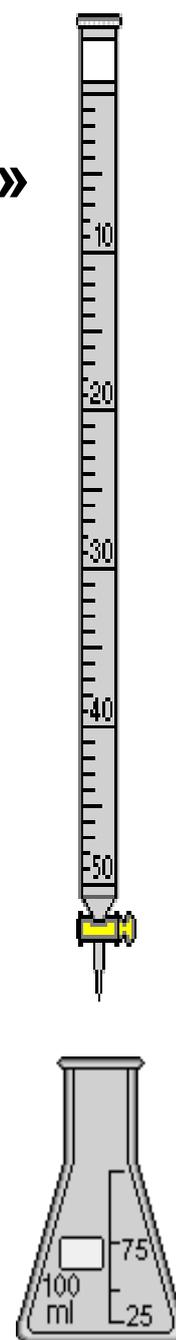
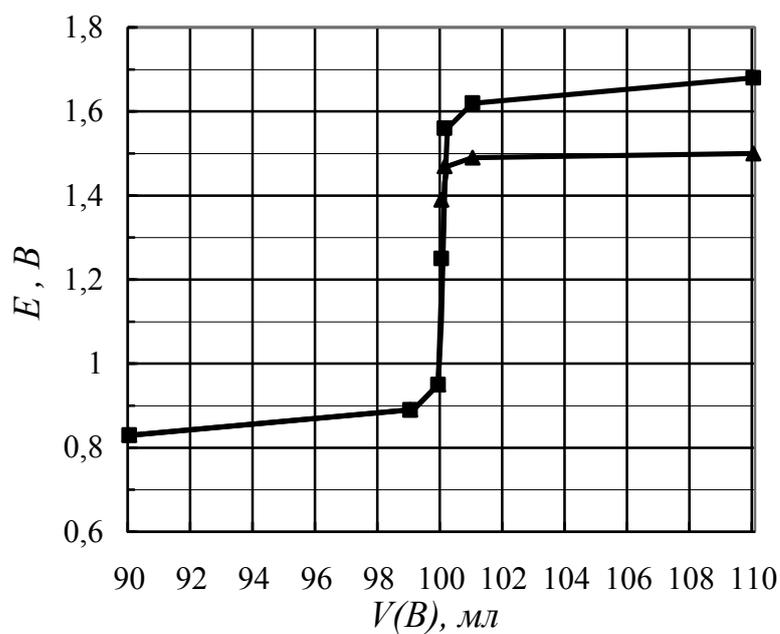


РУКОВОДСТВО К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ ПО КУРСУ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ» Часть 1



Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Г. Н. Шрайбман

П. Д. Халфина

О. Н. Булгакова

Р. Ш. Халиуллин

**РУКОВОДСТВО К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ
ПО КУРСУ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

Часть 1

Учебное пособие

(2-е издание, переработанное и дополненное)

Кемерово 2006

УДК 543(076.1):378.147.227

ББК Г4я73-41

III – 85

Печатается по решению редакционно-издательского и научно-методического советов ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор **Т. А. Краснова;**

кандидат химических наук, доцент **М. М. Колосова**

Шрайбман, Г. Н.

III-85 Руководство к решению задач по курсу «Аналитическая химия».

Часть 1: учеб. пособие. – 2-е изд., перераб и доп. / Г. Н. Шрайбман, П. Д. Халфина, О. Н. Булгакова, Р. Ш. Халиуллин; под ред. Г. Н. Шрайбман; ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет» – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2006.– 196 с.

ISBN 5-8353-0051-4

Пособие составлено на основе Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по специальности «Химия» и соответствует программе по аналитической химии химических и биологических факультетов университетов. В пособии приведена методика решения типовых задач и задач повышенной сложности по основным разделам аналитической химии: химическому равновесию в гомогенных и гетерогенных системах, гравиметрическому и титриметрическому анализу. В каждом разделе дано краткое теоретическое введение, облегчающее понимание методики расчетов, и включены задания для самостоятельного решения. Приложение содержит необходимую справочную информацию. Пособие направлено на развитие у студентов навыков самостоятельной работы при выполнении контрольных и индивидуальных заданий, на формирование правильного подхода к оформлению решения задач в соответствии с рекомендованными обозначениями величин и единиц СИ в химии.

Пособие предназначено для студентов биологического и химического факультетов, изучающих общий курс аналитической химии. Может использоваться студентами старших курсов при проведении аналитических расчетов.

ISBN 5-8353-0051-4

ББК Г4я73-41

© Г. Н. Шрайбман, П. Д. Халфина,
О. Н. Булгакова, Р. Ш. Халиуллин, 2006

© ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 2006

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия – одна из важнейших химических дисциплин, изучаемых студентами химического и биологического факультетов. Она является научной основой химического анализа. В связи с этим, при изучении аналитической химии предусматривается усвоение теоретических разделов и приобретение практических навыков химика-аналитика в ходе выполнения объемного лабораторного практикума. Глубокому усвоению теоретических основ современных аналитических методов и грамотному проведению расчетов на всех стадиях анализа способствует решение задач, касающихся теории и практики различных разделов аналитической химии.

Основная задача данного пособия – детальное обсуждение решения типовых задач по важнейшим разделам теоретической аналитической химии в пределах программы курса (ионным химическим равновесиям в гомогенных и гетерогенных системах), а также рассмотрение расчетов в гравиметрии и титриметрии, базирующихся на знании ионных равновесий. Каждому такому разделу посвящена отдельная глава. В начале главы приводится краткое теоретическое введение с пояснениями к формулам, используемым для расчетов, обсуждаются границы их применения. Каждое из рассматриваемых положений иллюстрируется расчетным примером. В конце главы предлагаются задачи для самостоятельного решения. Обсуждаются вопросы статистической обработки и представления результатов количественного анализа. В специальном приложении содержится необходимая справочная информация.

Пособие предназначено для оказания методической помощи в самостоятельной работе при выполнении индивидуальных заданий и контрольных работ студентами химического факультета, а также студентами биологического факультета очной и заочной форм обучения. Для студентов-химиков особую ценность представляет глава, посвященная расчетам при протекании окислительно-восстановительных реакций. В ней круг рассматриваемых примеров значительно шире, чем в известных сборниках задач и упражнений по аналитической химии.

Решение задач занимает в химическом образовании важное место, так как это один из приемов обучения, посредством которого обеспечивается более глубокое и полное усвоение учебного материала и вырабатывается умение самостоятельного применения приобретенных знаний. Студент, избравший химическую специальность, должен овладеть в совершенстве простейшими приемами умственной деятельности (выделе-

ние главного, сравнение, анализ, обобщение и др.), развить творческое мышление.

