МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Р.М. Мухаметшина

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

к практическим занятиям по дисциплине

«Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»

по направлению подготовки 20.03.01

Техносферная безопасность

Казань

2022

УДК 543+543.5
ББК 24.4+24.6
М 92

М92 Учебно-методическое пособие к практическим занятиям по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» по направлению подготовки 20.03.01 Техносферная безопасность / Р.М. Мухаметшина. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитект.-строит. ун-та, 2022. – 119 с.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Учебно-методическое пособие составлено в соответствии с программой дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа».

Предназначено для бакалавров, обучающихся по направлению подготовки 20.03.01 Техносферная безопасность, направленность (профиль) «Инженерная защита окружающей среды».

Рецензенты:
Кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества Казанского государственного технологического университета,
С.М. Горюнова

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии и инженерной экологии в строительстве Казанского государственного архитектурно-строительного университета
В.Ю. Осипова

УДК 543+543.5
ББК 24.4+24.6

© Казанский государственный архитектурно-строительный университет, 2022
© Мухаметшина Р.М.,2022

Содержание

Введение ….……4

Практическое занятие №1. Способы выражения концентрации растворов….…….……..…….….5

Практическое занятие №2. Общие вопросы теории растворов ……...….14

Практическое занятие №3. Кислотно-основное равновесие ...…….....23

Практическое занятие №4. Буферные растворы……....……44

Практическое занятие №5. Гидролиз в химическом анализе..……...…...59

Практическое занятие №6. Равновесие в системе осадок – раствор…....71

Практическое занятие №7. Комплексные соединения в химическом анализе.....86

Практическое занятие №8. Окислительно-восстановительное равновесие…….……..……..96

Библиографический список……113

Приложения ……...114

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие написано в соответствии с программой дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа». Предназначено для студентов направления подготовки Техносферная безопасность, профиль «Инженерная защита окружающей среды».

Целью учебно-методического пособия по выполнению практических работ является углубление и закрепление знаний по аналитической химии, формирование навыков самостоятельной работы, учебно-методическим материалом и справочной литературой.

Каждый раздел начинается с небольшого теоретического введения, которое содержит сведения, необходимые для самостоятельного решения задач, а также контрольные вопросы, облегчающие подготовку к сдаче коллоквиумов и экзамена. Приведены примеры выполнения аналитических расчетов, необходимые справочные данные. Рассмотрены вопросы использования табличных значений констант растворимости, кислотности, основности, устойчивости и стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для решения химико-аналитических задач. Знание теоретических основ химических методов анализа и умение проводить расчеты, связанные с различными реакциями для обнаружения и определения веществ, позволяют выбирать оптимальные условия проведения анализа.

Учебно-методическое пособие составлено в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования к содержанию уровня подготовки студентов по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа».

Практическое занятие №1

Способы выражения концентрации растворов

Основные величины в химическом анализе

Количество вещества является основной величиной в количественных расчетах, определяющей число элементарных частиц этого вещества.

Количество вещества может быть выражено как в физических единицах массы (г, мг), так и в химических единицах.

Химической единицей количества вещества является «моль».

Моль – это количество вещества, которое содержит столько же элементарных частиц, сколько атомов содержится в 12 граммах изотопа углерода C_{12}.

Понятие «моль» относится к такому же ряду понятий, что и «тысяча», «миллиард», но предназначено для подсчета еще большего числа частиц. Один моль содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро) структурных единиц.

При употреблении единицы «моль» нужно указывать, какие элементарные частицы имеются в виду: атомы, молекулы, ионы, эквиваленты или другие частицы или специфические группы частиц.

Символ для обозначения количества вещества - n; количество вещества X обозначается n(X). Род частиц X определяется их конкретным обозначением в скобках: $\mathrm{n(X)}; \mathrm{n(Mg^{2+})}; \mathrm{n(1/2\,Mg^{2+})}; \mathrm{n(MgCl_2)}; \mathrm{n(MgCl_2 \cdot 6H_2O)}$.

Например:

$\mathrm{n(H^+)} = 10^{-6}$ моль; $\mathrm{n(Mg^{2+})} = 2$ ммоль; $\mathrm{n}(KMnO_4) = 0{,}1$ моль.

Слова «вещество», «элементарный объект», «структурная единица», «формульная единица», «элементарная сущность» и другие, определяющие конкретный объект для количественного анализа, являются синонимами.

Старые, не употребляемые в настоящее время единицы измерения количества вещества, конкретизирующие различные частицы в своем названии (г-моль, г-ион, г-атом, г-экв), заменены общим термином «моль».

Вычисление фактора эквивалентности, эквивалента и молярной концентрации эквивалента

Количественные расчеты удобно проводить с использованием понятия эквивалент.

Эквивалент вещества X – это некая условная или реальная частица, которая в данной конкретной реакции (или ряде реакций) будет эквивалентна одному протону водорода в данной реакции кислотно-основного взаимодействия или одному электрону в данной реакции окисления-восстановления.

Под условной частицей понимаются как реально существующие частицы (молекулы, ионы, электроны и т.д.), так и доли таких частиц (например, 1/2 иона) или их группы.

Доля реальной частицы определяется *фактором эквивалентности* $f_{\text{экв}}(\text{X})$, т.е. фактор эквивалентности показывает, какая доля реальной частицы эквивалентна одному протону в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Фактор эквивалентности обратно пропорционален числу эквивалентности z.

$$f_{\text{экв}}(\text{X}) = \frac{1}{z},$$

$$f_{\text{экв}}(\text{X}) \leq 1.$$

Фактор эквивалентности и число эквивалентности зависят от типа реакции и глубины ее протекания.

В реакции кислотно-основного взаимодействия z определяется количеством нейтрализованных протонов, в окислительно-восстановительных реакциях – количеством электронов, участвующих в полуреакциях окисления или восстановления.

В общем виде для кислотно-основной реакции

$$\text{H}_\text{n}\text{A} + \text{nOH}^- \rightarrow \text{nH}_2\text{O} + \text{A}^{\text{n}-}$$

$$f_{\text{экв}}(\text{H}_\text{n}\text{A}) = \frac{1}{\text{n}}.$$

Для реакции

$$\text{H}_\text{n}\text{A} + \text{mOH}^- \rightarrow \text{mH}_2\text{O} + \text{H}_{\text{n}-\text{m}}\text{A}^{\text{m}-}$$

$$f_{\text{экв}}(\text{H}_\text{n}\text{A}) = \frac{1}{\text{m}}.$$

Соответственно, фактор эквивалентности фосфорной кислоты

$$f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2}$$

в реакции

$$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O},$$

так как из трёх протонов в составе кислоты было нейтрализовано только 2.

При определении $f_{экв}(X)$ в окислительно-восстановительных реакциях следует учитывать число электронов, участвующих в полуреакциях.

Для окислительно-восстановительной реакции типа

$$mOx_1 + nRed_2 \rightarrow mRed_1 + nOx_2$$

полуреакция восстановления выражается следующим уравнением:

$$Ox_1 + n\tilde{e} \rightarrow Red_1,$$

следовательно,

$$f_{экв}(Ox_1) = \frac{1}{n}.$$

Таким образом, $f_{экв}$ вещества X равен обратной величине числа электронов, участвующих в полуреакциях окисления или восстановления,

$$Red_2 - m\tilde{e} \rightarrow Ox_2, \qquad f_{экв}(Red_2) = \frac{1}{m}.$$

Рассмотрим конкретную окислительно-восстановительную реакцию

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O.$$

Запишем уравнение полуреакции восстановления

$$MnO_4^- + 5\tilde{e} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O,$$

следовательно,

$$f_{экв}(KMnO_4) = \frac{1}{5}.$$

В соответствии с полуреакцией окисления

$$Fe^{2+} - \tilde{e} \rightarrow Fe^{3+}, \quad f_{экв}(Fe^{2+}) = 1.$$

Молярная масса M (X) – масса одного моля вещества. Молярную массу находят как отношение массы (m) вещества к его количеству в молях

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)} \text{ [кг/моль, г/моль, мг/ммоль,]}.$$

Практическая единица молярной массы в системе СИ – г/моль.

Понятие молярной массы относится ко всем реальным и условным частицам, участвующим в химическом взаимодействии. Так, например, молярная масса эквивалента обозначается $\mathrm{M}\left(\frac{1}{z}\mathrm{X}\right)$, и это означает массу одного моля эквивалента.

Молярная масса эквивалента вещества X – масса одного моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X

$$f_{\text{экв}} \cdot \mathrm{M(X)} = \mathrm{M}\left(\frac{1}{\mathrm{z}}\mathrm{X}\right).$$

$\mathrm{M}\left(\frac{1}{\mathrm{z}}\mathrm{X}\right)$ тождественна издавна известному грамм-эквиваленту вещества X, но в связи с изменением понятия о моле изменилась и трактовка эквивалента.

В системе СИ определяют «концентрацию количества вещества», заменив обычный термин «концентрация».

Молярная концентрация (концентрация количества вещества) $\mathrm{C(X)}$ – это отношение количества вещества $\mathrm{n(X)}$ к объему раствора $\mathrm{V(X)}$

$$\mathrm{C(X)} = \frac{\mathrm{n(X)}}{\mathrm{V(X)}}.$$

С учетом соотношения

$$\mathrm{M(X)} = \frac{\mathrm{m(X)}}{\mathrm{n(X)}}, \qquad \mathrm{C(X)} = \frac{\mathrm{m(X)}}{\mathrm{M(X)V(X)}}, \text{моль/дм}^3.$$

В связи с тем, что основной единицей количества вещества является «моль», вместо термина «концентрация количества вещества» используется термин «молярная концентрация». В системе СИ молярная концентрация обозначается моль/дм^3. Раствор, в котором концентрация количества вещества составляет 0,1 моль/дм^3, часто называют децимолярным раствором и обозначают как 0,1 м раствор. Поскольку прежний термин «молярность» полностью охватывается новым термином «концентрация количества вещества», то он является излишним и рекомендуется от него в дальнейшем отказаться. Однако использование прилагательного «молярный» разрешается.

Термин «молярная концентрация» распространяется на концентрацию любых видов частиц.

Молярную концентрацию эквивалента $\mathrm{M}\left(\frac{1}{\mathrm{z}}\mathrm{X}\right)$ называли ранее «нормальностью», а растворы «нормальными». В системе СИ слово «нормальность» не применяется. Слово «нормальный» в тексте принято сокращенно обозначать **«н».** Например, 2 н раствор $\mathrm{H_2SO_4}$, или 2 н $\mathrm{H_2SO_4}$, или $\mathrm{C}\left(\frac{1}{2}\mathrm{H_2SO_4}\right) = 2$ моль/дм^3.

При расчете молярной концентрации эквивалента структурной единицей является эквивалент, поэтому рекомендуется использовать размерность $C\left(\frac{1}{z}X\right) - моль_{экв}/дм^3$.

Если нормальные и молярные концентрации совпадают, то употребляют только слово «молярные».

В общем виде соотношение между молярной концентрацией и молярной концентрацией эквивалента представляется в виде

$$C(X) = \frac{1}{z} \cdot C\left(\frac{1}{z}X\right).$$

Титр (массовая концентрация) $T(X)$ – это отношение массы вещества к объему раствора:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V(X)}, г/см^3.$$

Массовая концентрация, выраженная в $г/см^3$, называется титром или титром рабочего раствора. Для вычисления массы определяемого вещества (Y) по результатам титрования часто используют *условный титр рабочего раствора по определяемому веществу* T(X/Y), который показывает, какому количеству граммов вещества Y эквивалентен 1 см3 рабочего раствора X. Условный титр T(X/Y) выражается в $г/см^3$.

Массовая доля ω (X) компонента в веществе – это отношение массы X-го компонента m (X), содержащегося в веществе, к общей массе вещества **а**.

Массовое отношение (доля) является относительной величиной, поэтому единицами являются доли единицы, проценты, промилле и миллионные доли.

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{a} - доли\ единицы,$$

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{a} \cdot 100 - процент, сотые\ доли, \%,$$

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{a} \cdot 10^3 - промилле, тысячные\ доли,$$

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{a} \cdot 10^6 - \ миллионные\ доли, млн^{-1}.$$

В количественном анализе массовая доля измеряется обычно в процентах.

Примеры вычислений при приготовлении растворов

Пример 1.1. Сколько граммов бихромата калия надо взять для приготовления:

а – 1 дм^3 0,2 м раствора,

б – 2 дм^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль$_{экв}$/дм^3.

Решение.

По «а» - $M(K_2Cr_2O_7) = 294{,}192$ г/моль, $m = 294{,}192 \cdot 0{,}2 \cdot 1 = 58{,}84$ г.

По «б» - $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\tilde{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$, $z = 6$,

$$M\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = \frac{294{,}192}{6} = 49{,}03 \text{ г/моль}_{экв},$$

$$m = 49{,}03 \cdot 2 \cdot 0{,}1 = 9{,}806 \text{ г.}$$

Пример 1.2. Сколько см^3 хлороводородной кислоты плотностью 1,19 г/мл (37,2 %) надо взять для приготовления 250 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль$_{экв}$/дм^3?

Решение.

$M(HCl) = 36{,}5$ г/моль, $z = 1$.

Находим количество граммов хлороводородной кислоты, находящейся в 250 см^3 раствора

$$\frac{36{,}5 \cdot 0{,}2 \cdot 250}{1000} = 1{,}825 \text{ г.}$$

В 100 г концентрированной кислоты или в 100/1,19 см^3 содержится 37,2 г хлороводородной кислоты

$$\frac{100}{1{,}19} \text{ см}^3 - - - - - - \ 37{,}2 \text{ г}$$

$$X \text{ см}^3 \ - - - - - - - \ 1{,}825 \text{ г}$$

$$X = \frac{100 \cdot 1{,}825}{1{,}19 \cdot 37{,}2} = 4{,}12 \text{ см}^3.$$

Пример 1.3. Вычислить молярную концентрацию эквивалента азотной кислоты плотностью 1,4 г/см^3 (65,3 %).

Решение.

$$f_{экв}(HNO_3) = 1M(HNO_3) = 63{,}02 \text{ г/моль},$$

$$\frac{100}{1{,}4} \text{ см}^3 - - - - - - \ 65{,}3 \text{ г}$$

$$100\ \text{см}^3\ \ -------\ \ X\ \text{г}$$

$$X = \frac{1000 \cdot 65{,}3 \cdot 1{,}4}{100},$$

$$C(HNO_3) = \frac{1000 \cdot 65{,}3 \cdot 1{,}4}{100 \cdot 63{,}02} = 14{,}5\ \text{моль/дм}^3.$$

Общая формула для вычисления молярной концентрации эквивалента концентрированного раствора кислоты или щелочи

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{10\ C\%\rho}{M\left(\frac{1}{z}X\right)}, \text{моль}_{\text{экв}}/\text{дм}^3.$$

Пример 1.4. Вычислить титр раствора бихромата калия, полученного растворением 1,125 г в 250 см^3 раствора.

Решение.

$$T(K_2Cr_2O_7) = \frac{1{,}125}{250} = 0{,}0045\ \text{г/см}^3.$$

Пример 1.5. Вычислить титр раствора серной кислоты. $C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$ 0,1 $\text{моль}_{\text{экв}}/\text{дм}^3$.

Решение.

$$M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 49{,}04\ \text{г/моль}_{\text{экв}};$$

$$T(H_2SO_4) = \frac{0{,}1 \cdot 49{,}04}{1000} = 0{,}004904\ \text{г/см}^3.$$

Общая формула для вычисления титра раствора:

$$T(X) = \frac{C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000}, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}.$$

Пример 1.6. Вычислить титр раствора перманганата калия по железу, молярная концентрация эквивалента которого равна 0,1135 $\text{моль}_{\text{экв}}/\text{дм}^3$.

Решение.

$$Fe^{3+} + \tilde{e} \rightarrow Fe^{2+}, z = 1, M(Fe) = 55{,}85\ \text{г/моль}.$$

$$T\left(\frac{KMnO_4}{Fe}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) \cdot M(Fe)}{1000} = \frac{0{,}1135 \cdot 55{,}85}{1000} = 0{,}006339\ \text{г/см}^3.$$

Общая формула вычисления условного титра рабочего раствора или титра по определяемому веществу

$$T\left(\frac{X}{Y}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000}, \frac{г}{см^3}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Какой объем серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 93,03% (ρ= 1,828 г/мл) потребуется для приготовления 5 л 0,1 М раствора кислоты. Как установить точную концентрацию полученного раствора?

2. Массовая доля серной кислоты в растворе 15,00 %. Найдите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора в реакциях кислотно-основного взаимодействия; $\rho(H_2SO_4)$ = 1,103 г/мл.

3. Какой объем концентрированной азотной кислоты (ρ=1,310 г/мл, массовая доля HNO_3 50,0 %) требуется для приготовления 3,0 л. 0,2 моль/ л раствора?

4. Вычислите массу навески карбоната калия, необходимую для приготовления 500,0 мл раствора с концентрацией 0,3000 моль/л.

5. В растворе этилового спирта массовая доля всех протонов составляет 56%. Вычислите массовую долю этилового спирта в этом растворе.

6. Определите массу воды, которую надо добавить к 10 г раствора уксусной кислоты с массовой долей 70% для получения раствора уксусной кислоты с массовой долей 10%.

7. Смешали 200 г раствора серной кислоты с массовой долей 20% и 300 г раствора серной кислоты с массовой долей 40%. Вычислите массовую долю кислоты в полученном растворе.

8. В растворе хлорида цинка массовая доля всех протонов составляет 54,4%. Вычислите массовую долю хлорида цинка в этом растворе.

9. Какую массу воды надо добавить к 20 г раствора уксусной кислоты с массовой долей 70% для получения раствора с массовой долей уксусной кислоты 3%.

10. Сколько граммов воды следует выпарить из 500 г 10%-ного раствора нитрата бария, чтобы массовая доля соли в растворе стала равной 16%?

11. К 130 г раствора с массовой долей соли 20% добавили 14 г этой же соли и 16 мл воды. Какова массовая доля соли в образовавшемся растворе?

12. Какую массу 12%-ного хлорида натрия надо взять, чтобы при добавлении 20 г воды получить раствор с массовой долей соли 8%?

13. Какую массу воды надо выпарить из 1 кг 3%-ного раствора сульфата натрия для получения 5%-ного раствора?

14. Какую массу 7%-ного раствора нитрата калия надо взять, чтобы при выпаривании 13 г воды получить раствор с массовой долей соли 18%?

15. Сколько граммов воды следует добавить к 200 г 5%-ного раствора хлорида меди, чтобы массовая доля соли стала равной 3%?

16. Сколько граммов 14%-ного раствора сульфата меди(II) надо взять, чтобы при выпаривании 10 г воды получить раствор с массовой долей 18%?

17. Определите, чему равна масса раствора уксусной кислоты с массовой долей 80%, которая потребуется для приготовления 500 г раствора этой кислоты с массовой долей 10%.

18. К 820 г раствора нитрата калия с массовой долей 10% добавили 20 г той же соли и 60 мл воды. Какова массовая доля соли в образовавшемся растворе?

19. Карбонат магния массой 8,4 г растворили в 250 мл раствора серной кислоты (ρ=1,08 г/мл) с массовой долей 15%. Вычислите массовую долю сульфата магния в конечном растворе.

20. Какую массу оксида серы(VI) следует добавить к 500 г 20%-ного раствора серной кислоты, чтобы увеличить ее массовую долю до 40%?

21. В 250 мл воды растворили 13,8 г натрия, затем добавили 50 г 59%-ного раствора ортофосфорной кислоты. Определите массовую долю соли в полученном растворе.

22. К раствору, полученному при добавлении 24 г гидрида натрия к 1 л воды, прилили 100 мл 30%-ного раствора азотной кислоты (ρ=1,18 г/мл). Определите массовые доли веществ в конечном растворе.

23. Растворы гидроксида натрия и азотной кислоты смешали в массовом соотношении 1 : 1,5. При этом образовалось 850 г раствора, содержащего

только одно растворенное вещество, массовая доля которого составляет 10%. Вычислите массовую долю веществ в исходном растворе.

24. К 500 г 10%-ного раствора сульфата цинка добавили 57,4 г цинкового купороса $(ZnSO_4 \cdot 7H_2O)$. Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе.

25. Рассчитайте массу железного купороса (семиводный сульфат железа(II)), который требуется добавить к 400 г 2,5%-ного раствора сульфата железа(II) для того, чтобы увеличить массовую долю соли в 4 раза.

Контрольные вопросы

1. Что понимают под эквивалентом вещества?
2. Что показывает фактор эквивалентности?
3. Чем определяется фактор эквивалентности в реакциях кислотно-основного взаимодействия и в окислительно-восстановительных реакциях? Приведите примеры.
4. Дайте определение понятию «массовая доля вещества».
5. Укажите отличие моляльности от молярной концентрации.
6. Поясните молярную концентрацию эквивалента.
7. Что показывает титр раствора?

Практическое занятие №2

Общие вопросы теории растворов

Раствор как среда для проведения аналитических реакций

Большинство аналитических реакций проходит в растворах.

Растворы – это сложные многокомпонентные системы, в которых возможны различные взаимодействия между растворенными веществами и растворителем.

Виды взаимодействий в растворах:

- хаотические столкновения частиц;
- электростатические взаимодействия между ионами и диполями;
- сольватация – взаимодействие молекул растворителя с молекулами или ионами растворенного вещества (в водном растворе – гидратация).

Характер взаимодействия зависит от *природы растворенного вещества* (не электролит, сильный или слабый электролит) и *природы растворителя* (растворители различаются по полярности, кислотно-основным и другим свойствам). Например, в растворах сильных электролитов особенно заметно проявляются электростатические взаимодействия.

Под действием разных растворителей меняется химико-аналитическое поведение ионов и молекул аналита, что сильно влияет на протекание аналитических реакций в растворах.

Например, иодид-ионы обнаруживают, окисляя их хлорной водой до йода:

$$2I^- + Cl_2 = I_2 + Cl^-.$$

Продукт реакции I_2 плохо растворяется в воде, поэтому аналитический эффект реакции – появление желто-бурой окраски раствора – выражен очень слабо. Однако если добавить в раствор хлороформ или бензол, то слой органического растворителя приобретает характерную для I_2 интенсивную фиолетово-розовую окраску. Причина заключается в том, что неполярное вещество I_2 лучше растворяется в неполярном органическом растворителе, чем в полярном (воде).

Основы теории сильных электролитов. Активность, коэффициент активности, ионная сила растворов

Ионы сильных электролитов в растворе взаимодействуют между собой за счет электростатических сил притяжения или отталкивания (*межионные взаимодействия*). При концентрации электролита ниже чем 10^{-4} моль/л эти взаимодействия пренебрежимо малы. Чем выше концентрация электролита, тем сильнее проявляются межионные взаимодействия.

При высоких концентрациях может происходить *ассоциация* ионов, в результате чего концентрация иона становится меньше, чем следует из формулы:

$$C_{\text{иона}} < C_0 \cdot a \cdot n \text{ (для сильных электролитов } a = 1) \qquad (2.1)$$

В этих случаях вместо понятия «концентрация» используют понятие «активность».

Активность иона (a, моль/л) – это эффективная (кажущаяся) концентрация его, согласно которой он действует в химических реакциях.

Например, в растворе хлороводородной кислоты HCl с концентрацией 0,1 моль/л:

$$C(H^+) = 0{,}1 \text{ моль/л}$$

$$a(H^+) = 0{,}083 \text{ моль/л}$$

за счет того, что произошла ассоциация ионов, в результате часть ионов H^+ находится в составе *ионных пар* с ионами Cl^-.

Отношение активности иона к его концентрации называется коэффициентом активности (f):

$$f = \frac{a}{C}. \qquad (2.2)$$

Коэффициент активности – это мера электростатических взаимодействий в растворе. Чем сильнее межионные взаимодействия, тем меньше значение γ.

Величина коэффициента активности зависит от концентрации электролита:

Раствор	Концентрация	Коэффициент активности	Активность
очень разбавленный	$C \to 0$	$f = 1$	$a = C$
разбавленный	$C < 0{,}1$ М	$f < 1$	$a < C$
концентрированный*	$C > 1$ М	$f > 1$	$a > C$

концентрированный* – в курсе аналитической химии этот случай не рассматривается

Значение f для любого иона можно взять из справочника или рассчитать с помощью *эмпирических уравнений*. В обоих случаях необходимо знать две величины:

- z – заряд иона, для которого ведут расчет;
- μ, моль/л – ионную силу раствора.

Ионная сила – это величина, которая учитывает электростатическое влияние *всех ионов* в растворе. Она рассчитывается по формуле:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \cdots + C_n z_n^2), \qquad (2.3)$$

где C_i и z_i – концентрации и заряды *всех* ионов в растворе.

Эмпирические уравнения для расчета коэффициентов активности:

1. *Предельный закон Дебая–Хюккеля*:

$$\lg f = -0{,}5 z^2 \sqrt{\mu} \ \text{(применяется при } \mu \leq 0{,}01 \text{ моль/л)} \qquad (2.4)$$

2. *Расширенное уравнение Дебая–Хюккеля*:

$$\lg f = \frac{-0{,}5 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \ \text{(применяется при } 0{,}01 \leq \mu \leq 0{,}1 \text{ моль/л)} \qquad (2.5)$$

3. *Уравнение Дэвиса*:

$$\lg f = \frac{-0{,}5 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0{,}1 z^2 \mu \ \text{(при } 0{,}1 \leq \mu \leq 0{,}5 \text{ моль/л)} \qquad (2.6)$$

Как следует из приведенных уравнений, величина γ зависит от заряда иона z и ионной силы раствора μ.

Впервые зависимость f от μ была найдена в 1921 г. американскими учеными Льюисом и Ре́ндаллом, которые сформулировали закон, названный в их честь *законом ионной силы Льюиса и Ре́ндалла*:

В достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности большинства одинаково заряженных ионов приблизительно одинаковы.

Следовательно, не надо считать отдельно, к примеру, коэффициенты активности ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-}, если они находятся в одном и том же растворе, поскольку эти величины будут практически одинаковы.

Таким образом, если концентрация сильного электролита в растворе *превышает 10^{-4} моль/л*, то при проведении точных расчетов необходимо вместо концентраций ионов использовать значения активностей, учитывающих электростатические взаимодействия между ионами. Как следует из формулы (2.2), активности ионов пропорциональны концентрациям:

$$a = f \cdot C. \tag{2.7}$$

Примеры выполнения расчетов

Расчет ионной силы раствора

Пример 2.1. Рассчитать ионную силу 0,1 моль/л раствора $Ca(NO_3)_2$.

Решение . Запишем уравнение диссоциации нитрата кальция:

$$Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2NO_3^-$$

Найдем концентрации обоих ионов по формуле (2.1):

$$C(Ca^{2+}) = C(Ca(NO_3)_2) = 0{,}1 \text{ моль/л } (\alpha = 1 \text{ и } n = 1)$$

$$C(NO_3^-) = 2 \cdot C(Ca(NO_3)_2) = 2 \cdot 0{,}1 = 0{,}2 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем ионную силу, создаваемую ионами кальция и нитрата, по формуле (1.3):

$$\mu = \frac{1}{2}\sum\left(C_i z_i^2\right) = \frac{1}{2} \cdot (0{,}1 \cdot 2^2 + 0{,}2 \cdot 1^2) = 0{,}3 \text{ моль/л.}$$

Пример 2.2. Рассчитать ионную силу в растворе, содержащем 0,01 моль экв/л $Al(NO_3)_3$ и 0,01 моль экв/л $BaCl_2$.

Решение. Запишем уравнения диссоциации солей:

$$Al(NO_3)_3 \rightarrow Al^{3+} + 3NO_3^-$$

$$BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-.$$

Перейдем от молярных концентраций эквивалента солей к *молярным концентрациям*:

$$C\left(\frac{1}{3}Al(NO_3)_3\right) = 0{,}01 \text{ экв/л} \Rightarrow$$

$$C(Al(NO_3)_3) = \frac{0{,}01}{3} = 0{,}003333 \text{ моль/л.}$$

$$C\left(\frac{1}{2}BaCl_2\right) = 0{,}01 \text{ экв/л} \Rightarrow$$

$$C(BaCl_2) = \frac{0{,}01}{2} = 0{,}005 \text{ моль/л.}$$

Найдем молярные концентрации всех ионов по формуле (1.1):

$$C(Al^{3+}) = C(Al(NO_3)_3) = 0{,}003333 \text{ моль/л};$$

$$C(NO_3^-) = 3 \cdot C(Al(NO_3)_3) = 3 \cdot 0{,}003333 = 0{,}01 \text{ моль/л};$$

$$C(Ba^{2+}) = C(BaCl_2) = 0{,}005 \text{ моль/л};$$

$$C(Cl^-) = 2 \cdot C(BaCl_2) = 2 \cdot 0{,}005 = 0{,}01 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем ионную силу, которую создают все ионы в растворе, по формуле (1.3):

$$\mu = \frac{1}{2}\sum\left(C_i z_i^2\right) = \frac{1}{2} \cdot \left(C_{Al^{3+}} \cdot z_{Al^{3+}}^2 + C_{NO_3^-} \cdot z_{NO_3^-}^2 + C_{Ba^{2+}} \cdot z_{Ba^{2+}}^2 + C_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2\right) =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot (0{,}003333 \cdot 3^2 + 0{,}01 \cdot 1^2 + 0{,}005 \cdot 2^2 + 0{,}01 \cdot 1^2) = 0{,}035 \text{ моль/л.}$$

Расчет коэффициентов активности

Пример 2.3. Рассчитать коэффициенты активности каждого из ионов в растворе, указанном в примере 2.2.

