду речовину, незалежно від їх кількісного вмісту.

Від сумішей розчини відрізняються, насамперед, своєю однорідністю, яка робить їх схожими на хімічні сполуки. Істинні розчини – це однорідні (гомогенні), термодинамічно стійкі системи, що складаються з двох або більше компонентів (розчиненої речовини та розчинника) і продуктів їх взаємодії.

Вміст розчиненої речовини у розчині може бути виражено або безрозмірними одиницями – частками чи відсотками, або величинами розмірними – концентраціями. Концентрація речовини – це фізична величина, що визначає кількісний вміст розчину. Концентрація розчиненої речовини визначається його кількістю в певній масі або об'ємі розчину або розчинника. Тому концентрації поділяють на масові та об'ємні.

Масові концентрації.

- **Масова частка** розчиненої речовини ω – відношення маси розчиненої речовини до загальної маси розчину:

$$\omega = \frac{m_{\text{реч.}}}{m_{\text{р-ну}}} = \frac{m_{\text{реч.}}}{m_{\text{реч.}} + m_{\text{р-ка}}}; \quad \omega = \frac{m_{\text{реч.}}}{\rho \cdot V_{\text{р-ну}}}$$

де ω – масова частка розчиненої речовини;

$m_{\text{реч.}}$ – маса розчиненої речовини, (г);

$m_{\text{р-ну}}$ – загальна маса розчину, (г);

$m_{\text{р-ка}}$ – маса розчинника, (г);

ρ – густина розчину, (г/см³);

V – об'єм розчину, (см³).

Масова частка розчиненої речовини ω – це безрозмірна фізична величина, зазвичай виражається в долях одиниці або у відсотках.

Наприклад, масова частка розчиненої речовини – солі NaCl у воді дорівнює 0,05 або 5%. Це означає:

$$m_{\text{р-ну}} = 100\text{г}; \quad m_{\text{реч.}}(\text{NaCl}) = 5\text{г}; \quad m_{\text{р-ка}}(\text{H}_2\text{O}) = 95\text{г}.$$

- **Процентна концентрація С%** – маса (г) розчиненої речовини в 100г розчину

$$C\% = \omega \cdot 100\% \quad \text{або} \quad C\% = \frac{m_{\text{реч.}}}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\%.$$

- **Молярна частка (N_i)** – відношення кількості речовини ($n_{\text{реч}}$) до сумарної кількості всіх речовин, що входять до складу розчину, включаючи розчинник.

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

де n_1 і n_2 – число моль розчинника і розчиненої речовини,

N_i – молярна частка – безрозмірна фізична величина.

- **Моляльна концентрація** – (моляльність, C_m) – відношення кількості (числа моль) розчиненої речовини до маси розчинника. Вказує скільки моль розчиненої речовини міститься в 1кг розчинника.

$$C_m = \frac{n_{\text{реч.}}}{m_{\text{р-ка}}}; \quad C_m = \frac{m_{\text{реч.}} \cdot 100}{M_{\text{реч.}} \cdot m_{\text{р-ка}}}, \quad (\text{моль/кг})$$

де $m_{\text{реч.}}$ – маса розчиненої речовини, (г);

$m_{\text{р-ка}}$ – маса розчинника, (г);

$n_{\text{реч.}}$ – кількість речовини, (моль);

M – молярна маса розчиненої речовини, (г/моль).

Скорочене позначення одиниці моляльності – моль/кг, 1кг = 1000г.

Об'ємні концентрації.

- **Об'ємна частка** розчиненої речовини $\varphi_{\text{реч.}}$ – відношення об'єму розчиненої речовини до об'єму розчину

$$\varphi_{\text{реч.}} = \frac{V_{\text{реч.}}}{V_{\text{р-ну}}}; \quad \varphi_{\text{реч.}} = \frac{V_{\text{реч.}}}{V_{\text{реч.}} + V_{\text{р-ка}}},$$

де $\varphi_{\text{реч.}}$ – об'ємна частка розчиненої речовини;

$V_{\text{реч.}}$ – об'єм розчиненої речовини, (см³);

$V_{\text{р-ну}}$ – загальний об'єм розчину, (см³);

$V_{\text{р-ка}}$ – об'єм розчинника, (см³).

Об'ємна частка – безрозмірна величина, її виражають в частках від одиниці або у відсотках

$$C(\% \text{ об.}) = \varphi \cdot 100\%$$

- **Молярна концентрація** (молярність, C_M або M) – відношення кількості розчиненої речовини $n_{\text{реч.}}$ до об'єму розчину $V_{\text{р-ну}}$. Показує скільки моль розчиненої речовини вміщується в 1дм³ розчину (1 дм³ = 1л).

$$C_M = \frac{n_{\text{реч.}}}{V_{\text{р-ну}}}; \quad C_M = \frac{m_{\text{реч.}}}{M_{\text{реч.}} \cdot V_{\text{р-ну}}}, \quad (\text{моль/л; моль/дм}^3).$$

Основною одиницею молярної концентрації є моль/дм³ або моль/л. Приклади запису молярної концентрації: $C_M(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л; $C_M(\text{NH}_4^+) = 3$ моль/л.

Скорочена форма запису одиниці молярної концентрації $M \equiv$ моль/л.

Якщо в 1л розчину міститься 0,1 моль речовини, то він називається децимолярним, 0,01 моль – сантімолярним 0,001 моль – мілімолярним. Молярність розчину позначається буквою M . Наприклад, 0,01М NaOH – сантімолярний розчин гідроксиду натрію, тобто 1л розчину містить 0,01 моль NaOH або $0,01 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 0,4 \text{ г NaOH}$.

- **Молярна концентрація еквівалента речовини** (еквівалентна концентрація або **нормальність**, C_H або **n**) – відношення кількості еквівалента розчиненої речовини до об'єму розчину. Показує скільки моль еквіваленту розчиненої речовини вміщується в 1дм³ розчину

$$C_H = \frac{n_{\text{екв.}}}{V_{\text{р-ну}}}; \quad C_H = \frac{m_{\text{реч.}}}{M_{\text{екв.}} \cdot (реч.) \cdot V_{\text{р-ну}}},$$

Основною одиницею молярної концентрації еквівалента є г-екв/дм³ або г-екв/л. Приклади запису молярної концентрації еквівалента речовини:

$$C_H (H_2SO_4) = 1 \text{ г-екв/дм}^3; \quad C_H (Ca(OH)_2) = 0,5 \text{ г-екв/дм}^3.$$

Скорочене позначення одиниці молярної концентрації еквівалентів речовини “**n**”, $n \equiv \text{г-екв/дм}^3$.

Якщо в 1л розчину міститься 1моль еквівалента речовини, то він називається нормальним; 0,1моль еквівалента – децинормальним; 0,01моль еквівалента – сантінормальним. Наприклад: 0,1н H_2SO_4 – децинормальний розчин сірчаної кислоти, тобто 1л такого розчину містить 0,1моль еквівалента речовини або

$$0,1 \text{ моль} \cdot M_{\text{екв}} (H_2SO_4) = 0,1 \text{ моль} \cdot 49 \text{ г/моль} = 4,9 \text{ г } H_2SO_4.$$

Добуток молярної концентрації еквівалента речовини на об'єм розчину $V_{\text{р-ну}}$ дорівнює кількості еквівалента цієї речовини. Тому для реакції, в якій беруть участь рівні кількості еквівалентів речовин **A** і **B**,

$$C_H (B) \cdot V_{\text{р-ну}}(B) = C_H (A) \cdot V_{\text{р-ну}}(A).$$

Оскільки речовини взаємодіють в еквівалентних кількостях, то закон еквівалентів для розчинів набуває вигляду:

$$C_H (A) \cdot V_{\text{р-ну}} (A) = C_H (B) \cdot V_{\text{р-ну}} (B),$$

де: $C_H(A)$ і $C_H(B)$ – молярні концентрації еквівалентів (нормальності) розчинених речовин **A** і **B**;

$V(A)$ і $V(B)$ – відповідні об'єми розчинів.

- **Титр (Т)** – концентрація стандартного розчину. Показує, яка маса речовини (г) міститься в 1 см³ розчину (1 см³ = 1 мл).

$$T = \frac{m_{\text{реч.}}}{V_{\text{р-ну}}}; \quad T = \frac{C_H \cdot M_{\text{екв.}}}{1000}; \quad T = \frac{C_M \cdot M}{1000}, \quad (\text{г/мл}; \text{г/см}^3).$$

Оскільки $m/M = n(v)$ – число моль, то $T \cdot V = m$; $T \cdot V / M_{\text{екв.}} = m / M_{\text{екв.}} = n$ – число моль еквівалентів в даному об'ємі, або кількість речовини еквівалента (**KPE**).

$$\text{Звідси:} \quad C_H = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{екв}}}; \quad C_H = \frac{m \cdot 1000}{M_{\text{екв}} \cdot V}.$$

$$C_M = \frac{T \cdot 1000}{M}; \quad C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V}.$$

Зв'язок між масовою часткою, молярною концентрацією та молярною концентрацією еквівалента речовини.

Оскільки масова частка (відсоток) і молярна концентрації відносяться до масових кількостей розчину, а молярна концентрація еквівалента та титр – до об'ємних, то для переходу від одного способу виразу концентрації до іншого потрібно знати відносну густину розчину (ρ , г/см³).

Формули перерахунку концентрацій досить прості і мають вигляд:

$$C_M = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot C\%}{M \cdot 100\%} \quad \text{або} \quad C_M = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot \omega}{M}, \quad \text{моль/дм}^3$$

де ρ – густина розчину в г/см³.

$$C_H = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot C\%}{M_{\text{екв}} \cdot 100\%} \quad \text{або} \quad C_H = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot \omega}{M_{\text{екв}}}, \quad \text{моль/дм}^3.$$

1.1.2 Хімічний еквівалент речовини. Закон еквівалентів

При розрахунках нормальної концентрації розчинів використовують поняття – фактор еквівалента речовини, молярна маса еквівалента речовини, кількість речовини еквівалента (КРЕ).

Хімічним еквівалентом речовини називають деяку умовну або реальну частинку цієї речовини, яка в даній реакції сполучається або заміщує 1 моль атомів водню або 8 моль атомів кисню. Більша частина елементарних речовин взаємодіє або з воднем, або з киснем, або з ними разом. Тому еквіваленти водню та кисню прийняті у якості вихідних при розрахунках хімічних еквівалентів інших речовин, що з ними взаємодіють.

Закон еквівалентів: маси речовин, що взаємодіють між собою без остатку (н. у.), прямо пропорційні молярним масам їх еквівалентів

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{екв1}}}{M_{\text{екв2}}}.$$

Об'єми газів, що реагують між собою при постійних температурах та тиску без остатку (н. у.), прямо пропорційні об'ємам їх еквівалентів

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\text{екв1}}}{V_{\text{екв2}}}.$$

У хімічній практиці буває так, що одна з реагуючих речовин знаходиться у твердому чи рідкому агрегатному стані, а інша речовина – у газоподібному; тоді закон еквівалентів для цього випадку (н.у.) можна виразити таким чином:

$$\frac{m_1}{V_2} = \frac{M_{\text{екв1}}}{V_{\text{екв2}}}.$$

Молярна маса еквівалента речовини [г-екв/моль] дорівнює добутку фактора еквівалентності на молярну масу цієї речовини:

$$M_{\text{екв.}}(\text{речовини}) = f_{\text{екв.}}(\text{речовини}) \times M(\text{речовини}).$$

Молярний об'єм еквівалента газу [л/моль] дорівнює добутку фактора еквівалентності на молярний об'єм газу:

$$V_{\text{екв.}}(\text{газу}) = f_{\text{екв.}}(\text{газу}) \times V_M(\text{газу}) = f_{\text{екв.}}(\text{газу}) \times 22,4.$$

Кількість речовини еквівалента [моль] – це відношення маси речовини до молярної маси її еквівалента:

$$\eta_{\text{екв}} = \frac{m}{M_{\text{екв}}}.$$

Якщо речовина газоподібна, то кількість речовини її еквівалента [моль] – це відношення об'єму речовини до молярного об'єму еквівалента газу:

$$\eta_{\text{екв}} = \frac{V}{V_{\text{екв}}}.$$

Фактор еквівалентності речовини є число, що вказує, яка частина цієї речовини є її хімічним еквівалентом.

Фактор еквівалентності простої речовини дорівнює оберненій величині добутку числа атомів, що складають формулу речовини, на їх валентність:

$$f_{\text{екв.}}(\text{прост. реч.}) = \frac{1}{n(\text{ат.}) \times B}.$$

Наприклад: $f_{\text{екв.}}(\text{O}_2) = \frac{1}{2 \times 2} = \frac{1}{4}$; $f_{\text{екв.}}(\text{Zn}) = \frac{1}{1 \times 2} = \frac{1}{2}$.

Фактор еквівалентності оксидів дорівнює оберненій величині добутку числа атомів кисню на їх валентність:

$$f_{\text{екв.}}(\text{оксид.}) = \frac{1}{n(\text{O}) \times B(\text{O})}.$$

Наприклад: $f_{\text{екв.}}(\text{MnO}_2) = \frac{1}{2 \times 2} = \frac{1}{4}$; $f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{1}{1 \times 2} = \frac{1}{2}$;

$$f_{\text{екв.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1}{3 \times 2} = \frac{1}{6}.$$

Фактор еквівалентності гідроксидів дорівнює оберненій величині їх кислотності (кількості іонів OH^-):

$$f_{\text{екв.}}(\text{гідроксид.}) = \frac{1}{n(\text{OH}^-)}.$$

Наприклад: $f_{\text{екв.}}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2}$; $f_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) = 1$.

Фактор еквівалентності кислот дорівнює оберненій величині їх основності (кількості іонів H^+ у молекулі кислоти, які заміщуються в реакції на метал):

$$f_{\text{екв.}}(\text{кислот}) = \frac{1}{n(\text{H}^+)}.$$

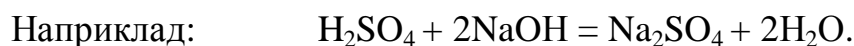
Наприклад: $f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$; $f_{\text{екв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}$; $f_{\text{екв.}}(\text{HNO}_3) = 1$.

Фактор еквівалентності солі дорівнює оберненій величині добутку числа атомів металу на ступінь окислення металу:

$$f_{\text{екв.}}(\text{солі}) = \frac{1}{n(\text{Met}) \times B(\text{Met})}.$$

Наприклад: $f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{1 \times 2} = \frac{1}{2}$; $f_{\text{екв.}}(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{1}{3 \times 2} = \frac{1}{6}$.

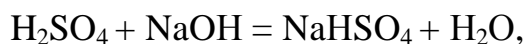
Фактор еквівалентності для більшості простих і складних речовин, а отже, й еквівалент, є змінними величинами і визначаються за рівняннями відповідних хімічних реакцій.



У цій реакції 2 іона H^+ заміщуються на 2 іона Na^+ , тому

$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}; \quad f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{1 \times 2} = \frac{1}{2}.$$

А якщо реакція відбувається за рівнянням

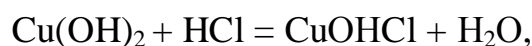


то $f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$, та $f_{\text{екв.}}(\text{NaHSO}_4) = 1$, тому що тільки 1 іон H^+ заміщуються на 1 іон Na^+ .

У рівнянні хімічної реакції $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,

$$f_{\text{екв.}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2} \quad \text{та} \quad f_{\text{екв.}}(\text{CuCl}_2) = \frac{1}{1 \times 2} = \frac{1}{2}.$$

А якщо реакція відбувається за рівнянням



то

$$f_{\text{екв.}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1 \quad \text{та} \quad f_{\text{екв.}}(\text{CuOHCl}) = 1.$$

1.2 Практична частина

1.2.1 Приклади розрахунків концентрації розчинів

Приклад №1

Визначити молярну концентрацію (C_M), молярну концентрацію еквівалента ($C_{екв}$), моляльну концентрацію (C_m) та титр (Т) 25 %-го розчину солі сульфат натрію Na_2SO_4 , густина якого $1,2 \text{ г/см}^3$.

Розв'язання.

Знаючи густину розчину, можна скористатися формулами перерахунку концентрацій:

$$C_M = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot \omega}{M}, \quad C_H = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot \omega}{M_{екв}}$$

$M(Na_2SO_4) = 142 \text{ г/моль}$

$M_{екв}(Na_2SO_4) = f_{екв} \cdot M = 1/2 \cdot 142 = 71 \text{ г/моль}$

Визначаємо молярну концентрацію розчину:

$$C_M = \frac{1,2 \cdot 1000 \cdot 0,25}{142} = 2,1 \text{ моль/дм}^3$$

Визначаємо молярну концентрацію еквівалента розчину (нормальність):

$$C_H = \frac{1,2 \cdot 1000 \cdot 0,25}{71} = 4,2 \text{ моль/дм}^3$$

Рахуємо моляльну концентрацію розчину за формулою:

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_s}$$

де m , m_s – маси речовини та розчинника

$$m_{р-ка} = m_{розч-ну} - m_{реч.} = 100 - 25 = 75 \text{ г.}$$

$$C_m = \frac{25 \cdot 1000}{142 \cdot 75} = 2,35 \text{ моль/кг}$$

Титр визначаємо за формулою:

$$T = \frac{C_H \cdot M_{екв}}{1000}; \quad \text{або} \quad T = \frac{C_M \cdot M}{1000}$$

$$T(Na_2SO_4) = \frac{4,2 \cdot 71}{1000} = 0,2982 \text{ г/см}^3 \quad \text{або} \quad T = \frac{2,1 \cdot 142}{1000} = 0,2982 \text{ г/см}^3.$$

Відповідь: $C_M(Na_2SO_4) = 2,1 \text{ моль/дм}^3$, $C_H(Na_2SO_4) = 4,2 \text{ моль/дм}^3$;

$$C_m = 2,35 \text{ моль/кг}; \quad T(Na_2SO_4) = 0,2982 \text{ г/см}^3.$$

Приклад №2

Яка маса речовини KCl та який об'єм води міститься в 120г водного розчину KCl з масовою часткою 0,04 (4%)?

Розв'язання.

Розрахуємо масу хлориду калію і води за формулою:

$$\omega_{\text{реч}} = m_{\text{реч}} / m_{\text{р-ну}}$$
$$m_{\text{реч}} (\text{KCl}) = m_{\text{р-ну}} \cdot \omega(\text{KCl}) = 120 \cdot 0,04 = 4,8\text{г}$$
$$m_{\text{р-ка}} (\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ну}} - m(\text{KCl}) = 120 - 4,8 = 115,2\text{г}.$$

Густина води $\rho(\text{H}_2\text{O})=1\text{г/см}^3$, тому об'єм води дорівнює:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{\rho} = \frac{115,2\text{г}}{1\text{г/мл}} = 115,2\text{мл}$$

Відповідь: $m_{\text{реч}} (\text{KCl}) = 4,8\text{г}$; $V(\text{H}_2\text{O}) = 115,2 \text{ мл}$.

Приклад №3

Яку масу речовини CuSO_4 та який об'єм води треба взяти для приготування 50г водного розчину CuSO_4 з масовою часткою 0,03 із кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Розв'язання.

Для приготування розчину необхідно розрахувати масу безводної солі CuSO_4 (сухої речовини).

$$m(\text{CuSO}_4) = m_{\text{р-ну}} \cdot \omega (\text{CuSO}_4) = 50 \cdot 0,03 = 1,5\text{г}$$

Знайдемо масу кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, відповідну масі безводної солі CuSO_4 .

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ моль } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} & \text{містить} & 1 \text{ моль } \text{CuSO}_4 \\ 249,5\text{г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} & - & 159,5\text{г } \text{CuSO}_4 \\ m \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} & - & 1,5\text{г } \text{CuSO}_4 \\ m (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) & = & (249,5 \cdot 1,5)/159,5 = 2,34\text{г} \end{array}$$

Маса кристалогідрату $m_{\text{к}} = m (\text{CuSO}_4) + m_{\text{ақ}}$
де $m_{\text{ақ}}$ – маса води, що входить до складу кристалогідрату

$$m_{\text{ақ}} = m_{\text{к}} - m (\text{CuSO}_4) = 2,34 - 1,50 = 0,84\text{г}.$$

Маса розчину $m_{\text{р-ну}} = m_{\text{к}} + m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{в}} + m_{\text{ақ}} + m(\text{H}_2\text{O})$,

де $m(\text{H}_2\text{O})$ – маса води, використаної на приготування розчину із заданим значенням ω

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ну}} - m_{\text{К}} = 50,00 - 2,34 = 47,66\text{г.}$$

або

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ну}} - m(\text{CuSO}_4) - m_{\text{ақ}} = 50,00 - 1,50 - 0,84 = 47,66\text{г.}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{\rho} = \frac{47,66\text{г}}{1\text{г/мл}} = 47,66\text{ мл}$$

Відповідь: для приготування розчину CuSO_4 треба взяти наважку кристалогідрату мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масою 2,34г та розчинити у воді об'ємом 47,66мл.

Приклад №4

Розрахуйте, скільки грамів речовини $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ міститься в 300 мл 0,2М розчину дихромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Розв'язання.

Маса $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, яка міститься в 300 мл 0,2М розчину, розраховується за формулою:

$$C_{\text{М}} = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} \text{ (моль/л)}$$

Об'єм розчину: $V_{\text{р-ну}} = 300\text{мл} = 0,3\text{л.}$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot C_{\text{М}} \cdot V = 294 \cdot 0,2 \cdot 0,3 = 17,6\text{г.}$$

Відповідь: $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 17,6\text{г.}$

Приклад №5

Розрахуйте, яка маса речовини CaCl_2 міститься в 250 мл 0,2н розчину CaCl_2 .

Розв'язання.

Маса CaCl_2 , яка міститься в 250мл 0,2н розчину, розраховується за формулою:

$$C_{\text{Н}} = \frac{m}{M_{\text{екв}} \cdot V}$$

$$m(\text{CaCl}_2) = M_{\text{екв}}(\text{CaCl}_2) \cdot C_{\text{Н}} \cdot V = (M(\text{CaCl}_2)/2) \cdot C_{\text{Н}} \cdot V;$$

$$m(\text{CaCl}_2) = 111/2 \cdot 0,2 \cdot 0,25 = 2,78\text{г.}$$

Відповідь: $m(\text{CaCl}_2) = 2,78\text{г.}$

Приклад №6

Зл 48%-го розчину H_2SO_4 відносної густини $1,38 \text{ г/см}^3$ змішали з 2,5л 20%-го розчину H_2SO_4 відносної густини $1,14 \text{ г/см}^3$. Визначити відсоткову концентрацію одержаного розчину і його молярність.