Обращаясь к студентам, которые пожелают воспользоваться данным пособием, мы можем дать ряд общих рекомендаций:

- не стремитесь решать задачу по предложенному образцу; воспользуйтесь им, если не сможете самостоятельно найти путь решения;
- решая задачу, попытайтесь осознать свою собственную деятельность (понять сущность задачи и представить ход ее решения);
- проанализируйте содержание задачи, определите тему, раздел АХ, которому она посвящена;
- продумайте общий ход решения задачи и последовательность действий;
- определитесь в химических понятиях, математических действиях, обозначениях физических величин, используемых в данной задаче;
- в решении выделите химическую и математическую часть;
- в решении задач не ставьте на первое место получение указанного ответа, объясните ход решения задачи и убедитесь в его логичности и правильности, попытайтесь сформулировать обратную задачу, решить ее или поищите другой способ решения.

Умение решать задачи развивается в процессе обучения, и развивать это умение можно только одним путем – постоянно, систематически решать задачи. Желаем Вам успехов!

Учебное пособие подготовлено коллективом преподавателей кафедры аналитической химии Кемеровского государственного университета: главы 1, 2, 9 – Г. Н. Шрайбман; 3, 8 – Г. Н. Шрайбман, О. Н. Булгаковой; 4 – П. Д. Халфиной, О. Н. Булгаковой; 5,6 – Г. Н. Шрайбман, П. Д. Халфиной; 7 – Р. Ш. Халиуллиным, П. Д. Халфиной. Авторский коллектив выражает благодарность Н. В. Ивановой и В. А. Ананьеву за помощь в оформлении пособия.

Мы будем признательны всем, кто выскажет замечания и пожелания по данному учебному пособию.

Авторы

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1.1. Условные обозначения и размерности величин

X - формула частицы вещества (например, KMnO_4 , SO_4^{2-} , H^+ и др.);
 $\nu(X)$ – количество вещества, моль;
 $c(X)$ – молярная концентрация, моль/л;
 z^* – число эквивалентности; $1/z^* = f_{\text{экв}}$ - фактор эквивалентности;
 $\nu(1/z^*X)$ или $n(X)$ в *титриметрии* – число молей эквивалентов вещества X ;
 $c(1/z^*X)$ или $c(f_{\text{экв}}(X))$ – молярная концентрация эквивалента вещества X , моль/л (ранее – г-экв/л);
 $[X]$ – равновесная молярная концентрация вещества X , моль/л;
 $w(X)$, % – массовая доля вещества X , %;
 $T(X)$ – титр вещества X , г/мл;
 $T(B/A)$ – титр рабочего раствора вещества B по определяемому веществу A , г/мл;
 $S(X)$ – растворимость вещества X , моль/л;
 ρ – плотность раствора, кг/м^3 или г/см^3 (г/мл);
 V – объем раствора, мл, л;
 m – масса, г;
 I – ионная сила раствора;
 γ_i – коэффициент активности i -того иона;
 $a(i)$ или a_i – активность иона, моль/л;
 $\alpha(X)$ или α_X – доля частиц вещества X или самого вещества X в растворе, степень диссоциации, доля свободных ионов и др.;
 $h(X)$ – степень гидролиза вещества X ;
 K, K', K^0 – реальная, условная и термодинамическая константы равновесия;
 K_S (ранее – *ПП*) – константа растворимости малорастворимого электролита;
 K_{SH} – константа автопротолиза растворителя (для воды – K_W);
 K_a, K_b – константы кислотности и основности (константы диссоциации кислоты и основания); для многоосновных кислот – K_{a1}, K_{a2} и т. д..
 K_n – общая константа нестойкости комплексного соединения;
 β_n – общая константа образования (устойчивости) комплексного соединения;
 $\beta_n = 1/K_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$; ($K_1, K_2 \dots K_n$ - ступенчатые константы образования);
 $\beta_1 = K_1$; $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; $\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ и т.д.
 $E^0_{\text{Ox/Red}}, E^0_{\text{Ox/Red}}, E_{\text{Ox/Red}}$ – стандартный, формальный, равновесный окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы.

Примечания: 1) значения термодинамических констант простых равновесий и другие справочные данные приведены в таблицах Приложения по пособию Ю.Ю. Лурье [1];
2) размерности величин приведены в системе СИ и распространенных в учебной литературе единицах.

1.2. Правила вычисления. Условие значимости цифр

Результаты анализа должны быть вычислены с той же точностью, что и выполненные измерения. С этой целью при расчете результатов всегда сохраняют одну лишнюю цифру по сравнению с числом цифр в конечном результате, т. е. используют *значащие цифры*. Значащими называют все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных. В конечном результате число *округляют* с учетом значащих цифр, а лишнюю цифру отбрасывают. При представлении числа, выражающего результат измерения или вычисления с учетом значащих цифр, следует помнить, что нули в начале числа незначимы (в числе 0,0015 – две значащие цифры, в 0,0150 – три); нули, стоящие между цифр – всегда значимы. При представлении чисел с нулями, стоящими после цифр, значащие цифры должны быть четко показаны, например, степенным выражением ($5,00 \cdot 10^2$ – три значащие цифры) или указанием нуля после запятой (200,0 – четыре значащие цифры).

При проведении любого расчета нужно уметь округлять полученный результат. Если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, округление проводят до ближайшего четного числа. Например, число 12,245 следует округлить до 12, 24; число 12,255 – до 12,26.

Рассмотрим некоторые правила округления для основных арифметических действий, наиболее часто встречающихся при расчете химических равновесий и результатов химических методов анализа.

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим числом десятичных знаков. Например, при сложении чисел 4; 0,21 и 22,3 значимость определяется недостоверностью числа 4. Тогда сумму чисел 26,51 следует округлить до 26. При отбрасывании цифры 5 округляют до ближайшего четного числа. При сложении чисел со степенями приводят показатели степеней к наибольшему числу, а далее поступают в соответствии с приведенным правилом. Например: сумма чисел $4 \cdot 10^{-5}$, $3,00 \cdot 10^{-2}$ и $1,5 \cdot 10^{-4}$, преобразованных в $0,004 \cdot 10^{-2}$, $3,00 \cdot 10^{-2}$ и $0,015 \cdot 10^{-2}$, должна быть выражена числом $3,02 \cdot 10^{-2}$ (значимость суммы определяется значимостью числа $3,00 \cdot 10^{-2}$).

Умножение и деление. Число значащих цифр произведения (или частного) величин, измеренных с разной точностью, определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, перемножение чисел 1,5 и 2,35 дает произведение 3,525, которое представляют числом с двумя значащими цифрами, т. е. 3,5. С учетом приведенных правил рекомендуется округлять результат после проведения всех арифметических действий.

Возведение в степень. Относительная недостоверность результата возведения в степень увеличивается в число раз, равное степени (то есть при возведении в квадрат – удваивается).