Решение. Для расчета коэффициентов активности ионов необходимо знать *ионную силу* раствора, поэтому сначала выполним все необходимые действия, как описано в примере 2.2:

- запишем уравнения диссоциации солей;

- перейдем от молярных концентраций эквивалента солей к молярным концентрациям;

- найдем молярные концентрации всех ионов и рассчитаем ионную силу раствора: $\mu = 0{,}035$ моль/л.

В приложении 6 такого значения ионной силы в нем нет. Следовательно, неоюходимо рассчитывать коэффициенты активности по *эмпирическим уравнениям*. Выбираем необходимое уравнение. Поскольку 0,01 < 0,035 < 0,1 моль/л, то надо применить расширенное уравнение Дебая–Хюккеля (2.5).

Воспользуемся им поочередно для каждого из ионов:

$$\lg f_{\mathrm{Al^{3+}}} = \frac{-0{,}5 z^2_{\mathrm{Al^{3+}}}\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} = \frac{-0{,}5 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0{,}035}}{1+\sqrt{0{,}035}} = -0{,}7092 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow\ f_{\mathrm{Al^{3+}}} = 10^{-0{,}7092} = 0{,}20;$$

$$\lg f_{\mathrm{NO_3^-}} = \frac{-0{,}5 z^2_{\mathrm{NO_3^-}}\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} = \frac{-0{,}5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0{,}035}}{1+\sqrt{0{,}035}} = -0{,}0788 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow\ f_{\mathrm{NO_3^-}} = 10^{-0{,}0788} = 0{,}83;$$

$$\lg f_{\mathrm{Ba^{2+}}} = \frac{-0{,}5 z^2_{\mathrm{Ba^{2+}}}\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} = \frac{-0{,}5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0{,}035}}{1+\sqrt{0{,}035}} = -0{,}3152 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow\ f_{\mathrm{Ba^{2+}}} = 10^{-0{,}3152} = 0{,}48.$$

Рассчитывать коэффициент активности для хлорид-иона нет смысла, т. к. по закону ионной силы Льюиса-Рендалла он будет равен коэффициенту активности нитрат-иона, поскольку оба иона имеют одинаковый заряд:

$$f_{\mathrm{Cl^-}} = f_{\mathrm{NO_3^-}} = 0{,}83.$$

Расчет активностей ионов

Пример 2.4. Рассчитать активность каждого из ионов в растворе, указанном в примере 2.2.

Решение. Для расчета активности ионов необходимо:

- рассчитать *ионную силу* раствора (см. пример 2.2);
- для данной ионной силы рассчитать или взять в справочнике *коэффициенты активности* ионов (см. пример2. 3);
- воспользоваться формулой (2.7).

Активность иона алюминия в растворе, содержащем 0,01 моль экв/л $\mathrm{Al(NO_3)_3}$ и 0,01 моль экв/л $\mathrm{BaCl_2}$, равна:

$$a(\mathrm{Al^{3+}}) = f_{\mathrm{Al^{3+}}} \cdot C(\mathrm{Al^{3+}}) = 0{,}20 \cdot 0{,}003333 = 0{,}0006667 \text{ моль/л.}$$

Аналогично рассчитаем активности остальных ионов:

$$a(\mathrm{NO_3^-}) = f_{\mathrm{NO_3^-}} \cdot C(\mathrm{NO_3^-}) = 0{,}83 \cdot 0{,}01 = 0{,}0083 \text{ моль/л;}$$

$$a(\mathrm{Ba^{2+}}) = f_{\mathrm{Ba^{2+}}} \cdot C(\mathrm{Ba^{2+}}) = 0{,}48 \cdot 0{,}005 = 0{,}0024 \text{ моль/л;}$$

$$a(\mathrm{Cl^-}) = f_{\mathrm{Cl^-}} \cdot C(\mathrm{Cl^-}) = 0{,}83 \cdot 0{,}01 = 0{,}0083 \text{ моль/л.}$$

Как видно, для всех ионов величина активности меньше концентрации, что объясняется электростатическими взаимодействиями между ионами в растворе.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,005 М нитрата бария.

2. Вычислить ионную силу смеси растворов 0,0100 М $CaCl_2$ и 0,0500 М KNO_3 при 25°С.

3. Вычислить коэффициенты активности и активности ионов в 0,005 М растворе хлорида цинка.

4. Рассчитайте коэффициенты активности и активности ионов в 0,2000 М растворе йодида натрия.

5. Рассчитайте коэффициенты активности и активности ионов в 0,0100 М растворе хлорида кальция.

6. Рассчитайте средние коэффициенты активности ионов и активности ионов в 0,10 М растворе хлорида алюминия.

7. Рассчитайте коэффициент активности хлорид-иона в 0,0200 М растворе хлорида кальция и сравните с табличным значением.

8. Рассчитайте активность иона водорода в 0,0100 М растворе соляной кислоты.

9. Рассчитайте активность иона водорода в 0,0100 М растворе соляной кислоты в присутствии 0,0500 М сульфата натрия.

10. Рассчитайте равновесную концентрацию и активность ацетат-иона в 0,1000 М растворе уксусной кислоты в присутствии 0,0500 М хлорида натрия.

11. Найдите ионную силу раствора и активности ионов в 0,025 М растворе сульфата меди, если коэффициент активности ионов меди и сульфат-ионов равен 0,33.

12. Найдите ионную силу 0,02 М раствора сульфата магния, применяемого в медицине для внутреннего введения.

13. Вычислите ионную силу и активность сульфат-иона SO_4^{2-} раствора, содержащего 0,05 М $ZnSO_4$ и 0,01 М $AlCl_3$.

14. Определите ионную силу раствора электролита, содержащего 0,1 М $AlCl_3$, 0,2 М Na_2SO_4 и 0,1 М $Al_2(SO_4)_3$.

15. Рассчитайте активность иона натрия и сульфат-иона в растворе, в одном литре которого содержится 0,005 моль Na_2SO_4 и 0,02 моль CH_3COOH.

16. Рассчитайте коэффициент активности для 0,1 М раствора гидроксида натрия и сравните его с экспериментально найденной величиной 0,764.

17. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,01 М растворе хлорида калия.

18. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,005 М растворе нитрата бария.

19. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,002 М растворе сульфата цинка.

20. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе, в 1 л которого содержится 0,005 моль нитрата меди и 0,001 моль сульфата алюминия.

21. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,02 М растворе соляной кислоты.

22. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,003 М растворе хлорида бария.

23. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,002 М растворе сульфата алюминия.

24. Вычислить активность магния и железа ионов в растворе, в 1 л которого содержится 0,001 моль сульфата магния и 0,0005 моль нитрата алюминия.

25. Вычислить коэффициент активности и активность ионов в 0,005 М растворе хлорида цинка.

26. Вычислить активность ионов в растворе, в 1 л которого содержится 0,001 моль сульфата калия-аммония.

27. Вычислить активность ионов водорода в растворе, в 1 л которого содержится 0,1 моль уксусной кислоты и 0,2 моль ацетата натрия.

28. Вычислить ионную силу и активность магния в растворе, в 1 л которого содержится 0,01 моль сульфата магния и 0,01 моль хлорида магния.

29. Вычислить приблизительное значение активности ионов калия, сульфата в 0,01М растворе сульфата калия.

30. Вычислить приблизительное значение активности ионов водорода в 0,0005 М растворе серной кислоты, содержащем, кроме того, 0,0005 моль/л соляной кислоты. Считать, что серная кислота полностью диссоциирует по обеим ступеням.

31. Вычислить ионную силу и активность магния в растворе, в 1 л которого содержится 0,01 моль/л нитрата кальция и 0,01 М хлорида кальция.

32. Вычислить ионную силу и активность ионов водорода в 0,005 н растворе соляной кислоты, содержащем, кроме того, 0,15 моль/л хлорида натрия.

33. Вычислить ионную силу и активность в 1 % (по массе) хлорида бария. Плотность раствора принять равной 1.

34. Во сколько раз изменится активность ионов водорода в 0,0050 М растворе HNO_3 при добавлении в него K_2SO_4 до концентрации 0,10 М?

35. Вычислите активность ионов хлора в растворе, 1,00 л которого содержит 0,050 моль соляной кислоты и 0,050 моль хлорида хрома.

36. Вычислить ионную силу и активность сульфат-ионов в 0,012 М растворе соли $NaCr(SO_4)_2$.

37. К 100 мл 0,025 М раствора нитрата железа (III) добавили 150 мл 0,25 М азотной кислоты. Вычислить активность ионов Fe^{3+}.

38. Определите ионную силу раствора электролита, содержащего 0,1 М Na_2SO_4 и 0,1 М $Al_2(SO_4)_3$

39. Рассчитайте активности ионов кальция и нитрата в 0,0100 М растворе нитрата кальция.

Контрольные вопросы

1. Что такое активность? Как связаны активность ионов и их равновесная концентрация?

2. Что такое коэффициент активности? Что характеризует коэффициент активности?

3. В каких пределах могут изменяться коэффициенты активности? В каких случаях они могут быть больше единицы?

4. Почему нельзя экспериментально найти коэффициенты активности индивидуальных ионов?

5. Как связаны индивидуальные коэффициенты активности со средним коэффициентом активности электролита?

6. Как влияет заряд иона на величину коэффициента активности?

7. Что такое ионная сила раствора? Какова природа ионной силы и ее размерность?

8. Как связаны между собой активность и коэффициент активности? Зависит ли значение коэффициента активности от природы иона?

Практическое занятие №3

Кислотно-основное равновесие

Кислотно-осно́вные реакции – это реакции с переносом протона H^+, поэтому иначе их называют *протолитическими* реакциями.

В аналитической химии чаще всего используют две *теории кислот и оснований*:

- теория электролитической диссоциации (теория Аррениуса);
- протолитическая (протонная) теория Бренстеда и Лоури.

Согласно теории Бренстеда и Лоури, вещества, которые участвуют в протолитических реакциях, называются *протолитами*. Протолиты могут быть *молекулярными*, *катионными* и *анионными*. Типы протолитов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Типы протолитов по Бренстеду и Лоури

Тип протолита, определение	Примеры протолитов:		
	молекулярных	катионных	анионных
Кислота - донор H^+	HCl	${NH_4}^+$	${HSO_4}^-$
Основание - акцептор H^+	NH_3	$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$	${HPO_4}^{2-}$

Амфолит - вещество, которое может быть и донором, и акцептором H^+	H_2O	$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	$H_2PO_4^-$

Протолитическое равновесие – это взаимодействие кислоты и основания с образованием новой кислоты и нового основания. В нем может принимать участие растворитель-амфолит, например вода.

Сущность протолитического равновесия заключается в *обратимом переносе протона* H^+ от кислоты к основанию:

$$\underset{\text{кислота 1}}{HA} + \underset{\text{основание 2}}{B} \leftrightarrows \underset{\text{основание 1}}{A} + \underset{\text{кислота 2}}{HB}$$

В протолитическом равновесии всегда участвуют две *сопряженные кислотно-осно́вные пары*. В приведенном примере пара 1 состоит из кислоты HA и сопряженного с ней основания A, пара 2 – из кислоты HB и основания B.

Силу кислотных и осно́вных свойств отдельных компонентов сопряженной пары оценивают с помощью константы кислотности K_a и константы основности K_b.

Константа кислотности – это константа равновесия:

$$HA + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + A^- \quad \Rightarrow$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}.$$

Константа основности – это константа равновесия:

$$B + H_2O \leftrightarrows BH^+ + OH^- \quad \Rightarrow$$

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}.$$

В водном растворе константы кислотности и основности сопряженной кислотно-осно́вной пары связаны между собой через константу автопротолиза воды K_w:

$$K_a \cdot K_b = K_w. \tag{3.1}$$

Константа автопротолиза воды $K_w = 10^{-14}$, она характеризует равновесие автопротолиза воды:

$$H_2O + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-.$$

Если прологарифмировать формулу (3.1) с обратным знаком, то получим удобное для использования выражение:

$$\mathrm{p}K_a + \mathrm{p}K_b = 14, \qquad (3.2)$$

где $\mathrm{p}K_a = -\lg K_a$; $\mathrm{p}K_b = -\lg K_b$.

Таким образом, чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное с ней основание и наоборот. Например, HCl – сильная кислота, значит, ион $\mathrm{Cl^-}$ является чрезвычайно слабым основанием.

Для водных растворов численные значения констант кислотности и основности (теория Бренстеда и Лоури) совпадают со значениями *констант диссоциации* (*ионизации*) (теория Аррениуса), поэтому можно пользоваться справочной литературой, составленной на основе классической теории. Для *молекулярных кислот и оснований* константы K_a и K_b , а также их отрицательные логарифмы $\mathrm{p}K_a$ и $\mathrm{p}K_b$ приведены в таблицах, для *катионных и анионных протолитов* эти значения рассчитываются по формулам (3.1) или (3.2).

Равновесия в водных растворах кислот, оснований и амфолитов. Расчет pH протолитических систем

Водородный показатель pH – это отрицательный логарифм активности или концентрации ионов $\mathrm{H^+}$ (ионов гидроксония $\mathrm{H_3O^+}$):

$$\mathrm{pH} = -\lg a_{\mathrm{H^+}}$$

или

$$\mathrm{pH} = -\lg[\mathrm{H^+}].$$

Расчет численного значения pH проводят с *точностью* до сотых долей единицы pH, например $\mathrm{pH} = 6{,}15$.

Рассмотрим наиболее распространенные случаи расчета pH.

Равновесия и расчет pH в растворах кислот

1. *Раствор сильной кислоты*

В растворе сильной кислоты равновесие диссоциации полностью смещено вправо:

$$\mathrm{HA} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{A^-}.$$

При $C_{\text{кисл}} > 10^{-6}$ М автопротолизом воды можно пренебречь. Тогда равновесная концентрация ионов гидроксония будет равна общей концентрации *одноосновной* кислоты:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = C_{\text{кисл}} \Rightarrow$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg C_{\text{кисл}}. \quad (3.3)$$

Если $C_{\text{кисл}} \leq 10^{-6}$ М, то надо учесть автопротолиз воды, за счет которого в растворе тоже появляются ионы гидроксония. В этом случае расчет равновесной концентрации ионов гидроксония проводят по формуле:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{кисл}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (3.4)$$

Необходимость учета автопротолиза воды можно продемонстрировать на следующем примере. Рассчитаем значение pH в растворе хлороводородной кислоты при $C(\text{HCl}) = 10^{-8}$ моль/л по формуле (3.3), которая используется в теории Аррениуса независимо от концентрации кислоты:

$$\text{pH} = -\lg 10^{-8} = 8.$$

Ответ является абсурдным (щелочная среда в растворе кислоты!).

Если провести расчет по теории Бренстеда-Лоури, т. е. учесть автопротолиз растворителя-амфолита H_2O, то по формуле (3.4) получим ответ

$$\text{pH} = 6{,}98.$$

2. *Раствор слабой кислоты*

В растворе слабой кислоты происходит *неполная* диссоциация:

$$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-.$$

Равновесие характеризуется константой ионизации:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

Если выполняются условия:

$$C_{\text{кисл}} > 10^{-4}\ \text{М};$$

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{K_a} \geq 10^3;$$

$$\alpha < 5\%,$$

то можно пользоваться *приближенными формулами* для расчета pH, сделав допущение, что при указанных условиях равновесная концентрация

недиссоциированной кислоты примерно равна ее общей концентрации в растворе:

$$[\mathrm{HA}] \approx C_{\text{кисл}}.$$

Из уравнения реакции видно, что

$$[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{A^-}] \;\; \Rightarrow$$

$$K_a = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]^2}{C_{\text{кисл}}}.$$

Отсюда выражаем равновесную концентрацию ионов гидроксония в растворе слабой кислоты:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{кисл}}}.$$

После логарифмирования с обратным знаком получаем:

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}\mathrm{p}K_a - \frac{1}{2}\lg C_{\text{кисл}}. \qquad (3.5)$$

Если степень диссоциации кислоты α > 5 %, то расчетная формула получается более громоздкой:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C_{\text{кисл}}}}{2}. \qquad (3.6)$$

3. *Раствор катионной слабой кислоты*

Согласно протолитической теории, катионы слабых оснований являются катионными слабыми кислотами. Рассмотрим расчет значения pH на примере водного раствора хлорида аммония $\mathrm{NH_4Cl}$. Эта соль в растворе полностью диссоциирует:

$$\mathrm{NH_4Cl} \rightarrow \mathrm{NH_4}^+ + \mathrm{Cl^-}.$$

Ион аммония вступает в протолитическую реакцию с растворителем-амфолитом водой:

$$\mathrm{NH_4}^+ + \mathrm{H_2O} \leftrightarrows \mathrm{NH_3} + \mathrm{H_3O^+}.$$

В этой реакции аммиак $\mathrm{NH_3}$ является молекулярным основанием, а ион $\mathrm{NH_4}^+$ – сопряженной катионной кислотой. Следовательно, для расчета pH в растворе $\mathrm{NH_4Cl}$ выбираем формулу (3.5). В нее входит величина $\mathrm{p}K_a$, в нашем

случае $pK_a(NH_4^+)$, которой в таблицах нет. Для ее расчета используем табличное значение $pK_b(NH_3)$ и формулу (3.2):

$$pK_a(NH_4^+) = 14 - pK_b(NH_3)$$

Подставив это выражение в формулу (3.5), получим

$$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg C_{кисл} = \frac{1}{2}\cdot(14 - pK_b) - \frac{1}{2}\lg C_{NH_4^+} =$$

$$= 7 - \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\lg C_{соли}. \qquad (3.7)$$

Пример расчета

Задание: рассчитать *pH* в 0,01 М растворе хлорида метиламмония.

Решение: хлорид метиламмония – это соль слабого основания метиламина CH_3NH_2. В водном растворе метиламина образуется гидроксид метиламмония:

$$CH_3NH_2 + H_2O \leftrightarrows CH_3NH_3OH \ \ (pK_b = 3{,}34).$$

Хлорид метиламмония имеет формулу $CH_3NH_3^+Cl^-$, его катион $CH_3NH_3^+$ является катионной слабой кислотой, сопряженной с основанием CH_3NH_3OH.

Рассчитаем pH в 0,01 М растворе хлорида метиламмония по формуле (3.7), подставив имеющиеся данные:

$$pH = 7 - \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\lg C_{соли} = 7 - \frac{1}{2}\cdot 3{,}34 - \frac{1}{2}\lg 0{,}01 = 6{,}33.$$

4. *Раствор многоосновной кислоты*

В растворе многоосновной кислоты происходит *ступенчатая* диссоциация, например, в растворе фосфорной кислоты:

$$H_3PO_4 \xleftrightarrow{K_1} H_2PO_4^- + H^+,$$

$$H_2PO_4^- \xleftrightarrow{K_2} HPO_4^{2-} + H^+,$$

$$HPO_4^{2-} \xleftrightarrow{K_3} PO_4^{3-} + H^+.$$

В результате образуется сложная многокомпонентная система, и расчет pH сильно усложняется. Так, даже для двухосновной кислоты получается уравнение третьей степени. Поэтому полагают, то при выполнении *условия*

$$\frac{K_1}{K_2} > 10^4 \text{ или в логарифмическом виде } \mathrm{p}K_2 - \mathrm{p}K_1 > 4$$

диссоциация кислоты по второй и третьей ступени подавляется, и рассчитывают значение pH как в растворе слабой одноосновной кислоты, используя формулы (3.5) или (3.6).

Равновесия и расчет pH в растворах оснований

1. *Раствор сильного основания*

В растворе сильного основания протолитическое равновесие полностью смещено вправо:

$$\mathrm{B} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{BH^+} + \mathrm{OH^-}.$$

При $C_{осн.} > 10^{-6}$ М автопротолизом воды можно пренебречь. Тогда равновесная концентрация гидроксид-ионов будет равна общей концентрации *однокислотного* основания:

$$[\mathrm{OH^-}] = C_{осн.} \Rightarrow$$

$$\mathrm{pOH} = -\lg[\mathrm{OH^-}] = -\lg C_{осн.} \Rightarrow$$

$$\mathrm{pH} = 14 - \mathrm{pOH} = 14 + \lg C_{осн.} \qquad (3.8)$$

Если $C_{кисл} \leq 10^{-6}$ М, то надо учесть автопротолиз воды, за счет которого в растворе тоже появляются гидроксид-ионы. В этом случае расчет равновесной концентрации ионов $\mathrm{OH^-}$ проводят по формуле:

$$[\mathrm{OH^-}] = C_{осн.} + \frac{K_w}{[\mathrm{OH^-}]}. \qquad (3.9)$$

2. *Раствор слабого основания*

В растворе слабого основания устанавливается равновесие, которое смещено влево и характеризуется константой основности:

$$\mathrm{B} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{BH^+} + \mathrm{OH^-}.$$

$$K_b = \frac{[\mathrm{BH^+}] \cdot [\mathrm{OH^-}]}{[\mathrm{B}]}.$$

Если выполняются условия:

$$C_{осн} > 10^{-4} \text{ М};$$

$$\frac{C_{\text{осн}}}{K_b} \geq 10^3;$$

$$\alpha < 5\%,$$

то можно пользоваться *приближенными формулами* для расчета pH, сделав допущение, что при указанных условиях равновесная концентрация недиссоциированного основания примерно равна его общей концентрации в растворе:

$$[\text{B}] \approx C_{\text{осн}}.$$

Из уравнения реакции видно, что

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] \;\; \Rightarrow$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{осн}}}.$$

Отсюда выражаем равновесную концентрацию ионов гидроксид-ионов в растворе слабого основания:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_{\text{осн}}}.$$

После логарифмирования с обратным знаком получаем:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}\text{p}K_b - \frac{1}{2}\lg C_{\text{осн}} \;\; \Rightarrow$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2}\text{p}K_b + \frac{1}{2}\lg C_{\text{осн}}. \qquad (3.10)$$

Если степень диссоциации основания α > 5 %, то расчетная формула получается более громоздкой:

$$[\text{OH}^-] = \frac{2K_w}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot C_{\text{осн}}}}. \qquad (3.11)$$

3. *Раствор анионного слабого основания*

Согласно протолитической теории, анионы слабых кислот являются анионными слабыми основаниями. Рассмотрим расчет значения pH на примере

водного раствора ацетата натрия CH_3COONa. Эта соль в растворе полностью диссоциирует:

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+.$$

Ацетат-ион вступает в протолитическую реакцию с растворителем-амфолитом водой:

$$CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-.$$

В этой реакции уксусная кислота CH_3COOH является молекулярной кислотой, а ион CH_3COO^- – сопряженным анионным основанием.

Следовательно, для расчета pH в растворе CH_3COONa выбираем формулу (3.10). В нее входит величина pK_b, в нашем случае $pK_b(CH_3COO^-)$, которой в таблицах нет. Для ее расчета используем табличное значение $pK_a(CH_3COOH)$ и формулу (3.2):

$$pK_b(CH_3COO^-) = 14 - pK_a(CH_3COOH).$$

Подставив это выражение в формулу (3.10), получим

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C_{осн} =$$

$$= 14 - \frac{1}{2}\cdot(14 - pK_a) + \frac{1}{2}\lg C_{CH_3COO^-} = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\lg C_{соли.} \qquad (3.12)$$

Пример расчета

Задание: рассчитать pH в 0,1 М растворе формиата калия HCOOK.

Решение: рассчитаем pH в 0,1 М растворе формиата калия HCOOK по формуле (3.12), подставив табличное значение константы ионизации муравьиной кислоты $pK_a(HCOOH) = 3{,}75$ и концентрацию соли в растворе:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\lg C_{соли.} = 7 + \frac{1}{2}\cdot 3{,}75 + \frac{1}{2}\lg 0{,}1 = 8{,}38.$$

4. *Раствор многокислотного основания*

В растворе многокислотного основания происходит *ступенчатая* диссоциация.

Например, в водном растворе этилендиамина $H_2NCH_2 - CH_2NH_2$ образуется гидроксид этилендиаммония, который является двухкислотным основанием и диссоциирует по ступеням:

$$H_2NCH_2 - CH_2NH_2 + 2H_2O \leftrightarrows HOH_3NCH_2 - CH_2NH_3OH$$

$$HOH_3NCH_2 - CH_2NH_3OH \xleftrightarrow{K_1} HOH_3NCH_2 - CH_2NH_3{}^+ + OH^-$$

$$HOH_3NCH_2 - CH_2NH_3{}^+ \xleftrightarrow{K_2} {}^+H_3NCH_2 - CH_2NH_3{}^+ + OH^-$$

В результате образуется сложная многокомпонентная система, и расчет pH сильно усложняется. Поэтому полагают, то при выполнении *условия*

$$\frac{K_1}{K_2} > 10^4 \text{ или в логарифмическом виде } pK_2 - pK_1 > 4$$

диссоциация основания по второй ступени подавляется, и рассчитывают значение pH как в растворе слабого однокислотного основания, используя формулы (3.10) или (3.11).

Равновесия и расчет pH в растворах амфолитов

Амфолиты могут и *отдавать*, и *принимать* протон H^+. К ним относятся вода, аминокислоты, амфотерные гидроксиды, основные соли и т. п. В аналитической химии наиболее часто приходится рассчитывать значение pH в водных растворах *солей-амфолитов* двух видов:

- кислых солей, например, $HCO_3{}^-, HS^-, H_2PO_4{}^-, HPO_4{}^{2-}, HSO_3{}^-$ и др.;
- солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, например, $NH_4CN, (NH_4)_2S, (NH_4)_2CO_3, CH_3COONH_4$ и др.

При соблюдении условий:

$$K_{a_1} \ll C,$$

$$C \cdot K_{a_2} \gg K_w$$

можно пользоваться приближенной формулой для расчета pH в растворах амфолитов, используя величины *констант кислотности* двух сопряженных кислотно-основных пар K_{a_1} и K_{a_2}:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \Rightarrow$$

$$pH = \frac{1}{2}pK_{a_1} + \frac{1}{2}pK_{a_2} = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2}. \qquad (3.13)$$

Из приведенной формулы видно, что в растворах, содержащих амфолит в средней или высокой концентрации, значение pH не зависит от концентрации амфолита.

1. *Раствор кислой соли*

Задание 1: рассчитать *pH* в 0,15 М растворе гидрооксалата натрия $NaHC_2O_4$.

Решение: раствор имеет среднюю концентрацию, поэтому проведем расчет pH по формуле (3.13), подставив табличные значения констант ионизации щавелевой кислоты:

$$pK_{a_1} = 1{,}25;\ \ pK_{a_2} = 4{,}27\ \ \Rightarrow$$

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{1{,}25 + 4{,}27}{2} = 2{,}76.$$

Задание 2: рассчитать pH в 0,1 М растворе дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4.

Решение: раствор имеет среднюю концентрацию, поэтому проведем расчет pH по формуле (3.13), подставив табличные значения констант ионизации фосфорной кислоты. Поскольку кислота является трехосновной, то надо правильно выбрать две необходимые константы ионизации. Для этого рассмотрим равновесия в растворе дигидрофосфат-иона:

$$H_2PO_4^- + H^+ \xleftrightarrow{K_1} H_3PO_4\ \ (\text{принимает } H^+)$$

$$H_2PO_4^- \xleftrightarrow{K_2} HPO_4^{2-} + H^+\ \ (\text{отдает } H^+\ ).$$

Видно, что в первом случае обратная реакция представляет собой диссоциацию H_3PO_4 по первой ступени, а вторая реакция – это равновесие диссоциации H_3PO_4 по второй ступени. Следовательно, для расчета берем табличные значения

$$pK_{a_1} = 2{,}15;\ \ pK_{a_2} = 7{,}21\ \ \Rightarrow$$

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{2{,}15 + 7{,}21}{2} = 4{,}68.$$

Задание 3: рассчитать pH в 0,1 М растворе гидрофосфата натрия Na_2HPO_4.