Розв'язання.

Якщо при змішуванні розчинів враховуються їх об'єми, то користуючись відсноною густиною, визначаємо їх маси, а потім проводимо розрахунок за формулою:

$$m_1A + m_2B = (m_1 + m_2)x,$$

де $m = \rho \cdot V$

Отже:

$$\begin{aligned}m_1 &= 3 \cdot 1,38 = 4,14 \text{ кг}, & m_2 &= 2,5 \cdot 1,14 = 1,85 \text{ кг} \\(3 \cdot 1,38 \cdot 48 + 2,5 \cdot 1,14 \cdot 20) &= (4,14 + 1,85) \cdot x \\255,72 &= 6,99x \\x &= 36,58\end{aligned}$$

Концентрація H_2SO_4 у суміші – 36,58%.

Молярність розчину – число молей розчиненої речовини в 1л розчину:

$$\begin{array}{l}5,5\text{л } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ містять } 255,72/98 \text{ моль } \text{H}_2\text{SO}_4 \\1\text{л } \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \quad \quad - \quad \quad \quad x \text{ моль } \text{H}_2\text{SO}_4 \\x = 0,474 \text{ моль}\end{array}$$

Відповідь: молярна концентрація отриманого розчину сульфатної кислоти $C_M (\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,474 \text{ моль/л}$; $C\% (\text{H}_2\text{SO}_4) = 36,58\%$.

1.2.2 Обробка результатів гідрохімічного аналізу природних вод

В гідрохімічній практиці звичайно результати аналізу приводяться в трьох формах:

- мг/дм^3 (або г/дм^3) – міліграмах (або грамах) на 1 літр;
- ммоль/дм^3 (мг-екв/дм^3) – мілімолях кількості речовини еквівалента (міліграм-еквівалента) на 1 літр;
- % - екв – процентах кількості речовини еквівалента.

Для переходу від масової до молярної концентрації еквівалентів слід числове значення маси поділити на числове значення молярної маси еквівалента. Наприклад: масова концентрація сульфатних іонів $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,128 \text{ г/дм}^3$, розрахуємо молярну концентрацію еквівалента цих іонів. Спочатку знайдемо молярну масу еквівалента сульфатних іонів:

$$M_{\text{екв}} (\text{SO}_4^{2-}) = f_{\text{екв}} \cdot M = 1/2 \cdot 96 = 48 \text{ г/моль};$$

Тоді молярна концентрація еквівалента:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,128/48 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л, або } 2,7 \text{ ммоль/л (ммоль/ дм}^3\text{)}.$$

При порівнянні складу природних вод слід знати і співвідношення між іонами, які в них містяться. Для цього використовують відносний вміст кількості речовини еквівалентів (КРЕ) від загальної суми іонів у воді. При цьому сума всіх визначених аніонів ($\Sigma_{\text{ан.}}$) береться за 100% та сума всіх визначених катіонів ($\Sigma_{\text{кат.}}$) теж береться за 100%. Тоді відносний еквівалентний вміст будь-якого з іонів у % - екв визначають за формулою:

$$[\text{аніона}] = \frac{a \cdot 100}{\Sigma a} (\% - \text{екв});$$

$$[\text{катіона}] = \frac{k \cdot 100}{\Sigma k} (\% - \text{екв});$$

де a – вміст аніона у ммоль/дм³;

k – вміст катіона у ммоль/дм³;

Σa – сумарний вміст всіх аніонів у ммоль/дм³;

Σk – сумарний вміст всіх катіонів у ммоль/дм³.

Еквівалентна форма дає змогу розраховувати кількість деяких головних іонів без аналітичного визначення. Наприклад, якщо не потребується окреме точне визначення суми іонів $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, то обчислити їх концентрацію можна за різницею сум еквівалентів уже визначених аніонів і катіонів. Сума еквівалентів $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ дорівнюватиме різниці:

$$[\text{Na}^+ + \text{K}^+] = \Sigma(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-) - \Sigma(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}).$$

Таке визначення не є досить точним, бо воно включає всі похибки, які накопичились під час визначень окремих іонів. Для переведення молярної концентрації еквівалентів $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ (ммоль/дм³) у масову концентрацію (мг/дм³) використовують емпіричний коефіцієнт, який дорівнює (за О.М. Кашинським) для прісних вод 25, а для мінералізованих 24. Цей коефіцієнт відповідає співвідношенню $\text{Na}^+/\text{K}^+=7,05$. Оскільки значення наведеного відношення коливається у прісних та маломінералізованих водах у невеликих межах, і концентрації Na^+ та K^+ стосовно інших головних іонів невеликі, то похибкою можна знехтувати. Точність аналізу води не перевищує 1% і тому досить обмежуватися трьома значущими цифрами. Наприклад, замість 2,846 мг/дм³ слід записати 2,85 мг/дм³ або замість 34,57 мг/дм³ записують 34,6 мг/дм³.

Результати аналізу природної води звичайно надають у вигляді таблиці та за формулою Курлова (існують й інші способи надання результатів гідрохімічних аналізів – графічні зображення хімічного складу вод: трикутник Фере, графік-круг Н.І. Толстихіна, графік-квадрат Н.І. Толстихіна, діаграми-прямокутники і т.д.).

До таблиці обов'язково вноситься сума іонів, яка характеризує мінералізацію води. Іони розташовують таким чином: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , згідно з їхньою активністю (крім кальція, який активніше за магній).

Таблиця 1.1 – Приклад опису даних хімічного складу природної води у вигляді таблиці.

Іони	Місто відбору проби – р. Дністер, м. Самбір		
	Вміст мг/дм ³	Кількість речовини еквівалента	
		ммоль/дм ³ (мг-екв/дм ³)	%-екв
<u>Аніони:</u>			
Cl^-	40,2	1,13	19
SO_4^{2-}	55,1	1,15	19
HCO_3^-	226,2	3,71	62
Σ аніонів	321,5	5,99	100
<u>Катіони:</u>			
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	18,1	1,66	28
Mg^{2+}	17,8	1,27	21
Ca^{2+}	61,1	3,06	51
Σ катіонів	97,0	5,99	100
Σ іонів мінералізація), г/дм ³	0,3		
Формула Курлова	$\text{M}0,3 \frac{\text{HCO}_3 62 \text{SO}_4 19 \text{Cl} 19}{\text{Ca} 51 (\text{Na} + \text{K}) 28 \text{Mg} 21}$		

Для наочного зображення даних про хімічний склад мінеральних вод було запропоновано формулу Курлова, яку тепер використовують для запису даних й прісних вод. Дані записують у вигляді псевдодробу, в чисельнику якого зліва направо розташовуються аніони (у %-екв) за їх зменшенням; а у знаменнику – катіони (у %-екв) також за їх зменшенням. Значення концентрацій (у %-екв) округляють до цілих чисел. Зліва від дробу наводиться загальна мінералізація води у г/дм³. Поряд указують вміст газів та деяких мікроелементів. Справа від дробу записують температуру та дебіт води:

$$p, \text{M} \frac{\text{аніони (100\%)}}{\text{катіони(100\%)}} \text{T, Д;}$$

де: p – специфічні компоненти;

M – мінералізація води, г/дм³;

T – температура води, °C;

Д – дебіт води (для свердловин та джерел), дм³/с або м³/д.

1.3 Питання та завдання для самостійної перевірки знань студентів

1. Дати визначення природної води як багатокомпонентного розчину.
2. Які іони, що вміщуються у природній воді, називають головними або макрокомпонентами?
3. Розчинені у природній воді гази. Які атмосферні гази та в яких кількостях вміщуються у природних водах? Які гази вулканічного походження та при яких умовах присутні у природних водах? Які гази біохімічного походження розчинені у природних водах?
4. Які речовини, присутні у природних водах, називають біогенними? У якій формі вони існують?
5. Як поділяються органічні речовини у природній воді за походженням?
6. Як впливають ґрунти на формування хімічного складу природних вод?
7. Яким чином живі істоти впливають на формування хімічного складу природних вод?
8. Яка роль мікроелементів у життєвих процесах гідросфери?
9. Що називають радіоактивністю природних вод?
10. Як розрізняють природну та штучну радіоактивність гідросфери?
11. Яке співвідношення між головними катіонами та аніонами спостерігають у прісній та морській воді?
12. Які форми вираження концентрацій розчинених у воді речовин застосовують у гідрохімічних розрахунках?
13. Розрахуйте, скільки води та хлориду натрію треба взяти, щоб отримати 500мл 20%-го розчину, густина якого дорівнює $1,133\text{г/см}^3$? Чому дорівнюють титр, молярна, молярна та нормальна концентрації цього розчину?
14. Скільки грамів CaSO_4 вміщується у 10мл розчину, молярна концентрація якого дорівнює $0,2\text{ моль/дм}^3$? Розрахуйте титр та молярну концентрацію еквіваленту (нормальну) цього розчину.
15. Скільки мл 30%-го розчину КОН треба взяти для приготування 3л 0,5М розчину? Розрахуйте титр та молярну концентрацію еквіваленту (нормальну) цього розчину. Густина 30%-го розчину КОН $=1,34\text{г/см}^3$.
16. На приготування 500мл розчину взяли 2,5г Na_2CO_3 . Розрахуйте титр, молярну та нормальну концентрації цього розчину.
17. Яким чином мінералізація води впливає на форми знаходження головних іонів?
- 18.3 чим пов'язане походження аніонного складу природних вод?
19. Якими причинами обумовлено походження катіонного складу природних вод?

20. Які форми обробки результатів гідрохімічного аналізу природних вод ви знаєте?
21. Як зображують дані про хімічний склад природних вод за формулою Курлова?
22. Як зображують дані про хімічний склад природних вод за класифікацією О.О.Альокіна?
23. Як зображують дані про хімічний склад та мінералізацію природних вод за іншими класифікаціями? (В.О. Олександров, М.Г. Валяшко, В.О. Сулін) Для яких типів вод їх застосовують?
24. Які типи графічного зображення даних про хімічний склад води ви знаєте?
25. Дайте визначення концентрації розчину.
26. Які існують способи вираження концентрацій розчинів та які їх математичні вирази ви знаєте?
27. На які дві групи поділяють способи вираження концентрації розчинів і для якої з них вони оцінюються безрозмірними величинами? Наведіть приклади.
28. Яка концентрація називається молярною концентрацією; яка одиниця її вимірювання?
29. Яка концентрація називається молярною концентрацією еквівалента; яка одиниця її вимірювання?
30. Яка молярна концентрація 20%-го розчину хлороводневої кислоти, відносна густина якого $1,1 \text{ г/см}^3$?
31. Який об'єм розчину з масовою часткою сірчаної кислоти 9,3% (густина $1,05 \text{ г/мл}$) буде потрібно для приготування розчину $0,35 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ об'ємом 40 мл?
32. Який об'єм розчину 3 M NaCl густиною $1,12 \text{ г/мл}$ треба додати до води масою 200 г, щоб одержати розчин з масовою часткою NaCl 10%?
33. Яка молярна концентрація еквівалента розчину, в 300 мл якого міститься 10,5 г їдкового калію?
34. Для нейтралізації 20 мл $0,1 \text{ н}$ розчину кислоти було потрібно 8 мл розчину NaOH . Скільки грамів NaOH містить 1 л цього розчину?
35. Скільки грамів Na_2CO_3 міститься в 500 мл $0,25 \text{ н}$ розчину?
36. У якому об'ємі $0,1 \text{ н}$ розчину міститься 8 г CuSO_4 ?
37. Для нейтралізації 30 мл $0,1 \text{ н}$ розчину лугу було потрібно 12 мл кислоти. Визначте нормальність кислоти.
38. Який об'єм $0,1 \text{ M}$ розчину H_3PO_4 можна приготувати з 75 мл $0,75 \text{ н}$ розчину?

- 39.Що називають масовою часткою розчиненої речовини? За якою формулою її обчислюють?
- 40.В чому полягає особливість розрахунку концентрації компонентів розчину при приготуванні його з кристалогідрату та води?
- 41.У воді масою 40 г розчинили залізний купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ масою 3,5 г. Визначте масову частку сульфату заліза (II) в одержаному розчині.
- 42.Яка концентрація називається моляльною? В яких одиницях її визначають та за якою формулою її можна обчислити?
- 43.Густина 40%-го (по масі) розчину HNO_3 дорівнює 1,25 г/мл. Розрахувати молярність і моляльність цього розчину.
- 44.Які фізичні та хімічні процеси відбуваються під час розчинення?
- 45.Які дані необхідно застосувати для перерахунку масової концентрації розчину в об'ємні та навпаки?
- 46.Визначте масову частку хлориду кальцію в розчині 1,4М CaCl_2 густина якого дорівнює 1,12 г/мл.
- 47.Визначте масову частку гідроксиду барію в розчині, одержаному при змішанні води масою 50 г і оксиду барію масою 1,2 г.
- 48.Яка кількість речовини нітрату натрію міститься в розчині об'ємом 1 л з масовою часткою NaNO_3 40%, густина якого 1,32 г/мл?
- 49.Розрахуйте молярність, моляльність, нормальність та титр 30% розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, густина якого 1,326 г/см³.
- 50.В яких формах в гідрохімічній практиці звичайно приводяться результати хімічного аналізу природної води?
- 51.Перерахуйте концентрацію гідрокарбонатних іонів в еквівалентну форму (ммоль/дм³), якщо за результатами хімічного аналізу $[\text{HCO}_3^-] = 280 \text{ мг/дм}^3$.
- 52.Перерахуйте концентрацію іонів магнію в еквівалентну форму (ммоль/дм³), якщо за результатами хімічного аналізу $[\text{Mg}^{2+}] = 48 \text{ мг/дм}^3$.

Розділ 2 Розчинність речовин

2.1 Теоретична частина

2.1.1 Розчинність твердих, рідких та газоподібних речовин

Розчинність твердих речовин у воді змінюється у широких межах. Процес розчинення протікає самовільно до утворення насиченого розчину. Розчин називають насиченим, якщо він знаходиться у рівновазі з твердою речовиною. Це означає, що тверда речовина не може безмежно розчинятися у рідині (воді): при досягненні деякої концентрації (яку можна визначити при даній температурі та тиску) тверда речовина перестав розчинятися. Концентрація такого розчину характеризує розчинність твердої речовини. Розчинність звичайно виражають кількістю грамів твердої речовини, яка насичує за даних умов 100г розчинника. Насичений розчин слід відрізнити від концентрованого. Концентрованим називають розчин з високим вмістом розчиненої речовини. Якщо концентрація розчину не досягає концентрації насичення за даних умов, то розчин є ненасиченим. Якщо ж концентрація розчину перевищує концентрацію насичення, то розчин називають пересиченим.

Розчинність речовин залежить від полярності їх молекул. Молекули води є електричними диполями із дипольним моментом $\mu=1,62 \cdot 10^{-8}$ Ом·м і діелектричною сталою, яка дорівнює 87,74 при 0°C. Тому у воді добре розчиняються речовини, молекули яких полярні: неорганічні солі, кислоти, луки, спирти та ін. Відносно розчинності речовин встановлені деякі емпіричні закономірності.

Зміна температури, як правило, впливає на розчинність твердих, рідких та газоподібних речовин.

Розчинність більшості солей помітно збільшується з підвищенням температури, тому що розчинність більшості твердих тіл – це реакція ендотермічна (супроводжується поглинанням тепла) та за принципом Ле-Шатель'є при підвищенні температури зсув рівноваги відбувається у бік прямої реакції, тобто у бік розчинення твердої речовини. Але є й виключення. Так, наприклад, розчинність гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагріванні зменшується у зв'язку зі значною втратою кристалізаційної води (реакція екзотермічна). Розчинність його при температурі $\sim 200^\circ\text{C}$ практично дорівнює 0. Цим й пояснюється випадіння осаду гіпсу у вигляді накипу на стінках теплообмінників. Деякі солі практично не змінюють своєї розчинності при зміні температури. Залежність розчинності твердих речовин від температури часто виражають графічно у вигляді кривої. Така крива називається кривою розчинності.

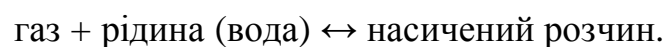
При розчиненні більшості твердих тіл у воді, об'єм системи звичайно змінюється незначно, тому розчинність твердих речовин практично не залежить від тиску (за принципом Ле-Шатель'є).

Розчинність рідких речовин у воді також сильно залежить від температури. Наприклад, анілін, етер та деякі інші органічні речовини утворюють з водою два шари, які не змішуються між собою. Але, при нагріванні до деякої температури, утворюють однорідні розчини. Така температура називається критичною. При досягненні критичної температури обмежено розчинні рідини перетворюються на необмежено розчинні. Тиск також не дуже впливає на розчинність рідких речовин, тому що звичайно цей процес йде з дуже незначною зміною об'єма системи. Розчинність рідин сильно збільшується тільки при дуже великих значеннях тиску (тисячі атмосфер).

Розчинність газів у природних водах визначається властивостями їх молекул, температурою, тиском та ступенем мінералізації розчину. Велика розчинність у воді діоксиду вуглецю CO_2 та сірководню H_2S пояснюється хімічною взаємодією цих газів з водою. Молекули газів O_2 та N_2 неполярні, але якщо така молекула попадає в силове поле молекул води, її електронні оболонки декілька зміщуються – в результаті молекули газів здобувають індукційний диполь, який сприяє притяганню їх молекулами води. Тому величина індукційного дипольного моменту газів прямо пропорційна розчинності даного газу у воді.

Розчинність газів у воді – процес екзотермічний, тому з підвищенням температури розчинність газів падає, що зв'язано з підвищенням кінетичної енергії молекул газу, яка сприяє подоланню сил притягання молекул води. При зменшенні температури розчинність газів у воді збільшується (за принципом Ле-Шатель'є).

Процес розчинності газу у воді є оборотним, тобто молекули газу попадають не тільки із газу в рідину (абсорбція), але й одночасно вириваються з розчину в газову фазу (десорбція). При рівній швидкості абсорбції та десорбції настає рівновага між концентраціями газу в газовій фазі та у розчині:



При цьому об'єм розчину значно зменшується, що приводить до збільшення тиску, тобто до збільшення розчинності газу у воді (за принципом Ле-Шатель'є).

Величину розчинності даного газу характеризує концентрація газів у розчині при досягненні стану рівноваги. Згідно закону Генрі:

Маса газу у даному об'ємі рідини при постійній температурі, тобто його розчинність (C), прямо пропорційна парціальному тиску газу:

$$C = KP,$$

де: C – масова концентрація газу у насиченому розчині (розчинність газу в 1л води);

P – тиск даного газу над розчином (Па);

K – коефіцієнт пропорційності (константа Генрі), який виражає залежність розчинності газу для даної температури та парціальному тиску =1атм.

Таблиця 2.1 – Розчинність деяких газів (мг/л) при різних температурах та парціальному тиску 1атм (коефіцієнт Генрі)

t°C	O ₂	CO ₂	H ₂ S
0	69,48	3347	7027
10	53,70	2319	5112
20	43,39	1689	3929
25	39,32	1450	3432
30	35,88	1250	-
35	33,15	1106	-
40	30,81	974	-
45	28,60	862	-
50	26,57	762	-

Наприклад, для визначення розчинності кисню у воді при 20°C та тиску 0,21атм за даними таблиці та законом Генрі отримаємо:

$$C = 0,21 \cdot 43,39 = 9,1 \text{ мг O}_2/\text{л}$$

Вміст газів у поверхневих водах залежить не лише тільки від цих факторів, а й від парціального тиску кожного з газів у атмосфері. Розчинність суміші газів зумовлюється законом Генрі-Дальтона:

Розчинність кожної складової частини суміші газів у рідині пропорційна парціальному тиску даної складової частини газу над розчином.

Таким чином розчинність даного газу залежить тільки від тиску, що утворює даний газ, який знаходиться начебто один над розчином. Внаслідок цього деякі гази, що мають високу розчинність, вміщуються у природних водах у невеликих кількостях та навпаки. Наприклад, стає зрозуміло, чому у воді нітрогену міститься більше, ніж кисню, не дивлячись на те, що розчинність O₂ (K=69,5) більше, ніж N₂ (K=29,8). Дійсно, якщо у повітрі міститься нітрогену майже у 4 рази більше (78 об.%), ніж кисню (21 об.%), то розчинність цих газів у воді при 0°C дорівнює:

$$C_{N_2} = 0,78 \cdot 29,8 = 23,3 \text{ мг/л};$$

$$C_{O_2} = 0,21 \cdot 69,5 = 14,5 \text{ мг/л.}$$

Гази H_2S і H_2 , парціальний тиск яких в атмосфері близький до 0, не можуть накопичуватись у поверхневих водах. Якщо ж із-за місцевих умов вони попадають у воду, то відбувається їх виділення в атмосферу.

Закон Генрі-Дальтона справедливий, строго кажучи, для ідеальних газів, але практично застосовується для невеликого тиску (до 10 атм) та, особливо, для малорозчинних газів.

З підвищенням мінералізації води розчинність газів зменшується. Наприклад, для кисню, підвищення кількості розчинних солей до 40г на 1кг води знижує його нормальну розчинність приблизно на 25%.

Розчинність газів часто характеризують *коефіцієнтом абсорбції*, який виражає об'єм газу, що розчинюється в 1об'ємі розчинника (води) з утворенням насиченого розчину.

2.1.2 Властивості розбавлених розчинів неелектролітів

Розбавлені розчини за деякими своїми властивостями подібні до розчинів газів. Так, молекули розчиненої речовини подібно молекулам газу розташовуються у розчині, намагаючись зайняти найбільший об'єм. Прагнення розчинів до дифузії від міст з більшою концентрацією до міст з меншою концентрацією аналогічно прагненню молекул газу поширюватися у просторі.

Подібність до газів особливо проявляється при вивченні осмотичного тиску розчинів. Якщо розчинник і розчин розділити перегородкою, яка напівпроникаєма, тобто крізь неї можуть проникати молекули розчинника але затримуються молекули розчиненої речовини, то розчинник почне переходити крізь перегородку у розчин. Цей самовільний перехід називається осмосом.

Осмос – явище односторонньої дифузії розчинника у розчин крізь перегородку між ними, яка напівпроникає.

Осмос можна пояснити тим, що концентрація молекул розчинника в одиниці його об'єму більша, ніж концентрація молекул розчинника в одиниці об'єма розчину. Або тим, що молекули розчинника в розчині частково зв'язуються молекулами розчиненої речовини, утворюючи сольвати (гідрати, якщо розчинник – вода).