Извлечение квадратного корня. Относительная недостоверность результата \sqrt{x} вдвое меньше относительной недостоверности числа x , поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например $\sqrt{2,0 \cdot 10^{-4}} = 1,41 \cdot 10^{-2}$, поскольку относительная недостоверность для значащих цифр числа $2,0 \cdot 10^{-4}$ равна $\pm 0,1$, а результата извлечения корня: $\pm 0,1/2 = \pm 0,05$, поэтому в его значащие цифры включается вторая после запятой.

Логарифмирование. Число значащих цифр в мантиссе равно числу цифр, которое содержал нестепенной член числа. Характеристика логарифма, определяющаяся порядком логарифмируемого числа, не входит в число значащих цифр, например:

$$\lg 2,3 \cdot 10^{-4} = -3,62; \lg 2,30 \cdot 10^{-4} = -3,617.$$

Абсолютная недостоверность логарифма примерно в 2,5 раз меньше относительной недостоверности числа под логарифмом. Например, если относительная погрешность логарифмируемой величины $5 \cdot 10^{-4}$, то точность логарифма $2 \cdot 10^{-4}$. Для антилогарифмов число значащих цифр, соответственно уменьшается, например:

$$\text{antlg} 3,19 = 1,6 \cdot 10^3.$$

Следует помнить, что *округление проводят после окончания всех математических действий, всех расчетов.* Результат измерения (определения) и его погрешность следует выражать числом с одинаковым количеством цифр после запятой. Например, представляя средний результат анализа, имеющий четыре значащих цифры и две из них после запятой, при указании границ доверительного интервала после запятой должно быть не более двух цифр:

$$\bar{x} \pm \Delta x = (14,48 \pm 0,04) \%.$$

Пример 1.1. Раствор H_2SO_4 для создания среды в титриметрии приготовили, сливая остатки трех растворов: 50 мл, 5,25 мл и 14,5 мл с разными концентрациями. Определите объем полученного раствора.

Решение. $V = 50 + 5,45 + 14,7 = 70,15$ мл.

Наименьшее число значащих цифр в объеме 50 мл, поэтому округленный результат содержит 2 значащих цифры: $V = 70$ мл.

Пример 1.2. Для раствора H_2SO_4 , полученного по условию примера 1.1 (количество вещества H_2SO_4 в 50 мл равно $4,0 \cdot 10^{-3}$, в 5,25 мл – $0,25 \cdot 10^{-4}$, а в 14,5 мл – $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль) вычислите: а) общее количество вещества H_2SO_4 ; б) молярную концентрацию.

Решение. а) При сложении взятых количеств кислоты следует уравнивать показатели степени, приводя их к наибольшему числу:

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,0 \cdot 10^{-3} + 0,025 \cdot 10^{-3} + 0,20 \cdot 10^{-3} = 4,225 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Округление проводим по первому слагаемому, имеющему наименьшее число десятичных знаков, т. е. $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,2 \cdot 10^{-3}$ моль;

б) концентрация серной кислоты: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{H}_2\text{SO}_4)/V$;

$$\begin{aligned} c(\text{H}_2\text{SO}_4) &= (4,0 + 0,025 + 0,20) \cdot 10^{-3} / (50 + 5,45 + 14,7) \cdot 10^{-3} = \\ &= 6,023 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Округление проводим до 2-х значащих цифр, ориентируясь на числа 50 и 4,0, тогда результат расчета концентрации:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Пример 1.3. Определите массовую долю серы в сухом угле, если по данным весового анализа из навески угля 2,6448 г (с влажностью 2,58 %) получено 0,3248 г весовой формы BaSO_4 .

Решение. После подстановки величин в расчетную формулу (гл.7) получаем:

$$w(S) = \frac{M(S) \cdot m(\text{BaSO}_4) \cdot 100 \cdot 100}{M(\text{BaSO}_4) \cdot m_a \cdot (100 - w(\text{H}_2\text{O}))} = \frac{32,06 \cdot 0,3248 \cdot 100 \cdot 100}{233,39 \cdot 2,6448 \cdot (100 - 2,58)} = 1,7316 \%$$

Результат округляем до сотых долей процента, ориентируясь на число 2,58 с наименьшим числом значащих цифр.

Пример 1.4. Вычислите и округлите результат:

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{250}{25,0}.$$

Решение. При вычислении получаем величину:

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{250}{25,0} = 1,76 \cdot 10^{-4}.$$

Все числа, входящие в формулу, имеют одинаковое число значащих цифр, но абсолютные и относительные недостоверности их отличаются. При отсутствии в задании абсолютных недостоверностей этих трех чисел считаем их равными ± 1 в последней значащей цифре каждого числа. Тогда относительные недостоверности составят:

$$0,01 \cdot 10^{-5} / 1,76 \cdot 10^{-5} = 0,006,$$

$$1/250 = 0,004,$$

$$0,1/25,0 = 0,004,$$

а их сумма равна: $0,006 + 0,004 + 0,004 = 0,014$.

Абсолютная недостоверность результата равна:

$$0,014 \cdot 1,76 \cdot 10^{-4} = 0,02 \cdot 10^{-4}.$$

Поскольку недостоверность в последней цифре превышает 1, рекомендуется округлить результат до 2-х значащих цифр, а именно: до $1,8 \cdot 10^{-4}$.

Пример 1.5. Вычислите рН $9,8 \cdot 10^{-4}$ М раствора сильной кислоты НА.

Решение. Для сильной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{НА}) = -\lg(9,8 \cdot 10^{-4}) = 4 - 0,9912 = 3,0088.$$

В коэффициенте величины $c(\text{НА})$ всего две значащие цифры (9,8), поэтому мантиссу округляем до двух цифр: $\text{pH} = 3,01$.

1.3. Чувствительность аналитических реакций

Аналитическими реакциями, пригодными для качественного анализа, являются реакции, сопровождающиеся каким-нибудь внешним эффектом: выпадением и растворением осадка, выделением газообразных веществ, изменением окраски. Выбирая реакции для химического анализа, руководствуются законом действующих масс и представлениями о химическом равновесии в растворах. Для

успешного проведения аналитической реакции необходимо соблюдать ряд тех или иных условий, обеспечивающих получение достоверных результатов. Такими условиями являются рН раствора, температура, маскирование или удаление мешающих ионов. Однако даже при соблюдении всех этих условий аналитическая реакция может не дать положительного эффекта, если недостаточна концентрация обнаруживаемого иона в растворе. С концентрацией обнаруживаемого иона в растворе связано понятие «чувствительность» аналитической реакции.

Чувствительность аналитических реакций характеризуется *пределом обнаружения* c_{\min} ($c_{\text{пред}}$) и *открываемым минимумом* m ; *предельным разбавлением* $V_{\text{пред}}$; *минимальным объемом предельно разбавленного раствора* V_{\min} , *показателем чувствительности* ρc_{\min} .