Решение: раствор имеет среднюю концентрацию, поэтому проведем расчет pH по формуле (3.13), подставив табличные значения констант ионизации фосфорной кислоты. Поскольку кислота является трехосновной, то надо правильно выбрать две необходимые константы ионизации. Для этого рассмотрим равновесия в растворе гидрофосфат-иона:

$$HPO_4^{2-} + H^+ \xleftrightarrow{K_2} H_2PO_4^-\ (\text{принимает } H^+)$$

$$HPO_4^{2-} \xleftrightarrow{K_3} PO_4^{3-} + H^+ \text{ (отдает } H^+ \text{)}.$$

Видно, что в первом случае обратная реакция представляет собой диссоциацию H_3PO_4 по второй ступени, а вторая реакция – это равновесие диссоциации H_3PO_4 по третьей ступени. Следовательно, для расчета берем табличные значения

$$pK_{a_2} = 7{,}21; \;\; pK_{a_3} = 12{,}30 \;\; \Rightarrow$$

$$pH = \frac{pK_{a_2} + pK_{a_3}}{2} = \frac{7{,}21 + 12{,}30}{2} = 9{,}76.$$

2 . *Раствор соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой*

Рассмотрим расчет значения pH в растворах таких солей на примере цианида аммония NH_4CN . Эта соль в водном растворе полностью диссоциирована:

$$NH_4CN \rightarrow NH_4{}^+ + CN^-.$$

Оба иона вступают в протолитические реакции с растворителем-амфолитом:

$$\underset{\text{кислота}}{NH_4{}^+} + H_2O \leftrightarrows \underset{\text{основание}}{NH_3} + H_3O^+$$

$$\underset{\text{основание}}{CN^-} + H_2O \leftrightarrows \underset{\text{кислота}}{HCN^+} + OH^-$$

В каждой сопряженной паре есть кислота. Для использования формулы (3.13) необходимо знать константы кислотности HCN и $NH_4{}^+$. Первую из них можно найти в справочнике, а вторую – рассчитать по формуле (3.2), используя табличное значение $pK_b(NH_3)$:

$$pK_a\left(NH_4{}^+\right) = 14 - pK_b(NH_3).$$

Подставив это выражение в формулу (3.13), получим

$$pH = \frac{1}{2}pK_{a_1} + \frac{1}{2}pK_{a_2} = \frac{1}{2}pK_a(HCN) + \frac{1}{2}pK_a\left(NH_4{}^+\right) =$$

$$= \frac{1}{2}pK_a(HCN) + \frac{1}{2}(14 - pK_b(NH_3)) =$$

$$= 7 + \frac{1}{2}pK_a(HCN) - \frac{1}{2}pK_b(NH_3).$$

Использование реакций кислотно-основного взаимодействия в аналитической химии

Реакции кислотно-осно́вного взаимодействия широко используются в аналитической химии с различными целями:

1) для *обнаружения*;
2) для *разделения*;
3) для *определения* – кислотно-осно́вное титрование;
4) для регулирования значения pH;
5) для растворения проб и перевода осадков в раствор.

Константы ионизации – это основные характеристики кислот и оснований (слабых или средней силы), численное значение которых необходимо для решения многих химико-аналитических задач.

Примеры выполнения расчетов

Пример 3.1. Вычислить степень ионизации муравьиной кислоты в 1,5 %-ном растворе ($\mathrm{K(HCOOH)} = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$).

Решение.1-й способ

Записываем уравнение ионизации муравьиной кислоты:

$$\mathrm{HCOOH} = \mathrm{H^+} + \mathrm{HCOO^-}$$

Степень ионизации α определяется как:

$$\alpha = \frac{\text{Число продиссоциированных молекул}}{\text{Общее число молекул}}$$

По закону действия масс можно записать

$$K = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{HCOO^-}]}{[\mathrm{HCOOH}]} = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$$

Так как формиат-ионы и протоны - образуются только в результате ионизации муравьиной кислоты, то из уравнения реакции ионизации видно, что $[\mathrm{H^+}] = [\mathrm{HCOO^-}]$ (обозначим их через x), тогда равновесная концентрация муравьиной кислоты [HCOOH] определяется разностью между общей концентрацией ее в растворе c(HCOOH) и концентрацией распавшихся молекул – x.

Отсюда уравнение для K принимает вид:

$$K = \frac{x^2}{c(\mathrm{HCOOH}) - x} = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$$

Если концентрация ионизированной части мала по сравнению с общей концентрацией кислоты, то в знаменателе ее значением можно пренебречь.

Тогда:

$$K = \frac{x^2}{c(\text{HCOOH})}$$

Вычисляем молярность 1,5 %-ного раствора HCOOH:

$$c(\text{HCOOH}) = \frac{1{,}5\ \text{г} \cdot 1000}{100 \cdot 46\ \text{г/моль}} = 3{,}26\ \cdot 10^{-1}\text{М}.$$

Подставляем полученное значение *c*(HCOOH) в выражение для константы ионизации и определяем *x*

$$x = \sqrt{K \cdot c(\text{HCOOH})} = \sqrt{1{,}77 \cdot 10^{-4} \cdot 3{,}26\ \cdot 10^{-1}} = 7{,}6\ \cdot 10^{-3}\ \text{М}.$$

Вычисляем степень ионизации:

$$\alpha = \frac{x}{c(\text{HCOOH})} \cdot 100\% = \frac{7{,}6\ \cdot 10^{-3} \cdot 100}{3{,}26\ \cdot 10^{-1}} = 2{,}33\%.$$

2-й способ

По закону разбавления Оствальда для электролитов, у которых $\alpha < 5\%$, справедлива формула:

$$K = c \cdot \alpha^2.$$

Тогда степень ионизации выражается:

$$\alpha = \sqrt{K/c}.$$

Подставляя в это выражение значение K и *c* (моль), получаем

$$\alpha = \sqrt{\frac{1{,}77 \cdot 10^{-4}}{3{,}26\ \cdot 10^{-1}}} \cdot 100\% = 2{,}33\%.$$

Следовательно, решение, подобных задач возможно как через выражение константы ионизации, так и применяя закон Оствальда.

Пример 3.2. При какой концентрации бензойная кислота ионизирована на 10%? ($\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6{,}6 \cdot 10^{-5}$).

Решение. Записываем уравнение ионизации бензойной кислоты:

$$C_6H_5COOH = H^+ + C_6H_5COO^-.$$

По закону разбавления Оствальда имеем:

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

Зная численное значение константы и степени ионизации, вычисляем концентрацию бензойной кислоты в растворе:

$$c = \frac{K(1-\alpha)}{\alpha^2} = \frac{6{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot (1 - 0{,}1)}{(0{,}1)^2} = 6{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}9 = 5{,}9 \cdot 10^{-3}\ \text{М}.$$

Пример 3.3. Уксусная кислота в 3 %-ном растворе ионизирована на 0,6 %. Вычислите константу ионизации.

Решение. Записываем уравнение реакции ионизации уксусной кислоты:

$$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^-.$$

По закону Оствальда имеем:

$$K = c \cdot \alpha^2.$$

Выражаем исходную концентрацию кислоты в моль/л. Молярная масса CH_3COOH равна 60 г/моль.

Тогда:

$$c(CH_3COOH) = \frac{3\ \text{г} \cdot 1000}{100 \cdot 60\ \text{г/моль}} = 0{,}5\ \text{моль/л}.$$

Подставляя численные значения и $c(CH_3COOH)$ в уравнение для К, получаем:

$$K = 0{,}5 \cdot (0{,}006)^2 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 3.4. Вычислите pH и определить реакцию среды, если концентрация ионов водорода $[H^+]$ равна $7{,}45 \cdot 10^{-4}$ М.

Решение.

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(7{,}45 \cdot 10^{-4}) = -(-4 + \lg 7{,}45) = 4 - 0{,}87 = 3{,}13.$$

Так как pH 3,13 < 7 реакция среды – кислая.

Пример 3.5. Вычислите pH 0,01 М раствора уксусной кислоты, если α= 4,2 %.

Решение. Уравнение ионизации уксусной кислоты:

$$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^-.$$

Вычислим количество моль кислоты, распадающихся на ионы:

$$c(CH_3COOH) = \alpha \cdot c,$$

где c - общая концентрац ия уксусной кислоты.

$$c(CH_3COOH) = \frac{4{,}2 \cdot 0{,}01}{100} = 0{,}00042 = 4{,}2 \cdot 10^{-4}\ \text{М}.$$

Концентрация ионов водорода равна:

$$H^+ = c(CH_3COOH) = 4{,}2 \cdot 10^{-4}\ \text{М}.$$

Тогда pH раствора:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg[4{,}2 \cdot 10^{-4}] = -(\lg 4{,}2 + \lg 10^{-4}) = -(0{,}62 - 0{,}4) = 3{,}38.$$

Расчет значения pH после сливания двух растворов

Пример 3.6. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 20,0 мл 0,1 М раствора NaOH и 16,0 мл 0,08 М раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции, которая протекает после сливания двух растворов:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

С целью *выяснения состава раствора*, образовавшегося после сливания, рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(NaOH) = 20{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}1 = 2{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{моль};$$

$$n_0(HCl) = 16{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}08 = 1{,}28 \cdot 10^{-3}\ \text{моль}.$$

Так как $n_0(NaOH) > n_0(HCl)$, то NaOH находится в избытке, следовательно, в образовавшемся после сливания растворе будут находиться NaOH и NaCl в следующих количествах:

$$n_1(NaOH) = n_0(NaOH) - n_0(HCl) = 2{,}0 \cdot 10^{-3} - 1{,}28 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 0{,}72 \cdot 10^{-3}\ \text{моль}.$$

$$n_1(NaCl) = n_0(HCl) = 1{,}28 \cdot 10^{-3}\ \text{моль}.$$

NaCl является солью сильной кислоты и сильного основания и на pH не влияет.

Объем раствора после сливания (V) составит 20,0 + 16,0 = 36,0 мл.

Рассчитаем концентрацию NaOH в растворе:

$$C(\mathrm{NaOH}) = 0{,}72 \cdot 10^{-3}/36 \cdot 10^{-3} = 0{,}02 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (3.8) для расчета pH в растворе сильного основания:

$$\mathrm{pH} = 14 + \lg C(\mathrm{NaOH}) = 14 + \lg(0{,}02) = 12{,}3.$$

Пример 3.7. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 20,0 мл 0,1 М раствора NaOH и 36,0 мл 0,08 М раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции, которая протекает после сливания двух растворов:

$$\mathrm{NaOH} + \mathrm{HCl} = \mathrm{NaCl} + \mathrm{H_2O}.$$

С целью *выяснения состава раствора*, образовавшегося после сливания, рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(\mathrm{NaOH}) = 20{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}1 = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\mathrm{HCl}) = 36{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}08 = 2{,}88 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как $n_0(\mathrm{NaOH}) < n_0(\mathrm{HCl})$, то HCl находится в избытке, следовательно, в образовавшемся после сливания растворе будут присутствовать HCl и NaCl в следующих количествах:

$$n_1(\mathrm{HCl}) = n_0(\mathrm{HCl}) - n_0(\mathrm{HCl}) = 2{,}88 \cdot 10^{-3} - 2{,}0 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 0{,}88 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

$$n_1(\mathrm{NaCl}) = n_0(\mathrm{NaOH}) = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

NaCl является солью сильной кислоты и сильного основания и на pH не влияет.

Объем раствора (V) составит 20,0 + 36,0 = 56,0 мл.

Рассчитаем концентрацию HCl в растворе:

$$C(\mathrm{HCl}) = 0{,}88 \cdot 10^{-3}/56 \cdot 10^{-3} = 0{,}0157 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (3.3) для расчета pH в растворе сильной кислоты:

$$\mathrm{pH} = \lg C(\mathrm{HCl}) = \lg(0{,}0157\ ) = 1{,}8.$$

Пример 3.8. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 11,25 мл 0,12 моль/л раствора NaCN и 15,0 мл 0,09 моль/л раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции, которая протекает после сливания двух растворов, и рассчитаем количества веществ:

$$\mathrm{NaCN} + \mathrm{HCl} = \mathrm{HCN} + \mathrm{NaCl}.$$

$$n(\mathrm{NaCN}) = 11{,}25 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}12 = 1{,}35 \cdot 10^{-3}\ \text{моль};$$

$$n(\mathrm{HCl}) = 15{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}09 = 1{,}35 \cdot 10^{-3}\ \text{моль}.$$

Так как $n(\mathrm{NaCN}) = n(\mathrm{HCl})$, то в образовавшемся после сливания растворе будет находиться только $1{,}35 \cdot 10^{-3}$ моль HCN.

Объем раствора (*V*) составит 11,25 + 15,0 = 26,25 мл.

Рассчитаем концентрацию HCN в растворе:

$$C(\mathrm{HCN}) = 1{,}35 \cdot 10^{-3}/26{,}25 \cdot 10^{-3} = 0{,}051\ \text{моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (3.5) для расчета pH в растворе слабой кислоты:

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}\mathrm{p}K_{\mathrm{HCN}} - \frac{1}{2}\lg[C(\mathrm{HCN})] = \frac{1}{2} \cdot 9{,}3 - \frac{1}{2} \cdot \lg(0{,}051\ ) = 5{,}3.$$

Пример 3.9. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 20,0 мл 0,12 моль/л раствора NaCN и 35,0 мл 0,09 моль/л раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции, которая протекает после сливания двух растворов, и рассчитаем количества веществ:

$$\mathrm{NaCN} + \mathrm{HCl} = \mathrm{HCN} + \mathrm{NaCl}.$$

$$n_0(\mathrm{NaCN}) = 20{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}12 = 2{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{моль};$$

$$n_0(\mathrm{HCl}) = 35{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}09 = 3{,}15 \cdot 10^{-3}\ \text{моль}.$$

Так как $n_0(\mathrm{HCl}) > n_0(\mathrm{NaCN})$, то в образовавшемся после сливания растворе будут находиться HCl и HCN в следующих количествах:

$$n_1(\mathrm{HCl}) = n_0(\mathrm{HCl}) - n_0(\mathrm{NaCN}) = 3{,}15 \cdot 10^{-3} - 2{,}4 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 0{,}75 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_1(\text{HCN}) = 20{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}12 = 2{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Поскольку сильная кислота HCl подавляет диссоциацию слабой кислоты HCN, то pH определяется только ее концентрацией.

Объем раствора (V) составит 20,0 + 35,0 = 55,0 мл.

Рассчитаем концентрацию HCl в растворе:

$$C(\text{HCl}) = 0{,}75 \cdot 10^{-3}/55{,}0 \cdot 10^{-3} = 0{,}014 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (3.3) для расчета pH в растворе сильной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg[C(\text{HCl})] = -\lg(0{,}014\ ) = 1{,}87.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте pH 0,001 М раствора хлороводородной кислоты.

2. Рассчитайте pH 0,001 М раствора гидроксида натрия.

3. Рассчитайте pH раствора серной кислоты с массовой долей $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ = 0,098%, ρ= 1.00 г/мл.

4. Рассчитайте pH 0,10 М раствора уксусной кислоты.

5. Рассчитайте pH 0,10 М раствора фосфорной кислоты.

6. Определите pH раствора гидроксида аммония с массовой долей 0,0035%, если ρ раствора =1,0 г/мл, $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1 \cdot 10^{-5}$.

7. Вычислить концентрацию ионов водорода в растворе, если pH раствора равен 5,25.

8. Вычислить pH и pOH раствора, если концентрация ионов водорода H^+ в растворе равна $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ М. Указать реакцию среды.

9. Вычислить pH и pOH 0,0100 М раствора HCl.

10. Вычислить pOH 0,0118 %-ного раствора HCl.

11. В 250,0 мл раствора содержится 0,1000 г Na OH. Вычислить pH и pOH раствора.

12. К 3,0 л воды прибавлен 1,0000 г HNO_3 (ρ = 1,40 г/мл). Вычислить pH раствора.

13. Вычислить концентрацию ионов водорода и pH 0,01 М раствора уксусной кислоты, константа ионизации которой равна $1{,}74 \cdot 10^{-5}$.

14. Вычислить концентрацию ионов OH^- и pH в 0,2 М растворе аммиака.

15. Найдите $[H^+]$ в растворе, если 1 л этого раствора содержит 0,4 г Na OH.

16. В 0,1 М растворе HNO_2 $[H^+] = 0{,}0068$ моль/л. вычислите константу диссоциации азотистой кислоты.

17. Определите концентрацию HCO_3^- и CO_3^{2-} в 0,01 М растворе угольной кислоты, если pH этого раствора равен 4,18.

18. Найдите концентрацию ионов водорода в 1М растворе циановодородной кислот ($K_a = 4{,}9 \cdot 10^{-10}$). Сколько г цианид-ионов содержится в 1,5 л данного раствора?

19. Найдите концентрацию ионов водорода, гидроксид-ионов и pH 0,2 М раствора уксусной кислоты ($K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$). Напишите уравнение диссоциации кислоты.

20. Найдите концентрацию ионов водорода, гидроксид-ионов в растворе, pH которого равен 6,72 .

21. Найти pH и $[H^+]$ 0.5 М раствора уксусной кислоты ($K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$). Напишите уравнение диссоциации кислоты.

22. Найдите степень диссоциации 0,1М раствора уксусной кислоты ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Определить, как изменяется степень диссоциации, если к 1 л этого раствора добавить: а) 2 л воды; б) 2 л 0.1М раствора уксусной кислоты.

23. Как изменится pH, если вдвое разбавить водой а) 0.2М раствор HNO_3; б) 0,2М раствор CH_3COOH. ($K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$).

24. Найдите pH, $[H^+]$ и $[OH^-]$ 0.5 М раствора бромноватистой кислоты ($K_a = 2{,}5 \cdot 10^{-9}$). Напишите уравнение диссоциации кислоты.

25. Найдите степень диссоциации 0,4М раствора угольной кислоты ($K_{a1} = 4{,}45 \cdot 10^{-7}$). Напишите уравнение диссоциации кислоты.

26. К 10 мл 0,1н соляной кислоты добавили 5 мл 0,1н раствора едкого натра. Вычислите pH полученного раствора.

27. Содержание соляной кислоты в желудочном соке человека составляет 0,4%. Вычислите pH желудочного сока, приняв его плотность 1 г/мл.

28. Рассчитать pH 0.01 моль/л раствора гидроксида аммония $\left(K_{b(\mathrm{NH_4OH})} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\right)$ и уксусной кислоты с молярной концентрацией 0.01М (α = 0,025).

29. Вычислить pH раствора, полученного при сливании растворов 1 и 2:

№	Раствор 1	Раствор 2
1	20,0 мл 0,12 М NaOH	5,2 мл 0,24 М HCl
2	20,0 мл 0,12 М NaOH	10,2 мл 0,5 М раствора HCl
3	25,0 мл HNO_3 с титром 0,006128 г/мл	0,25 мл 0,1105 н. NaOH
4	25,0 мл 0,1120 М KOH	10,5 мл 0,1396 М HCl
5	20,0 мл 0,175 н. H_2SO_4	35 мл NaOH с титром 0,004000 г/мл
6	100,0 мл 0,01 н. HCl	100,1 мл 0,01 н. NaOH
7	25,0 мл 0,1 М HNO_3	15,5 мл 0,11 М NaOH
8	20,5 мл 0,102 н. NaOH	5,2 мл 0,1 М H_2SO_4
9	20,50 мл 0,1 М H_3AsO_4	45 мл 0,1 М KOH
10	12,00 мл 0,30 М HCOOH	15,00 мл 0,10 М NaOH
11	20,5 мл 0,1 М Na_2CO_3	20,25 мл 0,2 М HCl
12	18,75 мл 0,112 М $H_2C_2O_4$	40,00 мл 0,109 М NaOH
13	20,25 мл 0,1 М HCOOH	20,3 мл 0,1005 М KOH
14	25,0 мл 0,02723 М HCl	20 мл 0,1 М Na_2HPO_4
15	25,0 мл 0,1 М Na_3PO_4	50,0 мл 0,1 М HCl
16	20,0 мл 0,11 М Na_2HPO_4	15 мл 0,05 М H_2SO_4
17	22,5 мл 0,2 М K_2HPO_4	25 мл 0,2 М H_2SO_4
18	20,0 мл 0,1 М KOH	10,5 мл 0,1 М H_2SO_4
19	20,0 мл 0,15 н. HCOOH	40 мл 0,075 М KOH
20	100,0 мл 0,1 н. раствора одно-основной кислоты ($K = 1 \cdot 10^{-6}$)	99,9 мл 0,1 М раствора NaOH
21	30,0 мл 0,15 н. CH_3COOH	60 мл 0,075 М NaOH
22	100,0 мл 0,1 н. HCOOH	99,9 мл 0,1 М NaOH
23	20,55 мл 0,1 М NH_4OH	20,86 мл 0,0985 М HCl
24	15,0 мл 0,1 н. Na_2CO_3	15,0 мл 0,1 н. HCl
25	20,0 мл 0,1036 М H_3PO_4	15,82 мл 0,1307 М NaOH
26	20,0 мл 0,1 М H_3PO_4	15,20 мл 0,1280 М NaOH

27	17,5 мл 0,12 М H_3PO_4	35 мл 0,12 М KOH
28	17,46 мл 0,1 М H_3PO_4	17,80 мл 0,1950 М NaOH
29	25,0 мл 0,12 М H_3PO_4	30,00 мл 0,25 М KOH
30	15,05 мл 0,1 М H_3PO_4	45,15 мл 0,1 М NaOH
31	25,0 мл 0,1 М Na_3PO_4	24,5 мл 0,2 М HCl
32	24,3 мл 0,12 М Na_3PO_4	40,52 мл 0,12 М HCl
33	20,0 мл 0,125 М Na_2CO_3	24,00 мл 0,1 М HCl
34	19,0 мл 6,2 н. CH_3COOH	1,0 мл 2,0 н. CH_3COONa
35	15,0 мл 0,05 н. CH_3COOH	15,0 мл 0,01 н. CH_3COONa
36	125,0 мл 0,2 М NH_4OH	125,0 мл 0,2М NH_4Cl
37	12,0 мл 0,2 М NH_4OH	12,0 мл 0,5 М NH_4Cl
38	17,0 мл 0,2 М NH_4OH	17,0 мл 1 М NH_4Cl
39	50,0 мл 0,05 М NH_4OH	60,0 мл 0,01 н. HCl
40	15,0 мл 0,05 н. CH_3COOH	20,0 мл 0,02 н. KOH
41	25,0 мл 0,10 н. NH_4OH	15,0 мл 0,10 н. HNO_3

Практическое занятие №4

Буферные растворы

Буферные растворы – это системы, которые поддерживают *постоянное* значение pH *при добавлении* небольших количеств сильных кислот, сильных оснований или *при разбавлении*.

В *состав буферного раствора* входит сопряженная кислотно-осно́вная пара, оба компонента которой присутствуют в соизмеримых концентрациях. В аналитической химии чаще всего используют pH-буферы следующего состава:

- слабая кислота и ее соль, например, CH_3COOH и CH_3COONa;
- слабое основание и его соль, например, NH_4OH и NH_4Cl;
- две соли многоосновной кислоты разной степени замещенности, например, NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4.

Механизм буферного действия

Причины буферного действия заключаются в следующем. Ионы H^+ или OH^-, которые добавляются к буферу, *не остаются свободными*, а связываются *в молекулы слабого электролита*.

Проиллюстрируем механизм буферного действия на примере *ацетатного буфера,* который состоит из CH_3COOH и CH_3COONa. В растворе ацетатного буфера имеют место равновесия:

$$CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + H^+$$

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+.$$

При добавлении к нему небольшого количества сильной кислоты ионы H^+ связываются с ацетат-ионами в молекулы слабой уксусной кислоты, в результате чего значение pH практически не меняется:

$$CH_3COO^- + H^+ \leftrightarrows CH_3COOH.$$

При добавлении небольшого количества щелочи ионы OH^- связываются с ионами H^+, образуя молекулы воды, поэтому значение pH тоже практически не меняется:

$$H^+ + OH^- \leftrightarrows H_2O$$

В *фосфатном буфере*, состоящем из двух солей NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4, оба компонента диссоциированы на ионы:

$$NaH_2PO_4 \rightarrow Na^+ + H_2PO_4{}^-$$

$$Na_2HPO_4 \rightarrow 2Na^+ + HPO_4{}^{2-}.$$

При добавлении H^+ гидрофосфат переходит в дигидрофосфат, связывая поступившие протоны:

$$HPO_4{}^{2-} + H^+ \leftrightarrows H_2PO_4{}^-.$$

При добавлении OH^- происходит кислотно-основная реакция с участием дигидрофосфата, в ходе которой ионы OH^- связываются в молекулы H_2O:

$$H_2PO_4{}^- + OH^- \leftrightarrows HPO_4{}^{2-} + H_2O.$$

Использование буферных растворов

Буферные растворы используют во всех случаях проведения химических реакций и технологических процессов, когда требуется поддерживать постоянное значение pH в ходе их проведения.

Ход многих аналитических химических реакций, которые используются для *обнаружения* и *разделения*, зависит от pH среды, поэтому для поддержания необходимого значения pH используют буферные растворы. В особенности это касается следующих реакций:

1) *С участием анионов слабых кислот или катионов слабых оснований*. Например, групповые разделения – осаждение катионов II аналитической группы, III аналитической группы с помощью групповых реактивов – проводятся только в аммиачном буфере. Реакции обнаружения ионов Mg^{2+} с

NaH_2PO_4, ${PO_4}^{3-}$ с Mg^{2+}, Ba^{2+} с $K_2Cr_2O_7$ и многие другие также проводятся в среде *pH*-буферов.

2) *Цветных качественных реакций с органическими реагентами*.

Например, при обнаружении ионов Al^{3+} капельной реакцией с ализарином необходимо, помимо анализируемого раствора и реактива, нанести на полоску фильтровальной бумаги HCl и поместить ее над емкостью с конц. NH_4OH (первый компонент аммиачного буфера). При взаимодействии кислоты и слабого основания образуется второй компонент буфера – NH_4Cl, и тем самым создаются необходимые условия для протекания цветной реакции.

При проведении *определения* с использованием метода комплексонометрического титрования важнейшим условием также является присутствие буфера в титруемом растворе.

Буферные растворы образуются в ходе кислотно-осно́вного титрования слабых протолитов и их смесей до точки эквивалентности или между двумя точками эквивалентности.

Примеры использования буферов в *химической технологии* и *полиграфии*:

- в офсетной печати используется фосфатный буфер с *pH* = 6,8;
- в гальванопроцессах используется борный буфер с *pH* ≈ 5 и т. д.

В крови человека тоже есть pH-буфер с pH = 7,3–7,5, состоящий из H_2CO_3 и ${HCO_3}^-$. Если значение pH крови по каким-либо причинам не укладывается в данный интервал, то это приводит к летальному исходу.

Расчет pH буферных смесей

1. *Буферный раствор на основе слабой кислоты и ее соли*

Рассмотрим расчет значения pH на примере цианидного буфера, состоящего из HCN и NaCN. В растворе оба компонента диссоциируют, причем соль полностью:

$$NaCN \rightarrow Na^+ + CN^-,$$

а кислота – обратимо:

$$HCN \xleftrightarrow{K_a} H^+ + CN^-.$$

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]} \Rightarrow$$

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HCN]}{[CN^-]}. \qquad (4.1)$$

Поскольку степень диссоциации (α) слабой кислоты мала, то можно сделать допущение, что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты равна ее общей концентрации в растворе:

$$[\mathrm{HCN}] \approx C_{\text{кисл}}.$$

Кроме того, равновесную концентрацию цианид-ионов можно принять практически равной общей концентрации соли

$$[\mathrm{CN^-}] \approx C_{\text{соли}},$$

поскольку NaCN, как сильный электролит, диссоциирует полностью. При этом диссоциация слабой кислоты подавляется за счет поступления ионов $\mathrm{CN^-}$ из соли.

Подставим эти выражения в формулу (3.14) и получим:

$$[\mathrm{H^+}] = K_a \cdot \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \quad \Rightarrow$$

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a - \lg\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}. \qquad (4.2)$$

Используя эту расчетную формулу, можно объяснить также *свойства буферных растворов*:

- *Значение pH буферного раствора не меняется при разбавлении*. Как видно из формулы (3.15), если раствор разбавить в *n* раз, то концентрация обоих компонентов буфера тоже уменьшится в *n* раз, однако отношение концентраций останется постоянным ⇒ значение pH не изменится. Однако, при очень сильном разбавлении (≥ 10^4 раз) значение pH меняется на 0,5–1,0 ед. pH.