Перехід розчинника в розчин супроводжується збільшенням об'єма розчинника та збільшенням гідростатичного тиску в посудині з розчином. Тиск, який відповідає встановленій рівновазі може служити кількісною характеристикою явища осмосу. Він називається осмотичним тиском та дорівнює тому тиску, який потрібно прикласти до розчину, щоб привести його до рівноваги з чистим розчинником, відділеним від нього напівпроникненою перегородкою.

У 1886р. Вант-Гофф експериментальним шляхом встановив закон для розведених розчинів неелектролітів:

Величина осмотичного тиску розведеного розчину залежить від концентрації розчину та температури, але не залежить від природи розчиненої речовини та розчинника.

$$P_{осм} = C_M \cdot RT$$

де $P_{осм}$ – осмотичний тиск, кПа;

R – універсальна газова стала, $R = 8,31$ Дж/(моль·К);

T – абсолютна температура, К.

Оскільки

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V}, \quad \text{то}$$
$$P_{осм} \cdot V = \frac{m}{M} RT.$$

Таким чином одержуємо формулу Менделєєва-Клапейрона, яка описує стан ідеальних газів.

Отже, осмотичний тиск дорівнює тиску, який створювала б уся речовина за умови її перебування в газоподібному стані та маючи при даній температурі об'єм, що дорівнює об'єму розчину.

Розчини з однаковим осмотичним тиском називають *ізотонічними*.

Знаючи величину $P_{осм}$, можна визначити мольну масу речовини

$$M = \frac{m \cdot RT}{P_{осм} \cdot V}.$$

Дослідження властивостей розбавлених розчинів привело до створення фізичної теорії розчинів, згідно якої зміна таких важливих характеристик розчинів, як тиск пари, температура кипіння, замерзання (кристалізації) обумовлені тільки числом частинок розчиненої речовини.

Для кількісного опису властивостей розчинів використовують модель ідеального розчину.

Ідеальний розчин – це розчин, в якому сили міжмолекулярної взаємодії окремих компонентів однакові та між компонентами нема хімічної взаємодії. Властивості такого розчину визначаються тільки концентрацією розчиненої речовини. З реальних розчинів лише розведені розчини неелектролітів можуть по властивостям наближатися до ідеальних розчинів.

Властивості розведених розчинів неелектролітів вивчав французький вчений Рауль (1882 р.) та сформулював такі закони.

Перший закон Рауля:

Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини.

$$p_0 - p = \Delta p,$$

$$\frac{\Delta p}{p_0} = N_2; \quad \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \quad \Delta p = p_0 \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

де p_0, p – тиск насиченої пари над розчинником та розчином відповідно;
 Δp – зменшення тиску насиченої пари над розчином;
 N_2 – мольна частка розчиненої речовини;
 n_2, n_1 – кількість моль розчиненої речовини та розчинника відповідно.

Другий закон Рауля:

Зменшення температури замерзання (кристалізації) розчину порівняно з чистим розчинником пропорційно молярній концентрації розчину.

$$\Delta T_{зам} = K \cdot C_m,$$

$$\Delta T_{зам} = T_0 - T,$$

де T_0, T – температура замерзання (кристалізації) розчинника та розчину відповідно;
 C_m – молярна концентрація розчину,
 K – криоскопічна константа (сіос – лат. «холод»).

Третій закон Рауля:

Підвищення температури кипіння розчину порівняно з чистим розчинником пропорційно молярній концентрації розчину.

$$\Delta T_{кун} = E \cdot C_m,$$

$$\Delta T_{кун} = T - T_0,$$

де T_0, T – температура кипіння розчинника та розчину відповідно;
 C_m – молярна концентрація розчину,
 E – ебуліоскопічна константа (*ebullire* – лат. «викіпати»).

Оскільки $C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_s}$, то

$$\Delta T_{кун} = E \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_s}; \quad \Delta T_{зам} = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_s}.$$

де m, m_s – маси розчиненої речовини та розчинника відповідно.

E та K – константи залежать від природи розчинника, але не залежать від природи розчиненої речовини ($E_{H_2O} = 0,52$; $K_{H_2O} = 1,86$).

На вимірюванні $\Delta T_{кун}$ та $\Delta T_{зам}$ засновані ебуліоскопічні та криоскопічні методи визначення молярних мас невідомих речовин.

$$M = E \cdot \frac{m \cdot 1000}{\Delta T_{кун} \cdot m_s}; \quad M = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{\Delta T_{зам} \cdot m_s}.$$

2.1.3 Властивості розчинів електролітів

Речовини, водні розчини яких проводять електричний струм за рахунок дисоціації їх молекул на іони, називаються електролітами. Розчини електролітів називають іонними провідниками, тому що перенос струму відбувається іонами. Такими речовинами є неорганічні солі, кислоти та основи. В розчинах електролітів спостерігаються відхилення від законів Рауля та Вант-Гоффа: осмотичний тиск, зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, зниження температури кристалізації та підвищення температури кипіння в розчинах електролітів завжди більші, ніж мають бути відповідно до концентрації розчинів. Це пояснюється тим, що при розчиненні електроліту у воді збільшується кількість часток, через те що молекули електролітів дисоціюють на іони.

Вант-Гофф, щоб поширити дію свого закону на «ненормальні розчини» ввів ізотонічний коефіцієнт i :

$$P_{осм} = i \cdot C_M \cdot RT$$

Підставляючи ізотонічний коефіцієнт i в закони Рауля, отримуємо рівняння для розведених розчинів усіх речовин, в тому числі для електролітів:

$$\Delta p = i \cdot p_0 \cdot N_2; \quad \Delta T_{кип} = i \cdot E \cdot C_m; \quad \Delta T_{зам} = i \cdot K \cdot C_m.$$

Значення ізотонічного коефіцієнту для неелектролітів $=1$, а для розчинів електролітів більше одиниці та визначається для кожного розчину експериментально.

Ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа можна визначити як відношення Δp , $\Delta T_{кип}$, $\Delta T_{зам}$, $P_{осм}$, знайдені експериментально, до тих самих величин, визначених без врахування дисоціації електролітів:

$$i = \frac{\Delta p_{досл}}{\Delta p} = \frac{\Delta T_{кип. досл}}{\Delta T_{кип}} = \frac{\Delta T_{зам. досл}}{\Delta T_{зам}} = \frac{P_{осм. досл}}{P_{осм}}$$

Значні розходження між експериментальними та розрахованими характеристиками для розчинів електролітів вдалось усунути припустив, що при розчиненні цих речовин утворюється більша кількість часток ніж при розчиненні еквімолярної кількості неелектролітів.

При розчиненні у воді, яка є полярним розчинником, електроліти піддаються електролітичній дисоціації, тобто у більшій чи меншій степені розкладаються на позитивно та негативно зарядженні іони – катіони та аніони.

В основу теорії електролітичної дисоціації покладені ідеї С. Арреніуса (1883 р.). Можна виділити її основні положення:

- всі електроліти дисоціюють (розкладаються) у розчинах на позитивно та негативно заряджені іони;
- під впливом електричного струму позитивно заряджені іони рухаються до катода та називаються катіонами, а негативно заряджені іони – до анода та називаються аніонами;
- дисоціація молекул речовин з іонним або ковалентним полярним зв'язком відбувається під дією полярних молекул розчинника;
- електролітична дисоціація відбувається самовільно ($\Delta G < 0$), тобто енергія взаємодії молекул розчинника з розчиненою речовиною (енергія сольватації) достатня, щоб зруйнувати хімічні зв'язки в молекулах чи іонних кристалах електроліта (розчиненої речовини);
- електропровідність розчинів чи розплавів електролітів зумовлена наявністю в них заряджених частинок – іонів;
- процес дисоціації зворотний: встановлюється динамічна рівновага між кількістю молекул, які розпалися на іони, та числом іонних асоціатів, що утворилися.

Для кількісної характеристики електролітичної дисоціації С. Арреніус вводить поняття ступінь електролітичної дисоціації (α) – це відношення числа молекул, дисоційованих на іони, до загальної кількості молекул електроліта в розчині:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{N}.$$

Ступінь дисоціації (α) електроліту величина безрозмірна, її виражають у частках одиниці або у відсотках. Ступінь дисоціації залежить від типу зв'язку, від концентрації електроліту, від температури.

Електроліти за ступенем дисоціації поділяються на сильні і слабкі.

Сильні електроліти в розчинах практично повністю дисоціюють на іони, навіть в концентрованих розчинах α понад 30 %. До сильних електролітів належить більшість солей, сильні кислоти – HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI ; луки (розчинні основи) – LiOH , NaOH , KOH , RbOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 .

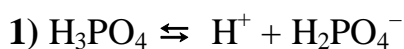
Слабкі електроліти у розчинах дисоціюють лише частково ($\alpha \leq 3\%$). В розчині встановлюється динамічна рівновага між недисоційованими частками та іонами. До них належить більшість органічних кислот, деякі неорганічні – HClO , H_2S , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , нерозчинні гідроксиди металів, вода, гідроксид амонію NH_4OH .

Електроліти середньої сили, ступень дисоціації яких дещо більше 3% - H_3PO_4 , HNO_2 , Mg(OH)_2 – частіше відносять до слабких електролітів.

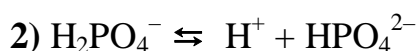
З точки зору теорії електролітичної дисоціації кислоти – це електроліти, які в розчинах утворюють катіони гідрогена (H^+) та аніони кислотних залишків. Катіони гідрогена у розчинах гідратовані. Вони

існують у вигляді іонів гідроксонію – H_3O^+ , але для спрощення їх записують як H^+ .

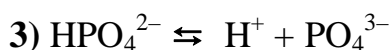
Слабкі багатоосновні кислоти дисоціюють по ступенях, наприклад:



$$K_{д1} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \times 10^{-5};$$



$$K_{д2} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,3 \times 10^{-8};$$



$$K_{д3} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,3 \times 10^{-12}.$$

Сумарне рівняння дисоціації:



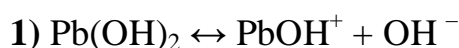
$$K_{д} = \frac{[\text{H}^+]^3 \times [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}.$$

Константа дисоціації ($K_{д}$) – це константа рівноваги, яка відповідає дисоціації слабкого електроліта.

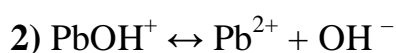
Основи – це електроліти, які під час дисоціації утворюють гідроксид-аніони (OH^-), наприклад:



Багатокислотні слабкі основи дисоціюють по ступеням:

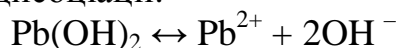


$$K_{д1} = \frac{[\text{PbOH}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{Pb}(\text{OH})_2]} = 9,55 \cdot 10^{-4};$$



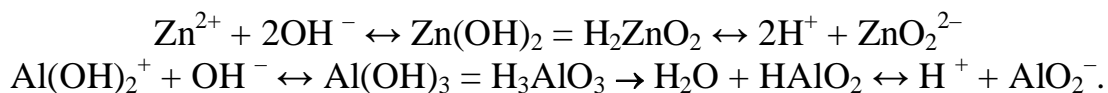
$$K_{д2} = \frac{[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{Pb}(\text{OH})^+]} = 3,0 \cdot 10^{-8}.$$

Сумарне рівняння дисоціації:



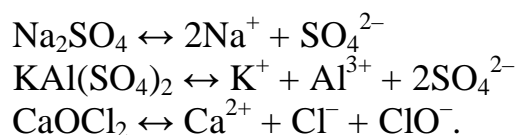
$$K_d = \frac{[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2}{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}$$

Амфоліти – це гідроксиди металів, які виявляють амфотерні властивості, дисоціюють залежно від умов дисоціації за основним чи кислотним типом, наприклад:

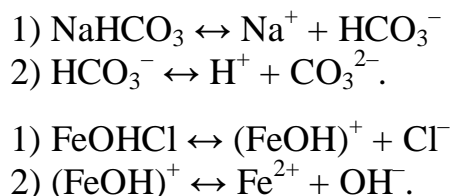


До них належать: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Ge}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Вода також відноситься до амфолітів: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Середні солі (сполуки з іонним зв'язком) – це сильні електроліти. Вони повністю дисоціюють на іони за одним ступенем, наприклад:



Кислі та основні солі дисоціюють по ступеням:



Тому розчини кислих солей містять незначну кількість іонів гідрогену H^+ та мають слабкі кислотні властивості. Розчини основних солей мають слабкі основні властивості.

Константа дисоціації характеризує даний електроліт. В одному й тому ж самому розчиннику при постійній температурі константа дисоціації – стала величина.

На відміну від K_d ступень дисоціації (α) визначає стан електроліту в розчині з певною концентрацією. Тобто α слабких електролітів залежить від їх концентрації в розчині: з розведенням розчинів (зменшенням концентрації) ступень дисоціації збільшується, наближуючись до 1, та навпаки – при збільшенні концентрації розчину слабого електроліту α зменшується, тому що імовірність зустрічі іонів у розчині з утворенням недисоційованих молекул підвищується.

Константа та ступень дисоціації зв'язані співвідношенням – закон розбавлення Оствальда:

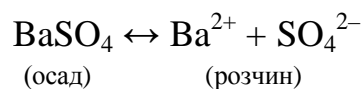
$$K_d = \frac{\alpha^2 \times C_M}{1 - \alpha},$$

де C_M – молярна концентрація електроліта (моль/л).

Якщо ступень дисоціації значно менше 1, то при наближених розрахунках можна прийняти $(1 - \alpha) \approx 1$. Тоді вираження закону розбавлення Оствальда спрощується:

$$K_d = \alpha^2 \times C_M, \quad \text{або:} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}$$

Добуток розчинності. Розчинність твердої речовини у воді припиняється в тому разі, коли між розчиненою речовиною (у твердій фазі) та іонами тієї ж речовини у розчині встановлюється динамічна рівновага, тобто утворюється насичений розчин, наприклад:



В насиченому розчині важкорозчинного електроліту встановлюється динамічна рівновага між осадом електроліту та його іонами. Константа рівноваги визначається співвідношенням:

$$K_p = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}$$

Оскільки $[\text{BaSO}_4] = \text{const}$, то при певній температурі

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{const} = \text{ДР}.$$

*В насиченому розчині важкорозчинного електроліту добуток концентрації його іонів, взятих у ступені їх стехіометричних коефіцієнтів, при сталій температурі є величина стала, яка називається добутком розчинності і позначається **ДР**.*

При збільшенні концентрації одного із іонів електроліту в насиченому розчині рівновага зсунеться в бік утворення осаду, оскільки добуток концентрації іонів електроліту стане більше ніж добуток розчинності (**ДР**).

Умовою утворення осаду є збільшення добутку концентрації іонів важкорозчинного електроліту над його добутком розчинності (**ДР**)



Розчинність електроліту зменшується при введенні в розчин однойменних іонів.

Якщо зменшити концентрацію одного із іонів, зв'язав його іншим іоном, то добуток концентрації іонів стане менше ніж добуток розчинності, розчин стане ненасиченим і рівновага зрушиться у напрямку розчинення осаду



Розчинення осаду важкорозчинного електроліту відбувається при умові, що добуток концентрації його іонів менше значення величини добутку розчинності (ДР).

В розчинах сильних електролітів концентрація іонів велика. Сили взаємодії між іонами та молекулами розчинника зростають. Навколо кожного іона виникає шар протилежно заряджених іонів, який одержав назву іонна атмосфера. Чим більше концентрація розчину, тим сильніша гальмуюча дія іонної атмосфери на електропровідність розчину й тим менше значення ступеня дисоціації сильного електроліту. Тому замість концентрації вводять величину ефективної концентрації – активності електроліту (іонів). Активність іона (a) – це добуток його концентрації та коефіцієнта активності:

$$a = f_a \cdot C_m .$$

В концентрованих розчинах сильних електролітів коефіцієнт активності $f_a < 1$, що вказує на взаємодію між іонами.

Коефіцієнт активності залежить від природи розчиненої речовини, розчинника, концентрації розчину та температури.

Залежність активності від концентрації всіх іонів визначається іонною силою розчину, яка дорівнює напівсумі іонних концентрацій, кожна з яких помножена на квадрат його заряду (Z):

$$I = 1/2 \cdot (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_i Z_i^2).$$

Приблизно коефіцієнт активності іона в розбавленому розчині можна визначити за формулою:

$$\lg f_a = -0,5 z^2 \sqrt{I} .$$

Таблиця 2.2 – Константи дисоціації деяких слабких електролітів
(T = 298 K)

<i>Назва</i>		<i>Формула</i>	K_0	$pK = -lg K_0$
Нітритна кислота		HNO ₂	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Борна кислота		H ₃ BO ₃	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
Германієва кислота	K ₁	H ₄ GeO ₄	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
	K ₂		$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,7
Селенідна кислота	K ₁	H ₂ Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
	K ₂		$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0
Сульфітна кислота	K ₁	H ₂ SO ₃	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
	K ₂		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сульфідна кислота	K ₁	H ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	K ₂		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Карбонатна кислота	K ₁	H ₂ CO ₃ ⇌ CO ₂ (p)+H ₂ O	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K ₂		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Оцтова кислота		CH ₃ COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Метафосфатна кислота	K ₁	H ₃ PO ₃	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
	K ₂		$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Ортофосфатна кислота	K ₁	H ₃ PO ₄	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
	K ₂		$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
	K ₃		$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Силікатна кислота	K ₁	H ₂ SiO ₃	$2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
	K ₂		$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
Гіпохлоритна кислота		HClO	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Ціанідна кислота		HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Фторидна кислота		HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Алюмінію гідроксид	K ₃	Al(OH) ₃	$1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
Амоніаку розчин (амонію гідроксид)		H ₃ N + H ₂ O NH ₄ OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Феруму (II) гідроксид	K ₂	Fe(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Феруму (III) гідроксид	K ₂	Fe(OH) ₃	$1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
	K ₃		$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87
Магнію гідроксид	K ₂	Mg(OH) ₂	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,6
Мангану (II) гідроксид	K ₂	Mn(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Плюмбуму (II) гідроксид	K ₁	Pb(OH) ₂	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
	K ₂		$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Аргентуму гідроксид		AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Цинку гідроксид	K ₂	Zn(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4

Таблиця 2.3 – Константи дисоціації деяких сильних електролітів
(для $T = 298 \text{ K}$)

<i>Назва</i>	<i>Формула</i>	<i>Константа дисоціації</i>
Нітратна кислота	HNO_3	43,6
Бромидна кислота	HBr	10^9
Йодидна кислота	HI	10^{11}
Хлоридна кислота	HCl	10^7
Сульфатна кислота	H_2SO_4	$K_{д1}=10^3$; $K_{д2}=10^{-2}$
Перманганатна кислота	HMnO_4	10^7

2.2 Практична частина. Приклади розв'язання завдань

Приклад №1

Коефіцієнти абсорбції кисню O_2 та азоту N_2 при 0°C дорівнюють відповідно 0,049 та 0,023. Газову суміш, що вміщує 20%(об.) O_2 та 80%(об.) N_2 , збовтали з водою при 0°C до отримання насиченого розчину. Знайдіть відсоткове співвідношення (по об'єму) розчинних у воді газів.

Розв'язання:

За умовою завдання в 1л води розчинюється 49мл O_2 та 23мл N_2 . Парціальні тиски розчинених газів становлять 0,2 (O_2) та 0,8 (N_2) від загального тиску газової суміші. Тому, якщо прийняти загальний тиск за одиницю, то об'єми розчинних кисню та азоту, що приведені до цього тиску, дорівнюватимуть:

$$49 \cdot 0,2 = 9,8 \text{ мл } \text{O}_2 \text{ та } 23 \cdot 0,8 = 18,4 \text{ мл } \text{N}_2.$$

Загальний об'єм розчинних газів становитиме: $9,8 + 18,4 = 28,2 \text{ мл}$.

Знайдемо відсотковий вміст кожного з газів:

$$9,8 \cdot 100 / 28,2 = 35\% (\text{об.}) \text{O}_2;$$

$$18,4 \cdot 100 / 28,2 = 65\% (\text{об.}) \text{N}_2.$$

Відповідь: 35%(об.) O_2 ; 65%(об.) N_2 .

Приклад №2

Розрахуйте молярну масу розчиненої речовини, якщо у 250мл розчину її вміщується 3г сахара при температурі 12°C та осмотичному тиску 83,14 кПа.

Розв'язання:

За законом Вант-Гоффа:

$$P_{осм} = C_M \cdot RT, \quad \text{або} \quad P_{осм} \cdot V = \frac{m}{M} RT.$$

Тоді розрахунок молярної маси розчиненої речовини проводимо за формулою:

$$M = \frac{m \cdot RT}{P_{\text{осм}} \cdot V},$$

$$M = \frac{3 \cdot 8,31 \cdot (12 + 273)}{83,14 \cdot 0,25} = 342 \text{ г/моль.}$$

Відповідь: $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 \text{ г/моль.}$

Приклад №3

Розрахуйте тиск насиченої пари над розчином (p), який вміщує 13,68г сахарози $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ у 90г води, якщо тиск насиченої пари над водою (p_0) дорівнює 25кПа.

Розв'язання:

За першим законом Рауля: $\Delta p = N_2 \cdot p_0$

$$p_0 - p = N_2 \cdot p_0$$

$$p = p_0 - N_2 \cdot p_0$$

Розрахуємо мольну частку розчиненої речовини (N_2) сахарози (n_2) у воді (n_1):

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2};$$

Кількість моль речовини розраховують як відношення маси речовини до її молярної маси. Таким чином:

$$n_2 = \frac{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = \frac{13,68}{342} = 0,04 \text{ моль,}$$

$$n_1 = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{90}{18} = 5 \text{ моль.}$$

Тоді мольна доля розчиненої речовини: $N_2 = \frac{0,04}{5 + 0,04} = 0,008.$

Тепер розрахуємо тиск насиченої пари над розчином:

$$p = 25 - 0,008 \cdot 25 = 24,8.$$

Відповідь: тиск насиченої пари над розчином дорівнює 24,8 кПа.

Приклад №4

Визначте температури кипіння та замерзання 25% розчину оцтової кислоти у воді.

Розв'язання:

За законом Рауля збільшення температури кипіння розчину у порівнянні з температурою кипіння чистого розчинника (вода) виражається рівнянням:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E \times \frac{m_1 \times 1000}{M \times m_2};$$

де E – ебуліоскопічна стала, $E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$;

m_1 – маса розчиненої речовини, г;

M – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

m_2 – маса розчинника, г.