Предел обнаружения c_{\min} ($c_{\text{пред}}$) (г/мл) – минимальная или предельная концентрация; это наименьшая концентрация иона или вещества (далее – компонента) в растворе, при которой он может быть обнаружен с помощью данной аналитической реакции с заданной доверительной вероятностью.

Предел обнаружения m (мкг) – открываемый минимум; это наименьшая масса определяемого компонента, с заданной доверительной вероятностью обнаруживаемая данной аналитической реакцией в минимальном объеме предельно разбавленного раствора.

Предельное разбавление, $V_{\text{пред}}$ (мл/г) – максимальный объем раствора, в котором обнаруживается 1 г компонента с помощью данной реакции.

Минимальный объем предельно разбавленного раствора, V_{\min} (мл) – наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения компонента в данной аналитической реакции.

Эти характеристики чувствительности связаны между собой соотношением:

$$m = c_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = \frac{V_{\min}}{V_{\text{пред}}} \cdot 10^6. \quad (1.1)$$

В качественном анализе обычно используют реакции с c_{\min} от 10^{-3} до $2 \cdot 10^{-8}$ г/мл. Открываемый минимум ионов изменяется от ~ 10 мкг в реакциях осаждения до $\sim 0,2$ мкг в реакциях образования окрашенных комплексных соединений. Иногда для m пользуются обозначением 1γ (1 гамма), равным 1 мкг.

Показатель чувствительности, pc_{\min} , аналитической реакции равен:

$$pc_{\min} = -\lg c_{\min} = -\lg(1/V_{\text{пред}}) = \lg V_{\text{пред}}.$$

В количественном химическом анализе показателем чувствительности является нижняя граница определяемых содержаний ($m_{\text{н}}$ или $c_{\text{н}}$), являющаяся метрологической характеристикой конкретной методики.

Пример 1.6. Предельное разбавление ионов Al^{3+} при обнаружении микрокристаллоскопической реакцией равно 150000 мл/г, V_{\min} исследуемого раствора составляет 0,06 мл. Вычислить открываемый минимум.

Решение. По формуле (1.1) находим:

$$m = \frac{V_{\min}}{V_{\text{пред}}} \cdot 10^6 = \frac{0,06 \cdot 10^6}{150000} = 0,4 \text{ мкг} = 0,4 \text{ } \gamma.$$

Пример 1.7. Для обнаружения ионов меди действием раствора аммиака V_{\min} равен 0,05 мл, открываемый минимум этой реакции 0,2 мкг. Определить предельную концентрацию ионов меди в растворе.

Решение. С учетом формулы (1.1) рассчитываем c_{\min} :

$$c_{\min} = \frac{m}{V_{\min}} \cdot 10^{-6} = \frac{0,2 \cdot 10^{-6}}{0,05} = 1 : 250000 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл.}$$

Пример 1.8. Предельно допустимая концентрация (ПДК) иона аммония в питьевой воде 2,0 мг/л. Предел обнаружения его по реакции с реактивом Несслера составляет 0,002 мкг. Проверьте расчетами возможность обнаружения иона аммония в 1,0 мл воды при содержании, равном ПДК.

Решение. Рассчитаем минимальную концентрацию иона аммония в растворе, при которой реакция с реактивом Несслера дает положительный эффект:

$$c_{\min} = \frac{m}{V_{\min}} \cdot 10^{-6} = \frac{0,002 \cdot 10^{-6}}{1,0} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ г/мл.}$$

Сравнивая полученное значение c_{\min} с величиной ПДК, составляющей 2,0 мг/л или $2,0 \cdot 10^{-6}$ г/мл, можно видеть, что ион аммония легко может быть обнаружен, поскольку чувствительность данной реакции высокая: c_{\min} значительно ниже ПДК.

Пример 1.9. Катионы серебра Ag^+ можно обнаружить реакцией с хромат – ионами CrO_4^{2-} по образованию кирпично-красного осадка Ag_2CrO_4 при минимальном объеме 0,02 мл в водном растворе нитрата серебра с молярной концентрацией $c(\text{AgNO}_3)$ равной 0,0004 моль/л. Определите для иона Ag^+ открываемый минимум, предельное разбавление и показатель чувствительности в данной аналитической реакции.

Решение. Найдем c_{\min} иона Ag^+ , зная $c(\text{AgNO}_3)$:

$$c_{\min} = c(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{Ag}) \cdot 10^{-3} = 0,0004 \cdot 107,868 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл.}$$

Вычислим показатель чувствительности:

$$p c_{\min} = -\lg c_{\min} = -\lg 4 \cdot 10^{-5} = 4,4.$$

Используя формулу (1.1), найдем m и $V_{\text{пред}}$:

$$m = c_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = 4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,02 \cdot 10^6 = 0,8 \text{ мкг} = 0,8 \gamma,$$

$$V_{\text{пред}} = 1/c_{\min} = 1/4 \cdot 10^{-5} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ мл/г.}$$

Задачи для самоконтроля

1. Сколько значащих цифр содержится в числах 0,1250; 0,015; $2,50 \cdot 10^{-4}$; 250; 0,01280? *Ответ:* 4; 2; 3; 3; 4.

2. Представьте в нормальном виде объемы мерной колбы 1000 мл и 250 мл, если погрешность измерения объема 1 мл. Какова относительная недостоверность для их объема.

$$\text{Ответ: } 1,000 \cdot 10^3 \text{ мл, } 2,50 \cdot 10^2 \text{ мл; } 0,001, 0,004.$$

3. Произведите арифметические действия и округлите результат:

а) $6,75 + 0,443 + 15,28$; б) $0,10 + 0,1 + 10$;

в) $10,1378 - 10,03$; г) $4,183 \cdot 10^{-2} + 3,1 \cdot 10^{-3} + 5,13 \cdot 10^{-4}$;

д) $1,23 \cdot 10^{-3} \cdot 5,0 : 25$; е) $\sqrt{0,25^2 + 0,2^2 + 0,1^2}$.

Ответ: а) 22,47; б) 10; в) 0,11; г) $4,54 \cdot 10^{-2}$; д) $2,5 \cdot 10^{-4}$; е) 0,34.

4. Представьте результат расчета pH смеси равных объемов $3,25 \cdot 10^{-4}$ М раствора соляной и $1,1 \cdot 10^{-3}$ М азотной кислот. *Ответ:* 3,15.

5. Найдите концентрацию ионов OH^- в растворе, если его pH 8,3.

Ответ: $2 \cdot 10^{-6}$.

6. Открываемый минимум для реакции обнаружения Ti^{4+} с помощью хромотроповой кислоты равен 2,0 мкг при объеме 0,50 мл. Вычислить предельное разбавление и минимальную концентрацию.