- *Значение* pH *буферного раствора мало меняется при добавлении небольших количеств* $\mathrm{H^+}$ *или* $\mathrm{OH^-}$. При добавлении небольшого количества $\mathrm{H^+}$ концентрация слабой кислоты несколько увеличивается, а концентрация соли – уменьшается. При этом отношение концентраций компонентов буфера немного меняется, но логарифм этого отношения меняется очень незначительно ⇒ значение pH практически не изменяется. Если же добавить к буферу небольшое количество $\mathrm{OH^-}$, то концентрация слабой кислоты несколько уменьшится, а концентрация соли – увеличивается, но логарифм этого отношения меняется очень незначительно ⇒ значение pH также практически не изменяется.

2. *Буферные растворы на основе слабого основания и соли*

Рассмотрим расчет значения *pH* на примере аммиачного буфера, состоящего из $\mathrm{NH_4OH}$ и $\mathrm{NH_4Cl}$. В растворе оба компонента диссоциируют, причем соль полностью:

$$\mathrm{NH_4Cl} \rightarrow \mathrm{NH_4}^+ + \mathrm{Cl^-},$$

а основание – обратимо:

$$NH_4OH \xleftrightarrow{K_b} NH_4{}^+ + OH^-.$$

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_b = \frac{[NH_4{}^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]};$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{[NH_4OH]}{[NH_4{}^+]}. \qquad (4.3)$$

Поскольку степень диссоциации (α) слабого основания мала, то можно сделать допущение, что равновесная концентрация недиссоциированного основания равна его общей концентрации в растворе:

$$[NH_4OH] \approx C_{осн}.$$

Кроме того, равновесную концентрацию ионов $NH_4{}^+$ можно принять практически равной общей концентрации соли

$$[NH_4{}^+] \approx C_{соли},$$

поскольку NH_4Cl, как сильный электролит, диссоциирует полностью. При этом диссоциация слабого основания подавляется за счет поступления ионов $NH_4{}^+$ из соли.

Подставим эти выражения в формулу (3.16) и получим:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{C_{осн}}{C_{соли}};$$

$$pOH = pK_b - \lg\frac{C_{осн}}{C_{соли}};$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_b + \lg\frac{C_{осн}}{C_{соли}}. \qquad (4.4)$$

3. *Буферные растворы на основе двух солей многоосновной кислоты*

Рассмотрим расчет значения pH на примере фосфатного буфера, состоящего из NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4. В этой системе дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4, имеющий *больше ионов* H^+, выступает в роли *кислоты* по отношению к своей соли – гидрофосфату натрия Na_2HPO_4 (меньше ионов H^+).

Следовательно, для расчета значения pH необходимо воспользоваться формулой (3.15). Для выяснения вопроса, какое значение pK_a фосфорной кислоты надо подставить в формулу, запишем равновесие *между компонентами буфера:*

$$H_2PO_4^- \xleftrightarrow{K_2} HPO_4^{2-} + H^+.$$

Следовательно, необходимо подставить K_{a_2}. Тогда расчетная формула примет вид:

$$pH = pK_a - \lg\frac{C_{кисл}}{C_{соли}} = pK_{a_2} - \lg\frac{C(H_2PO_4^-)}{C(HPO_4^{2-})}.$$

Буферная емкость

Способность буферных растворов поддерживать значение pH постоянным не безгранична. Любой буферный раствор обладает определенной буферной емкостью.

Буферная емкость – это такое количество моль эквивалентов *сильной кислоты* или *сильного основания*, которое нужно добавить к 1 л буферной раствора, чтобы изменить его значение pH на 1 ед.:

$$\pi = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)}{\Delta pH \cdot V},$$

где $n\left(\frac{1}{z}X\right)$ – количество моль экв. кислоты или щелочи;

ΔpH – изменение pH после добавления кислоты или щелочи;

V – объем буферного раствора, л.

Чем больше буферная емкость, тем лучше буфер удерживает постоянным значение pH.

Факторы, влияющие на буферную емкость:

- *суммарная концентрация компонентов смеси*: чем она больше, тем больше буферная емкость;
- *соотношение концентраций компонентов буфера*: чем ближе к 1 значение

$$\frac{C_{кисл}}{C_{соли}} \text{ или } \frac{C_{осн}}{C_{соли}},$$

тем больше буферная емкость, поэтому максимальная буферная емкость достигается при одинаковых концентрациях компонентов:

$$C_{кисл} = C_{соли} \text{ или } C_{осн} = C_{соли}.$$

В этих случаях, согласно формулам (3.15) и (3.17) значения pH буферных растворов равны:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \text{ или } \text{pH} = 14 - \text{p}K_b.$$

На практике обычно готовят буферы со значениями pH:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \text{ или } \text{pH} = (14 - \text{p}K_b) \pm 1.$$

Для этого задают отношения концентраций компонентов буферной смеси

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \text{ или } \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$$

в интервале от 10 : 1 до 1 : 10.

Расчеты при приготовлении буферных растворов

Рассмотрим расчет значений объемов исходных растворов, необходимых для приготовления заданного объема буферного раствора с заданным значением pH.

Вариант 1. Приготовление ацетатного буферного раствора

Алгоритм действий:

1. Рассчитать отношение концентраций компонентов ацетатного буфера, зная необходимое значение pH буферного раствора и табличное значение $\text{p}K_a$ уксусной кислоты. В результате получим численное значение:

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = a.$$

2. В буферном растворе отношение концентраций компонентов всегда равно отношению количества молей компонентов, поскольку они находятся в одном и том же объеме раствора:

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot n_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{кисл}}}{n_{\text{соли}}} = a.$$

3. При сливании растворов уксусной кислоты и гидроксида натрия протекает реакция:

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}.$$

Для того, чтобы получился буфер, состоящий из CH_3COOH и CH_3COONa, кислоту надо взять в избытке по отношению к щелочи $\Rightarrow$ при одинаковых концентрациях исходных растворов (0,1 моль/л) всегда $V_{кисл} > V_{щел}$.

4. Рассчитаем, сколько моль эквивалентов CH_3COOH и $NaOH$ надо взять:

$$n_{кисл} = C_{кисл} \cdot V_{кисл} = 0{,}1 \cdot V_{кисл};$$

$$n_{щел} = C_{щел} \cdot V_{щел} = 0{,}1 \cdot V_{щел}.$$

5. После протекания реакции в растворе останется непрореагировавшей уксусной кислоты:

$$n_{кисл(ост)} = 0{,}1 \cdot V_{кисл} - 0{,}1 \cdot V_{щел} = 0{,}1\left(V_{кисл} - V_{щел}\right),$$

а соли образуется столько же моль эквивалентов, сколько было взято щелочи, т.е.

$$n_{соли} = 0{,}1 \cdot V_{щел}.$$

Следовательно,

$$\frac{n_{кисл(ост)}}{n_{соли}} = \frac{0{,}1\left(V_{кисл} - V_{щел}\right)}{0{,}1 \cdot V_{щел}} = \frac{V_{кисл} - V_{щел}}{V_{щел}} = a.$$

6. Для окончательного расчета составим систему из двух уравнений с двумя неизвестными объемами. Для удобства записи введем обозначения:

$$V_{кисл}, мл = x$$

$$V_{щел}, мл = y$$

Пусть в соответствии с методикой приготовления буферного раствора $x + y = 50$ мл (или $x + y = 100$ мл). Тогда получим:

$$\begin{cases} \dfrac{x - y}{y} = a \\ x + y = 50 \text{ (или } 100) \end{cases}$$

В результате решения системы уравнений получаем два искомых объема исходных растворов уксусной кислоты и гидроксида натрия.

Вариант 2. Приготовление аммиачного буферного раствора

Алгоритм действий:

1. Рассчитать отношение концентраций компонентов аммиачного буфера, зная необходимое значение pH буферного раствора и табличное значение pK_b аммиака. В результате получим численное значение:

$$\frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} = a.$$

2. В буферном растворе отношение концентраций компонентов всегда равно отношению количества молей компонентов, поскольку они находятся в одном и том же объеме раствора:

$$\frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{осн}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot n_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{осн}}}{n_{\text{соли}}} = a.$$

3. При сливании растворов гидроксида аммония и соляной кислоты протекает реакция:

$$\mathrm{NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O}.$$

Для того чтобы получился буфер, состоящий из $\mathrm{NH_4OH}$ и $\mathrm{NH_4Cl}$, основание надо взять в избытке по отношению к кислоте ⇒ при одинаковых концентрациях исходных растворов (0,2 моль/л) всегда $V_{\text{осн.}} > V_{\text{кисл.}}$.

4. Рассчитаем, сколько моль эквивалентов $\mathrm{NH_4OH}$ и HCl надо взять:

$$n_{\text{осн}} = C_{\text{осн}} \cdot V_{\text{осн}} = 0{,}2 \cdot V_{\text{осн}};$$

$$n_{\text{кисл}} = C_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{кисл}} = 0{,}2 \cdot V_{\text{кисл}}.$$

5. После протекания реакции в растворе останется непрореагировавшего $\mathrm{NH_4OH}$:

$$n_{\text{осн(ост)}} = 0{,}2 \cdot V_{\text{осн}} - 0{,}2 \cdot V_{\text{кисл}} = 0{,}2 \cdot (V_{\text{осн}} - V_{\text{кисл}}),$$

а соли образуется столько же моль эквивалентов, сколько было взято кислоты, т. е.

$$n_{\text{соли}} = 0{,}2 \cdot V_{\text{кисл}}.$$

Следовательно,

$$\frac{n_{\text{осн(ост)}}}{n_{\text{соли}}} = \frac{0{,}2(V_{\text{осн}} - V_{\text{кисл}})}{0{,}2 \cdot V_{\text{кисл}}} = \frac{V_{\text{осн}} - V_{\text{кисл}}}{V_{\text{кисл}}} = a.$$

6. Для окончательного расчета составим систему из двух уравнений с двумя неизвестными объемами. Для удобства записи введем обозначения:

$$V_{\text{осн}}, \text{мл} = x$$

$$V_{\text{кисл}}, \text{мл} = y$$

Пусть в соответствии с методикой приготовления буферного раствора $x + y = 50$ мл (или $x + y = 100$ мл). Тогда получим:

$$\begin{cases} \dfrac{x - y}{y} = a \\ \\ x + y = 50 \text{ (или } 100) \end{cases}$$

В результате решения системы уравнений получаем два искомых объема исходных растворов гидроксида аммония и соляной кислоты.

Примеры выполнения расчетов

Пример 4.1. Вычислите pH буферной смеси, состоящей из уксусной кислоты и ацетата натрия, содержащей по 0,1000 М каждого из веществ.

Решение. Константа ионизации уксусной кислоты равна $1{,}74 \cdot 10^{-5}$;

$$\text{p}K = -\lg K = -\lg(1{,}74 \cdot 10^{-5}) = 4{,}76.$$

Вычисляем pH по формуле:

$$\text{pH} = \text{p}K - \lg\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 4{,}76 - \lg\frac{0{,}1000}{0{,}1000} = 4{,}76.$$

Пример 4.2. Вычислите концентрацию ионов водорода и pH раствора, полученного смешиванием 20,00 мл 0,0500 М раствора азотистой кислоты и 30,00 мл 1,5000 М раствора нитрита натрия.

Решение. Объем раствора V после смешивания равен 20,00 + 30,00 = 50,00 (мл).

Тогда концентрации кислоты и соли равны:

$$C_{\text{кисл}} = \frac{0{,}0500 \cdot 20{,}00}{50{,}00} = 0{,}0200 \text{ М};$$

$$C_{\text{соли}} = \frac{1{,}5000 \cdot 30{,}00}{50{,}00} = 0{,}9000 \text{ М}.$$

Водородные ионы образуются за счет неполной ионизации слабой азотистой кислоты по уравнению:

$$HNO_2 = NO_2^- + H^+.$$

Константа ионизации:

$$K(HNO_2) = 5{,}1 \cdot 10^{-4}.$$

При смешивании слабой азотистой кислоты с нитритом натрия образуется буферная смесь, в которой концентрация ионов водорода может быть вычислена по формуле:

$$[H^+] = K_{кисл} \cdot \frac{C_{кисл}}{C_{соли}};$$

$$[H^+] = 5{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0{,}0200}{0{,}9000} = 1{,}13 \cdot 10^{-5}\ М.$$

Тогда pH буферной смеси:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(1{,}13 \cdot 10^{-5}) = 4{,}95.$$

Пример 4.3. Вычислите pOH и pH раствора, содержащего в 1,0 л 8,5000 г аммиака и 107,0 г хлорида аммония.

Решение. Прежде всего, вычисляем молярную равновесную концентрацию аммиака и хлорида аммония.

Молярная масса аммиака равна 17 г/моль

$$[NH_3] = \frac{8{,}5\ г}{17\ г/моль} = 0{,}5\ моль.$$

Молярная масса хлорида аммония равна 53,5 г/моль

$$C(NH_4Cl) = \frac{107\ г}{53{,}5\ г/моль} = 2, моль.$$

Вычислим pOH и pH буферной смеси:

$$pK_{осн} = -\lg K_{осн} = 4{,}75;$$

$$pOH = pK_{осн} - \lg\frac{C_{кисл}}{C_{соли}};$$

$$pOH = 4{,}75 - \lg\frac{0{,}5}{2} = 4{,}75 - \lg(2{,}5 \cdot 10^{-1}) = 5{,}35;$$

$$pH = 14 - 5{,}35 = 8{,}65.$$

Пример 4.4. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 20,0 мл 0,12 М раствора NaCN и 15,0 мл 0,09 М раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции, которая протекает после сливания двух растворов:

$$\mathrm{NaCN} + \mathrm{HCl} = \mathrm{HCN} + \mathrm{NaCl}.$$

С целью *выяснения состава раствора*, образовавшегося после сливания, рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(\mathrm{NaCN}) = 20{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}12 = 2{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\mathrm{HCl}) = 15{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}09 = 1{,}35 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как $n_0(\mathrm{NaCN}) > n_0(\mathrm{HCl})$, то NaCN находится в избытке, следовательно, в образовавшемся после сливания растворе будут присутствовать NaCN и HCN в следующих количествах:

$$n_1(\mathrm{NaCN}) = n_0(\mathrm{NaCN}) - n_0(\mathrm{HCl}) = 2{,}4 \cdot 10^{-3} - 1{,}35 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 1{,}05 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

$$n_1(\mathrm{HCN}) = n_0(\mathrm{HCl}) = 1{,}35 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Объем раствора после сливания (V) составит 20 + 15 = 35 мл.

Рассчитаем концентрации веществ в растворе:

$$C(\mathrm{NaCN}) = 1{,}05 \cdot 10^{-3}/35 \cdot 10^{-3} = 0{,}03 \text{ моль/л};$$

$$C(\mathrm{HCN}) = 1{,}35 \cdot 10^{-3}/35 \cdot 10^{-3} = 0{,}039 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (3.15) для расчета pH буферных растворов:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a - \lg\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = \mathrm{p}K_{\mathrm{HCN}} - \lg\frac{C(\mathrm{HCN})}{C(\mathrm{NaCN})} =$$

$$= 9{,}3 - \lg(0{,}039/0{,}03) = 9{,}18.$$

Пример 4.5. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 10,0 мл 0,1 моль/л раствора $\mathrm{Na_2HAsO_4}$ и 16,0 мл 0,1 моль/л раствора HCl.

Решение. После сливания растворов могут протекать следующие реакции:

$$Na_2HAsO_4 + HCl = NaH_2AsO_4 + NaCl, \quad (4.5)$$
$$NaH_2AsO_4 + HCl = H_3AsO_4 + NaCl. \quad (4.6)$$

Рассчитаем количества вещества в исходных растворах:

$$n(Na_2HAsO_4) = 10{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}1 = 1{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(HCl) = 16{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}1 = 1{,}6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как Na_2HAsO_4 взят в недостатке, то все количество его прореагирует с HCl согласно уравнению (4.5), и после протекания реакции (4.5) в растворе останется $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль NaH_2AsO_4 и (1,6 – 1,0) · 10^{-3} = 0,6 · 10^{-3} моль HCl. Аналогично после завершения реакции (4.6) в растворе будут находиться H_3AsO_4 и NaH_2AsO_4 в следующих количествах:

$$n(NaH_2AsO_4) = 1{,}0 \cdot 10^{-3} - 0{,}6 \cdot 10^{-3} = 0{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(H_3AsO_4) = 0{,}6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Объем раствора (*V*) после смешения составит 10 + 16 = 26 мл, или 26 · 10^{-3} л.

Рассчитаем концентрации компонентов в растворе:

$$C(NaH_2AsO_4) = 0{,}4 \cdot 10^{-3}/26 \cdot 10^{-3} = 0{,}015 \text{ моль/л};$$

$$C(H_3AsO_4) = 0{,}6 \cdot 10^{-3}/26 \cdot 10^{-3} = 0{,}023 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (3.15) для расчета pH буферных растворов:

$$pH = pK_{1H_3AsO_4} - \lg[C(H_3AsO_4)/C(NaH_2AsO_4)] =$$

$$= 2{,}22 - \lg(0{,}023/0{,}015) = 2{,}03.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. К 12 мл 0,030 М раствора муравьиной кислоты прибавлено 15 мл 0,15 М раствора формиата калия. Вычислите pH полученной смеси.

2. К 20 мл 0,20 М раствора двухзамещенного фосфата калия прибавлено 10 мл 0,25 М раствора HCl. Определите pH раствора.

3. Сравнить эффективность двух буферных растворов:

1) $C(CH_3COOH) = 0{,}10$ М, $C(CH_3COONa) = 0{,}17$ М;
2) $C(CH_3COOH) = 0{,}030$ М, $C(CH_3COONa) = 0{,}17$ М.

4. Определить состав аммонийной буферной смеси с pH 9,25, при добавлении к 0,50 л которой 25 ммоль NaOH значение pH изменяется не более, чем на 0,050.

5. Какую массу бензоата натрия нужно добавить к 500 мл 0,016 М раствора бензойной кислоты, чтобы получить раствор с pH 4,42?

6. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0,10 М уксусной кислоты и 0,10 М ацетата натрия. $K_{CH_3COOH} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$.

7. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0,10 М аммиака и 0,20 М хлорида аммония. $K_{NH_4OH} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$.

8. Определите pH раствора, полученного при смешении равных объемов растворов 0,10М дигидрофосфата и 0,06М гидрофосфата натрия.

9. Определите pH раствора, полученного при смешении равных объемов раствора 0,10М гидроксида аммония и 0,01М хлорида аммония, $K_{NH_4OH} = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$.

10. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе, полученном при смешении равных объемов растворов 0,10 М уксусной кислоты и 0,01 М ацетата натрия, $K_{CH_3COOH} = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$.

11. Определите pH раствора, полученного при смешении равных объемов растворов 1,0 М муравьиной кислоты и 2,0 М формиата натрия, $K_{HCOOH} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$.

12. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе, полученном при смешении равных объемов растворов 0.05М слабого однокислотного гидроксида и 0,10 М его соли, $K_{BOH} = 1{,}2 \cdot 10^{-8}$.

13. Определите pH раствора, полученного при смешении равных объемов растворов 1,0М уксусной кислоты и 0,10 М ацетата натрия, $K_{CH_3COOH} = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$.

14. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе, полученном при смешении равных объемов растворов 0,10 М гидроксида аммония и 0,10 М хлорида аммония, $K_{NH_4OH} = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$.

15. Определите pH раствора, полученного при смешении равных объемов растворов 0,10 М гидрокарбоната и 0,01М карбоната натрия, $K_1(\mathrm{H_2CO_3}) = 4{,}0 \cdot 10^{-7}$, $K_2(\mathrm{H_2CO_3}) = 5{,}0 \cdot 10^{-11}$.

16. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе, полученном при смешении равных объемов растворов 0,20 М одноосновной слабой кислоты и 0,10 М ее соли, $K_{\mathrm{HA}} = 1{,}0 \cdot 10^{-6}$.

17. Определите pH раствора, полученного при смешении равных объемов растворов 0,10 М дигидрофосфата и 0,06М гидрофосфата натрия, $K_1(\mathrm{H_3PO_4}) = 7{,}0 \cdot 10^{-3}$; $K_2(\mathrm{H_3PO_4}) = 6{,}0 \cdot 10^{-8}$; $K_3(\mathrm{H_3PO_4}) = 4{,}0 \cdot 10^{-13}$.

18. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе, полученном при смешении равных объемов растворов 0,10 М слабого однокислотного гидроксида и 0,05М ее соли $K_{\mathrm{BOH}} = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$.

19. Вычислите pOH и pH буферной смеси, содержащей 0,100 моль гидроксида аммония и 0,0100 моль нитрата аммония.

20. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0,1000 М уксусной кислоты и 0,2000 М ацетата натрия.

21. К 20,00 мл 1%-ного раствора нитрата аммония добавлен 1,00 мл 0,5000 М раствора аммиака. Раствор разбавлен в мерной колбе до 100,0 мл. Вычислите pH полученного раствора.

22. К 12,00 мл 0,0300 М раствора муравьиной кислоты прибавлено I5,00 мл 0,1500 М раствора формиата калия. Вычислите pH полученной смеси.

23. К 100,0 мл 0,1000 М раствора фтористоводородной кислоты прибавлено 5 г фторида натрия. Вычислите pH полученного раствора.

24. В 500,0 мл воды растворены 1,0 г бензойной кислоты и 2,0 г бензоата натрия. Вычислите pH этого раствора.

25. Вычислить pH раствора, если в 1,0 л воды содержатся 60,05 г уксусной кислоты и 82,03 г ацетата натрия.

26. Рассчитайте pH полученного раствора, если к 100,0 мл 0,0375 М раствора уксусной кислоты прибавлено 0,1020 г ацетата натрия.

27. Вычислите pH раствора, если к 2,0 л воды прибавлено 23 г муравьиной кислоты и 21 г формиата калия.

28. Сколько миллилитров 0,5000 М раствора нитрата аммония надо добавить к 10,00 мл 0,2000 М раствора аммиака, чтобы получить раствор с pH 9,20?

29. Сколько граммов хлорида аммония надо растворить в 50,00 мл 1,0000 М раствора аммиака, чтобы получить раствор с pH 10,00?

30. Буферная смесь образована из 50 см^3 0,1 н CH_3COOH и 20 см^3 0,2 н CH_3COONa. Вычислите pH.

Контрольные вопросы

1. Какими свойствами обладают буферные растворы?
2. Выведите формулу для расчета pH основного буферного раствора на примере аммонийного буфера.
3. На чем основана способность буферных растворов поддерживать практически постоянный pH? Покажите процесс буферного действия на примере аммонийного буфера.
4. Что показывает собой буферная емкость и в каких единицах она выражается?
5. Как готовят буферные растворы? Чем определяется буферное действие этого раствора?
6. Дайте определение буферной емкости. Какие факторы влияют на буферную емкость?
7. В каком интервале pH наблюдается действие буферного раствора?
8. Как изменяется pH буферного раствора при разбавлении?
9. Чем объясняется буферное действие амфолитов?
10. При каком значении pH буферная емкость раствора максимальна?

Практическое занятие №5

Гидролиз в химическом анализе

Многие соли в водном растворе подвергаются гидролизу, который приводит к изменению pH раствора.

Гидролизу подвергаются соли, образованные одним слабым компонентом, другим сильным или двумя слабыми. В табл. 5.1 приведены сильные и слабые электролиты, образующие соли, подвергающиеся гидролизу.

Таблица 5.1

Компоненты электролитов, образующих соли

	Компоненты	
	сильные	слабые
Кислоты	$HCl, H_2SO_4, HNO_3,$ $HClO_4$ и др.	$HCN, CH_3COOH,$ HNO_2, H_2S, H_2CO_3 и др.
Гидроксиды	$KOH, NaOH, Ca(OH)_2,$ $Ba(OH)_2, LiOH, CsOH,$ $RbOH, Sr(OH)_2$	$NH_4OH, Zn(OH)_2,$ $Al(OH)_3, Cu(OH)_2$ и др.

С количественной стороны гидролиз характеризуется *степенью гидролиза*, под которой понимают отношение концентрации гидролизованной части соли к общей концентрации ее в растворе, и *константой гидролиза* K.

1. Для соли, образованной сильным основание – слабой кислотой, например, KCN (образованной KOH + HCN), степень гидролиза, константа гидролиза и pH рассчитываются по формулам:

$$K_г = \frac{K_в}{K_{кисл}};\ \ h \approx \sqrt{\frac{K_в}{K_{кисл} \cdot C_{сол}}};\ \ \text{pH} = 7 + {}^1/_2\,\text{p}K_{кисл} + {}^1/_2\,lgC_{сол}, \qquad (5.1)$$

где $K_в$ - ионное произведение воды;

$K_{кисл}$ - константа диссоциации слабой кислоты;

$C_{сол}$ - концентрация соли ($\text{p}K_{кисл} = -lgK_{кисл}$).

2. Для соли, образованно слабым основанием – сильной кислотой, например, NH_4Cl (образованной $NH_4OH + HCl$), степень гидролиза, константа гидролиза и pH рассчитываются по формулам:

$$K_г = \frac{K_в}{K_{осн}};\ \ h \approx \sqrt{\frac{K_в}{K_{осн} \cdot C_{сол}}};\ \ \text{pH} = 7 - {}^1/_2\,\text{p}K_{осн} - {}^1/_2\,lgC_{сол}, \qquad (5.2)$$

где $K_{осн}$ - константа диссоциации слабого основания ($\text{p}K_{осн} = -lgK_{осн}$).

Степень гидролиза h зависит от природы слабого компонента, температуры и концентрации соли ($C_{сол}$). С разбавлением и нагреванием раствора соли степень гидролиза увеличивается.

3. Для соли, образованно слабым основанием – слабой кислотой, например, NH_4CN (соль образована $NH_4OH + HCN$), степень гидролиза, константа гидролиза и pH рассчитываются по формулам:

$$K_г = \frac{K_в}{K_{осн} \cdot K_{кисл}}; \quad \frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_в}{K_{осн} \cdot K_{кисл}}};$$

$$pH = 7 + {}^1/_2\, pK_{кис} - {}^1/_2\, pK_{осн}. \qquad (5.3)$$

Для таких солей степень гидролиза h не зависит от концентрации (разбавления).

Соли, в которых слабым компонентом является многоосновная кислота (H_2S, H_2CO_3, H_3PO_4 и др.) или многокислотные основания ($Cu(OH)_2, Ni(OH)_3$ и др.), подвергаются ступенчатому гидролизу.

В аналитической практике гидролиз часто мешает выполнению аналитических реакций и его необходимо подавлять.

Например, при осаждении катионов $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ карбонатом аммония $(NH_4)_2CO_3$ необходимо прибавлять NH_4OH для подавления гидролиза этого реагента:

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4HCO_3 + NH_4OH. \qquad (5.4)$$

При осаждении $Fe^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$ действием сульфида аммония $(NH_4)_2S$ также необходимо добавление NH_4OH для подавления гидролиза:

$$(NH_4)_2S + H_2O \leftrightarrows NH_4HS + NH_4OH. \qquad (5.5)$$

Соли, образованные некоторыми катионами и слабыми кислотами (например, H_2S, H_2CO_3 и др.), гидролизуются в такой степени, что практически в водных растворах не существуют. Например, хотя большинство катионов осаждается сульфидом аммония в виде сульфидов, ионы Cr^{3+} и Al^{3+} осаждаются в виде гидроксидов $Cr(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Это происходит потому, что концентрация ионов OH^- , возникающая в растворе при гидролизе, достаточна, чтобы произведения растворимости $Cr(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ были превышены и гидроксиды выпали в осадок. У других катионов этого не наблюдается, так как их гидроксиды более растворимы, чем сульфиды.

Процесс, происходящий при осаждении Cr^{3+} , можно выразить уравнением:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3(NH)_4SO_4 + 3H_2S. \qquad (5.6)$$

Если введение в раствор продуктов, получающихся при гидролизе, подавляет гидролиз, то связывание одного из продуктов в результате какой-нибудь реакции, наоборот, усиливает гидролиз.

Гидролиз не всегда препятствует выполнению аналитических определений. Нередко его используют для обнаружения или отделения ионов.

Когда ионы Al^{3+} и Fe^{3+} удаляют из раствора действием ацетата натрия $NaCH_3COOH$, в осадок выпадает не средние, а основные соли, образующиеся в результате гидролиза:

$$\begin{gathered}\mathrm{Fe(CH_3COO)_2 + H_2O \leftrightarrows Fe(OH)(CH_3COO)_2 + CH_3COOH} \\ \mathrm{Fe(OH)(CH_3COO)_2 + H_2O \leftrightarrows Fe(OH)_2CH_3COO \downarrow + CH_3COOH}\end{gathered} \quad (5.7)$$

Примеры выполнения расчетов

Пример 5.1. Вычислите pH раствора ацетата натрия, если в 250 мл раствора содержится 0,1 г соли.