У розчині CH_3COOH з масовою часткою 25% маса розчиненої речовини $m_1 = 25$ г, а маса розчинника $m_2 = 100 - m_1 = 100 - 25 = 75$ г.

$$\Delta t_{\text{кип.}} = 0,52 \times \frac{25 \times 1000}{60 \times 75} = 2,9^\circ\text{C}$$

Вода кипить при 100°C , тому температура кипіння розчину:

$$t_{\text{кип.}} = 100 + 2,9 = 102,9^\circ\text{C}.$$

Аналогічно розраховують зниження температури кристалізації розчину у порівнянні з температурою кристалізації чистого розчинника (вода):

$$\Delta t_{\text{кр.}} = K \frac{m_1 \times 1000}{M \times m_2};$$

де K – кріоскопічна стала, $E(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$;

m_1 – маса розчиненої речовини, г;

M – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

m_2 – маса розчинника, г.

$$\Delta t_{\text{кр.}} = 1,86 \times \frac{25 \times 1000}{60 \times 75} = 10,3$$

Вода кристалізується при 0°C , тому температура кристалізації розчину:

$$t_{\text{кр.}} = 0 - 10,3 = - 10,3^\circ\text{C}.$$

Відповідь: $t_{\text{кип.}} = 102,9^\circ\text{C}$; $t_{\text{кр.}} = - 10,3^\circ\text{C}$.

Приклад №5

При розчиненні 5г речовини у 200г води отримали розчин, який кристалізується при $-1,45^{\circ}\text{C}$ та не проводить електричний струм. Визначте молярну масу розчиненої речовини.

Розв'язання:

Якщо розчин не проводить електричний струм, то можна скористатись другим законом Рауля для розчинів неелектролітів. Розрахуємо $\Delta t_{\text{кр.}}$:

$$\Delta t_{\text{кр.}} = t_0 - t = 0 - (-1,45) = 1,45.$$

Розрахуємо молярну масу невідомої речовини:

$$M = \frac{K \times m_{\text{реч}} \times 1000}{\Delta t_{\text{кр}} \times m_{\text{р-ка}}} = \frac{1,86 \times 5 \times 1000}{1,45 \times 200} = 32,07 \text{ г/моль}$$

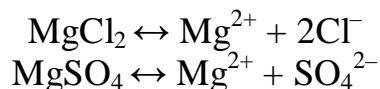
Відповідь: молярна маса невідомої розчиненої речовини становить 32,07 г/моль.

Приклад №6

Розрахувати іонну силу розчину та активність іонів у розчині, який вміщує 0,01 моль/л MgCl_2 та 0,01 моль/л MgSO_4 .

Розв'язання:

Реакції дисоціації солей у розчині:



Враховуючи ці реакції, видно, що концентрації іонів у розчині солей: $[\text{Mg}^{2+}] = 0,02$ моль/л; $[\text{Cl}^-] = 0,02$ моль/л; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01$ моль/л.

Розрахуємо іонну силу розчину:

$$\begin{aligned} I &= 1/2 \cdot (C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot Z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot Z_{\text{Cl}^-}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \\ &= 1/2 \cdot (0,02 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,07 \end{aligned}$$

Розрахуємо коефіцієнти активності іонів:

$$\begin{aligned} \lg f_a(\text{SO}_4^{2-}) &= \lg f_a(\text{Mg}^{2+}) = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,07} = -0,53; \\ f_a(\text{SO}_4^{2-}) &= f_a(\text{Mg}^{2+}) = 0,3; \\ \lg f_a(\text{Cl}^-) &= -0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,07} = -0,13; \\ f_a(\text{Cl}^-) &= 0,74; \end{aligned}$$

Тепер розрахуємо активність кожного з іонів за формулою $a = f_a \cdot C_m$:

$$\begin{aligned} a(\text{Mg}^{2+}) &= 0,3 \cdot 0,02 = 0,006 \text{ моль/л}; \\ a(\text{SO}_4^{2-}) &= 0,3 \cdot 0,01 = 0,003 \text{ моль/л}; \\ a(\text{Cl}^-) &= 0,74 \cdot 0,02 = 0,0148 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

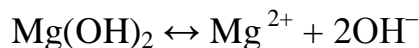
Відповідь: $I = 0,07$; $a(\text{Mg}^{2+}) = 0,006$ моль/л; $a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,003$ моль/л; $a(\text{Cl}^-) = 0,0148$ моль/л.

Приклад №7

Розрахувати добуток розчинності (ДР) гідроксиду магнію $\text{Mg}(\text{OH})_2$, якщо відома розчинність, яка становить $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л при $t=18^\circ\text{C}$.

Розв'язання:

Запишемо рівняння дисоціації $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Як видно з рівняння, при розчиненні 1 моль $\text{Mg}(\text{OH})_2$ у розчин переходить 1 моль іонів Mg^{2+} та вдвічі більше моль OH^- .

Визначаємо концентрацію іонів Mg^{2+} : $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Визначаємо концентрацію OH^- -іонів:

$$3C_{\text{Mg}^{2+}} = 3 \cdot 1,7 \cdot 10^{-4} = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Розраховуємо добуток розчинності $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

$$\text{ДР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot (5,1 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}$$

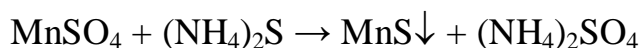
Відповідь: $\text{ДР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,96 \cdot 10^{-11}$.

Приклад №8

Чи випаде осад при змішуванні рівних об'ємів 10^{-2} Н розчину MnSO_4 та $2 \cdot 10^{-1}$ Н розчину $(\text{NH}_4)_2\text{S}$?

Розв'язання.

Запишемо рівняння реакції:



Знайдемо (в таблиці додатку 2) значення добутку розчинності MnS , яке становить:

$$\text{ДР}(\text{MnS}) = 5,6 \cdot 10^{-16}.$$

Визначаємо C_{M} розчинів:
якщо $C_{\text{H}}(\text{MnSO}_4) = 10^{-2}$ моль/л, то

$$C_{\text{M}}(\text{MnSO}_4) = 1/2 C_{\text{H}} = 1/2 \cdot 10^{-2} = 0,5 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$C_{\text{H}}((\text{NH}_4)_2\text{S}) = 2 \cdot 10^{-1}$ моль/л, то $C_{\text{M}}((\text{NH}_4)_2\text{S}) = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Але при змішуванні речовин об'єм став вдвічі більше, тому концентрація іонів Mn^{2+} та S^{2-} зменшується вдвічі і становить:

$$C_{\text{Mn}^{2+}} = 1/2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$C_{S^{2-}} = 1/2 \cdot 1 \cdot 10^{-1} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л.}$$

Розрахуємо добуток концентрацій іонів:

$$[Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 12,5 \cdot 10^{-5} = 1,25 \cdot 10^{-4}$$

Якщо $[Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}] > DP(MnS)$, то випадає осад:

$$1,25 \cdot 10^{-4} > 5,6 \cdot 10^{-16}.$$

Відповідь: при змішуванні рівних об'ємів розчинів $MnSO_4$ та $(NH_4)_2S$ випадає осад, тому що добуток концентрацій іонів більше ніж добуток розчинності MnS .

2.3 Питання та завдання для самостійної перевірки знань студентів

1. Які закономірності розчинення твердих речовин, рідини та газів у воді?
2. Які атмосферні гази та в яких кількостях вміщуються у природних водах?
3. Які гази вулканічного походження та при яких умовах присутні у природних водах?
4. Які гази біохімічного походження присутні у природних водах?
5. Чому концентрація кисню O_2 та азоту N_2 в поверхневих водах набагато більша, ніж вуглекислого газу CO_2 ?
6. Чому розчинність вуглекислого газу CO_2 та сірководню H_2S у воді набагато більші, ніж кисню O_2 та азоту N_2 ?
7. Які фактори спричиняють до збільшення вмісту кисню O_2 у природних водах?
8. Які фактори спричиняють до зниження вмісту кисню O_2 у природних водах?
9. Як змінюється концентрація кисню O_2 у природних водах протягом року?
10. Як змінюється вміст вуглекислого газу CO_2 в поверхневих водах протягом року та які фактори впливають на цей процес?
11. 1л води насичений CO_2 при $0^\circ C$ під тиском 506,6кПа (3800мм рт.ст.). Який об'єм займе розчинний газ, якщо виділити його з води та привести до нормальних умов? Розчинність CO_2 при $0^\circ C$ дорівнює 171мл у 100мл H_2O .
12. Розчинність амоніаку NH_3 при $20^\circ C$ дорівнює 702мл у 1л води. Знайдіть масову частку NH_3 у насиченому розчині. Парціальний тиск NH_3 враховувати рівним нормальному атмосферному тиску.
13. У 1л води при $0^\circ C$ розчинюється 4,62л H_2S . Під яким тиском треба розчиняти H_2S , щоб отримати 5% (мас.) розчин?
14. Приймавши, що атмосферне повітря вміщує 21% O_2 та 79% N_2 , розрахуйте відсотковий вміст (по об'єму) повітря, виділеного з води

при температурі 20°C. Коефіцієнт абсорбції кисню O_2 при цій температурі = 0,031, а для N_2 = 0,0154.

15. Газову суміш, що вміщує 40% (об.) N_2O та 60% (об.) NO , розчинили при 17°C та постійному тиску у воді до повного насичення її. Розрахуйте відсотковий вміст (по об'єму) газової суміші після виділення її з води, якщо при 17°C коефіцієнти абсорбції N_2O та NO дорівнюють відповідно 0,690 та 0,050.
16. Коефіцієнт абсорбції CO_2 при 0°C дорівнює 1,71. При якому тиску розчинність CO_2 у воді при тій же температурі встановить 16г/л?
17. Сформулюйте та поясніть закони Генрі та Генрі-Дальтона.
18. Розбавлені розчини неелектролітів. В чому сутність законів Рауля та Вант-Гоффа?
19. Як речовини поділяють на електроліти та неелектроліти?
20. В чому особливості розчинів електролітів? Що таке ізотонічний коефіцієнт?
21. В чому полягають основні положення теорії електролітичної дисоціації?
22. Що таке ступінь дисоціації? Як визначається сила електролітів?
23. Які фактори впливають на ступінь дисоціації?
24. Як визначити константу дисоціації?
25. Як зв'язані ступінь дисоціації та константа дисоціації? В чому сутність закону розведення Оствальда?
26. Ступінь дисоціації ацетатної кислоти CH_3COOH в 0,1 молярному розчині дорівнює $1,32 \cdot 10^{-2}$. Розрахуйте константу дисоціації.
27. Що таке активність електроліту та в яких випадках її застосовують?
28. Розрахуйте приблизне значення активності іонів K^+ та SO_4^{2-} у розчині K_2SO_4 з концентрацією 0,01 моль/л.
29. Розрахуйте іонну силу розчину та активність іонів у розчині, який вміщує 0,01 моль/л $Ca(NO_3)_2$ та 0,01 моль/л $CaCl_2$.
30. Що називають добутком розчинності?
31. Як використовують ДР, щоб визначити, коли випадає осад та коли він розчиняється?
32. Визначити концентрацію іонів (моль/л) та розчинність речовини (моль/л, г/л), якщо добуток розчинності гідроксиду заліза(II) $ДР(Fe(OH)_2) = 4,8 \cdot 10^{-16}$.
33. Розрахуйте добуток розчинності солі $PbCl_2$ при 25°C, якщо розчинність її при цій температурі дорівнює $1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л?
34. Чи випаде осад сульфату срібла, якщо до 0,02 М розчину $AgNO_3$ додати рівний об'єм розчину сульфатної кислоти з концентрацією 1г-екв/л?
35. У скільки разів розчинність (в моль/л) $Fe(OH)_2$ у воді більше розчинності $Fe(OH)_3$ при 25°C?
36. Знайдіть масу срібла (у вигляді іонів), яка знаходиться у 1л насиченого розчину $AgBr$.

Розділ 3 Активна реакція водних розчинів

3.1 Теоретична частина

3.1.1 Іонний добуток води та водневий показник (рН)

Іони водню H^+ займають особливе положення у складі природних вод. Їхній абсолютний вміст порівняно з іншими іонами надзвичайно малий – за концентрацією H^+ посідають ледь не останнє місце, але роль їх у природних розчинах дуже висока.

Іони водню H^+ завжди присутні у природній воді, тому що вони виникають при її дисоціації: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

В чистій воді спостерігається незначна електропровідність, тобто вона слабо дисоціює на іони (вода – слабкий електроліт).



Константа дисоціації води

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Концентрація молекул води – стала величина: 55,55 моль/л; її можна включити в константу:

$$K_{\text{дис}} [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 1 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}$$

Оскільки активності іонів приблизно дорівнюють їх концентраціям, а активність води близька до одиниці, то використовують вираз:

$$K_b = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Тобто добуток концентрації іонів водню та гідроксид-іонів є величиною постійною при постійній температурі. Цю величину називають іонним добутком води; чисельне його значення при 22°C дорівнює 10^{-14} моль/л.

$$K_b = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

Оскільки при дисоціації води утворюється однакова кількість іонів водню та гідроксид-іонів, то ймовірно, що в чистій воді $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}}$ моль/л.

Тому й маємо відоме в хімії положення про нейтральну реакцію водного розчину при $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л та $[OH^-] = 10^{-7}$ моль/л; кислу реакцію при $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л та $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л; лужну реакцію при $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л та $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л.

Оскільки концентрації іонів водню та гідроксили надто малі, то їх виражають у вигляді логарифмів з оберненим знаком та називають ці

величини водневим показником (рН) та показником іонів гідроксилу (рОН):

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_b = 14,$$

де $\text{pK}_b = -\lg K_b = -\lg 10^{-14} = 14$.

При нейтральній реакції водного розчину, тобто при рівності іонів водню та гідроксилу, $\text{pH} = \text{pOH} = 7$. При кислій реакції водного розчину $\text{pH} < 7$, $\text{pOH} > 7$. При лужній реакції водного розчину $\text{pH} > 7$, $\text{pOH} < 7$.

Природні води залежно від рН поділяються таким чином:

- Сильно кислі води $\text{pH} < 3$
- Кислі води $\text{pH} = 3 \div 5$
- Слабо кислі води $\text{pH} = 5 \div 6,5$
- Нейтральні води $\text{pH} = 6,5 \div 7,5$
- Слабо лужні води $\text{pH} = 7,5 \div 8,5$
- Лужні води $\text{pH} = 8,5 \div 9,5$
- Сильно лужні води $\text{pH} > 9,5$

Природна вода – це складний розчин, концентрація іонів водню в якому залежить не лише тільки від дисоціації води, а й від дисоціації та гідролізу інших сполук.

Значно впливають на рН природної води такі компоненти:

а) CO_2 та його похідні: для вод з невеликим вмістом CO_2 характерна слабколужна реакція ($\text{pH} \geq 7$), а великі концентрації CO_2 зменшують рН;

б) органічні гумусові кислоти: збагачення води органічними речовинами та гумусом сприяють зменшенню рН до 3,5 – тому що при розкладанні органічних речовин утворюються CO_2 , H_2CO_3 , гумусові та фульвокислоти;

в) солі важких металів: забруднення водою важкими металами також призводять до зменшення рН, тому що результатом гідроліза їх солей є кисла реакція середовища;

г) забруднення атмосфери SO_2 та NO_2 приводить до випадіння кислих дощів, що зменшує рН природних вод;

д) іони лужних металів: наявність соди Na_2CO_3 або гідрокарбонатів натрію NaHCO_3 підвищують рН до 11 – це характерно для підземних вод та зв'язано з їх підйомом і створенням випарувальних бар'єрів, що є причиною засолення ґрунтів.

Визначення рН природної води належить до найважливіших показників при дослідженнях екосистем. рН є важливою константою в біологічних процесах живих істот. Від значення рН залежить

життєдіяльність гідробіонтів – оптимальний розвиток тих чи інших водних організмів може існувати лише в певних межах величини рН.

Водневий показник контролює наявність більшості хімічних елементів та визначає форму їхнього перебування у воді. Від значення рН залежить агресивна дія води на бетон та металеві конструкції в природних водах.

Зміна рН води свідчить про забруднення її продуктами розпаду органічних сполук, стічними водами промислових підприємств або іншими речовинами. Постійність рН природних вод має велике значення для нормального протікання в них різних біологічних та фізико-хімічних процесів.

Потенціометричний метод визначення величини рН природної води зі скляним електродом є найбільш універсальний і точний. Він дозволяє проводити вимірювання з точністю 0,05 – 0,02 одиниць рН а також придатний для аналізу вод з широким діапазоном мінералізації та вод, що мають кольоровість та мутність.

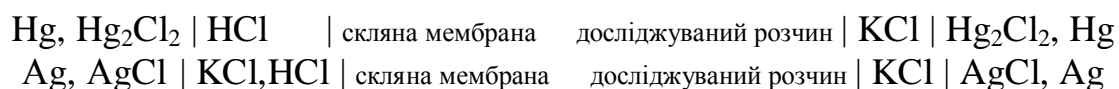
Метод заснований на вимірюванні різниці потенціалів, що виникають на межі зовнішньої поверхні скляної мембрани електроду та досліджуваним розчином, з одного боку, і внутрішньої поверхні мембрани та стандартним розчином кислоти, з іншого боку. Внутрішній стандартний розчин скляного електроду має постійну активність іонів водню, тому потенціал на внутрішній поверхні мембрани не змінюється – і різниця потенціалів, яку виміряють, визначається потенціалом, що виникає на межі зовнішньої поверхні електроду та досліджуваного розчину.

Вимірювання проводять відносно потенціалу іншого електроду, який називають електродом порівняння. Вибирають такий електрод, потенціал якого практично не залежить від активності іонів водню, наприклад, каломельний або хлорсрібний.

Скляний електрод являє собою трубку з напоєною на конус порожньою кулькою, що виготовлена з літєвого скла. При зануренні електроду у розчин між поверхнею кульки електроду та розчином відбувається обмін іонами, внаслідок якого іони літію в поверхневому шарі скла замінюються на іони водню. Між поверхнею скла та досліджуваним розчином виникає різниця потенціалів, величина якої залежить від активності іонів водню у розчині та його температури. Для вимірювання цієї різниці потенціалів створюють електричний ланцюг. Внутрішній електрод цього ланцюга забезпечує контакт з розчином, який заповнює внутрішню частину скляного електроду. Допоміжний електрод являє собою проточний хлорсрібний електрод. Він забезпечує контакт з досліджуваним розчином за допомогою електричного ключа – трубки, що заповнена насиченим розчином калію хлоридом, яка закінчується пористою перегородкою. Насичений розчин КСІ повинний безперервно

повільно поступати в досліджуваний розчин зі швидкістю 20мл/добу. Значення рН реєструють мілівольтметром, градуйованим в одиницях рН.

Вимірювальні осередки складають з індикаторного (скляного) електрода, електродів порівняння (каломельний або хлорсрібний), досліджуваного розчину та розчинів з постійною активністю водневих іонів:



Електрорушійна сила, що виникає у вимірювальних осередках, є функцією активності іонів водню (рН) та температури у досліджуваному розчині. У деяких межах значень рН ця функція є лінійною та описується рівнянням:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a^+ = E_0 + 2,3026 \frac{RT}{F} \lg a^+ = E_0 - 2,3026 \frac{RT}{F} \text{pH},$$

де: E – електрорушійна сила, яку виміряють;

E_0 – стандартний потенціал скляного електрода;

a^+ - активність іонів водню у досліджуванім розчині;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура;

F – число Фарадея.

Приблизно визначити рН середовища можна за допомогою кислотно-основних індикаторів – речовин, які в певному інтервалі значень рН розчину змінюють свій колір.

Індикаторами можуть бути слабкі органічні кислоти HInd та основи IndOH, молекули та іони яких мають різний колір.



Наприклад, індикатори – слабкі органічні кислоти – це лакмус та фенолфталеїн; індикатори – слабкі основи – це метиловий помаранчевий, метиловий червоний.

Відомі методи використання різних кислотно-основних індикаторів, що змінюють забарвлення при різних значеннях рН. Знаючи інтервал зміни кольору кількох індикаторів можна встановити рН досліджуваної природної води достатньо точно (додавати по 1-2 краплі індикатора до 10мл проби води).

Інтервали переходу та забарвлення деяких рН-індикаторів наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Визначення рН за допомогою індикаторів

<i>Індикатор</i>	<i>Інтервал рН</i>	<i>Зміна кольору</i>
Пікринова кислота	0,1 – 1,3	Безбарвний – жовтий
Кристалічний фіолетовий	I	Жовтий – зелений
	II	Зелений – синій
	III	Синій – фіолетовий
Крезоловий червоний	I	Червоний – жовтий
	II	Жовтий – пурпуровий
Метилловий жовтий	2,9 – 4,0	Червоний – оранжево-жовтий
Бромфеноловий синій	3,0 – 4,6	Жовтий – фіолетово-синій
Метилловий помаранчовий	3,0 – 4,4	Червоний-помаранчово-жовтий
2,5-Динітрофенол	4,0- 5,8	Безбарвний – жовтий
Метилловий червоний	4,4 – 6,2	Червоний – жовтий
Алізариновий червоний	5,0 – 6,6	Жовтий – фіолетово-червоний
Лакмус	5,0 – 8,0	Червоний – синій
Бромтимоловий синій	6,0 – 7,5	Жовтий – синій
Фенолфталеїн	8,2 – 10,0	Безбарвний – рожевий
Тимолфталеїн	9,3 – 10,5	Безбарвний – синій
Алізариновий жовтий R	10,0 – 12,0	Жовтий – оранжево-червоний
Алізарин	11,0 – 13,0	Рожевий – фіолетовий
Фуксинова кислота	12,0 – 14,0	Яскраво-червоний – безбарвний

3.1.2 Вплив гідролізу солей на водневий показник (рН) розчинів

Реакція обміну між речовиною та водою зветься гідролізом. Гідролізу підлягають солі, вуглеводи, білки, етери, жири тощо.

В гідрохімії мають справу з гідролізом солей:

хімічна взаємодія іонів солі з іонами води призводить до утворення слабого електроліту або слабозрчинного електроліту та супроводжується зміною рН середовища.

Гідроліз є наслідком поляризаційної взаємодії іонів солі з їх гідратною оболонкою.

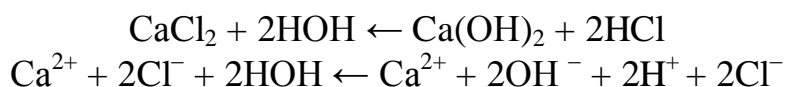
Розглянемо 4 типа солей.

1) Солі, що утворені сильною основою та сильною кислотою гідролізу не підлягають.

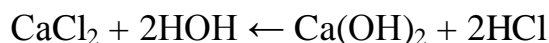
До сильних основ належать луги – розчинні гідроксиди лужних металів – LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH та гідроксиди лужно-земельних металів Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂.

Сильні кислоти – HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄.