Ответ: $2,5 \cdot 10^5$ мл/г; $4,0 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

7. Открываемый минимум при обнаружении ионов K^+ с $Na_3[Co(NO_2)_6]$ равен 4 мкг, предельное разбавление раствора равно 50000 мл/г. Вычислить минимальный объем раствора, необходимый для обнаружения K^+ . *Ответ:* 0,05 мл.

8. Предельная концентрация CN^- в реакции с $AgNO_3$ 1:50000 г/мл. Каков открываемый минимум, если реакция удастся с каплей объемом $3,0 \cdot 10^{-4}$ мл?

Ответ: 0,006 мкг.

9. Реакция на ион SO_4^{2-} с $BaCl_2$ удается в $5,6 \cdot 10^{-5}$ М растворе $Fe_2(SO_4)_3$. Вычислить открываемый минимум, если минимальный объем равен 1,0 мл.

Ответ: 16 мкг.

10. Открываемый минимум для реакции обнаружения ионов Ni^{2+} с помощью диметилглиоксима равен 0,003 мкг. ПДК никеля в воде 0,1 мг/л. Можно ли обнаружить ионы никеля в капле воды объемом 0,05 мл при содержании, равном ПДК?

Ответ: можно, т.к. $6 \cdot 10^{-8}$ г/мл < 0,1 мг/л.

11. В 1 л воды растворили 0,14 г $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$: а) будет ли наблюдаться реакция на ион Fe^{3+} с реагентом $K_4[Fe(CN)_6]$, если предельная концентрация ионов Fe^{3+} составляет $3 \cdot 10^{-8}$ г/мл? б) можно ли с помощью такой реакции обнаружить железо в воде при его содержании на уровне 0,05 ПДК (ПДК составляет 0,3 мг/л)? *Ответ:* а) $3 \cdot 10^{-8}$ г/мл < $3 \cdot 10^{-5}$ г/мл (будет); б) нельзя: $3 \cdot 10^{-8}$ г/мл > $0,3 \cdot 0,05$ мг/л; необходимо концентрирование более чем в 2 раза.

ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Химические реакции, используемые в аналитической химии, проводятся в растворах и являются в той или иной степени обратимыми. В связи с этим теория химического анализа базируется на законах химического равновесия. Для понимания химической реакции необходимо знание её стехиометрии, термодинамики и кинетики. Термодинамика касается направления и глубины протекания реакции и через свободную энергию Гиббса отражается в термодинамических константах равновесия K^0 (или K^T), которые для разных видов простых равновесий приведены в справочной литературе, в том числе, в таблицах 2 – 4 приложения. Кинетика дает представление о механизме и скорости реакции.

При рассмотрении законов химического равновесия следует различать идеальные и реальные системы. В идеальных системах ионы и молекулы свободны от влияния других частиц и способны полностью проявить свою химическую природу. К таким системам приближаются бесконечно разбавленные растворы. В реальной системе частицы испытывают влияние со стороны окружающих ионов и молекул. Вследствие этого при участии в химических реакциях даже в разбавленных растворах они проявляют себя как бы в меньшей концентрации, чем она есть в действительности. Поэтому для описания поведения ионов в реальных системах вместо концентрации используют величину, называемую активностью a . В идеальной системе активность частицы равна её концентрации, а в реальной она обычно меньше концентрации.

Отклонение поведения ионов в растворе от идеального может быть связано с их электростатическими и химическими взаимодействиями. Именно они учитываются при расчетах химических равновесий в растворах электролитов. Химические реакции могут протекать между ионами, а также при специфических сольватационных взаимодействиях ионов с молекулами растворителя (например при гидролизе). При этом следует помнить, что *влияние химических взаимодействий на химическое равновесие во много раз сильнее, чем действие электростатических сил. Поэтому в практических расчетах влиянием электростатических взаимодействий пренебрегают при протекании в растворах побочных химических реакций*: ионную силу раствора считают равной нулю, $\gamma_i = 1$ и $a_i = c_i$ (см. раздел 2.1).

2.1. Влияние электростатических взаимодействий на поведение ионов в растворе. Ионная сила раствора.

Коэффициент активности

Характеристикой электростатического поля в растворе и мерой электростатических взаимодействий ионов является ионная сила раствора I , связанная с концентрацией ионов c_i (моль/л) и их зарядами Z_i соотношением:

$$I = \frac{1}{2}(c_1 Z_1^2 + c_2 Z_2^2 + c_3 Z_3^2 + \dots + c_n Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i Z_i^2. \quad (2.1)$$

Ионной силой раствора определяется коэффициент активности иона γ_i . Измерить величину γ индивидуального иона невозможно, поэтому пользуются экспериментально определяемым средним коэффициентом активности γ_{\pm} . Для электролита типа A_mB_n :

$$\gamma_{\pm}^{m+n} = \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n. \quad (2.2)$$

Например, для 0,01 М раствора $MgCl_2$ $\gamma_{\pm} = 0,528$. Это означает, что раствор ведет себя так, как будто его концентрация в 0,528 раз меньше, чем 0,01 М. Т. е. коэффициент активности является некоторой мерой отклонения реальной системы от идеальной. В то же время отклонение в проявлении свойств ионов Cl^- и Mg^{2+} в реакциях от концентраций (0,02 и 0,01 моль/л) будет разным, поскольку γ_i для иона зависит от I раствора, от Z_i и, строго говоря, от ионного радиуса (пример 2.1). Связь I и γ_i очень сложна, и для разбавленных водных растворов выражается формулами Дебая и Хюккеля (ионы при этом рассматриваются как точечные заряды и различие в их размерах не учитывается):

$$\begin{aligned} \lg \gamma_i &= -0,5Z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{при} \quad (I \leq 0,01); \\ \lg \gamma_i &= -\frac{0,5Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{при} \quad (I \leq 0,1). \end{aligned} \quad (2.3)$$

В практических расчетах для оценки коэффициентов активности используют ряд постулатов, упрощающих расчеты:

1. Коэффициенты активности ионов равного заряда, независимо от знака и размера, приблизительно равны.
2. Растворы, содержащие только нейтральные молекулы, можно считать идеальными ($I = 0$, $\gamma = 1$).
3. Разбавленные растворы электролитов (особенно – слабых!) приближаются к идеальным ($I \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow 1$).

Поэтому при расчете величины γ_i можно пользоваться таблицами, в которых приведены значения γ для одно-, двух-, трех-, четырехзарядных ионов независимо от типа иона (например табл. 1 приложения).

Коэффициент активности является мерой отклонения реальной системы от идеальной. Он связывает концентрацию иона и его активность a :

$$a_A = \gamma_A [A],$$

где $[A]$ – равновесная концентрация иона A . Активность имеет размерность концентрации (моль/л).