Решение. В водном растворе ацетата натрия имеет место равновесие:

$$\mathrm{CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-},$$

т.е. гидролиз соли по аниону $\mathrm{pK_{CH_3COOH}} = 4{,}76$.

Определяют молярную концентрацию раствора $\mathrm{CH_3COONa}$:

$C_{\mathrm{CH_3COONa}} = \mathrm{v} \cdot 1000/250,\ \mathrm{v} = 0{,}1/82 \approx 0{,}001$ мол - количество вещества, содержащееся в 250 мл раствора (82 – молярная масса $\mathrm{CH_3COONa}$).

Следовательно, $C_{\mathrm{CH_3COONa}} = 0{,}001 \cdot 1000/250 = 0{,}004$ моль/л.

$$\mathrm{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4{,}76 + \frac{1}{2} \cdot \lg 0{,}004 = 8{,}18.$$

Пример 5.2. Рассчитать pH 0,1 М раствора цианида аммония.

Решение. Цианид аммония в водном растворе диссоциирует полностью:

$$\mathrm{NH_4CN \rightarrow NH_4{}^+ + CN^-}.$$

Поскольку соль образована слабой кислотой и слабым основанием, то образующиеся в результате диссоциации ионы $\mathrm{NH_4{}^+}$и $\mathrm{CN^-}$ гидролизуются в соответствии с реакциями:

$$\mathrm{NH_4{}^+ + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + H^+}$$

$$\mathrm{CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^-}$$

Образующиеся в результате реакции $\mathrm{NH_4CN}$ и HCN являются слабыми электролитами с константами диссоциации

$$K_{\mathrm{NH_4CN}} = 1{,}76 \cdot 10^{-5};\ K_{\mathrm{HCN}} = 5 \cdot 10^{-10}$$

При расчете $[H^+]$ используем следующую приближенную формулу:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{HCN}}{K_{NH_4CN}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 5 \cdot 10^{-10}}{1{,}76 \cdot 10^{-5}}} = 5{,}33 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Пример 5.3. Определить pH 0,1 М раствора Na_2HPO_4.

Решение. Соль Na_2HPO_4 в водном растворе диссоциирует полностью:

$$Na_2HPO_4 \rightarrow 2Na^+ + HPO_4{}^{2-}$$

Ион $HPO_4{}^{2-}$ гидролизуется по уравнению:

$$HPO_4{}^{2-} + H_2O \leftrightarrows H_2PO_4{}^- + OH^-$$

В свою очередь ионы $H_2PO_4{}^-$ и $HPO_4{}^{2-}$ участвуют в процессах диссоциации:

$$H_2PO_4{}^- \overset{K_2}{\leftrightarrow} HPO_4{}^{2-} + H^+;$$

$$HPO_4{}^{2-} \overset{K_3}{\leftrightarrow} PO_4{}^{3-} + H^+.$$

Равновесную концентрацию ионов водорода рассчитаем по приближенной формуле:

$$[H^+] = \sqrt{K_{2\,H_3PO_4} \cdot K_{3\,H_3PO_4}} = \sqrt{6{,}17 \cdot 10^{-8} \cdot 4{,}68 \cdot 10^{-13}}$$
$$= 1{,}70 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

pH=9,77.

Пример 5.4. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе формиата калия с массовой долей 0,336%, $K_{HCOOH} = 1 \cdot 10^{-4}$; ρ (раствора HCOOK) $= 1{,}0$ г/мл.

Решение. Запишем диссоциацию формиата калия:

$$HCOOK \rightarrow HCOO^- + K^+$$

Соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием подвергается гидролизу по аниону:

$$HCOO^- + H_2O \leftrightarrows HCOOH + OH^-$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_{HCOOK}}{K_{дНА}}}$$

Молярную концентрацию соли определим из содержания соли в 0,336%-ном ее растворе, зададимся объемом раствора – 1л (1000 мл):

$$\omega = \frac{m_{HCOOK} \cdot 100\%}{V_\rho} \Longrightarrow m_{HCOOK} = \frac{\omega \cdot V_\rho}{100\%} = \frac{0{,}336 \cdot 1000 \cdot 1}{100} = 3{,}36$$

$$C = \frac{m_{HCOOK}}{M_{HCOOK} \cdot V} = \frac{3{,}36}{84 \cdot 1} = 0{,}04 \text{ моль/л};$$

$$[\mathrm{OH^-}] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0{,}04}{1 \cdot 10^{-4}}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$[\mathrm{H^+}] = \frac{K_W}{[\mathrm{OH^-}]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-6}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

Пример 5.5. Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,05 М раствора цианида калия ($K(HCN) = 7{,}9 \cdot 10^{-10}$).

Решение. Запишем реакции гидролиза цианида калия:

$$\mathrm{CN^- + H_2O = HCN + OH^-}$$

Константа гидролиза данной реакции равна:

$$K_h = \frac{[\mathrm{HCN}] \cdot [\mathrm{OH^-}]}{[\mathrm{CN^-}]}$$

$$K_h = \frac{[\mathrm{HCN}] \cdot [\mathrm{OH^-}] \cdot [\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{CN^-}] \cdot [\mathrm{H^+}]} = \frac{K(H_2O)}{K(\mathrm{HCN})} = \frac{10^{-14}}{7{,}9 \cdot 10^{-10}} = 1{,}26 \cdot 10^{-5}$$

Для расчета степени гидролиза (h) приравняем $[\mathrm{HCN}] = [\mathrm{OH^-}]$ (по уравнению реакции гидролиза).

Если степень гидролиза меньше 10%, то можно принять, что $[\mathrm{CN^-}] = \mathrm{c}$ (KCN).

Подставим значения равновесных концентраций в уравнение константы гидролиза:

$$K_h = \frac{[\mathrm{OH^-}]^2}{\mathrm{c\ (KCN)}}$$

$$[\mathrm{OH^-}] = \sqrt{K_h \cdot \mathrm{c\ (KCN)}} = \sqrt{1{,}26 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}05} = 8 \cdot 10^{-4}\mathrm{M}$$

$$\mathrm{pOH} = -\lg[\mathrm{OH^-}] = -\lg(8 \cdot 10^{-4}) = 3{,}10$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3{,}1 = 10{,}9$$

$$h = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{0{,}05} \cdot 100 = 1{,}6\%.$$

Пример 5.6. Написать уравнение реакции гидролиза и рассчитать K_h, h и pH 0,1000 М раствора хлорида аммония.

Решение. Указанная в задаче соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты. Гидролиз такой соли протекает по катиону. Уравнение гидролиза имеет вид:

$$\text{NH}_4{}^+ + \text{HOH} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$$

Константа гидролиза такой соли может быть вычислена по формуле

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4{}^+]} \cdot \frac{[\text{OH}]^-}{[\text{OH}]^-} = \frac{\text{К}(\text{H}_2\text{O})}{\text{К}(\text{NH}_4\text{OH})},$$

где $\text{К}(\text{NH}_4\text{OH})$ - константа ионизации аммиака, образующегося в процессе гидролиза.

По справочникам находим, что $\text{К}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$. Подставим численное значение в выражение для K_h

$$K_h = \frac{10^{-14}}{1{,}76 \cdot 10^{-5}} = 5{,}7 \cdot 10^{-10}.$$

Степень гидролиза соли вычисляют по формуле:

$$h = \sqrt{\frac{\text{К}(\text{H}_2\text{O})}{C_{\text{соли}} \cdot K_{\text{осн}}}} = \sqrt{\frac{K_h}{C_{\text{соли}}}}$$

подставив в это выражение соответствующие значения гидролиза и концентрации соли:

$$h = \sqrt{\frac{5{,}7 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}} = 7{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ или } 0{,}0075\%.$$

Кислотность раствора такой соли определяется выражением:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pК}(\text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}}$$

$$\text{pH} = 7{,}00 - 2{,}38 + 0{,}50 = 5{,}12.$$

Пример 5.7. Написать уравнение реакции гидролиза и рассчитать K_h, h и pH 0,1 М раствора цианида аммония.

Решение. Данная соль образована катионном слабого основания и анионом слабой кислоты. Гидролиз такой соли протекает как по катиону, так и по аниону. Уравнение реакции гидролиза имеет вид:

$$NH_4{}^+ + CN^- + HOH = NH_4OH + HCN$$

Основные количественные характеристики для такого типа гидролиза вычисляют по следующим формулам:

$$K_h = \frac{[NH_4OH] \cdot [HCN] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4{}^+] \cdot [CN^-] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]} = \frac{К(H_2O)}{K_{килс} \cdot K_{осн}}$$

В случае если $h \ll 1$, то степень гидролиза можно вычислить по упрощенной формуле:

$$h = \sqrt{\frac{К(H_2O)}{K_{кисл} \cdot K_{осн}}} = K_h$$

кислотность раствора такой соли находится по формуле:

$$pH = \frac{1}{2} pК(H_2O) - \frac{1}{2} pK_{кисл} - \frac{1}{2} pK_{осн}$$

Подставляем в выражение K_h найденные по справочнику числовые значения $К(NH_4OH) = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$ (pH = 4,75), $К(HCN) = 6{,}20 \cdot 10^{-10}$ (pH = 9,20), находим значение K_h:

$$K_h = \frac{10^{-14}}{1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot 6{,}20 \cdot 10^{-10}} = 0{,}912.$$

Учитывая высокое значение K_h, для расчета степени гидролиза используем формулу:

$$h = \frac{K_h}{1 + \sqrt{K_h}} = \frac{0{,}912}{1 + \sqrt{0{,}912}} = 0{,}488 \text{ или } 48{,}8\%.$$

Находим pH раствора такой соли:

$$pH = 7{,}00 + 4{,}60 - 2{,}38 = 9{,}22.$$

Пример 5.8. Определить константу и степень гидролиза 0,1 М раствора формиата калия.

Решение. Запишем реакцию гидролиза данной соли:

$$\text{HCOOK} + \text{HOH} = \text{HCOOH} + \text{KOH};$$

$$\text{HCOO}^- + \text{K}^+ + \text{HOH} = \text{HCOOH} + \text{K}^+ + \text{OH}^-;$$

$$\text{HCOO}^- + \text{HOH} = \text{HCOOH} + \text{OH}^-.$$

Гидролиз протекает по аниону, воспользуемся соответствующей формулой:

$$K_{\text{г}} = \frac{K_W}{K_{\text{кисл}}}, \qquad K_{\text{г}} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-11};$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-11}}{0{,}1}} = 2{,}24 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 5.9. Вычислить, во сколько раз степень гидролиза соли K_2S по I-й ступени больше, чем по II-й.

Решение. Ступенчатый гидролиз соли идет преимущественно по I-й ступени:

$$K_2S + H_2O \leftrightarrows KOH + KHS$$

или в ионном виде:

$$S^{-2} + H_2O \leftrightarrows OH^- + HS^-$$

Гидролиз соли по II-й ступени идет ничтожно мало:

$$KHS + H_2O \leftrightarrows KOH + H_2S$$

или в ионном виде:

$$HS^- + H_2O \leftrightarrows OH^- + H_2S$$

Зная из таблиц значение констант ступенчатой диссоциации слабого компонента соли (кислоты H_2S), можно рассчитать степень гидролиза соли по I-й ступени (h_1) и по II-й (h_2) ступени $\left(K_{HS^-} = 1{,}2 \cdot 10^{-15},\ K_{H_2S} = 5{,}7 \cdot 10^{-8}\right)$:

$$h_1 = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{HS^-} \cdot C_{\text{сол}}}}; \quad h_2 = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{H_2S} \cdot C_{\text{сол}}}};$$

$$\frac{{h_1}^2}{{h_2}^2} = \frac{5{,}7 \cdot 10^{-8}}{1{,}2 \cdot 10^{-15}} \approx 50 \cdot 10^6; \ \frac{h_1}{h_2} \approx 7{,}5 \cdot 10^3.$$

Степень гидролиза по I-й ступени в 7500 раз превышает степень гидролиза по II-й ступени.

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,05 М раствора цианида калия ($K(\mathrm{HCN}) = 7{,}9 \cdot 10^{-10}$).

2. Напишите уравнение реакции гидролиза и рассчитайте K_h, h и pH 0,1000 М раствора хлорида аммония.

3. Напишите уравнение реакции гидролиза и рассчитайте K_h, h и pH 0,1 М раствора цианида аммония.

4. а) Напишите молекулярное и сокращенное ионное уравнения гидролиза соли $\mathrm{CH_3COONa}$.

б) Вычислите K_h, h и pH 0,1 М раствора $\mathrm{CH_3COONa}$ ($K_{\mathrm{CH_3COONa}} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$).

в) Рассмотрите условия, при которых происходит усиление и уменьшение гидролиза.

5. Гидролиз какой из двух солей (NaCN или $\mathrm{CH_3COONa}$) одинаковой концентрации будет протекать сильнее и почему? Ответ подтвердите расчётами $K_{a\mathrm{CH_3COOH}} \approx 10^{-5}, K_{a\mathrm{HCN}} \approx 10^{-9}$.

6. а) Напишите молекулярное и сокращенное ионное уравнения гидролиза соли $\mathrm{NH_4Cl}$.

б) Вычислите K_h, h и pH 0,1 М раствора $\mathrm{NH_4Cl}$.

в) Рассмотрите условия, при которых происходит усиление и уменьшение гидролиза.

7. Рассчитайте концентрацию соли в растворе хлорида аммония, если pH раствора соли 5,0 ($\mathrm{p}K_{b\mathrm{NH_4OH}} = 4{,}75$).

8. а) Напишите молекулярное и ионное уравнения гидролиза соли $\mathrm{NH_4CH_3COO}$.

б) Вычислите K_h, h и pH 0,1 М раствора $\mathrm{NH_4CH_3COO}$ ($K_{\mathrm{NH_4OH}} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$, $K_{\mathrm{CH_3COOH}} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$.

в) Рассмотрите, изменится ли pH ,если разбавить раствор соли вдвое.

9. а) Напишите молекулярное и ионное уравнения гидролиза соли $\mathrm{NH_4NO_2}$.

б) Вычислите K_h, h и pH раствора $\mathrm{NH_4CN}$ ($K_{\mathrm{NH_4OH}} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$, $K_{\mathrm{HNO_2}} = 5{,}1 \cdot 10^{-4}$).

10. Гидролиз K_2S. а) Напишите в молекулярном и ионном виде уравнение гидролиза.

б) Укажите pH среды.

в) Объясните, почему основным продуктом гидролиза будет кислая соль.

11. Объясните, почему в растворе Na_2HPO_4 среда слабощелочная, а в растворе NaH_2HPO_4 – слабокислая?

12. В каком растворе при одинаковой концентрации солей значение pH ниже: $FeCl_3$ или $FeCl_2$? ($K_{3Fe(OH)_3} = 1{,}35 \cdot 10^{-12}$, $K_{2Fe(OH)_2} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$)

13. Написать уравнения гидролиза соли Cr_2S_3 и карбида кальция CaC_2.

14. Рассчитайте pH, pOH и степень диссоциации 0,10 М раствора CH_3COOH.

15. Рассчитайте pH, pOH и α 0,0050 М раствора CH_3COOH.

16. Рассчитайте pH 0,010 М раствора муравьиной кислоты в присутствии 0,010 М NaCl.

17. Рассчитайте pH $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ М раствора фенола.

18. Рассчитайте pH и h 0,10 М раствора Na_3AsO_4.

19. К 50 мл 0,10 М раствора Na_2CO_3 добавлено 25 мл 0,20 М раствора HCl. Вычислите pH полученного раствора.

20. Рассчитайте pH 0,10 М раствора цианида аммония.

21. Определите pH 0,1 М раствора Na_2HPO_4.

22. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе формиата калия с массовой долей 0,336%, $K_{HCOOH} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$; ρ раствора HCOOK =1,0г/мл.

23. Рассчитайте pH 0,2000 М раствора хлорида аммония.

24. Рассчитайте pH 0,0100 М водных растворов: а) дигидрофосфата натрия; б) гидрофосфата натрия.

25. Рассчитайте pH раствора 0,0200 М раствора ацетата натрия.

26. Рассчитайте pH 0,0100 М раствора гидрокарбоната натрия.

27. Рассчитайте pH 0,0500 М раствора гидрофосфата натрия.

28. Рассчитайте pH 0,2000 М раствора дигидрофосфата натрия.

29. Напишите уравнение реакции гидролиза и рассчитать K_h, h и pH 0,1000 М раствора гидросульфита аммония.

30. Напишите уравнение реакции гидролиза и рассчитать K_h, h и pH 0,1000 М раствора гидросульфида натрия.

31. Напишите уравнение реакции гидролиза и вычислить h и pH 0,0500 М раствора цианида калия.

32. Напишите уравнение реакции гидролиза и вычислить h и pH 0,0100 М раствора нитрата аммония.

33. Напишите уравнение реакции гидролиза и вычислить h и pH 0,0100 М раствора ацетата аммония.

34. Напишите уравнение ступенчатых реакций гидролиза и вычислить h и pH 0,0100 М раствора сульфита натрия с учетом того, что гидролиз протекает по первой ступени.

35. Напишите уравнение реакции гидролиза и вычислить K_h и h 0,0200 М раствора нитрита натрия.

36. Укажите, какие значения pH и почему имеют 1,0000 М растворы следующих солей: $AlCl_3, CH_3COONa, NaNO_3, (NH_4)_2SO_4$. Напишите уравнения соответствующих реакций.

37. В 0,5 л раствора содержится 4,1 г ацетата натрия. Напишите уравнение реакции гидролиза и вычислите h и pH раствора данной соли.

Контрольные вопросы

1. Причина и следствие гидролиза
2. Какова реакция среды в растворах солей нитрата кальция, цианида аммония, ацетата бария?
3. Какая из солей подвергается гидролизу в большей степени и почему: ацетат или цианид калия?

4. Как связана константа гидролиза соли с константой диссоциации слабого электролита, образующегося в результате гидролиза?

5. Всегда ли степень гидролиза зависит от концентрации раствора соли?

6. Как связаны между собой степени гидролиза и константа гидролиза?

7. Какова реакция среды растворов гидрофосфата натрия и дигидрофосфата натрия?

8. В каких случаях реакция гидролиза соли идет до конца?

9. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения гидролиза солей и указать реакцию среды: сульфида калия, гидросульфида натрия, карбоната цезия, гидрокарбоната калия, сульфита рубидия, фосфата натрия, гидрофосфата натрия, дигидрофосфата калия, сульфида аммония, карбоната аммония, хлорида меди (II),сульфата цинка,сульфида хрома (III).

Практическое занятие №6

Равновесие в системе осадок – раствор

Между малорастворимым соединением (МРС) и его ионами в растворе устанавливается равновесие (заряды ионов опущены):

$$\underset{\text{тв. фаза}}{A_mB_n} \underset{\text{осаждение}}{\overset{\text{растворение}}{\leftrightarrows}} \underset{\text{ион в насыщ. р-ре}}{mA + nB}$$

Константа равновесия этой реакции называется *константой растворимости* или *произведением растворимости* (K_s или ПР).

Способы выражения константы растворимости:

- *термодинамическая* константа растворимости $ПР^0$ записывается через *активности* ионов:

$$ПР^0 = a_A^m \cdot a_B^n,$$

где a – активность ионов. Активности ионов пропорциональны концентрациям:

$$a = f \cdot c.$$

Величина $ПР^0$ приводится в справочниках, она является константой при данных температуре, давлении и природе растворителя.

- *реальная* (концентрационная) константа растворимости ПР записывается через *равновесные концентрации* ионов:

$$ПР = [A]^m \cdot [B]^n$$

Связь между термодинамической и реальной константами растворимости:

$$K_s^0 = a_A^m \cdot a_B^n = f_A^m \cdot f_B^n \cdot [A]^m \cdot [B]^n = f_A^m \cdot f_B^n \cdot \text{ПР} \qquad (6.1)$$

Гетерогенная (неоднородная) система состоит из двух фаз: насыщенного раствора электролита и осадка. В этой системе устанавливается динамическое равновесие:

$$\text{BaSO}_4 \downarrow \leftrightarrows \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$$

К этой равновесной системе применим закон действия масс, исходя из которого можно сформулировать правило произведения растворимости (ПР): произведение концентраций ионов труднорастворимого электролита в его насыщенном растворе есть величина постоянная при данной температуре:

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

Если в формуле имеются стехиометрические коэффициенты, то они входят в уравнение как показатели степени, в которые необходимо возвести концентрации ионов, например:

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_3^{3-}]^2$$

Произведение растворимости характеризует растворимость вещества: чем больше значение ПР, тем больше растворимость.

При более точных расчетах необходимо вместо концентраций ионов использовать значения активностей, учитывающих электростатические взаимодействия между ионами.

Растворимость осадков и факторы, влияющие на нее

Растворимость – это общая концентрация вещества в его насыщенном растворе.

Растворимость МРС *вычисляется* из табличного значения ПР^0:

- *без учета* коэффициентов активности γ, если ионная сила раствора $\mu \to 0$. Так рассчитывают, например, растворимость МРС в воде при очень низких значениях ПР^0 (концентрация растворенной части МРС не превышает 10^{-4} моль/л);
- *с учетом* коэффициентов активности *f*, если ионная сила раствора $\mu > 0$. Это бывает в случае заметной растворимости МРС (высокое значение ПР^0:) или присутствия в растворе посторонних сильных электролитов, которые создают ионную силу.

В аналитической химии осаждение считается *практически полным*, если *остаточная* концентрация осаждаемого иона в растворе $C_{\text{ост}} \leq 10^{-6}$ моль/л.

Факторы, влияющие на растворимость осадков:

1) *Природа осадка и растворителя*. Осадки, состоящие из неорганических ионов, лучше растворяются в воде, чем в органических растворителях. Осадки, содержащие крупные органические ионы, лучше растворяются в органических растворителях. Поэтому для увеличения или уменьшения растворимости в раствор вводят органические растворители.

2) *Температура*. Чаще всего при увеличении температуры растворимость МРС тоже увеличивается.

3) *Ионная сила раствора*. Чем больше μ, тем больше растворимость МРС.

4) *Присутствие в растворе одноименных ионов*. Приводит и к уменьшению, и к увеличению растворимости МРС.

5) *Протекание конкурирующих реакций*. Всегда увеличивает растворимость осадка.

Влияние ионной силы на растворимость МРС

Если увеличивать ионную силу раствора за счет введения постороннего сильного электролита (разноименных ионов) или большого избытка одноименных ионов, то растворимость осадка увеличится.

Эффект увеличения растворимости осадка за счет увеличения ионной силы раствора называется *солевым эффектом*.

Причина солевого эффекта: при увеличении ионной силы раствора коэффициенты активности ионов осадка уменьшаются. Следовательно, реальное произведение растворимости увеличивается:

$$\underset{\text{увеличивается}}{\text{ПР}} = \frac{\overset{\text{const}}{\text{ПР}^0}}{\underset{\text{уменьшается}}{f_A^m \cdot f_B^n}}$$

Растворимость МРС, рассчитанная из этой величины, тоже увеличивается.

Влияние одноименных ионов на растворимость осадка

Одноименные ионы (избыток осадителя) на растворимость осадка влияют *двояко* (рис. 6.1):

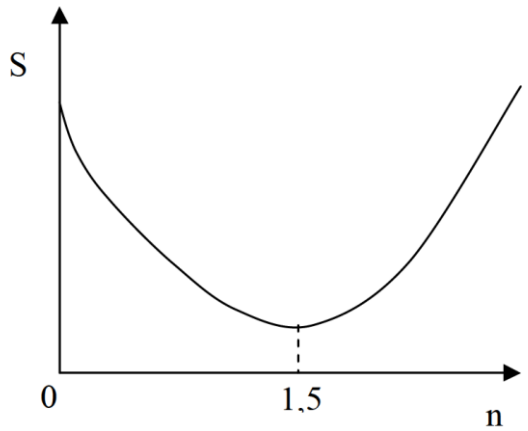


Рис. 6.1. Влияние избытка одноименных ионов (n) на растворимость МРС (S)

- при их *небольшом* избытке (до 1,5-кратного по сравнению с эквивалентным) растворимость МРС уменьшается;
- при *большом* избытке одноименных ионов растворимость МРС увеличивается.

Причины понижения растворимости: концентрации ионов осадка взаимосвязаны через величину константы растворимости. Следовательно, при увеличении концентрации одного иона концентрация другого понижается, поскольку ПР = const:

$$\text{ПР} = [A]^m \cdot [B]^n$$

Иначе, одноименные ионы смещают равновесие в сторону процесса осаждения, поэтому растворимость уменьшается. Например, при введении одноименных ионов B равновесие, которое установилось в насыщенном растворе МРС, смещается влево:

$$A_mB_n \downarrow \leftrightarrows mA + nB$$

Таким образом, для того, чтобы сделать осаждение более полным, надо брать *1,5-кратный избыток осадителя*.

Причины увеличения растворимости:

1) *Солевой эффект*. При большом избытке одноименных ионов возрастает ионная сила раствора, в результате чего влияние I становится сильнее действия одноименного иона.

2) *Химические взаимодействия осадка с избытком осадителя*:

- комплексообразование, например

$$\text{HgI}_2 \downarrow + 2\text{I}^- \leftrightarrows [\text{HgI}_4]^{2-}$$

- растворение амфотерных гидроксидов в избытке щелочи:

$$\text{Zn(OH)}_2 \downarrow + 2\text{OH}^- \leftrightarrows [\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$$

- образование более растворимых кислых солей:

$$CaCO_3 \downarrow + H_2O \leftrightarrows Ca(HCO_3)_2$$

Влияние конкурирующих реакций на растворимость МРС

Если катион или анион МРС вступает в конкурирующую реакцию, то растворимость увеличивается вплоть до полного растворения осадка. Для растворения осадков используют реакции всех типов:

1) *Кислотно-осно́вные реакции*:

- осадки, которые содержат анионы слабых кислот, растворяются в кислотах, например,

$$BaCO_3 \downarrow + 2H^+ \rightarrow Ba^+ + H_2O + CO_2 \uparrow;$$

- осадки, которые содержат катионы амфотерных гидроксидов, растворяются в щелочах, например,

$$PbSO_4 \downarrow + 6OH^- \rightarrow [Pb(OH)_6]^{4-} + {SO_4}^{2-};$$

- амфотерные гидроксиды растворяются и в кислотах, и в щелочах:

$$Al(OH)_3 \downarrow + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O;$$

$$Al(OH)_3 \downarrow + 3OH^- \rightarrow [Al(OH)_6]^{3-}.$$

2) *Реакции комплексообразования*:

- с участием одноименных ионов, например:

$$AgCl \downarrow + Cl^- \rightarrow [AgCl_2]^-;$$

- с участием других лигандов:

$$AgCl \downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl.$$

3) *Окислительно-восстановительные реакции*: если катион или анион осадка окисляется или восстанавливается, то осадок растворяется. Например, при действии цинковой пыли происходит растворение иодида серебра:

$$AgI \downarrow + Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2I^- + 2Ag \downarrow;$$

4) *Реакции осаждения*: они приводят к растворению осадка, если один из ионов, входящих в его состав, переходит в менее растворимое соединение:

$$CaSO_4 \downarrow + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow + SO_4^{2-}.$$

Реакция протекает, т. к.

$$ПР^0(CaSO_4) \approx 10^{-5},$$

а

$$ПР^0(CaCO_3) \approx 10^{-9}.$$

Смещение равновесия осаждения-растворения

Для того чтобы добиться *более полного осаждения*, надо *понизить растворимость* осадка, зная действие различных факторов на нее:

1) Ввести в раствор с осадком другой растворитель. Например, добавление органического растворителя понизит растворимость неорганического МРС.

2) Понизить температуру. Например, аналитический эффект реакции обнаружения ионов Na^+ при действии KH_2SbO_4 проявляется только на холоду, т.к. даже при комнатной температуре продукт реакции – мелкокристаллический белый осадок NaH_2SbO_4 – растворим.

3) Не допускать присутствия посторонних ионов и *большого* избытка одноименных ионов, чтобы ионная сила раствора была мала.

4) Ввести *небольшой* избыток осадителя (одноименных ионов).

5) Не допускать протекания конкурирующих реакций, регулировать значение *pH*.

Если стоит задача *увеличить растворимость* МРС или растворить осадок, то надо действовать наоборот.

Рассмотрим вопросы смещения равновесия осаждения- растворения на примере создания оптимальных условий осаждения катионов II аналитической группы. Сначала к пробе добавляют NH_4OH (один из компонентов буферного раствора с pH = 9,0–9,2).