При взаємодії солі CaCl_2 , утвореної сильною основою $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та сильною кислотою HCl , з водою не утворюється слабкий електроліт, який би зв'язав іони води (H^+ чи OH^-)



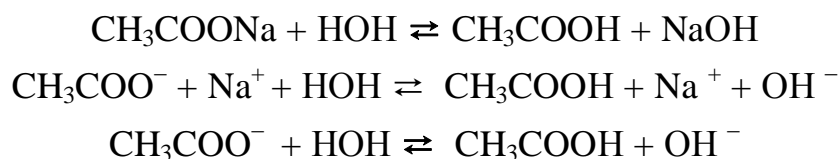
Внаслідок цього рівновага зміщується вліво, в бік малодисоційованої речовини – H_2O :



Тобто **солі, утворені лугами та сильними кислотами не гідролізують**. Розчини таких солей нейтральні: $\text{pH} = 7$.

2) Солі, що утворені сильними основами та слабкими кислотами гідролізують, внаслідок чого утворюється слабкий електроліт, а розчин має лужну реакцію: $\text{pH} > 7$. Відбувається гідроліз за аніоном (іоном слабого електроліту) – H_2S , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , CN^- , CNS^- , CH_3COO^- та ін.

Наприклад, гідроліз солі ацетат натрію CH_3COONa :

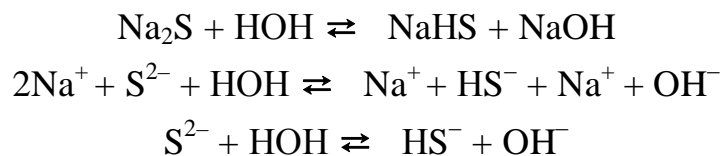


реакція розчину лужна, $\text{pH} > 7$.

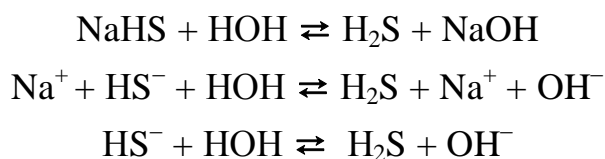
Внаслідок гідролізу солі іони гідрогену води (H^+) зв'язуються в слабкий електроліт – оцтову кислоту та залишається надлишок OH^- -іонів. Тому розчини солей, що утворені сильною основою та слабкою кислотою, мають лужну реакцію: $\text{pH} > 7$.

Солі багатоосновних кислот гідролізують по ступеням.

I. Перший ступінь:



II. Другий ступінь:



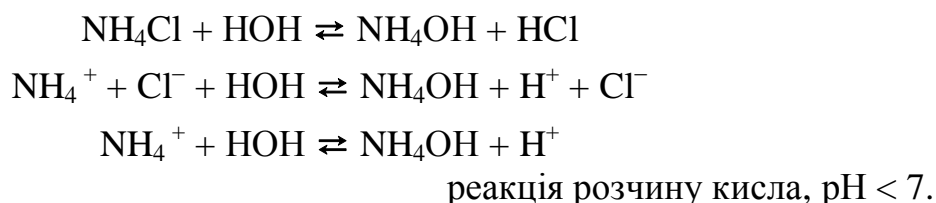
реакція розчину лужна, $\text{pH} > 7$

Солі, що утворені з багатоосновних кислот та лугів, гідролізують з утворенням кислих солей (NaHS). Розчин таких солей теж має лужну реакцію - $pH > 7$.

Гідроліз тим інтенсивніше, чим слабкіша кислота.

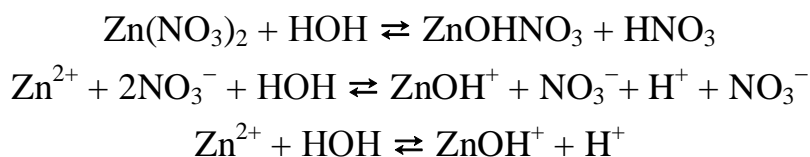
3) Солі, які утворені слабкими основами та сильними кислотами. В цьому разі відбувається **гідроліз за катіоном** (Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ та ін.).

Рівновага електролітичної дисоціації води зміщується в бік утворення слабкої основи, а в розчині накопичується надлишок водневих іонів H^+ , реакція розчину кисла – $pH < 7$. Наприклад:

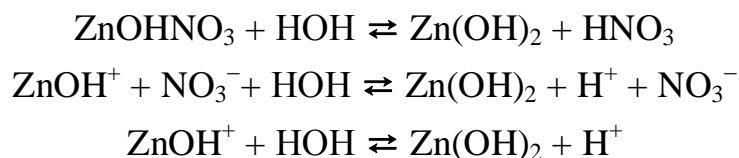


Солі багатоосновних основ гідролізують ступінчасто

I. Перший ступінь:



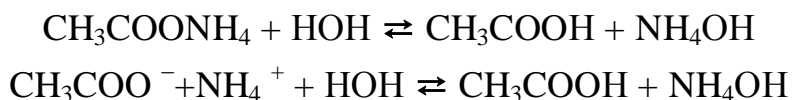
II. Другий ступінь:



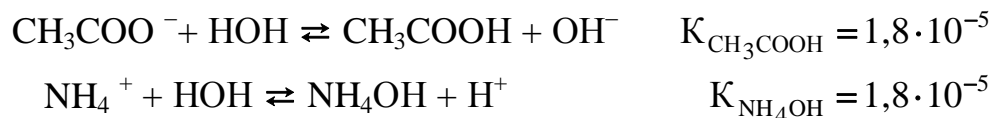
Накопичується надлишок іонів водню – реакція розчину кисла, $pH < 7$.

Чим слабше основа, тим повніше йде гідроліз.

4) Солі, які утворені слабкою основою та слабкою кислотою гідролізуються за катіоном та аніоном. Наприклад:

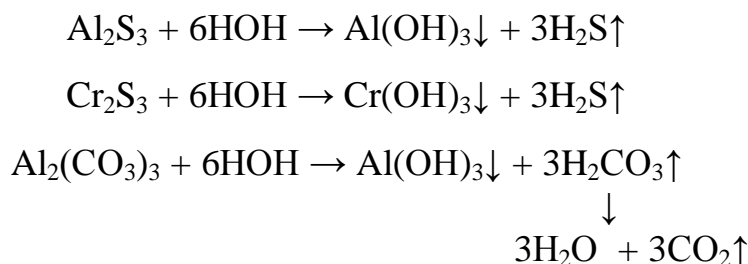


Одночасно йдуть обидва процеси:



Реакція розчину залежить від співвідношення констант іонізації речовин, що утворюються, - слабкої основи та слабкої кислоти. Вона може бути або слабо кислою, або слабо основною – $pH \approx 7$. В наведеному прикладі константи дисоціації кислоти та основи співпали, то реакція розчину – нейтральна ($pH = 7$).

Прикладом повного гідролізу солі є взаємодія сульфідів алюмінію, хрому, карбонату алюмінію з водою:



Ступінь гідролізу. Константа гідролізу.

Кількісно гідроліз характеризується ступенем гідролізу (h_r) та константою гідролізу (K_r).

Ступінь гідролізу – відношення числа молекул, які гідролізуються, до загального числа молекул:

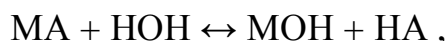
$$h_r = \frac{C_r}{C},$$

де C_r – концентрація гідролізованої частини речовини,
 C – загальна концентрація розчиненої речовини.

Ступінь гідролізу залежить від:

- збільшення концентрації або розбавлення солі;
- температури;
- хімічної природи кислот та основи, які складають сіль.

Якщо рівняння реакції гідролізу солі **МА** записати в загальному вигляді:



то вираз для константи рівноваги цієї реакції

$$K_p = \frac{[MOH] \cdot [HA]}{[MA] \cdot [HOH]}.$$

Але концентрація води $[H_2O]$ в розведених розчинах стала та дорівнює 55,5 моль/л. Тоді: $K_p \cdot [H_2O] = \text{const}$ та називається константою гідролізу

$$K_2 = \frac{[MOH] \cdot [HA]}{[MA]}$$

Для гідролізу за аніоном

$$K_{\Gamma} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{Д \text{ кислоти}}},$$

де K_{H_2O} - іонний добуток води; $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$.

Для гідролізу за катионом

$$K_{\Gamma} = \frac{[MOH] \cdot [H^+]}{[M^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{Д \text{ основи}}}$$

Для гідролізу за катионом та аніоном

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{Д \text{ кислоти}} \cdot K_{Д \text{ основи}}}$$

Ці рівняння – кількісні підтвердження зробленого раніше висновку: чим слабша кислота (основа), сіль якої підлягає гідролізу, тим повільніше йде гідроліз.

Взаємозв'язок ступеня гідролізу (α_{Γ}) з константою гідролізу (K_{Γ}) описується законом розведення Оствальда.

$$K_{\Gamma} = \frac{h_{\Gamma}^2 \cdot C_M}{1 - h_{\Gamma}}$$

Якщо $h_{\Gamma} \ll 1$, $K_{\Gamma} = h_{\Gamma}^2 \cdot C_M$; $h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}}$.

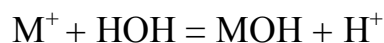
При розведенні розчину солі, яка зазнала гідролізу, ступінь її гідролізу зростає.

Тому розчини солей треба зберігати концентрованими та додавати лугу (для солей, утворених сильною основою та слабкою кислотою) або кислоту (для солей, утворених сильною кислотою та слабкою основою).

Ступінь гідролізу (h_{Γ}) – зростає зі збільшенням температури. Це витікає з принципу Ле-Шательє. Якщо реакції нейтралізації екзотермічні, то зворотні – реакції гідролізу – ендотермічні. Тому із зростанням температури збільшується ступінь гідролізу. Для послаблення гідролізу розчини солей треба зберігати при низькій температурі.

Розрахунок водневого показника (рН) розчину солі певної концентрації можна провести точно.

- Рівняння реакції гідролізу за катіоном солі, яка утворена сильною кислотою та слабкою основою, можна записати у загальному виді:



Константа гідролізу дорівнює:

$$K_{\Gamma} = \frac{[MOH] \cdot [H^+]}{[M^+]} = \frac{[H^+]^2}{C_{M(\text{солі})}}$$

Тому що $[MOH]=[H^+]$, а концентрація катіонів металу в розчині відповідає молярній концентрації розчину солі, тобто: $[M^+]=C_{M(\text{солі})}$.

При гідролізі за катіоном константа гідролізу дорівнює (см. вище):

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{води}}}{K_{\text{Д (основи)}}}$$

Можна зрівняти праві частини двох виразів константи гідролізу:

$$\frac{[H^+]^2}{C_{M(\text{солі})}} = \frac{K_{\text{води}}}{K_{\text{Д (основи)}}}$$

Звідси виводимо: $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{в}} \cdot C_{\text{М}}}{K_{\text{Д(осн.)}}}}$

Якщо взяти від'ємний логарифм від концентрації катіонів гідрогену, то отримаємо значення водневого показника:

$$-\lg[H^+] = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{води}} - \frac{1}{2} \lg C_{M(\text{солі})} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{Дис. (осн.)}};$$

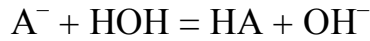
$$pH = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{Дис. (осн.)}} - \frac{1}{2} \lg C_{M(\text{солі})};$$

або $pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{(\text{осн.})} - \frac{1}{2} \lg C_{M(\text{солі})},$

де $pK_{(\text{осн.})} = -\lg K_{\text{Дис. (осн.)}}$ – це показник константи дисоціації слабкої основи (константу дисоціації слабого електроліта та її показник можна знайти в табл.2.2).

Використовуючи ці рівняння можна точно розрахувати значення рН у розчині солі певної концентрації, яка гідролізує за катіоном.

- Для солі, яка утворена сильною основою та слабкою кислотою рівняння гідролізу за аніоном у загальному виді записують таким чином:



Константа гідролізу дорівнює:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[A^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{M}}(\text{солі})}, \text{ або } K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{води}}}{K_{\text{Д}}(\text{кислоти})}.$$

Отже, після порівняння отримаємо:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{M}}(\text{солі})} = \frac{K_{\text{води}}}{K_{\text{Д}}(\text{кислоти})} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{В}} \cdot C_{\text{М}}}{K_{\text{Д}}(\text{кисл.})}}$$

Вираз концентрації іонів гідрогену можна отримати через константу води:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{води}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{води}}}{\sqrt{\frac{K_{\text{В}} \cdot C_{\text{М}}}{K_{\text{Д}}(\text{кисл.})}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{Д}}(\text{кисл.}) \cdot K_{\text{В}}}{C_{\text{М}}}};$$

Візьмемо від'ємний логарифм від концентрації катіонів гідрогену, тобто отримаємо значення водневого показника, як це було зроблено у попередньому випадку:

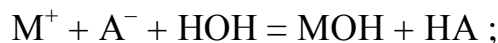
$$-\lg[\text{H}^+] = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{води}} - \frac{1}{2} \lg K_{\text{Дис.}(кисл.)} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{М}}(\text{солі});$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{Дис.}(кисл.)} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{М}}(\text{солі});$$

$$\text{або } \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{(кисл.)}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{М}}(\text{солі}),$$

де $\text{p}K_{\text{(кисл.)}} = -\lg K_{\text{Дис.}(кисл.)}$ – це показник константи дисоціації слабкої кислоти (константу дисоціації слабого електроліта та її показник можна знайти в табл.2.2)

- Реакція розчину солі, яка утворена слабкою основою та слабкою кислотою залежить від відносної сили кислоти та основи та може бути близькою до нейтральної ($\text{pH} \approx 7$). Відбувається гідроліз за катіоном та аніоном:



$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}}(\text{кислоти}) \cdot K_{\text{Д}}(\text{основи})}.$$

Реакції гідролізу важливі при формуванні іонно-сольового складу природних вод – вони спричиняють розкладання складних породотвірних мінералів і перетворення їх у менш розчинні (переважно глинисті) сполуки шляхом заміщення катіонів породи на водневий іон води.

3.2 Практична частина. Приклади розв'язання завдань

Приклад №1

Розрахуйте рОН розчину а також концентрацію іонів H^+ та OH^- , якщо водневий показник $pH=9,24$.

Розв'язання:

Концентрації іонів водню та гідроксиду виражають у вигляді логарифмів з оберненим знаком та називають ці величини водневим показником (рН) та показником іонів гідроксиду (рОН):

$$pH = -\lg[H^+]; \quad pOH = -\lg[OH^-].$$

$$\text{Отже, } pH + pOH = pK_b = 14, \text{ де } pK_b = -\lg K_b = -\lg 10^{-14} = 14.$$

Тому рОН розчину розраховують за формулою:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 9,24 = 4,76.$$

Для перерахунку рН в H^+ та H^+ в рН зручно користуватись таблицею 3.2. В нашому прикладі $pH=9,24$. За мантисою 0,24 (яка міститься у стовпчику рН) знаходимо поряд у стовпчику (H^+) коефіцієнт 0,575, який множимо на 10 у ступені, рівному характеристиці ($Q=9$) з оберненим знаком. Тобто концентрація іонів водню дорівнює:

$$[H^+] = 0,575 \cdot 10^{-9} = 5,75 \cdot 10^{-10}.$$

Добуток концентрації іонів водню та гідроксид-іонів є величиною постійною при постійній температурі. Цю величину називають іонним добутком води (або константою води); чисельне його значення при 22°C дорівнює 10^{-14} моль/л.

$$K_b = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

Тому концентрацію гідроксид-іонів розраховують за формулою:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5,75 \times 10^{-10}} = 0,174 \cdot 10^{-4} = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Відповідь: $pOH = 4,76$; $[H^+] = 5,75 \cdot 10^{-10}$ моль/л;
 $[OH^-] = 1,74 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Приклад №2

Концентрація іонів водню в розчині становить $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Визначити рН, рОН розчину та концентрацію гідроксид-іонів.

Розв'язання:

$$[H^+] = 1,4 \cdot 10^{-3} = 0,14 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Визначаємо водневий показник за таблицею 3.2.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg [0,14 \cdot 10^{-2}] = -\lg 0,14 - \lg 10^{-2} = 2,85.$$

Розраховуємо показник гідроксильних іонів:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 2,85 = 11,15.$$

Визначаємо концентрацію гідроксид-іонів в розчині за іонним добутком води:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{1,4 \cdot 10^{-3}} = 0,71 \cdot 10^{-11} = 7,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Відповідь: $\text{pH} = 2,85$; $\text{pOH} = 11,15$; $[\text{OH}^-] = 7,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$

Таблиця 3.2 – Перерахунок pH в $[\text{H}^+]$ та навпаки ($\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$)

pH	H^+	pH	H^+	pH	H^+
Q 0,00	$1,000 \times 10^{-Q}$	Q 0,34	$0,457 \times 10^{-Q}$	Q 0,67	$0,214 \times 10^{-Q}$
0,01	0,977	0,35	0,447	0,68	0,209
0,02	0,955	0,36	0,437	0,69	0,204
0,03	0,933	0,37	0,427	0,70	0,200
0,04	0,912	0,38	0,417	0,71	0,195
0,05	0,891	0,39	0,407	0,72	0,191
0,06	0,871	0,40	0,398	0,73	0,186
0,07	0,851	0,41	0,389	0,74	0,182
0,08	0,832	0,42	0,380	0,75	0,178
0,09	0,813	0,43	0,372	0,76	0,174
0,10	0,794	0,44	0,363	0,77	0,170
0,11	0,776	0,45	0,355	0,78	0,166
0,12	0,759	0,46	0,347	0,79	0,162
0,13	0,741	0,47	0,339	0,80	0,158
0,14	0,725	0,48	0,331	0,81	0,155
0,15	0,709	0,49	0,324	0,82	0,151
0,16	0,692	0,50	0,316	0,83	0,148
0,17	0,676	0,51	0,309	0,84	0,144
0,18	0,661	0,52	0,302	0,85	0,141
0,19	0,646	0,53	0,295	0,86	0,138
0,20	0,631	0,54	0,288	0,87	0,135
0,21	0,617	0,55	0,282	0,88	0,132
0,22	0,603	0,56	0,275	0,89	0,129
0,23	0,589	0,57	0,269	0,90	0,126
0,24	0,575	0,58	0,263	0,91	0,123

0,25	0,562	0,59	0,257	0,92	0,120
0,26	0,549	0,60	0,251	0,93	0,117
0,27	0,537	0,61	0,245	0,94	0,115
0,28	0,525	0,62	0,240	0,95	0,112
0,29	0,513	0,63	0,234	0,96	0,110
0,30	0,501	0,64	0,229	0,97	0,107
0,31	0,490	0,65	0,224	0,98	0,105
0,32	0,479	0,66	0,219	0,99	0,102
0,33	0,468				

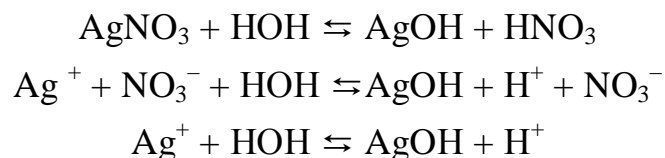
Примітка. Якщо треба знайти значення рН за відомим значенням концентрації водневих іонів $[H^+] = 0,123 \times 10^{-7}$, то розрахунок ведуть таким чином: за коефіцієнтом 0,123 знаходимо у правій графі мантису 0,91, а за характеристику приймаємо показник ступеня, взятий з оберненим знаком. Тобто, рН=7,91.

Приклад №3

Складіть рівняння гідролізу солі $AgNO_3$ в молекулярному та іонно-молекулярному виді, визначити константу та ступінь гідролізу, розрахувати значення рН та зробити висновок про характер кислотно-лужного середовища водного розчину солі. Молярна концентрація розчину солі $AgNO_3$ дорівнює 0,01 моль/л.

Розв'язання:

$AgNO_3$ – сіль, яка утворена слабкою основою та сильною кислотою. Гідроліз завжди йде з утворенням слабого електроліту, тобто слід очікувати утворення слабкої основи – гідроліз по катіону. Іони срібла будуть зв'язувати гідроксид-іони води, а іони водню будуть накопичуватися. Надлишок іонів водню в розчині відповідає кислому середовищу – рН < 7.



Кислу реакцію розчину визначають за допомогою індикатора – лакмусу. Розчин забарвлюється в червоний колір.

Константу гідролізу за катіоном визначають за формулою

$$K_2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{MOH}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{AgOH}} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-12}$$

Константа дисоціації становить $K_d(\text{AgOH}) = 5,0 \cdot 10^{-3}$ (див. табл. 2.2)

Ступінь гідролізу (h_r) – це доля електроліту, яка піддалась гідролізу. Вона зв'язана з константою гідролізу рівнянням, яке аналогічно закону розбавлення Оствальда для дисоціації слабких електролітів:

$$K_r = h_r^2 \times C_m, \quad \text{тобто} \quad h_r = \sqrt{K_r / C_m}$$

Визначаємо ступінь гідролізу:

$$h_r = \sqrt{2 \times 10^{-12} / 10^{-2}} = 1,414 \times 10^{-5}.$$

Водневий показник (рН) розчину солі, що утворений сильною кислотою та слабкою основою, визначають за формулою

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \times \lg K_{\text{осн.}} - 1/2 \times \lg C_m = 7 - 1/2 \times \text{p}K_{\text{осн.}} - 1/2 \times \lg C_m;$$

$$\text{pH} = 7 - 1/2 \times 2,3 - 1/2 \times 10^{-2} = 7 - 1,15 - 0,005 = 5,495.$$

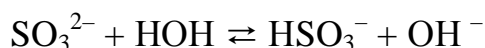
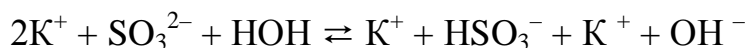
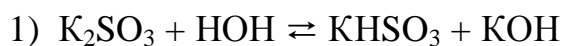
Відповідь: гідроліз по катіону йде з утворенням слабкої основи AgOH ; реакція розчину кисла, $\text{pH} = 5,495$; $K_r = 2,0 \cdot 10^{-12}$; $h_r = 1,414 \times 10^{-5}$.

Приклад №4

Скласти молекулярне, іонно-молекулярне та скорочене рівняння гідролізу солі K_2SO_3 , визначити константу гідролізу, розрахувати значення рН та зробити висновок про характер кислотно-лужного середовища водного розчину солі. Молярна концентрація розчину солі K_2SO_3 дорівнює 0,001 моль/л.