Следует помнить, что при расчетах любого из четырех видов химических равновесий с применением табличных (термодинамических) констант равновесия получают значения активностей частиц, а не их равновесные концентрации. Расчет равновесных концентраций при $I > 0$ проводится с учетом γ с использованием уравнения (2.11), связывающего различные константы.

Пример 2.1. Вычислить ионную силу, коэффициенты активности и активность ионов в 0,010 М растворе MgCl_2 .

Решение. Уравнение диссоциации сильного электролита MgCl_2 :



Начальная концентрация (моль/л) c : 0,010

Равновесные концентрации (моль/л) [...]: – 0,010 0,020.

По формуле (2.1) вычисляют ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i Z_i^2 = \frac{c(\text{Mg}^{2+})Z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + c(\text{Cl}^-)Z_{\text{Cl}^-}^2}{2} = \frac{0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2}{2} = 0,03.$$

Коэффициенты активности можно найти в табл. 1 приложения: при $I = 0,03$ для двухзарядного иона $\gamma_{\text{Mg}^{2+}} = 0,54$; для однозарядного иона $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,88$. Расчеты по формулам (2.3) при $0,01 \leq I = 0,03 \leq 0,1$ приводят к близким к справочным значениям γ .

$$\lg \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = -\frac{0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = -0,295; \quad \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = 0,51;$$

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = -\frac{0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = -0,0738; \quad \gamma_{\text{Cl}^-} = 0,84.$$

Активности ионов соответственно равны:

$$a_{\text{Mg}^{2+}} = \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \cdot [\text{Mg}^{2+}] = 0,51 \cdot 0,010 = 0,051 \text{ моль/л},$$

$$a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] = 0,84 \cdot 0,020 = 0,0168 = 0,017 \text{ моль/л}.$$

Пример 2.2. Во сколько раз изменится активность ионов водорода в 0,010М растворе HCl , если в 1,0 л такого раствора растворить 3,4 г сульфата алюминия?

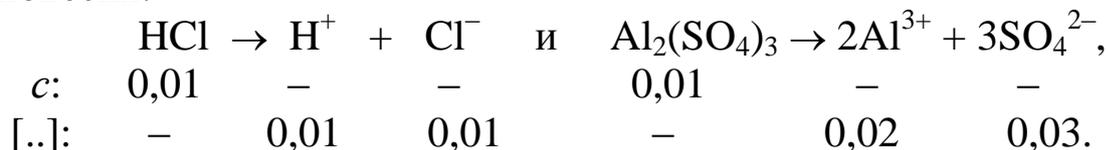
Решение. Для 0,010 М раствора HCl: $I = 0,01$;

$$\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = 0,91; \quad a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] = 0,91 \cdot 0,010 = 0,0091 \text{ моль/л.}$$

Молярная концентрация раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при растворении в HCl:

$$c(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = m/MV = 3,4/(342 \cdot 1,0) = 0,010 \text{ моль/л.}$$

В полученном растворе сильных электролитов устанавливаются равновесия:



В величину I (формула 2.1) вносят вклад все ионы, находящиеся в растворе:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i Z_i^2 = \frac{0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot 2^2}{2} = 0,16.$$

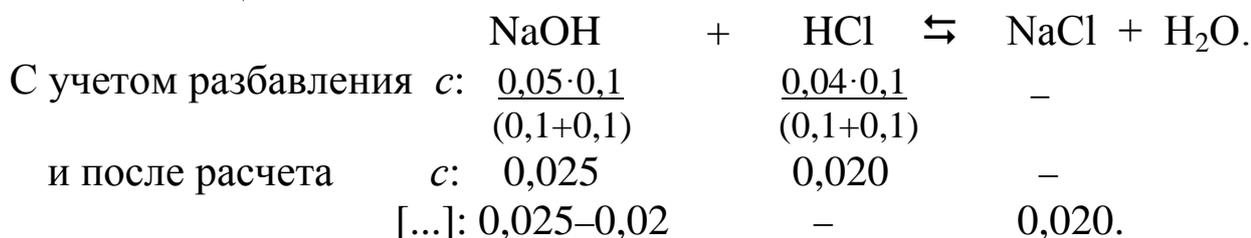
При $I = 0,16$: $\gamma_{\text{H}^+} = 0,80$;

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] = 0,80 \cdot 0,010 = 0,0080 \text{ моль/л.}$$

Отношение полученных активностей (0,0091/0,0080) показывает, что при введении в раствор HCl соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ активность ионов водорода уменьшилась всего в 1,14 раз, в то время как ионная сила раствора увеличилась в 16 раз.

Пример 2.3. Вычислить ионную силу и активности ионов в растворе, полученном при сливании по 100 мл 0,050 М раствора NaOH и 0,040 М HCl.

Решение. При сливании растворов протекает реакция нейтрализации с образованием достаточно слабого электролита – воды, диссоциацией которой пренебрегаем. Данные указывают на избыток взятой щелочи.



В растворе присутствуют ионы OH^- , Cl^- , Na^+ , для которых $Z^2 = 1$.

$$I = 0,5 \cdot (0,005 + 0,005 + 0,020 + 0,020) = 0,025.$$

Соответственно $\gamma_{\pm} = 0,88$ и активности ионов составляют:

$$a_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] = 0,88 \cdot (0,0050 + 0,020) = 0,022 \text{ моль/л};$$

$$a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] = 0,88 \cdot 0,020 = 0,0176 = 0,018 \text{ моль/л};$$

$$a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] = 0,88 \cdot 0,0050 = 0,0044 \text{ моль/л}.$$

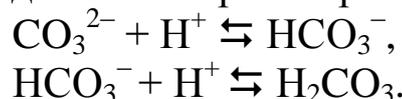
Проверкой решения может быть выполнение принципа электронеutrальности раствора в целом:

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \text{ или } 0,025 = 0,02 + 0,005.$$

2.2. Влияние химических факторов на равновесие.