При этом начинает проходить *побочная реакция* – осаждение катиона I группы Mg^{2+} в виде гидроксида:

$$Mg^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + 2NH_4^+.$$

Далее по методике добавляют раствор NH_4Cl (второй компонент буфера). При этом значение *pH* раствора понижается, т. к. вместо слабого основания в растворе появляется буфер. В результате понижения *pH* гидроксид магния растворяется и не мешает осаждению катионов II группы под действием $(NH_4)_2CO_3$.

При разделении катионов III аналитической группы внутри группы также используют смещение равновесия осаждения-растворения.

В ходе разделения сначала все ионы вступают в реакцию со щелочью, образуя нерастворимые гидроксиды:

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \downarrow \qquad Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3 \downarrow$$
$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow \qquad Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2 \downarrow$$
$$Mn^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2 \downarrow \qquad Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3 \downarrow$$

Затем при добавлении избытка щелочи *амфотерные* гидроксиды растворяются:

$$Cr(OH)_3 \downarrow + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$$

$$Zn(OH)_2 \downarrow + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$$

$$Al(OH)_3 \downarrow + 3OH^- = [Al(OH)_6]^{3-}.$$

В результате часть катионов остается в растворе, а часть находится в осадке в виде малорастворимых гидроксидов.

Использование реакций осаждения в аналитической химии

Реакции осаждения широко используются в аналитической химии с различными целями:

1) для *обнаружения*;

2) для *разделения*;

3) для *определения*. На использовании реакций осаждения основаны следующие методы количественного химического анализа:

- гравиметрический метод осаждения;
- осадительное титрование;
- косвенные методы определения в кислотно-осно́вном, окислительно-восстановительном и комплексометрическом титровании.

При выполнении анализа с использованием реакций осаждения возникает необходимость в проведении различного типа расчетов и обоснований с использованием табличной величины K_s^0. *Константа растворимости* – одна из основных характеристик осадка, численное значение которой необходимо для решения многих *химико-аналитических задач*:

1) расчет растворимости осадков при заданных условиях:

- в воде (через ПР^0 при $\mu \to 0$ или через ПР при $\mu > 0$);
- в присутствии одноименных ионов (через ПР^0 при $\mu \to 0$ или через ПР при $\mu > 0$);
- в присутствии разноименных ионов (через ПР);

2) расчет условий растворения и осаждения осадков:

- условий количественного осаждения малорастворимого соединения;
- условий начала образования осадка;
- условий, при которых осадок не выпадает;

3) прогнозирование возможности выпадения осадка при смешении растворов заданной концентрации (путем сравнения $ПР^0$ и ПС);

4) выбор осадителя и осаждаемой формы для конкретного иона;

5) оценка возможности обнаружения или количественного определения конкретного иона с использованием реакций осаждения.

Примеры выполнения расчетов

Расчет произведения растворимости

Пример 6.1. Вычислить произведение растворимости иодида серебра AgI, если растворимость этой соли при температуре 25°C равна $2{,}865 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Решение. Химическое равновесие в насыщенном растворе AgI описывается уравнением

$$AgI \downarrow \leftrightarrows Ag^+ + I^-$$

Запишем выражение произведения растворимости для иодида серебра:

$$ПР_{AgI} = [Ag^+][I^-]$$

Вычислим растворимость иодида серебра (моль/л). Так как молярная масса AgI составляет 234,772 г/моль, то концентрация AgI в растворе будет

$$[AgI] = 2{,}865 \cdot 10^{-6}/234{,}772 = 1{,}22 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

При диссоциации каждого моля иодида серебра образуется 1 моль Ag^+ и 1 моль I^-. Следовательно, их концентрации равны:

$$[Ag^+] = [I^-] = [AgI] = 1{,}22 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Подставляя значения $[Ag^+]$ и $[I^-]$ в уравнение произведения растворимости, получим

$$ПР_{AgI} = 1{,}22 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}22 \cdot 10^{-8} = 1{,}5 \cdot 10^{-16}.$$

Пример 6.2. Вычислить произведение растворимости Ag_2CrO_4, если в 100 мл насыщенного раствора его содержится 0,002156 г.

Решение. Найдем растворимость хромата серебра (моль/л):

в 100 мл насыщенного раствора – 0,002156 г соли

в 1000 мл *x* г соли

$$x = 1000 \cdot 0{,}002156/100 = 0{,}02156 \text{ г/л.}$$

Молярная масса Ag_2CrO_4 равна 331,73 г/моль, тогда растворимость Ag_2CrO_4 (моль/л) будет

$$[Ag_2CrO_4] = 0{,}02156\ /331{,}73\ \text{моль/л} = 6{,}5 \cdot 10^{-5}\ \text{моль/л}.$$

Хромат серебра диссоциирует следующим образом:

$$Ag_2CrO_4 \downarrow \leftrightarrows 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

Тогда

$$[Ag^+] = 2 \cdot 6{,}5 \cdot 10^{-5} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}\ \text{моль/л};$$

$$[CrO_4^{2-}] = 6{,}5 \cdot 10^{-5}\ \text{моль/л};$$

$$ПР_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (1{,}3 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 6{,}5 \cdot 10^{-5} \approx 1{,}1 \cdot 10^{-11}.$$

Расчет значения реальной константы растворимости

Пример 6.3. Рассчитать значение ПР для $Ca_3(PO_4)_2$ в растворе с ионной силой, равной 0,1 моль/л.

Решение. Запишем равновесие между осадком и раствором, которое устанавливается в насыщенном растворе малорастворимой соли $Ca_3(PO_4)_2$:

$$Ca_3(PO_4)_2 \downarrow \leftrightarrows 3Ca^{2+} + 2{PO_4}^{3-}.$$

Это равновесие описывается термодинамической константой растворимости $ПР^0$. Ее численное значение приведено в приложении и составляет $2{,}0 \cdot 10^{-29}$. Оно пригодно для расчета растворимости соли, если ионная сила $\mu = 0$.

Для расчета растворимости при $\mu > 0$ необходимо воспользоваться реальной константой ПР, которая вычисляется на основании табличных величин – значения $ПР^0$ и значений коэффициентов активности ионов осадка при данной ионной силе.

В приложении находим значения коэффициентов активности ионов кальция (II) и фосфат-ионов при $\mu = 0{,}1$ моль/л:

$$f_{Ca^{2+}} = 0{,}405, \quad f_{{PO_4}^{3-}} = 0{,}095\,.$$

Выражаем реальную константу и рассчитываем ее значение:

$$ПР = [Ca^{2+}]^3 \cdot \left[{PO_4}^{3-}\right]^2 = \frac{ПР^0}{f_{Ca^{2+}}^3 \cdot f_{{PO_4}^{3-}}^2} = \frac{2{,}0 \cdot 10^{-29}}{(0{,}405)^3 \cdot 0{,}095^2} = 1{,}4 \cdot 10^{-25}.$$

Расчет растворимости МРС в его насыщенном водном растворе

Пример 6.4. Вычислить растворимость (моль/л, г/л) оксалата кальция CaC_2O_4 в его насыщенном водном растворе, массовую концентрацию ионов Ca^{2+} и массу кальция в 100 мл этого раствора.

Решение. Химическое равновесие в насыщенном растворе CaC_2O_4 описывается уравнением:

$$CaC_2O_4 \downarrow \leftrightarrows Ca^{2+} + {C_2O_4}^{2-}.$$

Запишем выражение для константы растворимости. Поскольку ионная сила $I \to 0$, то можно использовать концентрации, а не активности:

$$ПР(CaC_2O_4) = [Ca^{2+}]^3 \cdot \left[{C_2O_4}^{2-}\right].$$

Находим в приложении значение константы, равное $2{,}57 \cdot 10^{-9}$.

Обозначим растворимость CaC_2O_4 через x моль/л. При диссоциации x молей CaC_2O_4 образуется x молей Ca^{2+} и x молей ${C_2O_4}^{2-}$. Подставляя эти значения в выражение для константы растворимости, получим:

$$ПР(CaC_2O_4) = [Ca^{2+}]^3 \cdot \left[{C_2O_4}^{2-}\right] = x \cdot x = 2{,}57 \cdot 10^{-9}.$$

Отсюда

$$x^2 = 2{,}57 \cdot 10^{-9};$$

$$x = \sqrt{2{,}57 \cdot 10^{-9}} = 5{,}1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Таким образом, растворимость CaC_2O_4 в его насыщенном водном растворе составляет $5{,}1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Для перехода к другим единицам измерения (г/л) необходимо молярную растворимость (моль/л) умножить на молярную массу CaC_2O_4 (г/моль):

$$\rho^*(CaC_2O_4) = C(CaC_2O_4) \cdot M(CaC_2O_4) = 5{,}1 \cdot 10^{-5} \cdot 128{,}10 = 6{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}.$$

Молярная концентрация ионов Ca^{2+} в насыщенном водном растворе соли CaC_2O_4 такая же, как молярная концентрация соли:

$$C(CaC_2O_4) = C(Ca^{2+}).$$

Следовательно массовая концентрация ионов Ca^{2+} равна:

$$\rho^*(Ca^{2+}) = C(Ca^{2+}) \cdot M(Ca^{2+}) = 5{,}1 \cdot 10^{-5} \cdot 40{,}08 = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}.$$

Найдем массу кальция в 100 мл насыщенного раствора соли CaC_2O_4:

$$m(\mathrm{Ca^{2+}}) = C(\mathrm{Ca^{2+}}) \cdot V(\mathrm{Ca^{2+}}) \cdot M(\mathrm{Ca^{2+}}) = 5{,}1 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1 \cdot 40{,}08 = 0{,}0002 \text{ г.}$$

Иначе

$$m(\mathrm{Ca^{2+}}) = \rho^*(\mathrm{Ca^{2+}}) \cdot V(\mathrm{Ca^{2+}}) = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}1 = 0{,}0002 \text{ г}$$

или из пропорции

в 1000 мл раствора – $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ г кальция;
в 100 мл раствора – x г кальция;

$$x = \frac{2{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{1000} = 0{,}0002 \text{ г.}$$

Расчет растворимости МРС в присутствии разноименных ионов (солевой эффект)

Алгоритм решение задач:

1) Рассчитать ионную силу раствора μ, которую создает посторонний сильный электролит (разноименные ионы).

2) Для данной ионной силы взять в f в приложении или рассчитать по формулам коэффициенты активности ионов, входящих в состав осадка.

3) Записать равновесие, которое устанавливается в насыщенном растворе МРС, и выражение для термодинамической константы раст*воримости* этого соединения. Взять в приложении численное значение константы.

4) Выразить растворимость МРС из выражения для термодинамической константы растворимости и провести расчет.

Пример 6.5. Вычислить растворимость хлорида серебра в 0,01 М растворе $\mathrm{Ca(NO_3)_2}$.

Решение. Рассчитаем ионную силу в 0,1 моль/л растворе $\mathrm{Ca(NO_3)_2}$.

Запишем уравнение диссоциации нитрата кальция:

$$\mathrm{Ca(NO_3)_2 = Ca^{2+} + 2NO_3^-}$$

Следовательно,

$$C(\mathrm{Ca^{2+}}) = C(\mathrm{Ca(NO_3)_2})$$

$$C(\mathrm{NO_3^-}) = 2C(\mathrm{Ca(NO_3)_2})$$

Таким образом,

$$\mu = \frac{1}{2}\sum\left(C_i z_i^2\right) = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}02 \cdot 1^2) = 0{,}03 \text{ моль/л.}$$

Далее найдем коэффициенты активности ионов Ag^+ и Cl^-. Поскольку в приложении отсутствует значение ионной силы 0,03 моль/л, то рассчитаем коэффициент активности однозарядного иона Ag^+ по расширенному уравнению Дебая–Хюккеля, которое применяется при ионной силе $0{,}01 < \mu < 0{,}1$ моль/л:

$$\lg f_{Ag^+} = \frac{-0{,}5 z_{Ag^+}^2 \sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} = \frac{-0{,}5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0{,}03}}{1+\sqrt{0{,}03}} = -0{,}0738 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow f_{Ag^+} = 10^{-0{,}0738} = 0{,}84.$$

По закону ионной силы Льюиса-Рендалла коэффициент активности иона Cl^- будет равен коэффициенту активности иона Ag^+, поскольку оба иона имеют одинаковый заряд:

$$f_{Cl^-} = f_{Ag^+} = 0{,}84.$$

Запишем равновесие, которое устанавливается в насыщенном растворе AgCl, и выражение для термодинамической константы растворимости AgCl:

$$AgCl\downarrow \leftrightarrows Ag^+ + Cl^-$$

$$ПР^0(AgCl) = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = f_{Ag^+} \cdot [Ag^+] \cdot f_{Cl^-} \cdot [Cl^-]$$

Обозначим концентрацию растворенной части хлорида серебра через *x* моль/л и возьмем из приложения значение константы растворимости AgCl:

$$ПР^0(AgCl) = f_{Ag^+} \cdot [Ag^+] \cdot f_{Cl^-} \cdot [Cl^-] = f_{Ag^+} \cdot f_{Cl^-} \cdot x^2 = 1{,}78 \cdot 10^{-10}.$$

Следовательно, искомая растворимость AgCl:

$$x = \sqrt{\frac{ПР^0(AgCl)}{f_{Ag^+} \cdot f_{Cl^-}}} = \sqrt{\frac{1{,}78 \cdot 10^{-10}}{0{,}84^2}} = 1{,}6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Расчеты с применением критерия практически полного осаждения

При решении таких задач используют 2 величины:

- табличное значение константы растворимости МРС;
- значение остаточной концентрации *осаждаемого иона* в растворе, при котором осаждение считается практически полным, т. е. $C_{ост.} \leq 10^{-6}$ моль/л.

Расчет проводят *без учета* коэффициентов активности ионов.

Пример 6.6. При какой концентрации сульфид-ионов S^{2-} (осадитель) осаждение ионов лантана La^{3+} в виде сульфида лантана La_2S_3 станет практически полным?

Решение. Запишем равновесие, которое устанавливается в насыщенном растворе La_2S_3, и выражение для константы растворимости La_2S_3. Возьмем в приложении численное значение константы растворимости La_2S_3, равное $2{,}0 \cdot 10^{-13}$:

$$La_2S_3 \downarrow \leftrightarrows 2La^{3+} + 3S^{2-}$$

$$K_s(La_2S_3) = [La^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^2 = 2{,}0 \cdot 10^{-13}.$$

По условию практически полного осаждения:

$$[La^{3+}] \leq 10^{-6}.$$

Тогда

$$[La^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^2 = (10^{-6})^2 \cdot [S^{2-}]^2 = 2{,}0 \cdot 10^{-13}.$$

Отсюда рассчитываем концентрацию осадителя, необходимую для практически полного осаждения ионов лантана La^{3+} в виде сульфида лантана La_2S_3:

$$[S^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{2{,}0 \cdot 10^{-13}}{10^{-12}}} = \sqrt[3]{0{,}2} = 0{,}58 \text{ моль/л}.$$

Расчет растворимости МРС в присутствии одноименных ионов

Пример 6.7. Вычислить растворимость карбоната серебра Ag_2CO_3 в 0,02 М растворе $AgNO_3$.

Решение. Запишем равновесия, которые имеют место в указанной системе, и укажем концентрации веществ:

$$\overset{x \text{ моль/л}}{Ag_2CO_3} \downarrow \leftrightarrows \overset{2x \text{ моль/л}}{2Ag^+} + \overset{x \text{ моль/л}}{CO_3^{2-}}$$

$$\overset{0{,}02 \text{ моль/л}}{AgNO_3} \rightarrow \overset{0{,}02 \text{ моль/л}}{Ag^+} + \overset{0{,}02 \text{ моль/л}}{NO_3^-}$$

Запишем выражение для константы растворимости Ag_2CO_3. Возьмем в приложении численное значение константы растворимости Ag_2CO_3, равное $1{,}2 \cdot 10^{-12}$:

$$K_s(Ag_2CO_3) = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}] = 1{,}2 \cdot 10^{-12}.$$

Подставим в это выражение концентрации ионов, учитывая, что ионы Ag^+ поступают в раствор за счет растворимости Ag_2CO_3 ($2x$) и за счет полной диссоциации сильного электролита $AgNO_3$ (0,02 моль/л):

$$(2x + 0{,}02)^2 \cdot x = 1{,}2 \cdot 10^{-12}.$$

Поскольку $2x$ << 0,02 моль/л, то этим значением можно пренебречь. Тогда растворимость Ag_2CO_3 в 0,02 М растворе $AgNO_3$ составит:

$$(0{,}02)^2 \cdot x = 1{,}2 \cdot 10^{-12};$$

$$4 \cdot 10^{-} \cdot x = 1{,}2 \cdot 10^{-12};$$

$$x = 3{,}0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Найти растворимость AgBr в моль/л и г/л, если $ПР = 5{,}3 \cdot 10^{-13}$.

2. Определить, насколько изменится растворимость $AgBr$ в присутствии 1 М NaBr.

3. Выпадет ли осадок хлорида свинца при смешивании равных объемов 0,1 М раствора нитрата свинца и хлорида натрия?

4. Определите, как влияет на растворимость сульфата бария введение 0,1 М раствора KNO_3.

5. При каких значения pH начинается и заканчивается осаждение гидроксида марганца $Mn(OH)_2$ из раствора с концентрацией 10^{-1} моль/л.

6. Вычислить растворимость арсената бария $Ba_3(AsO_4)_2$ в 0,05 М растворе KNO_3.

7. При какой молярной концентрации хромата натрия начнется выпадение осадка из 0,001 М раствора нитрата свинца?

8. Выпадет ли осадок при сливании 100 мл фильтрата, оставшегося от осаждения иодида свинца, с 200 мл 0,1 М раствора хромата натрия?

9. Вычислите концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, к 1 л которого прибавлено: а) $1 \cdot 10^{-4}$ моля KCl; б) 0,1 моля KCl.

10. Вычислите произведение растворимости гидроксида магния, если его растворимость составляет $3{,}1 \cdot 10^{-2}$ г/л.

11. Вычислите растворимость сульфата бария в чистой воде, если $ПР(BaSO_4) = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$.

12. Произведение растворимости оксалата кальция ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$) составляет $2{,}0 \cdot 10^{-9}$. Сравните растворимость этой соли в чистой воде и в 0,1000 М растворе оксалата аммония.

13. Выпадет ли осадок хромата серебра, если смешать 30,0 мл раствора хромата калия $C(K_2CrO_4)$ = 0,0030 моль/л и 20,0 мл раствора нитрата серебра, $C(AgNO_3)$ = 0,0002 моль/л, если $ПР(Ag_2CrO_4) = 1{,}0 \cdot 10^{-12}$?

14. Рассчитайте pH начала осаждения гидроксида магния из 0,010 М раствора хлорида магния.

15. 1,20 г $BaSO_4$ встряхивают с 100,0 мл 0,1000 М раствора Na_2CO_3 до достижения равновесия. Какая часть $BaSO_4$ превратится в $BaCO_3$?

16. Вычислите произведение растворимости сульфита кальция, если его растворимость при температуре 20 ºС равна $4{,}3 \cdot 10^{-12}$ г в литре раствора.

17. Вычислите растворимость сульфата бария в воде, если ПР = $1{,}1 \cdot 10^{-10}$.

18. Рассчитайте растворимость сульфата бария в растворе, в 1 л которого содержится 0,01 моля сульфата натрия.

19. Вычислить растворимость оксалата кальция в 0,1 М растворе хлорида калия ($ПР(CaC_2O_4) = 2{,}3 \cdot 10^{-9}$).

20. Смешали равные объемы 0,0001 М растворов $Pb(NO_3)_2$ и Na_2SO_4 . Выпадет ли осадок?

21. Рассчитать растворимость йодада серебра при pH = 2, если $ПР_{AgJO_3} = 3{,}0 \cdot 10^{-8}$, а $K_{HJO_3} = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$.

Контрольные вопросы

1. Растворимость; факторы, влияющие на растворимость вещества.
2. Выведите формулу произведения растворимости.
3. Что называется термодинамическим произведением растворимости? От каких факторов зависит его величина?

4. Как влияет одноименный ион на растворимость осадка? Изобразите эту зависимость графически.

5. Почему при выделении осадка следует избегать большого избытка осадителя?

6. Как влияют электролиты на растворимость осадка?

7. Что называется реальным произведением растворимости? В каких условиях реальное произведение растворимости является константой?

8. Как влияют конкурирующие химические реакции на растворимость осадка?

9. Перечислите основные конкурирующие химические реакции, влияющие на растворимость осадка.

10. В каких случаях по величинам произведений растворимости можно сравнивать растворимость малорастворимых соединений?

11. Сформулируйте условия образования и растворения осадка.

12. Как влияет температура на растворимость осадка?

Практическое занятие №7

Комплексные соединения в химическом анализе

Реакции комплексообразования – это реакции с переносом электронных пар и образованием связей по донорно-акцепторному механизму. В них участвуют металл-комплексообразователь (центральный атом, ЦА) и лиганды (L). В результате протекания реакции образуются *комплексные соединения* (комплексы).

Комплекс – это сложная частица, состоящая из составных частей, способных к автономному существованию.

Состав комплекса:

$$\underbrace{K_3}_{\text{внешняя сфера}}\ \underbrace{[\overset{\text{ЦА}}{Fe}(\overset{L}{CN})_6]}_{\text{внутренняя сфера}}$$

В состав лиганда входят *донорные атомы* – атомы, которые связывают лиганд с центральным атомом, например, атомы O, N, S и др.

Комплексообразователь характеризуют координационным числом (КЧ), а лиганд – дентатностью.

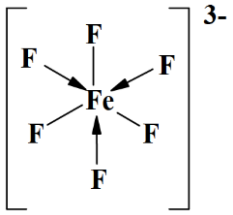
Координационное число центрального атома – это число мест во внутренней сфере комплекса, которые могут быть заняты лигандами.

Дентатность лиганда – это число донорных атомов лиганда, которые образуют связи с ЦА.

Моно- и полидентатные лиганды. Хелатные комплексы

В зависимости от количества донорных атомов различают моно- и полидентатные лиганды.

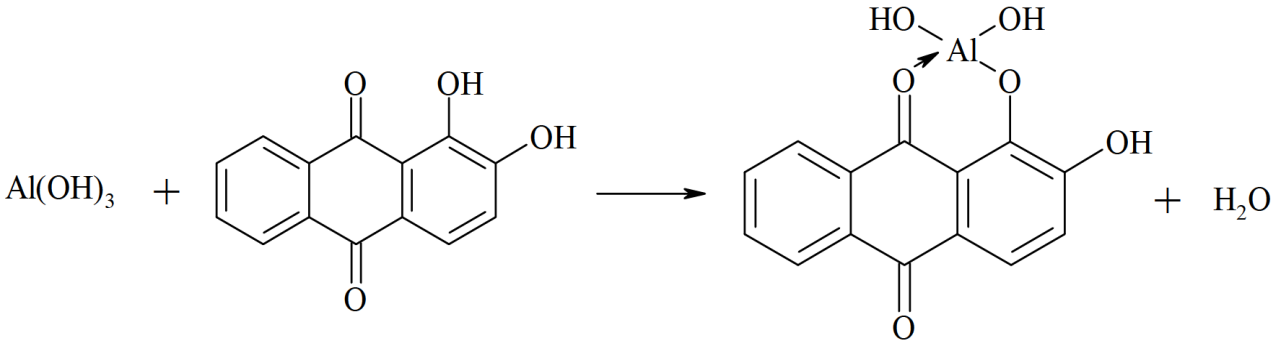
Монодентатные лиганды имеют *один донорный атом* ($H_2\mathbf{O}, \mathbf{N}H_3, \mathbf{Cl}^-, \mathbf{O}H^-, C\mathbf{N}^-$ и др.) и поэтому образуют *одну связь* с ЦА. Комплексы с монодентатными лигандами имеют *нециклическое строение*, например гексафтороферрат (III) $[FeF_6]^{3-}$ – имеет следующее строение:



Полидентатные лиганды имеют *несколько донорных атомов*, за счет чего образуют *несколько связей* с ЦА. Комплексы с полидентатными лигандами всегда содержат *циклы*, включающие ЦА. Такие комплексы называются *хелатными комплексами* (*хелатами*).

Примером хелатного комплекса, который используются в аналитической химии является *ализарин.*

Ализарин имеет 4 донорных атома кислорода и образует с алюминием хелатный комплекс, в котором центральный атом входит в состав шестичленного цикла:

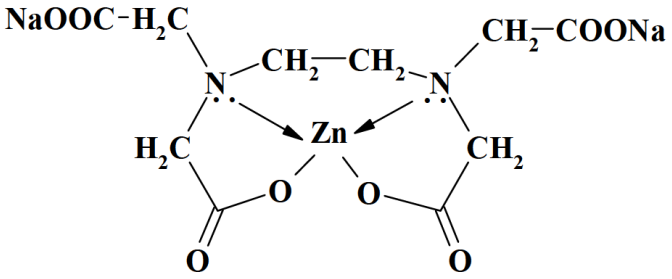


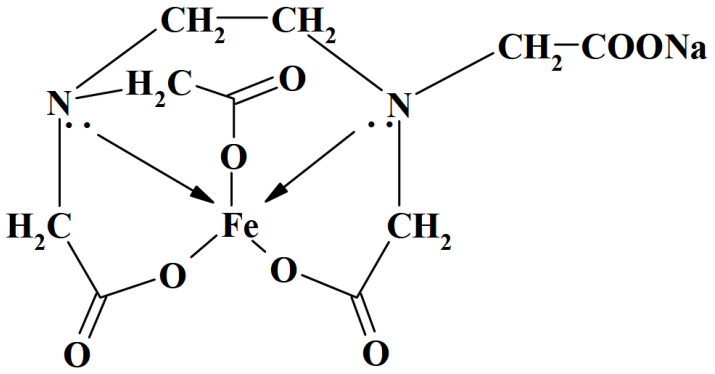
Важнейшей особенностью хелатов является их *повышенная устойчивость* по сравнению с аналогично построенными нециклическими комплексами, поэтому *в аналитической химии* чаще всего используют *полидентатные лиганды и хелатные комплексы*.

Увеличение устойчивости комплексов при образовании циклов (по сравнению с аналогично построенными нециклическими комплексами) называется *хелатным эффектом*.

Факторы, влияющие на устойчивость хелатных комплексов:

- число циклов в хелате: чем больше хелатных циклов в комплексе, тем больше его устойчивость. Например, этилендиаминтетраацетатный комплекс железа (III), имеющий четыре хелатных цикла, более устойчив, чем этилендиаминтетраацетатный комплекс цинка (II) с тремя хелатными циклами:





- размера хелатных циклов: наиболее устойчивы комплексы с пяти- и шестичленными циклами;
- расположения циклов и др.

Комплексные соединения обладают рядом *свойств*, ценных для химика-аналитика, поэтому широко используются в аналитической химии.

Равновесия в растворах комплексных соединений

Комплексообразование с монодентатными лигандами

Комплексообразование с монодентатными лигандами протекает *ступенчато*:

$$\mathrm{M + L = ML} \qquad K_1 = \frac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{M}] \cdot [\mathrm{L}]}$$

$$\mathrm{ML + L = ML_2} \qquad K_2 = \frac{[\mathrm{ML_2}]}{[\mathrm{ML}] \cdot [\mathrm{L}]}$$

$$\mathrm{ML_2 + L = ML_3} \qquad K_2 = \frac{[\mathrm{ML_3}]}{[\mathrm{ML_2}] \cdot [\mathrm{L}]}$$

… …

$$\mathrm{ML_{n-1}} + \mathrm{L} = \mathrm{ML_n} \qquad K_n = \frac{[\mathrm{ML_n}]}{[\mathrm{ML_{n-1}}] \cdot [\mathrm{L}]}$$

Суммарно:

$$M + nL \underset{\text{диссоциация, } K_{\text{нест}}}{\overset{\text{образование, } K_{\text{уст}}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ML_n} \qquad K_{\text{уст}} = \frac{[\mathrm{ML_n}]}{[\mathrm{ML_{n-1}}] \cdot [\mathrm{L}]^n}$$

Здесь $K_{\text{уст.}}$ (β) – *суммарная* константа устойчивости комплекса. Она равна произведению *ступенчатых* констант устойчивости K_i:

$$K_{\text{уст.}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \ldots \cdot K_n.$$

Константа *устойчивости* характеризует процесс *образования* комплекса, а константа *нестойкости* – процесс его *диссоциации*. Они являются обратными величинами:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{1}{K_{\text{уст.}}}.$$

В аналитической химии принято пользоваться величинами *констант устойчивости* комплексных соединений.

Реакции ступенчатого комплексообразования с *неорганическими монодентатными лигандами* чаще всего *невозможно использовать* в аналитической химии, особенно для целей количественного анализа.