Розв'язання:

K_2SO_3 – сіль, що утворена сильною основою та слабкою кислотою. Гідроліз йде з утворенням слабого електроліту. Слід очікувати утворення слабкої кислоти H_2SO_3 . Сульфітна кислота – двоосновна, тобто гідроліз йде за двома ступенями. За першим ступенем буде утворюватись кисла сіль гідросульфіт калію:



лужна реакція розчину, $\text{pH} > 7$

Аніони сульфітної кислоти SO_3^{2-} зв'язуються іонами водню води та утворюється деякий надлишок гідроксид-іонів OH^- , які вказують на лужну реакцію розчину ($\text{pH} > 7$). Лужне середовище можна визначити за допомогою індикатора фенолфталеїну, який забарвлює розчин у малиновий колір.

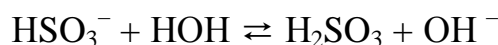
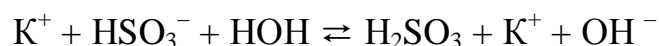
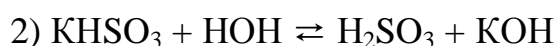
Константа гідролізу за аніоном за першим ступенем:

$$K_{r1} = \frac{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} \text{ або } K_{r1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2\text{SO}_3}}$$

Константа іонізації H_2SO_3 за першим ступенем становить (табл.2.2.):

$$K_1(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,4 \cdot 10^{-2};$$
$$K_{r1} = \frac{10^{-14}}{1,4 \cdot 10^{-2}} = 0,71 \cdot 10^{-12}.$$

Гідроліз за аніоном за другим ступенем



лужна реакція розчину, $\text{pH} > 7$

Додавання фенолфталеїну забарвлює розчин у малиновий колір.

Константа гідролізу по аніону за другим ступенем:

$$K_{r2} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HSO}_3^-]} \text{ або } K_{r2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2\text{SO}_3}}$$

Константа іонізації H_2SO_3 за другим ступенем становить

$$K_2(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6,2 \cdot 10^{-8};$$
$$K_{r2} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 0,16 \cdot 10^{-6}.$$

Водневий показник в 0,001М розчині солі K_2SO_3 , яка утворена сильною основою та слабкою кислотою (гідроліз за аніоном) можна визначити за рівнянням:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{Дис. (кисл.)}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{M (солі)}} = \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{(кисл.)}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{M (солі)}} =$$
$$= 7 + \frac{1}{2} \cdot 7,2 + \frac{1}{2} \cdot (-3) = 7 + 3,6 - 1,5 = 9,1 > 7 - \text{реакція середовища лужна.}$$

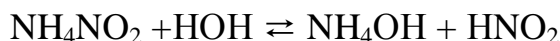
Висновок: Гідроліз за аніоном йде з утворенням кислої солі (за першим ступенем) та слабкої кислоти (за другим ступенем). Реакція розчину лужна, $\text{pH} = 9,1$. Константи гідролізу дорівнюють $K_1 = 0,71 \cdot 10^{-12}$; $K_2 = 0,16 \cdot 10^{-6}$.

Приклад №5.

Гідроліз за катіоном та аніоном: скласти молекулярні, іонно-молекулярні та скорочені рівняння гідролізу солі NH_4NO_2 , визначити константу гідролізу, рН та зробити висновок про характер кислотно-лужного середовища водного розчину солі.

Розв'язання:

NH_4NO_2 – сіль утворена слабкою основою та слабкою кислотою. Гідроліз відбувається за катіоном та аніоном.



Оскільки іони води зв'язуються з утворенням основи та кислоти, то реакція розчину приблизно нейтральна ($\text{pH} \approx 7$). Але більш повну відповідь отримаємо, якщо порівняємо константи іонізації основи та кислоти (табл. 2.2.):

$$K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}; \quad K_{\text{д}}(\text{HNO}_2) = 6,9 \cdot 10^{-4}.$$

Нітритна кислота дисоціює краще. Тобто реакція розчину слабо кисла ($\text{pH} \leq 7$).

Константа гідролізу за катіоном та аніоном залежить від констант іонізації кислоти та основи

$$K_2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}} \cdot K_{\text{MOH}}} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 6,9 \cdot 10^{-4}} = 0,08 \cdot 10^{-5} = 8 \cdot 10^{-3}$$

Відповідь: Гідроліз солі NH_4NO_2 дає реакцію слабо кислу, $\text{pH} \approx 7$;
 $K_{\text{Г}} = 8 \cdot 10^{-3}$.

3.2 Питання та завдання для самостійної перевірки знань студентів

1. За якою реакцією відбувається іонізація води? Яке значення константи води?
2. Яка може бути реакція середовища у водних розчинах? За допомогою яких індикаторів її визначають?
3. Що називають водневим показником?
4. У яких межах водневий показник змінюється у природних водах?
5. Як зміна вмісту CO_2 у воді впливає на водневий показник?
6. Які фактори впливають на водневий показник у природних водах?
7. Опишіть принцип дії рН-метра.
8. На чому заснований потенціометричний метод визначення рН?

9. Який ще існує метод визначення рН природної води?
10. Знайдіть молярну концентрацію іонів H^+ у водних розчинах, якщо концентрація гідроксид-іонів OH^- (моль/л) встановлює: а) 10^{-4} ; б) $3,2 \cdot 10^{-6}$; в) $7,4 \cdot 10^{-11}$.
11. Знайдіть молярну концентрацію іонів OH^- у водних розчинах, де концентрація іонів H^+ (моль/л) дорівнює: а) 10^{-3} ; б) $6,5 \cdot 10^{-8}$; в) $1,4 \cdot 10^{-12}$.
12. Розрахуйте рН розчинів, де концентрація іонів H^+ (моль/л) дорівнює: а) $2 \cdot 10^{-7}$; б) $8,1 \cdot 10^{-3}$; в) $2,7 \cdot 10^{-10}$.
13. Розрахуйте рН розчинів, де концентрація іонів OH^- (моль/л) дорівнює: а) $4,6 \cdot 10^{-4}$; б) $5 \cdot 10^{-6}$; в) $9,3 \cdot 10^{-9}$.
14. Розрахуйте рН 0,01н. розчину оцтової кислоти, у якому ступінь дисоціації кислоти дорівнює 0,042.
15. Визначте рН розчину, у 1л якого вміщується 0,1г NaOH. Дисоціацію лугу враховувати повною.
16. Визначте концентрації $[H^+]$ та $[OH^-]$ у розчині, рН якого дорівнює 6,2.
17. Розрахуйте рН розчинів слабких електролітів: а) 0,02М NH_4OH ; б) 0,1М HCN; в) 0,05н. HCOOH; г) 0,01М CH_3COOH .
18. Чому дорівнює концентрація розчину оцтової кислоти, рН якої дорівнює 5,2?
19. Ступінь дисоціації слабкої одноосновної кислоти у 0,02н. розчині дорівнює 0,03. Розрахуйте значення $[H^+]$, $[OH^-]$ та рОН для цього розчину.
20. Визначте рН розчину, у 0,2дм³ якого вміщується $7 \cdot 10^{-4}$ г NH_4OH . Константа дисоціації NH_4OH дорівнює $1,8 \cdot 10^{-5}$.
21. Яку реакцію називають гідролізом солей? Як впливає гідроліз солей на рН водних розчинів?
22. Які типи солей гідролізують?
23. До яких факторів відноситься гідроліз солей при формуванні хімічного складу природних вод?
24. Який тип солей не підлягає реакції гідролізу?
25. За яким показником визначають силу та слабкість кислот та основ?
26. Яких значень набуває рН у розчинах різних типів солей?
27. В якому разі відбувається ступінчастий гідроліз?
28. Охарактеризуйте ступінь гідролізу та константу гідролізу. Укажіть, як вони зв'язані поміж собою.
29. Які фактори впливають на прискорення реакції гідролізу? Поясніть, чому.
30. Як подавити гідроліз?
31. Скласти молекулярні, повні та скорочені іонно-молекулярні рівняння гідролізу солей. Вказати реакцію середовища (рН) та індикатор, який найбільше підійде для його визначення, константу гідролізу (K_r), ступінь гідролізу (h_r), розрахуйте точне значення рН:
 - $MnCl_2$, $C_m = 0,1$ моль/л;

- Na_2S , $C_M = 0,01$ моль/л;
- FeCl_3 , $C_M = 0,001$ моль/л;
- CH_3COOK , $C_M = 0,01$ моль/л;
- Li_2CO_3 , $C_M = 0,2$ моль/л;
- MgSO_4 , $C_M = 0,03$ моль/л;
- $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $C_M = 0,001$ моль/л;
- FeSO_4 , $C_M = 0,02$ моль/л;
- ZnCl_2 , $C_M = 0,001$ моль/л;
- CaS , $C_M = 0,5$ моль/л;
- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $C_M = 0,001$ моль/л;
- KCl , $C_M = 1$ моль/л;
- NH_4NO_3 , $C_M = 0,0001$ моль/л;
- NaF , $C_M = 0,1$ моль/л;
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $C_M = 0,005$ моль/л.

32. Укажіть, які з солей гідролізують зі значенням $\text{pH} < 7$: ZnBr_2 , NaCN , NH_4Cl , KF , LiNO_3 , CH_3COONa , NaCl .

33. Укажіть, які з солей гідролізують зі значенням $\text{pH} > 7$: CH_3COOK , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3 , NaNO_3 , NaF .

Розділ 4 Окисно-відновні процеси у водних розчинах

4.1 Теоретична частина

4.1.1 Окисно-відновний потенціал водних розчинів

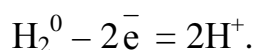
Окисно-відновні процеси відносяться до фізико-хімічних факторів формування хімічного складу природних вод. Вони мають суттєвий вплив на міграційну здатність елементів, їх розсіювання та концентрацію. У природних водах розрізняють окиснювальні й відновлювальні умови. Всі окиснювальні умови характеризуються наявністю у водах вільного кисню атмосфери. Крім кисню, окисниками можуть бути елементи, що мають високі ступені окислення, такі як катіони металів Fe^{3+} , Mn^{4+} , Sn^{4+} , Cu^{2+} , Pb^{4+} та інші, а також аніони кисневісних кислотних залишків з неметалами у вищих ступенях окислення – SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , хлорна і бромна вода та інші хімічні елементи здатні приймати електрони. Отже, головним критерієм окиснювальних умов є наявність вільного кисню у природних водах, а за його нестачею таким показником є тривалентний ферум.

У підземних водах на певній глибині утворюється «киснева поверхня», нижче якої вода не містить вільного кисню. Глибина залягання цієї поверхні в умовах інтенсивного та тривалого водообміну в породах, які не містять органічних речовин (нафту, вугілля, тощо), досягає сотень

метрів, а в окремих випадках – глибини 1км і більше від рівня підземних вод.

У природних водах з відновлювальними умовами кисню немає. З'являються такі гази, як NH_3 , H_2S . Наявність H_2S призводить до осадження металів, які утворюють нерозчинні сульфідів – PbS , ZnS , CuS , Ag_2S , тощо. Важливими агентами відновлювальних реакцій є мікроорганізми, які розкладають органічну речовину. В умовах відновлювального середовища тривалентний ферум і чотиривалентний манган переходять у двовалентну форму, сульфати переходять у сульфідів. Лужні ті лужноземельні метали (Na , K , Ca , Mg) легко втрачають валентні електрони й переходять у стан позитивно заряджених катіонів, тобто вони теж є сильними відновниками. Вони розкладають воду, видаляючи з неї водень. Отже головним критерієм відновлювальних умов є двовалентний ферум за відсутністю вільного кисню.

Здатність до окиснення та відновлення характеризується окисно-відновним потенціалом (E_h) атомів та іонів, що вимірюється у вольтах, відносно до стандартної окисно-відновної реакції, потенціал якої дорівнює 0. Такою реакцією вважають перехід газоподібного водню у стан катіону:



Окисно-відновний потенціал (E_h) може бути негативним або позитивним. Якщо E_h – негативний – це означає, що дана система є більш окисненою порівняно із «стандартною водневою системою», а в іншому випадку – вона належить до більш відновлювальної системи, ніж стандартні.

В природних водах E_h буває від +700 до -500мВ. Поверхневі та ґрунтові води, які мають в своєму складі вільний кисень, мають вужчий інтервал E_h : від +150 до +700мВ. Тріщинно-ґрунтові води вивержених порід на глибині 250-300м мають $E_h > 0$. Підземні води нафтових покладів мають E_h значно нижче за 0 (до – 500мВ). За таких умов розвиваються процеси відновлення Fe^{3+} , SO_4^{2-} та ін.

Окисно-відновний потенціал (E_h) природних вод кількісно пов'язаний з величиною їх кислотності (рН). Якщо в розчині відбувається окисно-відновна зворотня реакція (з приєднанням та віддачею електронів) і встановлюється рівновага між окисненими та відновленими формами реагуючих компонентів, то при зануренні у такий розчин пластинки з платини або золота (інертні речовини), між пластинами і розчином виникає різниця потенціалів, яка характеризує величину окисно-відновного потенціалу (редокс-потенціалу). Величина E_h залежить від відношення концентрацій окисненої (ок.) та відновленої (відн.) форм даного елемента або його сполуки в молях і величини рН, якщо в реакції

беруть участь іони гідрогену (H^+). Слід пам'ятати, що $pH = -\lg[H^+]$. Величина редокс-потенціалу виражається рівнянням:

$$E_h = E^0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg \frac{[\text{ок.}]}{[\text{відн.}]} [H^+]^m,$$

де: E^0 - стандартний окисно-відновний потенціал даної системи (мВ);
 n - кількість відданих чи приєднаних електронів;
 m - кількість іонів гідрогену в даній реакції.

Значення pH і E_h легко визначити аналітично, тому вони зручні для виявлення стану і форми, в яких перебувають елементи, і характеристики типів природних вод залежно від двох важливих факторів: кислотності розчину та наявності в ньому вільного кисню.

4.1.2 Визначення можливості самовільного перебігу окисно-відновного процесу у водному розчині

В окисно-відновних реакціях система з більш високим значенням електродного потенціала виступає в якості окисника, а з нижчим – в якості відновника. Самовільний перебіг окисно-відновної реакції (як й перебіг кожного самовільного процесу) супроводжується зменшенням енергії Гіббса (ΔG), тобто ізобарно-ізотермічного потенціала системи. Це означає, що при безпосередній взаємодії реагуючих речовин реакція також буде перебігати у напрямку зменшення ΔG . Таким чином, якщо зіставити електродні потенціали відповідних (реагуючих) систем, можна визначити заздалегідь напрям перебігу окисно-відновного процесу. Стандартна електрорушійна сила (E^0) окисно-відновного процесу зв'язана зі стандартною енергією Гіббса (ΔG) співвідношенням:

$$n \cdot F \cdot E^0 = -\Delta G,$$

де n – кількість електронів, що приймають участь в окисно-відновному процесі;
 F – стала Фарадея, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$ (кількість електрики, необхідної для електрохімічного перетворення одного еквівалента речовини);
 E^0 – стандартна електрорушійна сила окисно-відновного процесу (В).

Стандартну електрорушійну силу (E^0) окисно-відновного процесу розраховують за рівнянням:

$$E^0 = \varphi^0(\text{ок.}) - \varphi^0(\text{відн.}),$$

де $\varphi^0(\text{ок.})$ – стандартний електродний потенціал окисника (В);
 $\varphi^0(\text{відн.})$ – стандартний електродний потенціал відновника (В).

Значення стандартних електродних потенціалів окислених та відновлених форм деяких систем у водних розчинах (при 25°C) наведені у таблиці додатку 3.

Самовільний перебіг кожного (в тому числі окисно-відновного процесу) супроводжується зменшенням енергії Гіббса. Тобто, якщо зміна енергії Гіббса має від'ємне значення ($\Delta G < 0$), то окисно-відновна реакція перебігає в напрямку самовільного утворення продуктів реакції (пряма реакція). Якщо $\Delta G > 0$, то перебіг реакції відбувається у зворотньому напрямку, тобто самовільне утворення продуктів реакції (пряма реакція) неможливе. Якщо $\Delta G = 0$, то система знаходиться у стані рівноваги.

Окисно-відновні реакції мають величезне значення, особливо для підтримання життєдіяльності гідробіологічних систем. Процеси фотосинтезу, дихання, травлення – все це ланцюги ОВР.

4.2 Практична частина. Приклади розв'язання завдань

Приклад №1

Визначити речовину-окисник та речовину-відновник в окисно-відновній системі водного розчину, схема якого:



Проставити коефіцієнти в рівнянні ОВР методом електронно-іонного балансу. Розрахувати молярні маси еквіваленту окисника та відновника.

Розв'язання:

Під час складання рівнянь окисно-відновних реакцій необхідно визначити кількість електронів (\bar{e}), які віддає одна речовина та приєднує інша. Прийнято вважати, що речовина (молекула, атом або іон), яка умовно приєднує електрони називається окисник; а сам процес приєднання електронів називається відновленням, тобто окисник – відновлюється. Речовина (молекула, атом або іон), що умовно віддає електрони називається відновником, а сам процес віддачі електронів – окислення, тобто відновник – окислюється.

В процесі приєднання електронів (відновлення) у окисника ступень окислення знижується. У відновника в процесі окислення – збільшується.

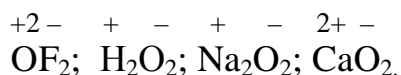
У ковалентних полярних сполуках в реакціях ОВР не відбувається повна віддача електронів відновником, а спостерігається відтягування електронів до атома більш електронегативного елемента від елемента менш електронегативного. Тому поняття віддачі та приєднання електронів є умовним.

Для характеристики процесів переносу електронів введено поняття ступеню окислення. Ступень окислення характеризується кількістю електронів (\bar{e}), умовно відданих (+) або прийнятих (-) атомом елемента.

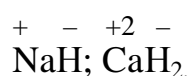
Для визначення ступенів окиснення елементів у хімічних сполуках слід використовувати наступні правила:

1. Деякі елементи у хімічних сполуках мають постійні ступені окиснення.

- Оксиген (O^{-2}), як елемент з великою електронегативністю, у більшості сполук має ступень окиснення = -2. Але є декілька виключень з цього правила - у сполуці фторид оксигену (O^{+2}) та в пероксидах гідрогену і металів (O^{-}):

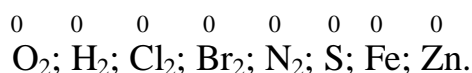


- Гідроген (H^{+}) у хімічних сполуках майже завжди має степінь окиснення = +1. Але й з цього правила є виключення – у гідридах металів степінь окиснення гідрогену = -1, наприклад:



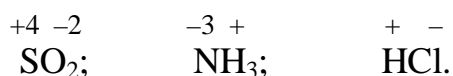
- Флуор (F^{-}) у хімічних сполуках має степінь окиснення = -1.
 - Лужні метали (метали 1-ї групи головної підгрупи) у хімічних сполуках мають степінь окиснення = +1.
 - Лужно-земельні метали (метали 2-ї групи головної підгрупи) у хімічних сполуках мають степінь окиснення = +2.
 - Ще деякі метали у хімічних сполуках мають постійну степінь окиснення: Zn^{+2} ; Cd^{+2} ; Al^{+3} .
2. Для молекул простих речовин, які складаються з атомів елементів одного виду, ступінь окиснення = 0.

Наприклад:



3. Ступінь окиснення елементів у бінарних іонних сполуках розраховується за знаком та величиною його електричного заряду. Наприклад, у сполуці йодід калію KI степінь окиснення калію = +1, а йоду – відповідно = -1.

4. У бінарних сполуках, що складаються з елементів, для яких характерний ковалентний полярний зв'язок, степінь окиснення приймає негативне значення для більш електронегативного елемента та позитивне значення для менш електронегативного елемента. Наприклад:



Сума зарядів у молекулі повинна бути = 0.

5. У складних сполуках, наприклад AlPO_4 , розрахунок перемінного степеня окиснення елементу (P) ведеться таким чином: для Al степінь окиснення постійний = +3, кисень теж має постійний степінь окиснення = -2; далі можемо скласти рівняння, виходячи зі ствердження, що сума зарядів у молекулі повинна бути =0.

$$\begin{array}{c} +3 \times -2 \\ \text{AlPO}_4 \\ +3+x+(-2)\cdot 4=0; \quad x=+8-3=+5. \end{array}$$

Тобто у сполуці AlPO_4 степінь окиснення фосфору = +5.

6. У більшості органічних сполук хімічні зв'язки мають слабо виражений полярний характер. Приєднання до атомів карбону (вони складають скелет органічних сполук) атомів фтору, кисню, хлору, нітрогену приводить до збільшення полярності зв'язку між ними. Степінь окиснення елементів у таких сполуках розраховують таким же чином, як і для ковалентних полярних сполук.

Найпоширеніші 2 метода складання рівнянь ОВР:

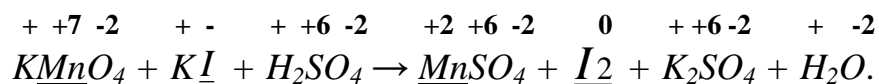
- метод електронного балансу, заснований на визначенні загальної кількості електронів, які переміщуються від відновника до окисника;
- та метод електронно-іонного балансу, який передбачає окреме складання іонних рівнянь для процесів окиснення та відновлення з подальшим підсумовуванням їх у загальне іонне рівняння.

Складання рівнянь ОВР методом електронно-іонного балансу ведеться за основними правилами:

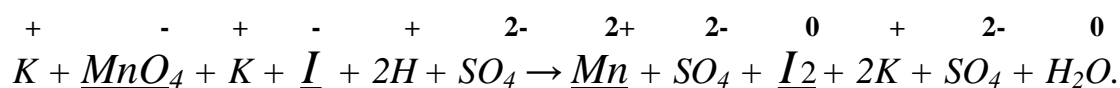
1. Скласти схему рівняння реакції і визначити вихідні речовини та продукти реакції:



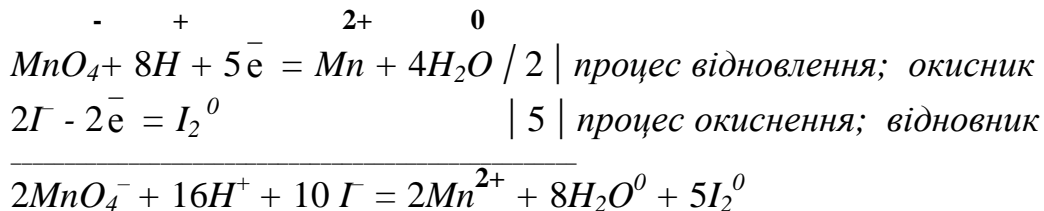
2. Визначити ступені окиснення всіх елементів, що входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції; виділити однією рисою перший елемент, що змінив ступень окиснення та двома рисками інший елемент, який змінив степінь окиснення:



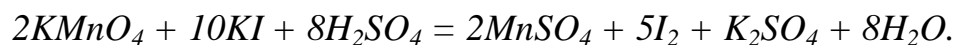
3. Скласти йонно-молекулярне рівняння ОВР та позначити однією та двома рисками іони, до складу яких входять елементи, зі ступенями окиснення, які змінюються:



4. Скласти йонно-електронні рівняння напівреакцій окиснення та відновлення, вказавши речовину-відновник та речовину-окисник; підібрати коефіцієнти для обох реакцій; зрівняти кількості відданих та приєднаних електронів (e^-), знайшовши спільний множник для цих двох напівреакцій; додати рівняння процесів окиснення і відновлення з урахуванням коефіцієнтів:



5. Отримані коефіцієнти проставити у молекулярне рівняння ОВР та провести перевірку коефіцієнтів таким чином, щоб зрівнялись кількості всіх елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції:



У стехіометричних розрахунках окисно-відновних реакцій користуються молярними масами еквівалентів окисника та відновника.