Молярная доля компонента в растворе

Образующиеся в растворе ионы могут вступать в различные реакции с другими ионами и молекулами. Поэтому наряду с основной химической реакцией в растворе могут протекать конкурирующие (побочные) реакции. Например, в водном растворе Na_2CO_3 , наряду с диссоциацией соли на ионы Na^+ и CO_3^{2-} , могут протекать побочные реакции протонирования аниона. Протонирование может осуществляться ионами H^+ , образующимися в результате диссоциации воды или введенными в раствор с какой-либо кислотой:



Поэтому в растворе анион присутствует в виде трех частиц с разной *равновесной концентрацией*: $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{H}_2\text{CO}_3]$. *Общую (аналитическую) концентрацию*, $c(\text{CO}_3^{2-})$, можно представить как сумму равновесных концентраций всех форм (условие материального баланса):

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3].$$

Равновесная концентрация каждой формы связана с общей концентрацией вещества *коэффициентом α , называемым молярной долей* соответствующей формы. В данном примере для раствора Na_2CO_3 :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Na}_2\text{CO}_3); \quad [\text{HCO}_3^-] = \alpha(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{Na}_2\text{CO}_3);$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \alpha(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{CO}_3).$$

Сумма молярных долей всех форм вещества равна единице (или 100 %). Таким образом, чтобы найти равновесную концентрацию формы, зная общую, необходимо вычислить α . Для расчета α – молярной доли любой формы кислоты H_nA при заданных условиях (заданной концентрации ионов водорода), а также для расчета $[\text{H}^+]$,

обеспечивающей нужную равновесную концентрацию частицы в растворе, используют общую формулу:

$$\alpha = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \dots \cdot K_{a(n-m)} \cdot [H^+]^m}{[H^+]^n + K_{a1} \cdot [H^+]^{n-1} + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H^+]^{n-2} + \dots + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \dots \cdot K_{an} \cdot [H^+]^{n-n}} \quad (2.4)$$

Смысл индекса m (изменяется от 1 до n) понятен из уравнения материального баланса для кислоты H_nA :

$$c(H_nA) = [A^{n-}] + [HA^{(n-1)-}] + \dots + [H_mA^{(n-m)-}] + \dots + [H_nA].$$

Например, для равновесных форм H_2CO_3 : CO_3^{2-} , HCO_3^- и H_2CO_3 молярные доли вычисляют по формулам, вытекающим из (2.4):

$$\alpha(CO_3^{2-}) = \frac{[CO_3^{2-}]}{c(H_2CO_3)} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}}, \quad (2.5)$$

$$\alpha(HCO_3^-) = \frac{[HCO_3^-]}{c(H_2CO_3)} = \frac{K_{a1} \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}}, \quad (2.6)$$

$$\alpha(H_2CO_3) = \frac{[H_2CO_3]}{c(H_2CO_3)} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}}, \quad (2.7)$$

где $c(H_2CO_3) = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$.

Если ион в растворе участвует в реакциях комплексообразования и при этом получают формы с разным количеством лигандов, то расчет молярных долей форм проводят по формулам:

$$\alpha(M^{m+}) = \frac{[M^{m+}]}{c(M^{m+})} = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [L]^1 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}, \quad (2.8)$$

$$\alpha(ML^{m+}) = \frac{[ML^{m+}]}{c(M^{m+})} = \frac{\beta_1 \cdot [L]^1}{1 + \beta_1 \cdot [L]^1 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}, \quad (2.9)$$

$$\alpha(ML_n^{m+}) = \frac{[ML_n^{m+}]}{c(M^{m+})} = \frac{\beta_n \cdot [L]^n}{1 + \beta_1 \cdot [L]^1 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}, \quad (2.10)$$

где L - лиганд (для простоты записи – нейтральная частица);

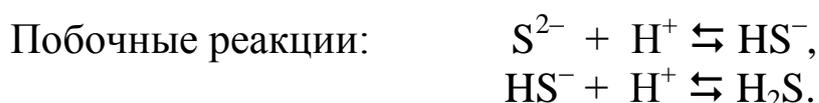
$$c(M^{m+}) = [M^{m+}] + [ML^{m+}] + \dots + [ML_n^{m+}].$$

Молярную долю рассчитывают и используют, с одной стороны, для вычисления равновесной концентрации частицы в условиях побочных взаимодействий, а с другой – при определении условий, которые необходимо создать в растворе для маскирования иона и подавления его реакционной способности.

Пример 2.4. Какая из форм серы преобладает в 0,10 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при $\text{pH} = 6,0$? (Ионную силу раствора не учитывать). Определите равновесные концентрации всех серосодержащих форм частиц в растворе.

Решение. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – сильный электролит, нацело диссоциирует, поэтому общая концентрация форм, содержащих серу, равна исходной концентрации соединения, т. е. по условию материального баланса:

$$c((\text{NH}_4)_2\text{S}) = 0,10 \text{ моль/л} = c(\text{S}) = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}].$$



По формуле (2.4) или формулам (2.5-2.7) для вычисления молярных долей всех форм двухосновной кислоты вычисляют α и равновесные концентрации форм серы с учетом констант кислотности H_2S и pH раствора (главная и побочные реакции протекают при $\text{pH} = 6$, или $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-6}$):

$$\alpha(\text{S}^{2-}) = \frac{[\text{S}^{2-}]}{c(\text{S})} = \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}}{(1,0 \cdot 10^{-6})^2 + 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-6} + 1 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}} = \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}}{1,1 \cdot 10^{-12}} =$$

$$= 2,3 \cdot 10^{-8}; \quad [\text{S}^{2-}] = c(\text{S}) \cdot \alpha(\text{S}^{2-}) = 0,10 \cdot 2,3 \cdot 10^{-8} = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$$

$$\alpha(\text{HS}^-) = \frac{[\text{HS}^-]}{c(\text{S})} = \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-6}}{1,1 \cdot 10^{-12}} = 9,1 \cdot 10^{-2}; \quad [\text{HS}^-] = 0,10 \cdot 0,091 = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\alpha(\text{H}_2\text{S}) = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{c(\text{S})} = \frac{(1,0 \cdot 10^{-6})^2}{1,1 \cdot 10^{-12}} = 0,91; \quad [\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \cdot 0,91 = 0,091 \text{ моль/л}.$$

Проведенные вычисления показывают, что при таких условиях в растворе преобладает молекулярная форма, т. е. H_2S .

Пример 2.5. Для начала осаждения ZnS из $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в растворе необходимо создать $[\text{S}^{2-}]$, равную $2,5 \cdot 10^{-18}$ моль/л. Будет ли выпадать осадок ZnS из такого раствора соли цинка, если насытить раствор сероводородом при $[\text{H}^+] = 0,2$ моль/л ($c(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ моль/л)? Если нет, то какую концентрацию ионов водорода следует создать в растворе для достижения достаточной концентрации S^{2-} ?

Решение. Осадок ZnS выпадет, если в указанных условиях $[S^{2-}]$ будет больше, чем $2,5 \cdot 10^{-18}$ моль/л. Вычисляем $[S^{2-}]$ при $[H^+] = 0,2$ моль/л по формуле (2.4) или (2.5):

$$[S^{2-}] = c(H_2S) \cdot \alpha(S^{2-}) = 0,1 \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}}{(0,2)^2 + 1 \cdot 10^{-7} \cdot 0,2 + 1 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}} =$$

$$= 6 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.}$$

Вычисленная с учетом условий задачи $[S^{2-}]$ меньше необходимой для выпадения осадка ZnS, следовательно, осадок не выпадет. Тогда необходимо решить уравнение (2.4) или (2.5) относительно $[H^+]$, достаточной для $[S^{2-}] \geq 2,5 \cdot 10^{-18}$ моль/л.

$$\alpha(S^{2-}) \geq \frac{[S^{2-}]}{c(H_2S)} \geq \frac{2,5 \cdot 10^{-18}}{0,1} \geq \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}}{[H^+]^2 + 1 \cdot 10^{-7} \cdot [H^+] + 1 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}};$$

$$1 \geq \frac{1 \cdot 10^{-3}}{[H^+]^2 + 1 \cdot 10^{-7} \cdot [H^+] + 2,5 \cdot 10^{-20}};$$

$$[H^+]^2 \leq 1 \cdot 10^{-3}; [H^+] \leq 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Пример 2.6. Рассчитайте молярную долю и равновесную концентрацию ионов серебра в 0,010 М растворе $AgNO_3$ в присутствии 2,0 М NH_3 .