Причины этого заключаются в следующем:

- эти реакции идут *нестехиометрично*, т. к. в растворе всегда присутствует смесь нескольких комплексов;
- некоторые прочные комплексы образуются *медленно*;
- ступенчатые константы устойчивости большинства комплексов K_i *мало различаются между собой*, поэтому реакции их образования нельзя использовать для *количественного анализа*, где должно выполняться требование $\Delta \lg K_i \geq 4$.

Комплексообразование с полидентатными лигандами

В общем виде реакцию комплексообразования иона металла с полидентатным лигандом можно представить следующим образом:

$$\mathrm{M}^{n+} + \mathrm{L}^{z-} \leftrightarrows \mathrm{ML}^{n-z}.$$

Это равновесие характеризуется константой устойчивости:

$$K_{\text{уст.}} = \frac{[\mathrm{ML}^{n-z}]}{[\mathrm{M}^{n+}] \cdot [\mathrm{L}^{z-}]}.$$

Реакции комплексообразования с *органическими полидентатными лигандами* очень широко *используются* в аналитической химии благодаря следующим особенностям:

- эти реакции идут *строго стехиометрично*, чаще всего в простом стехиометрическом отношении M : L = 1 : 1
- комплексы образуются *в одну стадию* (не ступенчато!);
- образующиеся хелатные комплексы *очень устойчивы*.

Использование реакций комплексообразования в аналитической химии

Реакции комплексообразования широко используются в аналитической химии с различными целями:

1) для *обнаружения*;

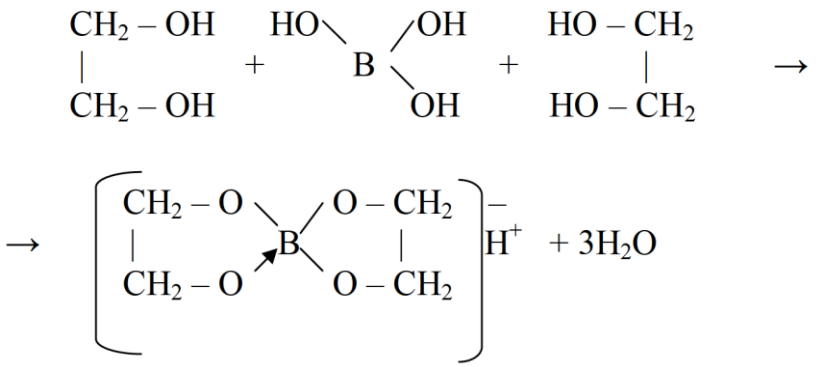
2) для *разделения* и *маскирования*;

3) для *определения*. На использовании реакций комплексообразования основаны следующие методы количественного химического анализа:

- гравиметрический метод осаждения (если комплексное соединение является малорастворимым);
- комплексометрическое титрование;
- косвенные методы определения в кислотно-оснóвном и окислительно-восстановительном титровании;

4) для *растворения* твердых проб;

5) для *изменения кислотно-оснóвных свойств* системы. Например, слабую борную кислоту H_3BO_3 (pK_1 = 9,15; pK_2 = 12,74; pK_3 = 13,80) невозможно определить методом кислотно-оснóвного титрования, поскольку при таких значениях pK_a скачок на кривой титрования отсутствует. Однако H_3BO_3 может образовывать *более сильные комплексные кислоты* с рядом многоатомных спиртов (этиленгликоль, глицерин, маннит и др.). Поэтому до титрования в раствор вводят многоатомный спирт. При этом протекает реакция (на примере этиленгликоля):



Образовавшаяся комплексная кислота $H[B(C_2H_4O_2)_2]$ имеет pK_a = 4,48, поэтому при титровании ее раствором щелочи:

$$H[B(C_2H_4O_2)_2] + NaOH = Na[B(C_2H_4O_2)_2] + H_2O$$

получается явно выраженный скачок на кривой титрования. Во многих методиках определения борной кислоты используют *маннит* – шестиатомный спирт, изомер сорбита;

6) для *изменения окислительно-восстановительных свойств* системы. Как показано в разделе (окислительно-восстановительное равновесие), связывание в комплекс окисленной или восстановленной форм всегда вызывает изменение потенциала.

Константа устойчивости $K_{уст.}$ – основная характеристика комплексного соединения, численное значение которой необходимо для решения многих *химико-аналитических задач*:

1) *расчет равновесных концентраций ионов* в растворах комплексных соединений;

2) *расчет сложных равновесий в многокомпонентных растворах*:

– расчет растворимости малорастворимого электролита, если один из ионов одновременно участвует в реакции комплексообразования;

– расчет окислительно-восстановительного потенциала, если один из компонентов сопряженной окислительно-восстановительной пары одновременно участвует в реакции комплексообразования;

3) *расчет кривых* комплексометрического *титрования*;

4) *выбор маскирующего агента* для конкретного иона;

5) *оценка возможности* обнаружения или количественного определения конкретного иона с использованием реакций *комплексообразования*;

6) *прогнозирование* возможности титрования ионов-комплексообразователей или ионов-лигандов;

7) *расчет индикаторных ошибок* комплексонометрического титрования (по значениям $K_{уст.}$ комплексонатов металлов).

Примеры выполнения расчетов

Расчет равновесных концентраций после сливания двух растворов

Пример 7.1. Вычислить концентрацию Cd^{2+} в растворе, полученном смешением 500 мл 0,4 моль/л $CdCl_2$ и 450 мл 4 моль/л KCN.

Решение. После смешения растворов протекает реакция комплексообразования

$$Cd^{2+} + 4CN^- = Cd(CN)_4^{2-}.$$

Равновесная концентрация ионов Cd^{2+} определяется процессом комплексообразования, протекающим в присутствии избытка CN^-. Равновесие образования комплекса $Cd(CN)_4^{2-}$ характеризуется константой устойчивости:

$$\beta_{Cd(CN)_4^{2-}} = \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd^{2+}] \cdot [CN^-]} = 1{,}29 \cdot 10^{17}.$$

Рассчитаем концентрации веществ после смешения:

$$C^0_{Cd^{2+}} = \frac{C_{CdCl_2} V_{CdCl_2}}{V_{CdCl_2} + V_{KCN}} = \frac{500 \cdot 0{,}4}{500 + 450} = 0{,}21 \text{ моль/л};$$

$$C^0_{CN^-} = \frac{C_{KCN} V_{KCN}}{V_{CdCl_2} + V_{KCN}} = \frac{450 \cdot 4}{500 + 450} = 1{,}89 \text{ моль/л}.$$

При значительном избытке лиганда и достаточно большой константе устойчивости можно принять, что

$$[Cd(CN)_4^{2-}] = C^0_{Cd^{2+}} = 0{,}21 \text{ моль/л};$$

$$[CN^-] = C^0_{CN^-} - 4 \cdot C^0_{Cd^{2+}} = 1{,}89 - 4 \cdot 0{,}21 = 1{,}05 \text{ моль/л}.$$

Подставим эти данные в выражение для константы устойчивости, выразим равновесную концентрацию ионов Cd^{2+} и рассчитаем ее:

$$[Cd^{2+}] = \frac{C^0_{Cd^{2+}}}{\beta_{Cd(CN)_4^{2-}} \cdot [CN^-]^4} = \frac{0{,}21}{1{,}29 \cdot 10^{17} \cdot 1{,}05^4} = 1{,}34 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}.$$

Пример 7.2. Сравните устойчивость аммиачного и цианидного комплексов кадмия (координационное число равно 4).

Решение. Аммиачный комплекс: $Cd^{2+} + 4NH_3 \leftrightarrows [Cd(NH_3)_4]^{2+}$. Это равновесие, согласно справочным данным, характеризуется константой устойчивости:

$$lg\, \beta_4 = lg\, K_{1,2,3,4} = 6{,}56 \text{ или } \beta_4 = 10^{6{,}56} = 3{,}6 \cdot 10^6.$$

Цианидный комплекс: $Cd^{2+} + 4CN^- \leftrightarrows [Cd(CN)_4]^{2-}$. Это равновесие, согласно справочным данным, характеризуется константой устойчивости:

$$lg\, \beta_4 = lg\, K_{1,2,3,4} = 17{,}11 \text{ или } \beta_4 = 10^{17{,}11} = 1{,}3 \cdot 10^{17}.$$

Более устойчивым является цианидный комплекс, так как его константа устойчивости во много раз больше константы устойчивости аммиачного комплекса.

Пример 7.3. Определите концентрацию ионов Zn^{2+}, NH_3 в 1 М растворе $[Zn(NH_3)_4]Cl_2 \cdot K_н = 2{,}6 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Запишем 1-ю и 2-ю ступень диссоциации:

$$[Zn(NH_3)_4]Cl_2 \leftrightarrows [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-;$$

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrows Zn^{2+} + 4NH_3.$$

Константа нестойкости равна:

$$K_н = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}.$$

Обозначим концентрацию ионов цинка за *x*, тогда концентрация молекул NH_3 равна *4x,* концентрация комплексных ионов равна 1 - *x.* Подставим эти значения в константу нестойкости:

$$K_н = \frac{x \cdot (4x)^2}{1 - x}.$$

Так как $x \ll 1$, то $1 - x \approx 1$.
$K_н = 4^4 x^5 = 2{,}6 \cdot 10^{-10}; x = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Пример 7.4. Определите равновесную концентрацию ионов Hg^{2+} и Cl^- в 0,1 М растворе комплексного соединения $K_2[HgCl_4]$.

Решение. Диссоциация комплексного соединения протекает по стадиям. Прежде всего, будет протекать диссоциация на внутреннюю и внешнюю сферу по типу сильного электролита:

$$K_2[HgCl_4] = 2K^+ + [HgCl_4]^{2-}.$$

Учитывая, что концентрация раствора невелика, а в случае полной диссоциации, можно считать, что общая концентрация иона $[HgCl_4]^{2-}$ также равна 0,1 М.

Диссоциация комплексного иона $[HgCl_4]^{2-}$ протекает по ступеням, и суммарное уравнение можно представить:

$$[HgCl_4]^{2-} = Hg^{2+} + 4Cl^-.$$

Используя ЗДМ, записываем выражение константы устойчивости данного комплексного, иона:

$$\beta = \frac{[HgCl_4]^{2-}}{[Hg^{2+}][Cl^-]} = 1{,}67 \cdot 10^{16}.$$

Обозначим $[Hg^{2+}]$ через *x*. Тогда $[Cl^-] = 4x$, а концентрация $[HgCl_4]^{2-} = 0{,}1$ М.

Подставляем все эти значения в выражение для константы устойчивости и находим *x*.

$$\frac{0{,}1}{x \cdot (4x)^2} = 1{,}67 \cdot 10^{16};\ \ 256 \cdot x^5 = 6 \cdot 10^{-18};\ \ x = \sqrt[5]{\frac{6 \cdot 10^{-18}}{256}} = 1{,}2 \cdot 10^{-4}\ \text{М}.$$

Следовательно, концентрация ионов Hg^{2+} равна $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ М, а концентрация ионов Cl^- в 4 раза больше – $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ М.

Пример 7.5. Вычислите равновесную концентрацию ионов Cd^{2+} в растворе, 1 л которого содержит 0,1000 М $Cd(NO_3)_2$ и 2 М KJ.

Решение. В указанных условиях протекает взаимодействие между солями с образованием комплексного соединения:

$$Cd^{2+} + 4J^- = [CdJ_4]^{2-}.$$

Учитывая, что лиганд присутствует в растворе в большом избытке, можно считать, что практически весь ион Cd^{2+} связывается в комплексный ион $[CdJ_4]^{2-}$, который характеризуется константой устойчивости:

$$\beta([CdJ_4]^{2-}) = \frac{[CdJ_4]^{2-}}{[Cd^{2+}][J^-]^4} = 1{,}26 \cdot 10^6.$$

При значительном избытке лиганда и достаточно большой величине константы устойчивости можно принять, что равновесная концентрация комплексного иона равна исходной концентрации ионов Cd^{2+}:

$$[CdJ_4]^{2-} = C(Cd^{2+}) = 0{,}1\ \text{М}.$$

На образование комплексного иона, согласно уравнению реакции, лиганда расходуется в 4 раза больше, чем комплексообразователя. Тогда концентрация свободных ионов иода в растворе равна:

$$[J^-] = C(J^-) - C(Cd^{2+}) = 2 - 4 \cdot 0{,}1\ \text{М}.$$

Исходя из константы устойчивости комплексного иона, вычисляем равновесную концентрацию ионов кадмия:

$$[Cd^{2+}] = \frac{[CdJ_4]^{2-}}{\beta([CdJ_4]^{2-})[J^-]^4} = \frac{0,1}{1,26 \cdot 10^6 \cdot (1,6)^4} = 1,21 \cdot 10^{-8} \text{ М}.$$

Следовательно, концентрация, ионов Cd^{2+} в указанном растворе равна $1,21 \cdot 10^{-8}$ М.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить заряд комплексного иона $[Fe(CN)_6]^X$, в котором железо проявляет степень окисления +3.

2. Какую степень окисления имеет кобальт в комплексном ионе $[Co(NO_2)_6]^{3-}$?

3. Какую степень окисления имеет ртуть в комплексном ионе $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$?

4. Рассчитайте равновесную концентрацию иона Cu(II) в растворе, 1 л которого содержит 0,1000 моль $Cu(NO_3)_2$ и 2,0 моль аммиака.

5. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов серебра Ag^+ в 0,1М растворе $[Ag(NH_3)_2]Cl$, если $K_н[Ag(NH_3)_2]^+ = 4 \cdot 10^{-8}$.

6. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов ртути Hg^{2+} в 0,25М растворе $K_2[HgCl_4]$, содержащем 0,1 моль/л KCl. $K_н[HgCl_4]^{2-} = 1 \cdot 10^{-15}$.

7. Рассчитайте равновесную концентрацию $Ag(NH_3)^+$ в 0,01 М растворе нитрата серебра, содержащем 2 М аммиака.

8. Рассчитайте равновесную концентрацию хлорид-иона в 0,01 М растворе нитрата кадмия в присутствии 0.01 М соляной кислоты.

9. Какой комплекс из каждой указанной ниже пары устойчивее, чем это объясняется?

$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ или $[Cd(CN)_4]^{2-}$;

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ или $[Co(NH_3)_6]^{3+}$;

$[Ag(NH_3)_2]^+$ или $[Ag(NO_2)_2]^-$;

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ или $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$.

10. Определите долю диссоциированной формы комплексного иона в 1 М растворах комплексных электролитов: $[Cu(NH_3)_2]Cl$; $K[Au(CN)_2]$; $[Zn(NH_3)_4]Br_2$.

11. Вычислите концентрацию комплексообразователя и лиганда в 1 М растворах комплексных соединений:

$K_2[Hg(CN)_4]$; $Na_2[Hg(NO_2)_4]$; $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $[Cu(NH_3)_6]Br$.

Контрольные вопросы

1. Что такое комплексное соединение?
2. Какие факторы влияют на устойчивость комплексных соединений?
3. Назовите основные типы комплексных соединений.
4. Что такое координационное число?
5. Что такое максимальное координационное число?
6. Чем определяется дентатность лигандов?
7. Приведите примеры моно- и полидентатных лигандов.
8. Что такое хелат?
9. Что является комплексообразователем?
10. Что называется лигандом?
11. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях: $[Pt(NH_3)_2]Cl_2$, $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$, $K_2[SiF_6]$. Дайте названия данным соединениям.
12. Составьте координационные формулы следующих соединений:

1) нитрат пента-аминроданокобалъта (III);

2) бромопентанитроплатинат (IV) калия.

13. Дайте названия следующим соединениям:

1) $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ - гексанитрокупрат (II) натрия-свинца;

2) $[PtCl_3(NH_3)_3]Br$ - бромид триамминтрихлорплатины (IV);

3)$[Pt(NH_3)_3Cl_2]$ - диамминдихлорплатина (II).

Практическое занятие №8

Окислительно-восстановительное равновесие

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции с переносом электрона ē.

Обратимую окислительно-восстановительную полуреакцию можно записать в общем виде:

$$\underset{\text{ок. форма}}{\overset{\text{ок-ль}}{\text{ОК}}} + n\bar{e} \underset{\text{ок–ие}}{\overset{\text{в–ие}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{вос. форма}}{\overset{\text{в-ль}}{\text{Вос}}}$$

Для характеристики ОВР удобнее использовать не константу равновесия, а *электродный потенциал E*. Согласно уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{\text{о.ф.}}}{a_{\text{в.ф.}}}.$$

В это уравнение входят следующие величины:
E – равновесный электродный потенциал, В;
E^0 – стандартный электродный потенциал, В (*табличная величина*);
R – универсальная газовая постоянная, R = 8,314 Дж/(моль·К);
T – абсолютная температура, К;
n – число электронов *в полуреакции*;
F – число Фарадея, F = 96500 Кл/моль;
$a_{\text{о.ф.}}$ и $a_{\text{в.ф.}}$ – активности окисленной и восстановленной форм.

Правила записи уравнения Нернста

Уравнение Нернста составляют для *полуреакции*, в которой участвуют компоненты сопряженной окислительно-восстановительной пары, используя следующие *правила*:

1. Если в полуреакции участвуют
- твердые фазы (см. пример 2),
- металлы (см. пример 3),
- газы при p = 1 атм. (см. пример 1),
- растворители (см. пример 2), то их можно исключить из уравнения Нерста, поскольку их активность принимают равной a = 1.

2. Активности веществ возводят в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

3. Для разбавленных растворов: $\mu \to 0 \Rightarrow f \to 1 \Rightarrow a \approx C$, поэтому можно заменить активности на концентрации:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{\text{о.ф.}}}{C_{\text{в.ф.}}}.$$

4. Часто все постоянные величины объединяют в одну константу и заменяют натуральный логарифм десятичным. Так, при 25 °C уравнение имеет вид

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{C_{\text{о.ф.}}}{C_{\text{в.ф.}}}.$$

При 20 °*C* предлогарифмический множитель равен 0,058/*n*, а при 30 °*C* – 0,060/*n*.

5. Если в полуреакции участвуют ионы H^+, OH^- или какие-либо другие, то их концентрацию включают в уравнение Нернста в соответствующей степени (см. примеры 1–3).

Пример 1

Задание: записать уравнение Нернста для полуреакции

$$H_2C_2O_4 - 2e = 2CO_2 \uparrow + 2H^+ \ (E^0 = -0{,}49 \text{ В}).$$

Решение: окисленной формой является CO_2, а восстановленной – $H_2C_2O_4$. В полуреакции участвует газообразное вещество CO_2, следовательно, его исключают из уравнения. Со стороны *окисленной формы* в полуреакции участвуют ионы H^+, значит, их концентрация должна войти в уравнение (в *числитель* дроби) в степени, равной 2:

$$E = -0{,}49 + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2C_2O_4]}.$$

Пример 2

Задание: записать уравнение Нернста для полуреакции

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 \downarrow + 4OH^- \ (E^0 = +0{,}59 \text{ В}).$$

Решение: окисленной формой является MnO_4^-, а восстановленной – MnO_2. В полуреакции участвует твердая фаза MnO_2 и растворитель H_2O, следовательно, их исключают из уравнения. Со стороны *восстановленной формы* в полуреакции участвуют ионы OH^-, значит, их концентрация должна войти в уравнение (в *знаменатель* дроби) в степени, равной 4:

$$E = 0{,}59 + \frac{0{,}059}{3} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[OH^-]^4}.$$

Пример 3

Задание: записать уравнение Нернста для полуреакции

$$Ag(SO_3)_2^{3-} + e = Ag \downarrow + 2SO_3^{2-} \ (E^0 = +0{,}43 \text{ В}).$$

Решение: окисленной формой является $Ag(SO_3)_2^{3-}$, а восстановленной – Ag. В полуреакции участвует металл Ag, следовательно, его исключают из уравнения. Со стороны *восстановленной формы* в полуреакции участвуют

ионы $SO_3{}^{2-}$, значит, их концентрация должна войти в уравнение (в *знаменатель* дроби) в степени, равной 2:

$$E = 0{,}43 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{\left[Ag(SO_3)_2{}^{3-}\right]}{\left[SO_3{}^{2-}\right]^2}.$$

Факторы, влияющие на величину электродного потенциала

На величину электродного потенциала E влияют следующие фак- торы:

1. *Химическая природа компонентов пары*: E^0 и n.

2. *Концентрации окисленной и восстановленной форм*: чем больше $C_{\text{о.ф.}}$, тем больше значение E; чем больше $C_{\text{в.ф.}}$, тем меньше E.

3. *Ионная сила раствора*: ионная сила I влияет на величины коэффициентов активности γ, поэтому с изменением I изменяются активности ионов в растворе. Поскольку заряды окисленной и восстановленной форм обычно различны, то их активности меняются в различной степени. Если отношение активностей $\frac{a_{\text{о.ф.}}}{a_{\text{в.ф.}}}$ увеличивается, то значение E тоже увеличивается и наоборот.

4. *Значение* pH *раствора*: величина pH влияет на E *явно*, если в уравнение Нернста входят концентрации ионов H^+ или OH^-.

Величина pH влияет на E *неявно*, когда концентрации ионов H^+ или OH^- не входят в уравнение Нернста, но при изменении pH протекают *побочные кислотно-осно́вные реакции*, за счет чего меняется состояние окисленной или восстановленной формы:

- гидролиз многозарядных катионов, например Fe^{3+}:

Основная реакция	$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$
Уравнение Нернста	$E = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$
Побочная реакция	$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^{2+} + H^+$
Вывод	Если pH увеличить, то $[Fe^{3+}]$ понизится ⇒ E уменьшится

- протонизация или депротонизация анионов слабых кислот, например S^{2-}:

Основная реакция	$S^{2-} - 2\bar{e} = S^0 \downarrow$
Уравнение Нернста	$E = E^0 + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{1}{[S^{2-}]}$
Побочная реакция	$S^{2-} + H^+ \leftrightarrows HS^-$
Вывод	Если pH уменьшить, то $[S^{2-}]$ понизится ⇒ E увеличится

5. Другие *побочные реакции*, в которые вступают окисленная или восстановленная формы (реакции осаждения, комплексообразования): если в осадок или комплекс связывается окисленная форма, то величина электродного потенциала уменьшается, а если связывается восстановленная форма, то E увеличивается.

Например, побочная реакция *комплексообразования* с участием *окисленной* формы Fe^{3+}:

Основная реакция	$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$
Уравнение Нернста	$E = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$
Побочная реакция	$Fe^{3+} + 6F^- \leftrightarrows [FeF_6]^{3-}$
Вывод	В результате протекания побочной реакции $[Fe^{3+}]$ уменьшается ⇒ E уменьшится

Пример влияния побочной реакции *осаждения* с участием *восстановленной* формы Cu^+:

Основная реакция	$Cu^{2+} + \bar{e} = Cu^+$
Уравнение Нернста	$E = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$
Побочная реакция	$Cu^+ + I^- \leftrightarrows CuI \downarrow$
Вывод	В результате протекания побочной реакции $[Cu^+]$ уменьшается ⇒ E увеличивается

Направление окислительно-восстановительных реакций

ОВР протекает в заданном направлении, если ЭДС реакции (ΔE)

$$\Delta E = E_{ок} - E_{вос} > 0.$$

Если $\Delta E < 0$, то ОВР протекает в обратном направлении, а если $\Delta E = 0$, то наблюдается состояние равновесия. Чем больше ΔE, тем интенсивнее, быстрее протекает ОВР.

Минимальное значение ΔE для аналитической ОВР должно составлять 0,2–0,3 В.

Количественной характеристикой направления и полноты протекания ОВР является *константа равновесия* K:

$$\lg K = \frac{(E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{вос}}) \cdot n}{0{,}059}, \qquad (8.1)$$

где $E^0_{\text{ок}}$ – стандартный электродный потенциал *предполагаемого* окислителя, В;

$E^0_{\text{вос}}$ – стандартный электродный потенциал *предполагаемого* восстановителя, В;

n – число электронов, участвующих в ОВР (наименьшее общее кратное числа электронов, участвующих в полуреакциях).

Чем больше величина K, тем полнее протекает ОВР.

Изменение направления окислительно-восстановительных реакций

Используя зависимость E от ряда факторов, можно регулировать полноту протекания реакции окисления-восстановления и даже изменять ее направление на противоположное. Это возможно, если ΔE не очень велико.

Основной подход заключается в следующем. Если для двух окислительно-восстановительных пар $E^0_1 > E^0_2 > E_{20}$, то необходимо добиться, чтобы $E_1 < E_2$, используя:

- побочные реакции осаждения;
- побочные реакции комплексообразования;
- регулирование pH.

Пример изменения направления ОВР с использованием побочной реакции комплексообразования:

Первая полуреакция	$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$
E^0_1	0,77 В
Вторая полуреакция	$I_2 + 2\bar{e} = 2I^-$
E^0_2	0,54 В
Вывод	Поскольку $E^0_1 > E^0_2$, то Fe^{3+} - более сильный окислитель, чем I_2, а I^- - более сильный восстановитель, чем Fe^{2+} ⇒ должна идти реакция $2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$
ЭДС реакции ΔE	0,77 – 0,54 = 0,23 В
Вывод	Поскольку ΔE невелико, то направление ОВР можно изменить, увеличив E_2 или уменьшив E_1
Уравнение Нернста для первой полуреакции	$E_1 = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$
Вывод	E_1 можно уменьшить, связав Fe^{3+} в осадок или комплекс
Уравнение Нернста для второй полуреакции	$E_2 = E^0 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{[I_2]}{[I^-]^2}$
Вывод	E_2 можно увеличить, связав I^- в осадок или комплекс
Пример побочной реакции	$Fe^{3+} + 6F^- \leftrightarrows [FeF_6]^{3-}$
Результат	В результате протекания побочной реакции $[Fe^{3+}]$ уменьшается

	⇒ E_1 уменьшается и становится меньше, чем E_2 ⇒ ОВР идет в другом направлении: $2Fe^{2+} + I_2 = 2Fe^{3+} + 2I^-$ (в присутствии фторидов)

Использование реакций окисления-восстановления в аналитической химии

Реакции окисления-восстановления широко используются в аналитической химии с различными целями:

1) для *обнаружения*;

2) для *разделения*;

3) для *определения*.

На использовании ОВР основаны следующие методы количественного химического анализа:

- гравиметрический метод выделения;
- методы окислительно-восстановительного титрования;
- косвенные методы определения в кислотно-основном и комплексонометрическом титровании;

4) для *растворения* или *разложения* твердых проб.

При выполнении анализа на основе ОВР проводят различного типа расчеты и обоснования с использованием табличной величины E^0.

Численное значение E^0 необходимо для решения многих *химико-аналитических задач:*

1) *определение направления ОВР* для выяснения возможности окисле- ния или восстановления анализируемого вещества конкретным аналитическим реагентом с целью обнаружения или определения;

2) *расчет константы равновесия ОВР* (*K*) для выяснения полноты протекания аналитической реакции;

3) *выбор подходящего окислителя или восстановителя* на основании сравнения E_1^0 и E_2^0 или расчета *K*;

4) *прогнозирование* возможности применения данной ОВР для проведения титриметрического определения;

5) *расчет индикаторных ошибок* титрования;

6) *химико-аналитические расчеты по уравнению Нернста*:

- расчет кривых окислительно-восстановительного титрования;
- расчет условий проведения анализа с использованием ОВР – значения pH, концентрации реагирующих веществ, концентрации маскирующих агентов или реагентов-осадителей (учет побочных реакций), в т. ч. с целью увеличения скачка кривой титрования.

Примеры выполнения расчетов

Расчет стандартного потенциала. Уравнение Нернста. Определение направления реакции

Пример 8.1. В каком направлении протекает реакция между Fe^{3+} и I^{-}?

Решение. Табличные значения $E^0{}_{Ox/Red}$ для полуреакций:

1) $Fe^{3+} + \mathrm{e} \leftrightarrows Fe^{2+}$, $E^0{}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}77$ В,

2) $I_2 + 2\mathrm{e} \leftrightarrows 2I^{-}$, $E^0{}_{I_2/2I^{-}} = +0{,}54$ В.

Учитывая число электронов и вычитая из полуреакции восстановления (1) (с участием предполагаемого окислителя) полуреакцию восстановления (2) (с участием предполагаемого восстановителя) и меняя знаки в уравнении на положительные, получим:

3) $2Fe^{3+} + 2I^{-} \leftrightarrows 2Fe^{2+} + I_2$,

$$\Delta E^0 = E^0{}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0{}_{I_2/2I^{-}} = 0{,}77 - 0{,}54 = 0{,}23 \text{ В}.$$

$\Delta E^0 > 0$, поэтому реакция (3) протекает в прямом направлении.