Молярна маса еквівалента окисника або відновника ($M_{\text{екв}}$) дорівнює відношенню їх молярної маси (M) до кількості електронів (ne^-), приєднаних окисником або відданих відновником:

$$M_{\text{екв}} = \frac{M}{ne^-}.$$

У вище розглянутій реакції молярна маса еквіваленту окисника перманганата калію:

$$M_{\text{екв}}(KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г-екв/моль.}$$

А молярна маса еквіваленту відновника йодіда калію:

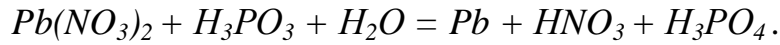
$$M_{\text{екв}}(KI) = \frac{M(KI)}{2} = \frac{166}{2} = 83 \text{ г-екв/моль.}$$

Відповідь: В даній окисно-відновній системі, схема якої наведена вище, окисником є перманганат калію, відновником – йодід калію;

$$M_{\text{екв}}(KMnO_4) = 31,6 \text{ г-екв/моль; } M_{\text{екв}}(KI) = 83 \text{ г-екв/моль.}$$

Приклад №2

Чи можливе самовільне утворення свинцю із водного розчину його солі $Pb(NO_3)_2$ за стандартних умов, якщо схема окисно-відновної системи:



Доведіть це, користаючись значенням стандартних окисно-відновних потенціалів:

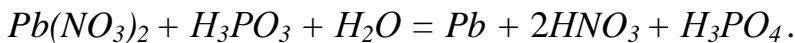
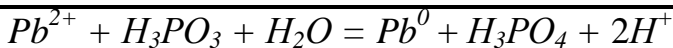
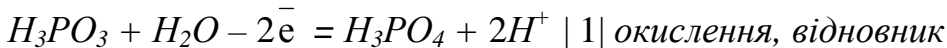
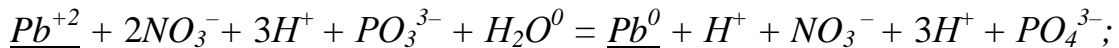
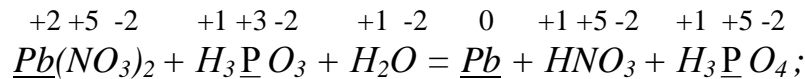
$$\varphi^0 (Pb^{2+} + 2e^- = Pb^0) = -0,13 \text{ В};$$

$$\varphi^0 (H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O) = -0,28 \text{ В}.$$

Запишіть рівняння окисно-відновної реакції, враховуючи стехіометричні коефіцієнти; укажіть окисник та відновник.

Розв'язання:

Використовуючи правила, які наведені вище, запишемо рівняння ОВР зі стехіометричними коефіцієнтами та напівреакціями окиснення та відновлення, що дасть нам змогу виявити окисник та відновник:



Розрахуємо електрорушійну силу окисно-відновного процесу:

$$E^0 = \varphi^0(\text{ок.}) - \varphi^0(\text{відн.}); \quad E^0 = -0,13 - (-0,28) = -0,13 + 0,28 = 0,15 \text{ В};$$

Розрахуємо зміну енергії Гіббса:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E^0; \quad \Delta G = -2 \cdot 96500 \cdot 0,15 = -28950 \text{ кДж/моль};$$

$\Delta G < 0 \rightarrow$ самовільний перебіг окисно-відновного процесу можливий.

Відповідь: описаний вище окисно-відновний процес може перебігати самовільно.

4.3 Питання та завдання для самостійної перевірки знань студентів

1. Чим відрізняються окисно-відновні реакції від інших хімічних реакцій?
2. До яких факторів формування хімічного складу природних вод відносяться окисно-відновні процеси?
3. Які процеси називаються окисненням та відновленням?
4. За наявності яких речовин у природних водах формуються окисні умови, та за наявності яких речовин – відновні умови?
5. Здатність до чого характеризує окисно-відновний потенціал атомів та іонів?
6. Що відбувається з окисником та відновником під час протікання ОВР?
7. Чим характеризується ступінь окиснення?
8. Які речовини є типовими окисниками, типовими відновниками, та які проявляють окисно-відновну подвійність?
9. Як залежить перебіг окисно-відновного процесу від реакції середовища? Наведіть приклади.
10. Яка послідовність складання окисно-відновних реакцій методом електронно-іонного балансу? Наведіть приклади.
11. Як розрахувати молярну масу еквівалента окисника та відновника?
12. Що називають окисно-відновним електродним потенціалом системи (водного розчину)? Чи можна визначити за табличними значеннями стандартних електродних потенціалів систем напрям перебігу окисно-відновних реакцій? Наведіть приклади.
13. При яких значеннях окисно-відновного електродного потенціала системи формуються окисні або відновні умови у природних водах?
14. Визначте стехіометричні коефіцієнти у рівняннях ОВР методом електронно-іонного балансу, укажіть речовину–окисник та речовину–відновник, розрахуйте молярні маси їх еквівалентів. Схеми рівнянь:
 - $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$;
 - $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$;
 - $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$;
 - $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2\uparrow + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{H}_3\text{P} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$;
 - $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$;
 - $\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

15. Який зв'язок між кислотно-лужною реакцією водного середовища (рН) та редокс-потенціалом системи у природних водах?
16. Яка основна умова самовільного перебігу ОВР у напрямку утворення продуктів реакції?
17. Яким співвідношенням зв'язана стандартна електрорушійна сила (E^0) окисно-відновного процесу зі стандартною енергією Гіббса (ΔG)?
18. Визначте, чи можливий самовільний перебіг у прямому напрямку наступних окисно-відновних реакцій у водних розчинах:
- $\text{NaI} + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{PbSO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{MnO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Користуйтеся даними таблиці стандартних електродних потенціалів деяких систем у водних розчинах при 25°C – додаток 3.

Розділ 5 Вимоги до складу води при її використанні

5.1 Теоретична частина

5.1.1 Вимоги до складу води для господарсько-питних потреб

Якість води для господарсько-питних потреб оцінюється за допомогою хімічного та бактеріологічного аналізів. Основні вимоги до питної води – її бактеріологічна безпека, сприятливі органолептичні властивості та придатність до господарсько-побутових потреб. Основна вимога до фізичних властивостей води – відсутність неприємного запаху і смаку. Смакові якості води визначають насамперед кількість та якість розчинених в ній солей. Так, наприклад, солений смак воді додає надмірна кількість солі NaCl , гіркий смак – MgSO_4 , кислий – велика кількість вуглекислого газу CO_2 та карбонатної кислоти H_2CO_3 .

А.М. Ніканоров [1] наводить різні стандарти питної води – ГОСТ, який діє в країнах СНД, міжнародний (Всесвітня організація охорони здоров'я), Європейський та США – таблиця 5.1.

Важливим критерієм для визначення придатності води для пиття є мінералізація. Згідно вимог вона не може перевищувати 1г/л. Але в деяких районах п'ють більш мінералізовану воду без шкоди для здоров'я населення. Згідно з Альокінім О.О. [3], граничними нормами мінералізації

для посушливих районів вважають такі: хороша вода – до 1,0г/л, задовільна – 1,0÷2,0г/л, допустима – 2,0÷2,5г/л, гранична – 2,5÷3,0г/л. Слід відмітити, що дуже маломінералізована вода (до 0,1г/л) також погіршує якість питної води. А воду взагалі без солей вважають шкідливою для здоров'я населення. Така вода знижує осмотичний тиск всередині клітини. Це стосується Крайньої півночі і районів, де використовують воду від танення льодовиків. Вода, яка призначається для водопою тварин, має відповідати приблизно таким самим вимогам, хоча деякі тварини можуть пити й більш мінералізовану воду (верблюди та вівці п'ють воду з мінералізацією до 9г/л).

Велике значення має твердість води, яка зумовлена вмістом солей кальцію та магнію. Для централізованого водопостачання допускається вода з твердістю не вище 7ммоль/дм³. Величина рН питних вод повинна бути у межах 6,5÷9,5. Серед мікроелементів важливе санітарно-гігієнічне значення мають фтор та йод.

При використанні води для пиття слід враховувати її сольовий склад, а також концентрацію солей. Вміст хлориду натрію у рідинах і тканинах тіла переважає на іншими мінеральними сполуками – у плазмі крові міститься 0,85% NaCl. Осмотичний тиск плазми крові виникає в основному за рахунок розчиненої в неї солі NaCl. Завдяки осмотичному тиску сіль утримує воду. При підвищеному вмісті NaCl в організмі зростає об'єм тканинної рідини і плазми крові. Обидва ці фактори сприяють підвищенню артеріального тиску. Навпаки, посилене виведення солі призводить до збіднення організму на воду і до зниження артеріального тиску.

Таблиця 5.1 – Стандарти якості (за хімічним складом) питної води різних країн, мг/дм³.

<i>Речовина</i>	<i>Стандарт питної води</i>			
	<i>Країни СНД</i>	<i>Міжнародний</i>	<i>Європейський</i>	<i>США</i>
Берилій	0,002	-	-	-
Плюмбум	0,1	0,05	0,1	0,05
Молібден	0,5	-	-	-
Арсен	0,05	0,05	0,2	0,05
Селен	0,001	0,01	0,05	0,01
Стронцій	2,0	-	-	-
Хром	-	0,05	0,05	0,05
Ціаніди	-	0,2	0,01	0,2
Кадмій	-	0,01	0,05	0,01
Фтор	0,7-1,5	1,0-1,5	1,5	0,7-1,7
Барій	-	1,0	-	1,0

Купрум	1,0	1,5	3,0	1,0
Цинк	5,0	15,0	5,0	5,0
Ферум	0,3	1,0	0,1	0,3
Манган	0,1	0,5	0,1	0,05
Нітрати	45,0	45,0	50,0	45,0
Хлориди	350,0	600,0	350,0	250,0
Сульфати	500,0	400,0	250,0	250,0
Мінералізація	1000,0	1500,0	-	500,0
Фенольні речовини	Немає запаху	0,002	0,001	0,001
Залишковий алюміній	0,5	-	-	-
Гексаметафосфат	3,5	-	-	-
Триполіфосфат	3,5	-	-	-
Поліакриламід	2,0	-	-	-
Уран	1,7	-	-	-
Радій-226, Бк/л	4,4	-	-	-
Стронцій-90, Бк/л	14,8	-	-	-

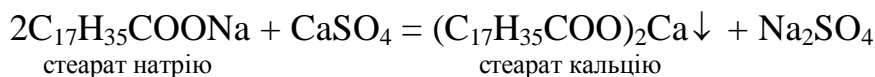
Важливе значення для оцінки питної води мають характеристики її мікробіологічного складу. Особливу небезпеку становить потрапляння у воду фекальних відходів зі стічними водами. При централізованому водопостачанні допускається колі-індекс (кількість кишкових паличок на 1дм³ води) не більше 3. На водопровідних станціях воду знезаражують різними методами – хлоруванням, озонуванням, тощо.

Підземні води значно менше забруднюються порівняно з поверхневими, тому їм належить особлива роль у водопостачанні населення. Найкращим джерелом питної води є артезіанські води, які перекриті водонепроникними пластами, що захищає їх від забруднення.

5.1.2 Твердість води та методи її пом'якшення

Присутність у воді солей кальцію та магнію надають їй особливу властивість – твердість. Якщо природна вода вміщує у розчині велику кількість солей кальцію та магнію, то її називають *твердою водою*, у протилежність *м'якої води*, яка вміщує малу кількість солей кальцію та магнію, або зовсім не вміщує їх. Тверда вода непридатна для використання її у господарсько-побутової діяльності та багатьох потреб виробництва: у якості теплоносія, наприклад, для живлення парових котлів, тому що на їхніх стінках можуть утворитися щільні шари накипу, а це приводить до перегріву та швидкого руйнування котлів. В твердій воді інтенсивніше проходять процеси корозії. При використанні твердої води погано

розварюються овочі та м'ясо, псується вигляд, смак та якість чаю, перевитрачається мило при пранні, до того ж тканини стають менш еластичними. Тверда вода не дає піни з милом, тому що розчинні солі натрію жирних кислот (пальмітинової та стеаринової) перетворюються у нерозчинні солі кальцію тих же кислот:



М'яка вода потрібна для цілого ряду виробництв – для виготовлення штучного та синтетичного волокна, пластмаси, деяких сортів паперу і т. д.

Розрізняють карбонатну, некарбонатну та загальну твердість.

Сумарний вміст солей кальцію та магнію у воді називається її *загальною твердістю*. Вона визначається молярною концентрацією еквівалента іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} (ммоль/дм³):

$$T_{\text{заг.}} = \frac{1}{2}n(\text{Ca}^{2+}) + \frac{1}{2}n(\text{Mg}^{2+}),$$

де: n – кількість моль іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , що вміщуються у 1дм³ води (ммоль);

або:
$$T_{\text{заг.}} = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{\text{Мекв}(\text{Ca}^{2+})} + \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{\text{Мекв}(\text{Mg}^{2+})} = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{20} + \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{12},$$

де: $m(\text{Ca}^{2+})$, $m(\text{Mg}^{2+})$ – маса іонів, відповідно Ca^{2+} та Mg^{2+} , що вміщуються у 1дм³ води (мг);

Воду, твердість якої менша 1,5ммоль/дм³ називають дуже м'якою, від 1,5 до 3ммоль/дм³ – м'якою, від 3 до 6ммоль/дм³ – середньою, від 6 до 10ммоль/дм³ – твердою, понад 10ммоль/дм³ – дуже твердою. У нашій країні припустима твердість води для господарсько-побутової діяльності ≤ 7 ммоль/дм³.

Природна вода вміщує розчинний CO_2 , тому можливе протікання реакції:



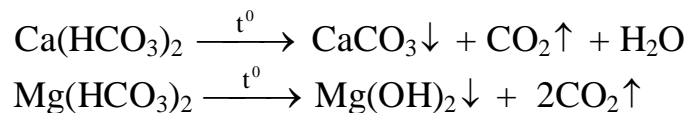
Концентрація іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у воді, що еквівалентна вмісту іонів HCO_3^- , визначає *карбонатну* (або тимчасову) твердість. А концентрація іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у воді, що еквівалентна вмісту аніонів сильних кислот – сульфатів (SO_4^{2-}) і хлоридів (Cl^-), визначає *некарбонатну* (постійну) твердість. Сума *карбонатної* (T_k) та *некарбонатної* (T_n) твердості складає *загальну твердість* (T_z):

$$T_z = T_k + T_n.$$

Використання природної води у техніці та господарсько-побутової діяльності вимагає її попередньої очистки, в тому разі й пом'якшення (зниження твердості до певної норми).

Існують різні способи пом'якшення води: термічний, хімічний, іоннообмінний.

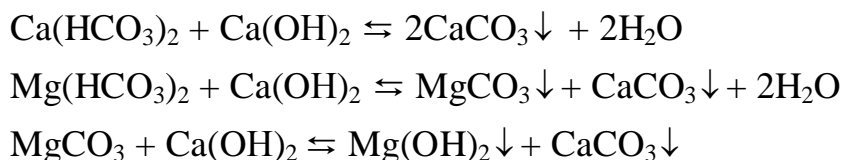
I. Термічний спосіб. Карбонатна (тимчасова) твердість знижується в результаті кип'ятіння (застосовується, якщо некарбонатна твердість значно менше карбонатної):



Термічний спосіб зменшує твердість води до 1ммоль/дм³.

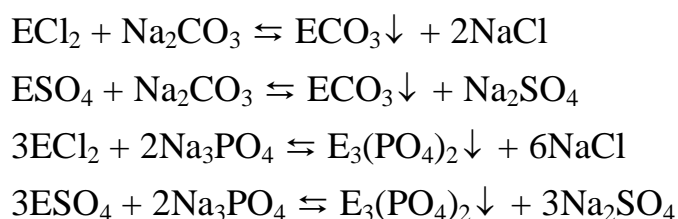
II. Хімічний спосіб.

A) Карбонатну твердість можна усунути додаванням до води вапна (гідроксиду кальцію):



Методом вапнування можна знизити твердість води до 0,35 ÷ 1ммоль/дм³.

B) Усунення некарбонатної твердості відбувається при додаванні соди та фосфатів за рахунок переходу сульфатів і хлоридів кальцію та магнію у нерозчинні карбонати або фосфати (E= Ca²⁺ та Mg²⁺):



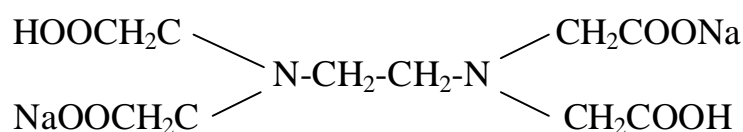
Додавання соди та фосфатів пом'якшує воду до 0,035 ÷ 0,07ммоль/дм³.

III. Використання іонітів. Ефективно очистити воду можна пропусканням її через колонку, що заповнена іонообмінною полімерною смолою. Серед таких іонітів розрізняють катіоніти та аніоніти. Катіоніти R – H або R – Na вміщують катіони H⁺ або Na⁺, що здатні заміщуватися на катіони Ca²⁺ та Mg²⁺. Аніоніти R – OH вміщують гідроксогрупи (OH⁻), які здатні до обміну на аніони SO₄²⁻ або Cl⁻ (R – радикал, або залишок молекули, що з'єднана з функціональною групою). При контакті твердої

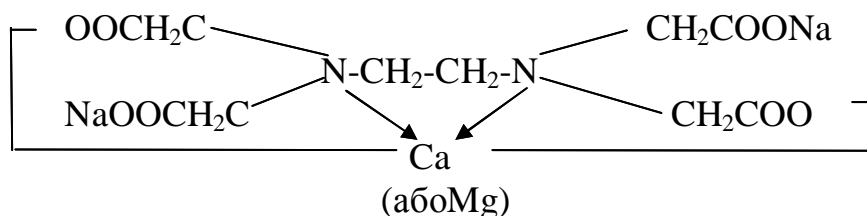
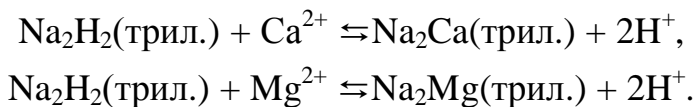
води з іонами відбувається обмін іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} на іони H^+ або Na^+ , а аніони SO_4^{2-} та Cl^- обмінюються на групи OH^- . Використовуючи іонообмінні полімерні смоли, можна одержати повне знесолення води. Таким методом пом'якшують воду до $0,01$ ммоль/дм³.

Для регенерації Н-катионіту його слід обробити хлоридною або сульфатною кислотою; внаслідок цього іони Ca^{2+} та Mg^{2+} переходять у розчин, а катионіт знову насичується іонами H^+ . Для регенерації аніоніту слід його обробити розчином лугу; у цьому разі увібранні аніони будуть витіснитися у розчин, а аніоніт насичуватиметься іонами OH^- .

Для визначення загальної твердості застосовують трилонометричний метод. Він заснований на здатності трилону Б (двунатрієва сіль етилендіамінотетраоцтової кислоти)

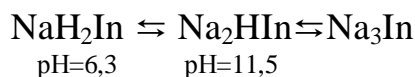


утворювати з іонами магнію та, особливо, кальцію малодисоційовані комплекси:



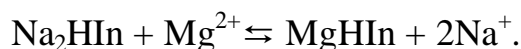
У якості індикатора використовують хромоген чорний (кислотнолужний індикатор з трьома кольорами переходу забарвлення розчину):

винно-червоний блакитний жовтувато-сірий

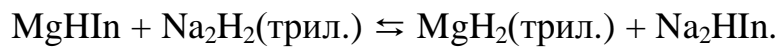


Хромоген чорний утворює з іонами Mg^{2+} малодисоційований комплекс фіолетово-червоного кольору, а при відсутності іонів Mg^{2+} розчин зафарбовується у блакитний колір:

фіолетово-червоний блакитний



Сполука магнію з індикатором більш дисоційована, ніж комплекс магнію з трилономБ. Тому, при добавленні трилону, магній із комплексу з хромогеном переходить у сполуку з трилоном:



Отже, при титруванні трилоном спочатку з ним сполучаються іони Ca^{2+} , а потім іони Mg^{2+} . При переході іонів магнію із комплексу з хромогеном у сполуку з трилоном розчин змінює фіолетово-червоне забарвлення на блакитне.

Оскільки індикатор змінює своє забарвлення не тільки у залежності від вмісту магнію, а й від рН розчину, то у розчин, що титрують, добавляють буфер ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), який підтримує $\text{pH} \approx 10$.

Трилонометричний метод є найбільш швидкий метод визначення суми кальцію та магнію у воді. Середня похибка методу $\approx 2\%$.

Цей метод застосовують для вод різної мінералізації, але, враховуючи слабо лужну реакцію у розчині при титруванні, не слід мати концентрацію іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у пробі води більше, ніж 0,5мг.екв.

Визначення проводять таким чином: у конічну колбу об'ємом 200мл відміряють піпеткою певний об'єм досліджуваної води та додають дистильовану воду до загального об'єму 100мл, 5мл буферного розчину та декілька крапель розчину індикатора. Рідину ретельно перемішують та потім титрують 0,02н. розчином трилону Б до переходу забарвлення від фіолетово-червоного до блакитного. Кінець титрування більш помітний, якщо поряд поставити заздалегідь перетитровану пробу, до кольору якої й слід титрувати; при подальшому добавленні трилону інтенсивність його кольору не змінюється.

Розрахунок сумарного вмісту іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} (мг-екв/л) розраховують за формулою:

$$T_{\text{заг.}} = \frac{nN1000}{V},$$

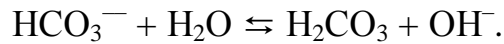
де: n – кількість розчину трилону Б, витрачена на титрування, мл;

N – нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V – об'єм води, що брали для визначення, мл.