Пример 8.2. Вычислить $E_{Br_2/2Br^{-}}$, если $[Br_2]_{ж} = 0{,}21$ моль/л, а $[Br^{-}] = 0{,}012$ моль/л.

Решение. Записываем уравнение полуреакции:

$$Br^0{}_{2(ж)} + 2e \leftrightarrows 2Br^{-}, \quad E^0{}_{Br_2/2Br^{-}} = +1{,}07\ B.$$

Записываем уравнение Нернста для данной полуреакции:

$$E_{Br_2/2Br^{-}} = E^0{}_{Br_2/2Br^{-}} + (0{,}059/2) \cdot lg([Br_2]/[Br^{-}]^2);$$

$$E_{Br_2/2Br^{-}} = 1{,}07 + (0{,}059/2) \cdot lg(0{,}21/0{,}012^2) = 1{,}07 + 0{,}029 \cdot 3{,}163 = 1{,}16 \text{ В}.$$

Пример 8.3. Составить уравнение реакции окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} действием перманганат-ионов в кислой среде.

Решение. Составим общую ионную схему данной реакции:

$$Fe^{2+} + MnO_4^{-} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + H_2O.$$

Восстановитель - ионы Fe^{2+}, окисляющиеся до Fe^{3+}. Составим электронно-ионное уравнение для процесса окисления восстановителя:

$$Fe^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow Fe^{3+}.$$

Окислитель - ионы MnO_4^{-}, восстанавливающиеся до ионов Fe^{2+}. Реакция протекает в кислой среде, что схематически можно представить:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Суммируем частные электронно-ионные уравнения окисления и восстановления, найдем наименьшее кратное для числа отдаваемых и принимаемых электронов и выводим полное ионное уравнение данной реакции:

$$\begin{array}{l|l} Fe^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow Fe^{3+} & 5 \\ MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & 1 \\ \hline \end{array}$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Представим молекулярное уравнение данной реакции:

$$KMnO_4 + 5FeCl_2 + 8HCl = MnCl_2 + KCl + 4H_2O.$$

Пример 8.4. Исходя из величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определить, можно ли ион Cr^{3+} окислить в ион $Cr_2O_7^{2-}$ действуя ионом NO_3^-, чтобы последний перешел в NO.

Решение. Находим по таблице (см. приложения) величину E° процесса восстановления NO_3^- в NO, протекающего по уравнению:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} = NO + 2H_2O.$$

$$E^0_{NO_3^-/NO} = +0{,}96 \text{ В}.$$

Аналогично для процесса окисления Cr^{3+} в $Cr_2O_7^{2-}$:

$$2Cr^{3+} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e};$$

находим

$$E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = +1{,}33 \text{ В}.$$

Следовательно, ион $Cr_2O_7^{2-}$ является более сильным окислителем, чем ион NO_3^- . Азотная кислота Cr^{3+} не окисляет, а двухромовая кислота окисляет оксид азота в азотную кислоту по схеме:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2NO + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + 2NO_3^- + 3H_2O.$$

Пример 8.5. Определить направление реакции между сульфидом свинца и разбавленной азотной кислотой при стандартных условиях.

Решение. Когда речь идет о «стандартных условиях», это значит, что нужно использовать значения E^0 (см. приложение).

Окислителем в данном примере является азотная кислота. Ее восстановление в оксид азота может быть выражено схемой:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} = NO + 2H_2O.$$

$$E^0_{NO_3^-/NO} = +0{,}96 \text{ В}.$$

Восстановителями могут быть ионы Pb^{2+} и ионы S^{2-}.

Для окисления ионов Pb^{2+} протекающего по уравнению:

$$Pb^{2+} + 2H_2O - 2\bar{e} = PbO_2 + 4H^+$$

и имеющего

$$E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} = +1{,}45 \text{ В},$$

нужен окислитель с потенциалом, большим чем + 1,45 В, что гораздо выше потенциала системы NO_3^-/NO.

Окисление сульфид-иона S^{2-} отражается уравнением:

$$S^{2-} - 2\bar{e} = S^0; \;\; E^0_{S^0/S^{2-}} = -0{,}48 \text{ В}.$$

Следовательно, азотная кислота легко окисляет ионы S^{2-} до S^0.

Реакция выражается уравнением

$$3PbS + 8HNO_3 = 3S + 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Пример 8.6. Чему равен потенциал кадмиевого электрода, погруженного в 0,01 М раствор соли кадмия?

Решение. Для электродного процесса, протекающего в системе

$$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd^0$$

находим

$$E^0_{Cd^{2+}/Cd^0} = -0{,}40 \text{ В}.$$

Уравнение Нернста для такой системы принимает вид

$$E_{Cd^{2+}/Cd^0} = E^0_{Cd^{2+}/Cd^0} + \frac{0{,}058}{2}\lg(Cd^{2+}).$$

Заменив активность ионов Cd^{2+} на их концентрацию, находим потенциал системы

$$E = -0{,}40 + \frac{0{,}058}{2}\lg 0{,}01 = -0{,}40 + 0{,}029(-2{,}0) = -046 \text{ В}.$$

Пример 8.7. Вычислите величину электродного потенциала перманганата калия при $[Mn^{2+}] = [MnO_4^-]$ и концентрации ионов водорода, равной $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л.

Решение.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O.$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}058}{n}\lg\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

Подставив значение $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51$ В, число электронов *n*=5 и приняв во внимание, что в момент равновесия $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$, получаем:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51 + \frac{0{,}058}{5}\lg(10^{-7})^8 = 1{,}51 - \frac{0{,}058 \cdot 7 \cdot 8}{5} = 0{,}849 \text{ В}.$$

Расчет константы равновесия ОВР

Пример 8.8. Вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции и сделать вывод о ее направлении:

$$MnO_4^- + SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O.$$

Решение. Запишем уравнения полуреакций:

$$\begin{array}{l|l} MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O & 2 \\ SO_3^{2-} + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 2H^+ & 5 \end{array}$$

Запишем суммарное уравнение:

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O.$$

Находим по приложении стандартные окислительно-восстановительные потенциалы:

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1{,}51 \text{ В}, \qquad E^0_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = +0{,}17 \text{ В}.$$

Находим число электронов, участвующих в реакции: $n = 2 \cdot 5 = 10$.

Рассчитаем константу равновесия по формуле (4.1):

$$\lg K = \frac{\Delta E^0 \cdot n}{0{,}059} = \frac{(1{,}51 - 0{,}17) \cdot 10}{0{,}059} = 231{,}0;$$

$$K = 10^{231} \gg 1.$$

Следовательно, реакция будет протекать в прямом направлении.

Расчет значения E после сливания двух растворов

Пример 8.9. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал, если к 15,0 мл 0,20 М раствора $KMnO_4$ добавили 50,0 мл 0,10 М раствора Na_2SO_3 при pH = 1.

Решение. При смешении растворов протекает реакция

$$MnO_4^- + SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O.$$

Рассчитаем количество вещества эквивалента в обоих растворах:

$$C(KMnO_4) = 0{,}20 \text{ моль/л} \Rightarrow C\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) = 0{,}20 \cdot 5 = 1{,}00 \text{ моль экв/л}$$

$$n\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) = 15{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}00 = 15{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв;}$$

$$C(Na_2SO_3) = 0{,}00 \text{ моль/л} \Rightarrow C\left(\frac{1}{2}Na_2SO_3\right) = 0{,}10 \cdot 2 = 1{,}00 \text{ моль экв/л}$$

$$n\left(\frac{1}{2}Na_2SO_3\right) = 50{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}20 = 10{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв.}$$

Следовательно, $KMnO_4$ взят в избытке. После протекания реакции в растворе будут содержаться продукты реакции и остаток $KMnO_4$. Значит, величина потенциала будет определяться присутствием окислительно-восстановительной пары MnO_4^-/Mn^{2+}. Рассчитаем количества этих ионов:

$$n\left(\frac{1}{5}MnO_4^-\right) = 15{,}0 \cdot 10^{-3} - 10{,}0 \cdot 10^{-3} = 5{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв} \rightarrow$$

$$\rightarrow n(MnO_4^-) = 1{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ моль;}$$

$$n\left(\frac{1}{5}Mn^{2+}\right) = 10{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв} \rightarrow n(Mn^{2+}) = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Объем раствора после смешения составит $15{,}0 + 50{,}0 = 65{,}0$ мл $= 65 \cdot 10^{-3}$ л.

Рассчитаем *молярные* концентрации ионов:

$$C(MnO_4^-) = 1{,}0 \cdot 10^{-3}/65 \cdot 10^{-3} = 0{,}0154 \text{ моль/л;}$$

$$C(\mathrm{Mn^{2+}}) = 2{,}0 \cdot 10^{-3}/65 \cdot 10^{-3} = 0{,}0308 \text{ моль/л};$$

$$C(\mathrm{H^{+}}) = 10^{-\mathrm{pH}} = 10^{-1} = 0{,}1 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем окислительно-восстановительный потенциал раствора:

$$E = E^{0}_{\mathrm{MnO_4^-/Mn^{2+}}} + \frac{0{,}059}{5} \cdot \lg \frac{[\mathrm{MnO_4^-}] \cdot [\mathrm{H^+}]^8}{[\mathrm{Mn^{2+}}]} =$$

$$= 1{,}51 + \frac{0{,}059}{5} \cdot \lg \frac{0{,}0154 \cdot (0{,}1)^8}{0{,}0308} = 1{,}49 \text{ В}.$$

Расчет значения E при протекании конкурирующих реакций осаждения

Пример 8.10. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал пары $\mathrm{Hg_2^{2+}/Hg}$ в присутствии ионов $\mathrm{Cl^-}$, приняв концентрацию ионов $\mathrm{Cl^-}$ равной 0,1 моль/л.

Решение. В присутствии ионов $\mathrm{Cl^-}$ в растворе образуется малорастворимое соединение $\mathrm{Hg_2Cl_2}$. Полуреакцию

$$\mathrm{Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-}$$

можно представить как сочетание реакций окисления-восстановления и осаждения:

$$\mathrm{Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg} \qquad (8.2)$$

$$\mathrm{Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2}$$

Найдем в приложении

$$E^{0}_{\mathrm{Hg_2^{2+}/2Hg}} = 0{,}792 \text{ В}, \ \ \text{ПР}_{\mathrm{Hg_2Cl_2}} = 1{,}3 \cdot 10^{-18}.$$

Ионы ртути (I) появляются в растворе только за счет растворимости $\mathrm{Hg_2Cl_2}$. Найдем их равновесную концентрацию из величины произведения растворимости и заданной концентрации хлоридов:

$$[\mathrm{Hg_2^{2+}}] = \text{ПР}_{\mathrm{Hg_2Cl_2}}/[\mathrm{Cl^-}]^2 = 1{,}3 \cdot 10^{-18}/(0{,}1)^2 = 1{,}3 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}.$$

Запишем уравнение Нернста для полуреакции и подставим имеющиеся данные:

$$E_{Hg_2^{2+}/2Hg} = E^0_{Hg_2^{2+}/2Hg} + \frac{0,059}{2}\lg[Hg_2^{2+}] =$$

$$= 0,792 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 1,3 \cdot 10^{-16} = 0,323 \text{ В}.$$

Расчет значения E при протекании конкурирующих реакций комплексообразования

Пример 8.11. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал пары Cd^{2+}/Cd в растворе, полученном смешением 40 мл 0,2 моль/л $CdCl_2$ и 60 мл 4 моль/л KCN.

Решение. Окислительно-восстановительный потенциал пары Cd^{2+}/Cd рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E_{Cd^{2+}/Cd} = E^0_{Cd^{2+}/Cd} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[Cd^{2+}].$$

Рассчитаем концентрации веществ после смешения:

$$C^0_{Cd^{2+}} = \frac{C_{CdCd_2}V_{CdCd_2}}{V_{CdCd_2} + V_{KCN}} = \frac{40 \cdot 0,2}{40 + 60} = 0,08 \text{ моль/л};$$

$$C^0_{CN^-} = \frac{C_{KCN}V_{KCN}}{V_{CdCd_2} + V_{KCN}} = \frac{60 \cdot}{40 + 60} = 2,4 \text{ моль/л}.$$

После смешивания протекает реакция комплексообразования:

$$Cd^{2+} + 4CN^- \leftrightarrows Cd(CN)_4^{2-}$$

поэтому равновесная концентрация ионов Cd^{2+} определяется процессом комплексообразования, протекающим в присутствии избытка CN^-. Равновесие образования комплекса $Cd(CN)_4^{2-}$ характеризуется константой устойчивости:

$$\beta_{Cd(CN)_4^{2-}} = \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd^{2+}][CN^-]^4} = 1,29 \cdot 10^{-17}.$$

При значительном избытке лиганда и достаточно большой константе устойчивости можно принять, что

$$[Cd(CN)_4^{2-}] = C^0_{Cd^{2+}} = 0,08 \text{ моль/л},$$

$$[CN^-] = C^0_{CN^-} - 4 \cdot C^0_{Cd^{2+}} = 2,4 - 4 \cdot 0,08 = 2,08 \text{ моль/л}.$$

Подставим эти данные в выражение для константы устойчивости, выразим равновесную концентрацию ионов Cd^{2+} рассчитаем по формуле

$$[Cd^{2+}] = \frac{C^0_{Cd^{2+}}}{\beta_{Cd(CN)_4^{2-}} \cdot [CN^-]^4} = \frac{0{,}08}{1{,}29 \cdot 10^{-17} \cdot 2{,}08^{\,4}} = 3{,}31 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.}$$

Найдем по справочнику

$$E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}402 \text{ В.}$$

Отсюда

$$E_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}402 + \frac{0{,}059}{2} \cdot \lg 3{,}31 \cdot 10^{-20} = -0{,}977 \text{ В.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить потенциал водородного электрода, погруженного в раствор ацетата натрия, в 1,0 л которого растворен 41,0 г этой соли.

2. Вычислить изменение потенциала пары MnO_4^-/Mn^{2+} при изменении pH от 1 до 3, когда отношение концентраций окисленной и восстановленной форм марганца равно единице.

3. Рассчитайте константу равновесия реакции:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O.$$

4. Подберите коэффициенты для уравнений следующих окислительно-восстановительных реакций. Запишите их в молекулярном виде.

а) $MnO_4^- + Cl^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + H_2O$;

б) $AsO_4^{3-} + J^- + H^+ \rightarrow AsO_3^{3-} + J_2 + H_2O$;

в) $Br^- + PbO_2 + H^+ \rightarrow Br_2 + Pb^{2+} + H_2O$;

г) $CuS\downarrow + NO_3^- + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + S + NO\uparrow + H_2O$;

д) $Cr^{+3} + S_2O_8^- + H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + SO_4^{2-} + H^+$;

е) $Mn^{2+} + PbO_2 + H^+ \rightarrow MnO_4^- + Pb^{2+} + H_2O$.

5. Определить молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя в реакции:

$$5HAsO_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5H_3AsO_4 + 2Mn^{2+} + 8H_2O.$$

6. В каком направлении протекает реакция между Fe^{3+} и I^-?

7. Рассчитать $E°$ полуреакции:

$$H_2SO_3 + 6H^+ + 6\bar{e} \leftrightarrows H_2S + 3H_2O,$$

если известны:

$$E^0_{S/H_2S} = 0{,}171 \text{ В и } E^0_{H_2SO_3/S} = 0{,}450 \text{ В}.$$

8. Рассчитайте $E^0_{NO_2/N_2O}$ для полуреакции

$$2N_2O + 6H^+ + 6\bar{e} \leftrightarrows N_2O + 3H_2O,$$

исходя их величин

$$E^0_{HNO_2/N_2O} = 1,29 \text{ В и } E^0_{N_2O/HNO_2} = 1{,}09 \text{ В}.$$

9. Вычислить $E_{Br_2/2Br^-}$, если $[Br_2]$ж = 0,21 моль/л, а $[Br^-]$ = 0,012 моль/л.

10. Рассчитать формальный потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+} при ионной силе, равной 0,1 и 0,01.

11. Рассчитайте равновесный и формальный потенциалы пары MnO_4^-/Mn^{2+} (строго говоря, пары $MnO_4^-, 8H^+/Mn^{2+}$), если $[MnO_4^-]$ = 0,20 и $[Mn^{2+}]$ = 0,1 моль/л при pH = 5 и pH = 1.

12. Определите направление реакции взаимодействия иода с арсенитом натрия при pH =0, pH = 4 и pH = 8.

13. Рассчитать формальный потенциал окислительно-восстановительной пары, образованной ионами Fe^{3+} и Fe^{2+}, в 2М растворе фторида аммония, если $[Fe^{3+}]$ = $[Fe^{2+}]$ = 0,0010 моль/л.

14. Вычислите константу устойчивости комплексного иона $[Cd(CN)_4]^{2-}$, если для полуреакции:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} + 2\bar{e} = Cd + 4CN^-; \quad E^0 = -0{,}907 \text{ В}.$$

15. Как изменится потенциал пары BrO_3^-/Br^-, если в раствор ввести $AgNO_3$? Ионную силу не учитывать.

16. Определите $ПР^0(CuI)$, если известны потенциалы пар: $E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0{,}153$ В и $E^0_{Cu^{2+}/CuI} = 0{,}858$ В.

17. Закончите уравнения реакций:

а) $KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

б) $KI + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

Объясните, почему нитрит калия в одном случае ведет себя как восстановитель, а в другом – как окислитель.

18. Чему равны окислительные потенциалы (в вольтах):

а) пары Sn^{4+}/Sn^{2+} при $[Sn^{4+}] = 0{,}001$ моль/л и $[Sn^{2+}] = 0{,}1$ моль/л;

б) пары MnO_4^-/Mn^{2+} при равных концентрациях окислительной и восстановительной форм и pH = 0,5?

19. Чему равен окислительный потенциал (в вольтах) пары $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ при единичной концентрации окислительной и восстановительной форм и pH = 1?

20. На кислый раствор, содержащий ионы $MnO_4^-, Cr_2O_7^{2-}, IO_3^-, NO_3^-$, действуют H_2S. Какой из указанных ионов вступит в реакцию: а) первым, б) последним?

Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Что называется электродным потенциалом?
3. Как определяется знак электродного потенциала в соответствии с рекомендациями ИЮПАК?
4. Что такое стандартный электродный потенциал?
5. Напишите уравнение Нернста и поясните значения всех входящих в него величин.
6. Предсказание осуществимости окислительно-восстановительных реакций.
7. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции. Факторы, влияющие на константу равновесия редокс-системы.
8. Реальный окислительный потенциал полуреакции. Влияние pH среды.
9. Приведите примеры использования окислительно-восстановительных реакций для растворения малорастворимых соединений.

Библиографический список

1. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Т.1: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / [Т.А. Большова и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.

2. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Т.2: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / [Н.В. Алов и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 416 с.

3. Хаханина Т.И. Аналитическая химия: учеб. пособие / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Идательство Юрайт; Высшеее образование, 2010. – 278 с.

4. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400 с.

5. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. учеб. для вузов. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2003. – 615 с.

6. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественных анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: учеб. для вузов. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007. – 616 с.

7. Дмитревич И.Н., Пругло Г.Ф., ФедороваО.В., Комиссаренков А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения/ СПб ГТУРП. – СПб., 2014. – 78 с.

8. Дмитревич И.Н., Пругло Г.Ф., ФедороваО.В., Комиссаренков А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.II. Оптические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения/ СПбГТУРП. – СПб., 2014. – 39 с.

Приложения

Приложение 1

Константы диссоциации важнейших кислот и оснований при 25 °С

	Название	Формула	Константа диссоциации (K)	$pK = -\lg K$
	Кислоты			
1	Азотистая	HNO_2	$5{,}1 \cdot 10^{-6}$	5,3
2	Бензойная	C_6H_5COOH	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	4,2
3	Йодноватистая	HIO	$2{,}3 \cdot 10^{-11}$	10,64
4	Кремниевая (орто) K_1 K_2	H_2SiO_3	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$ $2{,}0 \cdot 10^{-12}$	10,0 11,70
5	Муравьиная	$HCOOH$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	3,75
6	Сернистая K_1 K_2	H_2SO_3	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$ $6{,}2 \cdot 10^{-8}$	1,76 7,20
7	Сероводородная K_1 K_2	H_2S	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$ $1{,}3 \cdot 10^{-13}$	6,99 12,89
8	Цианистоводородная	HCN	$6{,}2 \cdot 10^{-10}$	9,21
9	Угольная K_1 K_2	$CO_2(aq) + H_2O$	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$ $4{,}8 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32
10	Уксусная	CH_3COOH	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$	4,76
11	Фенол	C_6H_5OH	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$	10,0
12	Фосфорная (орто) K_1 K_2 K_3	H_3PO_4	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$ $6{,}2 \cdot 10^{-8}$ $4{,}2 \cdot 10^{-13}$	2,12 7,21 12,38
13	Хлорноватистая	$HClO$	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$	7,30
14	Хромовая K_1 K_2	H_2CrO_4	$1{,}1 \cdot 10^{-1}$ $3{,}2 \cdot 10^{-7}$	0,98 6,50
15	Щавелевая K_1 K_2	$H_2C_2O_4$	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$ $5{,}4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27
	Основания			
1	Аммиака раствор	$NH_3 + H_2O$	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$	4,755
2	Анилин	$C_6H_5NH_2$	$4{,}2 \cdot 10^{-10}$	9,38
3	Гидроксиламин	$NH_2OH + H_2O$	$9{,}6 \cdot 10^{-9}$	8,02

Приложение 2

Произведения растворимости некоторых малорастворимых веществ

Формула вещества	**ПР**	$\text{рПР} = -\mathbf{lg}\text{ПР}$	**Формула вещества**	**ПР**	$\text{рПР} = -\mathbf{lg}\text{ПР}$
$AgBr$	$5{,}3 \cdot 10^{-13}$	12,28	$Co(OH)_2$	$2{,}0 \cdot 10^{-15}$	14,80
Ag_2CO_3	$8{,}2 \cdot 10^{-12}$	11,09	CoS	$4{,}0 \cdot 10^{-21}$	20,40
$AgCl$	$1{,}78 \cdot 10^{-10}$	9,75	$Fe(OH)_2$	$1{,}0 \cdot 10^{-15}$	15,00
Ag_2CrO_4	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	11,95	$Fe(OH)_3$	$3{,}2 \cdot 10^{-38}$	37,50
AgI	$8{,}3 \cdot 10^{-17}$	16,08	FeS	$5{,}0 \cdot 10^{-18}$	17,30
Ag_3PO_4	$1{,}3 \cdot 10^{-20}$	19,89	$MgNH_4PO_4$	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$	12,60
$AgSCN$	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	11,97	$Mg(OH)_2$	$6{,}0 \cdot 10^{-10}$	9,22
Ag_2SO_3	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$	13,82	$PbCrO_4$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$	13,75
Ag_2SO_4	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	4,80	PbI_2	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$	8,98
$BaCrO_4$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$	9,93	$Pb(OH)_2$	$1{,}1 \cdot 10^{-20}$	19,96
$BaSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	9,97	$Pb_3(PO_4)_2$	$7{,}9 \cdot 10^{-43}$	42,10
$CaCO_3$	$3{,}8 \cdot 10^{-9}$	8,32	$PbSO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$	7,80
CaC_2O_4	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	8,64	$SrCrO_4$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	4,44
$CaSO_3$	$9{,}1 \cdot 10^{-6}$	5,04	$SrSO_4$	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$	6,49
$CdCO_3$	$5{,}2 \cdot 10^{-12}$	11,30	$ZnCO_3$	$1{,}45 \cdot 10^{-11}$	10,84

Приложение3

Константа нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	$K_н$	Комплексный ион	$K_н$	Комплексный ион	$K_н$
$[AgCl_2]^-$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$[Ag(S_2O)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	$[Ag(NO_2)_2]^-$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$[Au(CN)_2]^-$	$5,01 \cdot 10^{-39}$
$[AlF_6]^{3-}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$
$[CdCl_4]^{2-}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$[CdI_4]^{2-}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$[Cu(CN)_4]^{2-}$	$8,0 \cdot 10^{-20}$	$[Co(CNS)_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$5,0 \cdot 10^{-28}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$5,0 \cdot 10^{-14}$	$[CuCl_4]^{2-}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
$[Cu(OH)_4]^{2-}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-27}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-33}$
$[HgS]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-53}$	$[HgCl_4]^{2-}$	$6,0 \cdot 10^{-17}$	$[HgBr_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-22}$
$[HgI_2]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-31}$	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-41}$	$[Hg(CNS)_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	$5,2 \cdot 10^{-20}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$3,0 \cdot 10^{-16}$
$[PtCl_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$[SiF_6]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$	$[Zn(CNS)_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$

Приложение 4

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (E^0) при 25 ^{0}C

Символ элемента	Полуреакция	E^0, В
Ag	$Ag^+ + \bar{e} = Ag$	0,799
	$AgCl + \bar{e} = Ag + Cl^-$	0,222
	$Ag(NH_3)_2{}^+ + \bar{e} = Ag + 2NH_3$	0,373
Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	- 1,66
	$Al(OH)_3 + 3\bar{e} = Al + 3OH^-$	- 2,29
As	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} = HAsO_2 + 2H_2O$	0,56
Br	$Br_2 + 2\bar{e} = 2Br^-$	1,087
	$BrO^- + H_2O + 2\bar{e} = Br^- + 2OH^-$	0,76
Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	- 0,403
Ce	$Ce^{4+} + \bar{e} = Ce^{3+}$	1,74
Cl	$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$	1,359
Co	$Co^{3+} + \bar{e} = Ce^{2+}$	1,95
	$Co^{3+} + 3\bar{e} = Co$	0,46
	$Co^{2+} + 2\bar{e} = Co$	- 0,29
Cr	$Cr^{3+} + \bar{e} = Cr^{2+}$	- 0,41
	$Cr_2O_7{}^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
	$CrO_4{}^{2-} + 4H_2O + 3\bar{e} = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	- 0,13
Cu	$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	0,345
	$Cu^+ + \bar{e} = Cu$	0,531
F	$F_2 + 2\bar{e} = 2F^-$	2,77
Fe	$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$	0,771
	$Fe^{3+} + 3\bar{e} = Fe$	- 0,058
	$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	- 0,473
H	$2H_2O + \bar{e} = H_2 + 2OH^-$	-0,828
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2H_2O$	1,77
I	$I_2 + 2\bar{e} = 2I^-$	0,54
	$IO_3{}^- + 3H_2O + 6\bar{e} = I^- + 6OH^-$	0,26
Li	$Li^+ + \bar{e} = Li$	-3,04
Mn	$MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
	$MnO_4{}^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = MnO_2 + 2H_2O$	2,26
	$MnO_4{}^{2-} + 2H_2O + 2\bar{e} = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
	$MnO_4{}^- + \bar{e} = MnO_4{}^{2-}$	0,558
	$MnO_4{}^- + 4H^+ + 3\bar{e} = MnO_2 + 2H_2O$	1,69
	$MnO_4{}^- + 2H_2O + 3\bar{e} = MnO_2 + 4OH^-$	0,60

	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
N	$3N_2 + 2\bar{e} = 2N_3^-$	-3,4
	$HNO_2 + H^+ + \bar{e} = NO + H_2O$	0,98
	$NO_2^- + H_2O + \bar{e} = NO + 2OH^-$	-0,46
	$NO_3^- + 3H^+ + \bar{e} = HNO_2 + H_2O$	0,94
	$NO_3^- + H_2O + 2\bar{e} = NO_2^- + 2OH^-$	0,01
	$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} = NO + 2H_2O$	0,96
	$NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} = NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
O	$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2O_2$	0,682
Pb	$PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\bar{e} = PbSO_4 + 2H_2O$	1,69
S	$S + 2\bar{e} = S^{2-}$	-0,464
	$S + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2S$	0,14
	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4\bar{e} = 2S + 3H_2O$	0,50
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = H_2SO_3 + H_2O$	0,17
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
	$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\,SO_4^{2-}$	2,00
Sn	$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$	-0,14
	$Sn^{4+} + 2\bar{e} = Sn^{2+}$	0,15
Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	-0,764

Приложение 5

Значения коэффициентов активности

Ионная сила, μ	Однозарядные ионы	Двухзарядные ионы	Трехзарядные ионы	Четырехзарядные ионы
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,01	0,78	0,33	0,08	0,01

Мухаметшина Румия Мугаллимовна

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

к практическим занятиям по дисциплине
«Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»
по направлению подготовки 20.03.01
Техносферная безопасность

Редактор

Издательство
Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Подписано в печать		Формат 60×84/16
Заказ №	Печать ризографическая	Усл.-печ.л.
Тираж	Бумага офсетная №1	Уч.-изд.л.

Отпечатано в полиграфическом секторе
Издательства КГАСУ.
420043, г.Казань, ул. Зеленая, д.1