Визначення карбонатної твердості води полягає у визначенні концентрації гідрокарбонат – іонів HCO_3^- та еквівалентної їм концентрації іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} . Пробу води титрують розчином соляної кислоти у присутності індикатора метилового оранжевого до переходу забарвлення від жовтого до оранжевого. Метилловий оранжевий – це кислотно-основний індикатор, що змінює свій колір від червоного ($\text{pH} < 3,1$) до жовтого ($\text{pH} > 4,4$), при проміжних значеннях $3,1 < \text{pH} < 4,4$ – колір оранжевий.

Аніон HCO_3^- гідролізується у воді:



Тому, якщо карбонатна твердість (T_k) > 0 , вода має лужну реакцію середовища, та при додаванні індикатора метилового оранжевого розчин зафарбовується у жовтий колір. При титруванні проби води розчином HCl протікає реакція нейтралізації:



Іони H^+ нейтралізують кількість іонів OH^- , що еквівалентне концентрації іонів HCO_3^- , та розчин змінює колір на оранжевий.

Визначення карбонатної твердості проводять таким чином: у конічну колбу на 200мл відміряють 100мл проби досліджуваної води, додають 2-3 краплі індикатора метилового оранжевого та титрують 0,1н розчином HCl до появи стійкого оранжевого забарвлення.

Розрахунок карбонатної твердості (T_k) проводять за формулою:

$$T_k = \frac{nN1000}{V} \text{ мг-екв/л,}$$

де: n – кількість розчину HCl , що пішов на титрування, мл;

N – нормальність розчину HCl , що пішов на титрування, г-екв/л;

V – об'єм проби досліджуваної води, мл.

Розрахунок некарбонатної (постійної) твердості. Постійна твердість є однією з важливих для технічних цілей характеристик якості води. Некарбонатна твердість характеризує ту твердість, що остається після кип'ятіння води. Тому її величина залежить від концентрації іонів кальцію та магнію, що після кип'ятіння врівноважуються іонами SO_4^{2-} та Cl^- . Цю частину твердості води легко знайти по різниці між загальною та карбонатною твердістю її.

Після визначення загальної та карбонатної твердості розраховують некарбонатну (постійну) твердість за формулою:

$$T_n = T_{\text{заг.}} - T_k \text{ (мг.екв/л).}$$

5.2 Практична частина. Приклади розв'язання завдань

Приклад №1

Розрахуйте загальну твердість природної води, якщо на реакцію з солями твердості, які вміщувались у 100мл води, при титруванні потрібно було затратити 4см^3 розчину комплексна III (трилону Б) з концентрацією $0,1\text{моль/дм}^3$. Яку масу фосфату натрію Na_3PO_4 потрібно додати у 500 дм^3 води для її пом'якшення?

Розв'язання:

Загальну твердість води розраховують за формулою:

$$T = \frac{[T] \cdot V_T \cdot 1000}{V_{H_2O}};$$

де: $[T]$ – концентрація титранта (розчину трилону Б), яка має значення $0,1 \text{ моль/дм}^3$;

V_T – об'єм титранта (розчину трилону Б), $V_T = 4 \text{ см}^3$;

V_{H_2O} – об'єм проби води, $V_{H_2O} = 100 \text{ см}^3$.

Тоді розраховують твердість у даній пробі води:

$$T = \frac{0,1 \times 4 \times 1000}{100} = 4 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Таким чином, у 1 дм^3 води вміщується 4 ммоль солей твердості, а в 500 дм^3 води вміщується $500 \cdot 4 / 1 = 2000 \text{ ммоль}$ еквівалентів солей, які обумовлюють її твердість.

Далі розрахуємо, яку масу фосфату натрію Na_3PO_4 потрібно додати у 500 дм^3 води для її пом'якшення.

Розрахуємо молярну масу еквіваленту фосфату натрію:

$$\text{Мекв.} = f_{\text{екв}} \cdot M(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{164}{3} = 54,7 \text{ г/моль} = 54,7 \text{ мг/ммоль}.$$

Тому для усунення твердості в 500 дм^3 води потрібно додати таку масу фосфату натрію:

$$m(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 2000 \cdot 54,7 = 109400 \text{ мг} = 109,4 \text{ г}.$$

Відповідь: $T = 4 \text{ ммоль/дм}^3$; $m(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 109,4 \text{ г}$.

Приклад №2

За результатами гідрохімічного аналізу мінеральна вода вміщує $0,38 \text{ г/дм}^3$ іонів Ca^{2+} та $0,08 \text{ г/дм}^3$ іонів Mg^{2+} . Розрахуйте загальну твердість води та масу карбонату натрію Na_2CO_3 , яку необхідно додати для пом'якшення $5,6 \text{ м}^3$ цієї води.

Розв'язання:

Загальну твердість води розраховують за формулою:

$$T_{\text{заг.}} = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{\text{Мекв}(\text{Ca}^{2+})} + \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{\text{Мекв}(\text{Mg}^{2+})} = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{20} + \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{12},$$

де: $m(\text{Ca}^{2+})$, $m(\text{Mg}^{2+})$ – маса іонів, відповідно Ca^{2+} та Mg^{2+} , що вміщуються у 1 дм^3 води (мг).

Тому: $m(\text{Ca}^{2+}) = 0,38\text{г} = 380\text{мг}$; $m(\text{Mg}^{2+}) = 0,08\text{г} = 80\text{мг}$.

$$T_{\text{заг.}} = \frac{380}{20} + \frac{80}{12} = 25,7\text{ммоль/дм}^3;$$

Таким чином, у 1 дм^3 води вміщується $25,7\text{ммоль}$ солей твердості, а в $5,6\text{м}^3$ (5600 дм^3) води вміщується $5600 \cdot 25,7/1 = 143920\text{ммоль}$ еквівалентів солей, які обумовлюють її твердість.

Далі розрахуємо, яку масу соди Na_2CO_3 потрібно додати у $5,6\text{м}^3$ води для її пом'якшення.

Розрахуємо молярну масу еквіваленту соди:

$$M_{\text{екв.}} = f_{\text{екв.}} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \cdot 106 = 53\text{г/моль} = 53\text{мг/ммоль}.$$

Тому для усунення твердості в $5,6\text{м}^3$ води потрібно додати таку масу соди:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 143920 \cdot 53 = 7627760\text{мг} = 7,63\text{кг}.$$

Відповідь: $T = 25,7\text{ммоль/дм}^3$; $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 7,63\text{кг}$.

Приклад №3

При кип'ятінні 250см^3 води, яка вміщує $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, отримали осад масою $3,5\text{мг}$. Розрахуйте карбонатну твердість води та масу вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що необхідно додати для пом'якшення 1м^3 цієї води.

Розв'язання:

При кип'ятінні води з солями карбонатної твердості реакція відбувається за рівнянням:



Тобто маса осаду $m(\text{CaCO}_3) = 3,5\text{мг}$. Масу солей карбонатної твердості можна розрахувати використовуючи закон еквівалентів:

$$\frac{m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)}{M_{\text{екв.}}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)} = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M_{\text{екв.}}(\text{CaCO}_3)};$$

$$m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{m(\text{CaCO}_3) \times M_{\text{екв.}}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)}{M_{\text{екв.}}(\text{CaCO}_3)}.$$

Розрахуємо молярні маси еквівалентів солей $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ та CaCO_3 :

$$\text{Мекв}(\text{CaCO}_3) = 1/2 \cdot 100 = 50\text{г/моль} = 50\text{мг/ммоль}.$$

$$\text{Мекв}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 1/2 \cdot 162 = 81\text{г/моль} = 81\text{мг/ммоль}.$$

Розрахуємо масу солі гідрокарбонат кальцію, яка обумовлює карбонатну твердість води:

$$m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{3,5 \times 81}{50} = 5,67\text{мг}.$$

Карбонатну твердість води визначимо за формулою:

$$T_k = \frac{m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)}{\text{Мекв}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) \times V(\text{H}_2\text{O})};$$

$$T_k = \frac{5,67}{81 \times 0,25} = 0,28\text{ммоль/дм}^3;$$

Таким чином, у 1 дм³ води вміщується 0,28ммоль солей твердості, а в 1м³ (1000 дм³) води вміщується 1000·0,28/1 = 280ммоль еквівалентів солей, які обумовлюють її карбонатну твердість.

Далі розрахуємо, яку масу вапна Ca(OH)₂ потрібно додати у 1м³ води для її пом'якшення.

Розрахуємо молярну масу еквіваленту вапна:

$$\text{Мекв.} = f_{\text{екв}} \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2 \cdot 74 = 37\text{г/моль} = 37\text{мг/ммоль}.$$

Тому для усунення твердості в 1м³ води потрібно додати таку масу вапна:

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 280 \cdot 37 = 10360\text{мг} = 10,36\text{г}.$$

Відповідь: $T = 0,28\text{ммоль/дм}^3$; $m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 10,36\text{г}$.

5.3 Питання та завдання для самостійної перевірки знань студентів

1. Які основні вимоги до фізичних властивостей води при її використанні для господарсько-питних потреб?
2. Яким вимогам має відповідати питна вода?
3. Які існують стандарти якості за хімічним складом питної води?
4. Які існують вимоги для мінералізації питної води?
5. Яке значення для оцінки питної води мають характеристики її мікробіологічного складу?
6. Яке допустиме значення колі-індекса, як основного мікробіологічного показника питної води?
7. Присутність яких іонів у воді зумовлюють її загальну твердість?

8. Які хімічні реакції відбуваються при додаванні до твердої води соди Na_2CO_3 ? Який тип твердості усувається таким чином?
9. Солі яких металів зумовлюють карбонатну (тимчасову) твердість природної води? Назвіть основні методи усунення тимчасової твердості води.
10. Напишіть, які хімічні реакції відбуваються при додаванні до твердої води вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$? Який тип твердості можна усунути таким чином?
11. Що називають некарбонатною (постійною) твердістю природної води? Охарактеризуйте основні методи її усунення.
12. Чому тверду воду не можна застосовувати для отримання пари на ТЕС?
13. Який метод зм'якшення води називають термічним? Напишіть хімічні реакції, що протікають при зм'якшенні води цим методом.
14. Які аналітичні методи визначення загальної, карбонатної та некарбонатної твердості води ви знаєте?
15. У 1дм^3 води вміщується 38мг іонів Mg^{2+} та 108мг іонів Ca^{2+} . Розрахуйте загальну твердість води та масу натрію карбонату, що необхідно додати у воду для її зм'якшення.
16. В яких одиницях виражається твердість води? Чому дорівнює некарбонатна твердість води, у 10дм^3 якої вміщується $0,5\text{г}$ MgCl_2 ? Яку масу Na_2CO_3 треба додати, щоб її усунути?
17. Розрахуйте карбонатну твердість, якщо на титрування 100см^3 води треба було 5см^3 розчину HCl з концентрацією $0,1\text{моль/дм}^3$. Яку масу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ необхідно додати у 1м^3 води для її усунення?
18. Розрахуйте загальну твердість води, якщо на реакцію з солями твердості, що вміщуються у 100см^3 води, треба було 4см^3 розчину трилону Б з концентрацією $0,1\text{моль/дм}^3$. Яку масу фосфату натрію Na_3PO_4 необхідно додати у 500дм^3 води для її усунення?
19. У чому сутність іонітного способу усунення твердості природної води? Через іонітний фільтр пропустили 200см^3 води, загальна твердість якої 4ммоль/дм^3 . Скільки моль еквівалентів Mg^{2+} та Ca^{2+} затримано фільтром, якщо твердість води знижена до $0,5\text{ммоль/дм}^3$?
20. Які хімічні реакції протікають при кип'ятінні води, що вміщує гідрокарбонати кальцію та магнію? Розрахуйте карбонатну твердість води, якщо у 1дм^3 її вміщується по $0,8\text{г}$ цих солей.
21. Мінералізована вода вміщує $0,38\text{г/дм}^3$ іонів кальцію та $0,08\text{г/дм}^3$ іонів магнію. Розрахуйте загальну твердість води та масу Na_3PO_4 , яку необхідно додати у $5,6\text{м}^3$ води для її усунення?
22. Загальна твердість води дорівнює $7,2\text{ммоль/дм}^3$; у результаті пропускання її через іонообмінний фільтр твердість знизилась до $0,5\text{ммоль/дм}^3$. Скільки мегамолей еквівалентів Mg^{2+} та Ca^{2+} затримано фільтром?

Список рекомендованої літератури

Основна література

1. Пелешенко В.І., Хільчевський В.К. Загальна гідрохімія: Підручник. – К.: Либідь, 1997. – 384 с.
2. Горев Л.М. та ін. Гідрохімія України. – Київ.: Вища школа, 1995. – 307 с.
3. Алёкин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 442 с.
4. Никаноров А.М. Гидрохимия: Учебник. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 351 с.
5. Глинка Н.Л. Общая химия (Раздел «Вода. Растворы»). – М.: КНОРУС, 2011. – 752 с.
6. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии (Раздел «Растворы»), Л.: Химия, 1988. – 264 с.

Додаткова література

7. Федорова Г.В. «Гідрохімія і методи гідрохімічних досліджень»: Конспект лекцій. Дніпропетровськ: «Економіка», 2006. – 79 с.
8. Гопченко Є.Д., Шахназарова Ж.Р. «Гідрохімія України»: Конспект лекцій. Дніпропетровськ: «Економіка», 2005. – 89 с.
9. Никаноров А.М., Посохов Е.В. Гидрохимия. Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 232 с.
10. Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеиздат: 1989. – 391 с.
11. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. «Руководство по химическому анализу вод суши» - Л.: Гидрометиздат, 1973. – 270 с.
12. Унифицированные методы анализа вод./Под общей редакцией д.х.н. проф. Ю.Ю. Лурье – М.: Химия, 1971, 375 с.

Оформлення титульного листа реферату

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Одеський державний екологічний університет

Кафедра хімії навколишнього середовища

РЕФЕРАТ

з дисципліни «Гідрохімічні дослідження водних екосистем»

Тема: «.....»

Виконав: П.І.Б. студента

Група

Перевірив: П.І.Б. викладача

ОДЕСА 20____

Додаток 2

Добуток розчинності деяких малорозчинних електролітів при 25⁰С

Формула електроліту	ДР	Формула електроліту	ДР
AgBr	6×10^{-13}	Cu(OH) ₂	$2,2 \times 10^{-20}$
AgCl	$1,8 \times 10^{-10}$	CuS	6×10^{-36}
Ag ₂ CrO ₄	4×10^{-12}	Fe(OH) ₂	1×10^{-15}
AgI	$1,1 \times 10^{-16}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \times 10^{-38}$
Ag ₂ S	6×10^{-50}	FeS	5×10^{-18}
Ag ₂ SO ₄	2×10^{-5}	HgS	$1,6 \times 10^{-52}$
BaCO ₃	5×10^{-9}	MnS	$2,5 \times 10^{-10}$
BaCrO ₄	$1,6 \times 10^{-10}$	PbBr ₂	$9,1 \times 10^{-6}$
BaSO ₄	$1,1 \times 10^{-10}$	PbCl ₂	2×10^{-5}
CaCO ₃	5×10^{-9}	PbCrO ₄	$1,8 \times 10^{-14}$
CaC ₂ O ₄	2×10^{-9}	PbI ₂	8×10^{-9}
CaF ₂	4×10^{-11}	PbS	1×10^{-27}
CaSO ₄	$1,3 \times 10^{-4}$	PbSO ₄	$1,6 \times 10^{-8}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1×10^{-29}	SrSO ₄	$3,2 \times 10^{-7}$
Cd(OH) ₂	2×10^{-14}	Zn(OH) ₂	1×10^{-17}
CdS	$7,9 \times 10^{-27}$	ZnS	$1,6 \times 10^{-24}$

Додаток 3

Стандартні електродні потенціали деяких систем у водних розчинах при 25°C.

Окиснена форма	Відновлена форма	Рівняння процесу	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	$\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,149
$\text{S} + 2\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{S}_{(г)}$	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0,17
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,15
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2,05
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + 1\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + 1\bar{e} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,99
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ - 1\bar{e} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,84
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ - 1\bar{e} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,81
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+$	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 5\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,95
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	$\text{NO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_2^- + \text{H}^+ + 1\bar{e} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,98
$\text{I}_{2(\text{розчин})}$	2I^-	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^-$	0,54
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	$\text{I} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{I} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,08
2H^+	H_2	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{O}_{2(г)} + 4\text{H}^+$	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,46
$\text{Br}_{2(\text{розчин})}$	2Br^-	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,07
$\text{MnO}_{2(г)} + 4\text{H}^+$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,28
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_{2(г)} + 4\text{OH}^-$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,57
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
F_2	2F^-	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{F}^-$	2,85
$\text{Cl}_{2(г)}$	2Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,89
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,36
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$\text{CrO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,95
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56

Таблиця розчинності солей та основ у воді

Аніони	Катіони																						
	K ⁺	Na ⁺	NH ⁴⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Sn ²⁺	
OH ⁻	P	P	P	P	P	BP	H	H	H	H	H	H	H	H	H	BP	H	H	H	H	H	H	H
F ⁻	P	P	P	BP	BP	BP	BP	BP	H	BP	BP	BP	BP	P	P	P	-	BP	BP	H	H	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P	P	P	P	H	P	P	P	BP	-	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P	P	P	P	H	P	P	P	BP	-	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	H	P	BP	H	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	P	BP	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	BP	-	-	-	H	-	H	H	-	H	-	-	H	H	-	-	-
SO ₄ ²⁻	P	P	P	H	BP	BP	P	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	-	P	P	BP	P	P	P
PO ₄ ³⁻	P	P	P	H	H	H	H	H	BP	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	H	BP	P	P	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	H	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	-	P	P	P	P	H	-
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P	P	P	-	-

Примітка: **P** – розчинні у воді; **BP** – важкорозчинні (малорозчинні); **H** – практично нерозчинні; “-“ риска означає, що речовина не існує або розкладається водою.

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

ПЕРІОД	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII												
1	H Гідроген Водень	1 1,0079													He Гелій	2 4,0026	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Протонне число (порядковий номер) </div>										
	Li Літій	3 6,941	Be Берилій	4 9,0122	B Бор	5 10,811	C Карбон Вуглець	6 12,011	N Нітроген Азот	7 14,007	O Оксиген Кисень	8 15,999	F Флуор Фтор	9 18,998	Ne Неон	10 20,179											
3	Na Натрій	11 22,990	Mg Магній	12 24,305	Al Алюміній	13 26,982	Si Силіцій	14 28,086	P Фосфор	15 30,974	S Сульфур Сірка	16 32,066	Cl Хлор	17 35,453	Ar Аргон	18 39,948											
4	K Калій	19 39,098	Ca Кальцій	20 40,078	21 44,956	Sc Скандій	22 47,88	Ti Титан	23 50,942	V Ванадій	24 51,996	Cr Хром	25 54,938	Mn Манган	26 55,847	Fe Ферум Залізо	27 58,933	Co Кобальт	28 58,69	Ni Нікель Нікель							
	29 63,546	Cu Купрум Мідь	30 65,39	Zn Цинк	31 69,723	Ga Галій	32 72,59	Ge Германій	33 74,922	As Арсен	34 78,904	Se Селен	35 79,904	Br Бром	36 83,80	Kr Криптон											
5	Rb Рубідій	37 85,468	Sr Стронцій	38 87,62	39 88,906	Y Ітрій	40 91,224	Zr Цирконій	41 92,906	Nb Ніобій	42 95,94	Mo Молибден	43 [99]	Tc Технецій	44 101,07	Ru Рутеній	45 102,91	Rh Родій	46 106,42	Pd Паладій							
	47 107,87	Ag Аргентум Срібло	48 112,41	Cd Кадмій	49 114,82	In Індій	50 118,71	Sn Станум Олово, цина	51 121,75	Sb Стибій	52 127,60	Te Телур	53 126,90	I Іод Йод	54 131,29	Xe Ксенон											
6	Cs Цезій	55 132,91	Ba Барій	56 137,33	57 138,91	*La Лантан	72 178,49	Hf Гафній	73 180,95	Ta Тантал	74 183,85	W Вольфрам	75 186,21	Re Реній	76 190,2	Os Осмій	77 192,22	Ir Іридій	78 195,08	Pt Платина							
	79 196,97	Au Аурум Золото	80 200,59	Hg Меркурій Ртуть	81 204,38	Tl Талій	82 207,2	Pb Плюмбум Свинець, оливо	83 208,98	Bi Бісмут	84 [209]	Po Полоній	85 [210]	At Астат	86 [222]	Rn Радон											
7	Fr Францій	87 [223]	Ra Радій	88 226,03	89 [227]	**Ac Активій	104 [261]	Db Дубній	105 [262]	Jl Джолотій	106 [263]	Rf Резерфордій	107 [262]	Bh Борій	108 [265]	Hn Ганій	109 [266]	Mt Майтнерій	110 58,69	Uun Унунілій							
* Лантаноїди																											
58 140,12	Ce Церій	59 140,91	Pr Празеодим	60 144,24	Nd Неодим	61 [147]	Pm Прометій	62 150,36	Sm Самарій	63 151,96	Eu Європій	64 157,25	Gd Гадоліній	65 158,93	Tb Тербій	66 162,50	Dy Диспрозій	67 164,93	Ho Гольмій	68 167,26	Er Ербій	69 168,93	Tm Тулій	70 173,04	Yb Ітербій	71 174,97	Lu Лютецій
** Актиноїди																											
90 232,04	Th Торій	91 [231]	Pa Протактиній	92 238,03	U Уран	93 [237]	Np Нептуній	94 [244]	Pu Плутоній	95 [243]	Am Америцій	96 [247]	Cm Кюрій	97 [247]	Bk Берклій	98 [251]	Cf Каліфорній	99 [252]	Es Ейнштейній	100 [257]	Fm Фермій	101 [258]	Md Менделєвій	102 [259]	No Нобелій	103 [260]	Lr Лоуренсій

ЗБІРНИК МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК
до практичних занять
з дисципліни
«ГІДРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ»

для студентів IV-го курсу природоохоронного факультету
Напрямок підготовки – «Екологія, охорона навколишнього середовища та
збалансоване природокористування»
Спеціалізація - гідроекологія
Рівень підготовки - бакалавр

Укладач: Васильєва М.Г., старший викладач кафедри хімії навколишнього
середовища ОДЕКУ.

Підп. до друку
Умовн. друк. арк.

Формат 60 x 84/16
Тираж

Папір офс.
Зам. №

Надруковано з нового оригінал-макета

Одеський державний екологічний університет
65016, Одеса, вул. Львівська, 15