Решение.

Главная реакция: $AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$.

Побочные реакции: $Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^+$,
 $[Ag(NH_3)]^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$.

$c(Ag^+) = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = 0,01$ моль/л.
 (условие материального баланса)

Молярную долю, $\alpha(Ag^+)$, и $[Ag^+]$ можно вычислить по формуле (2.8) с учетом табличных значений констант устойчивости комплексных ионов. Равновесную концентрацию лиганда – $[NH_3]$ при этом можно принять равной исходной, поскольку побочные реакции протекают при большом избытке аммиака.

$$\alpha(Ag^+) = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_2 \cdot [NH_3]^2} = \frac{1}{1 + 10^{3,32} \cdot 2 + 10^{7,23} \cdot 2^2} = 1,5 \cdot 10^{-8};$$

$$[Ag^+] = c(Ag^+) \cdot \alpha(Ag^+) = 0,01 \cdot 1,5 \cdot 10^{-8} = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

2.3. Направление химических реакций. Способы выражения констант равновесия. Ступенчатые и общие константы равновесия

Термодинамические (табличные) константы (K^0) простых равновесий пригодны для расчетов при условии, что поведение исходных и конечных продуктов не осложняется электростатическими или конкурирующими химическими взаимодействиями. При расчетах равновесий с использованием термодинамических констант получают активности компонентов. Поэтому в реальных условиях удобнее пользоваться реальными (концентрационными) константами (K), которые выражаются через равновесные концентрации, а также условными (K'), которые связаны с общими концентрациями.

Для реакции: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K^0 = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad K^0 = f(T, P); \quad K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad K = f(T, P, I);$$

$$K' = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}, \quad K' = f(T, P, I, \alpha).$$

Все три константы связаны между собой через соответствующие, рассмотренные выше, коэффициенты:

$$K^0 = K \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = K' \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \cdot \frac{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}. \quad (2.11)$$

Таким образом, при расчетах равновесных (или общих) концентраций в реальных системах необходимо оценить меру различных влияний и через указанные коэффициенты и K^0 рассчитать значения K (или K'). При этом следует помнить, что химические факторы оказывают более сильное влияние, чем электростатические, поэтому при наличии конкурирующих реакций, как правило, принимают ионную силу $I = 0$ и $\gamma = 1$.

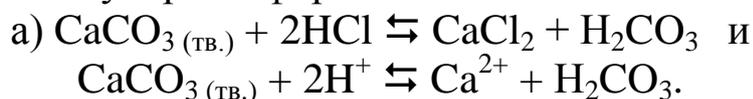
Химическая реакция может протекать только в том случае, когда она термодинамически возможна и константа равновесия её больше единицы. По величине константы равновесия можно оценить направление, полноту протекания реакции и возможность её регулирования. При $10^4 > K > 10^{-4}$ равновесие реакции можно сме-

стить в нужную сторону, например избытком реагента. При $K > 10^7$ реакция протекает в прямом направлении практически до конца (такие реакции применимы в количественном анализе); при $K < 10^{-7}$ реакция практически не идет.

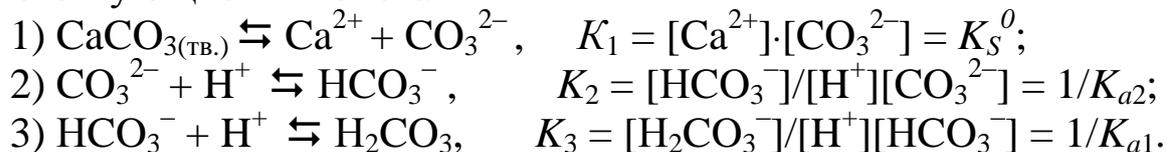
Любая химическая реакция может быть представлена как совокупность ступенчатых процессов, а общая константа равновесия такой реакции может быть выражена как произведение ступенчатых констант.

Пример 2.7. Рассчитайте константу равновесия реакции, описывающей растворение CaCO_3 а) в HCl ; б) в CH_3COOH .

Решение. Представляем уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме:



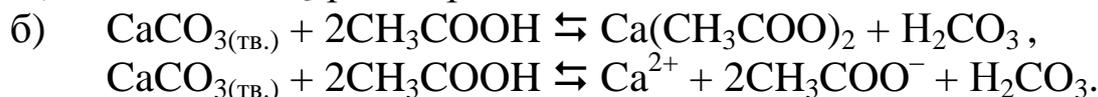
Записываем уравнения ступенчатых реакций, описывающих распад или образование слабых и малорастворимых электролитов и соответствующие им константы:



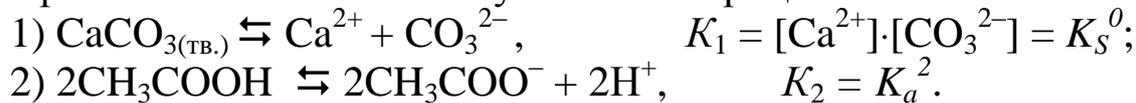
Составляем выражение общей константы равновесия и подставляем табличные значения соответствующих констант:

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = K_S^0 / K_{a2} \cdot K_{a1} = 3,8 \cdot 10^{-9} / 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11} = 1,8 \cdot 10^8.$$

$K > 10^7$, значит CaCO_3 растворится в HCl даже без избытка кислоты.



Уравнения и константы ступенчатых процессов:



Ступени 3) и 4) те же, что 2) и 3) в примере 2.7а,

т. е. $K_3 = 1/K_{a2}$, $K_4 = 1/K_{a1}$.

Рассчитываем общую константу равновесия:

$$\begin{aligned} K &= K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = K_S^0 \cdot K_a^2 / K_{a2} \cdot K_{a1}; \\ K &= 3,8 \cdot 10^{-9} \cdot (1,76 \cdot 10^{-5})^2 / 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11} = 5,4 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Вычисленное значение K указывает на смещение равновесия влево, в сторону исходных веществ. Однако поскольку $K > 10^{-4}$,

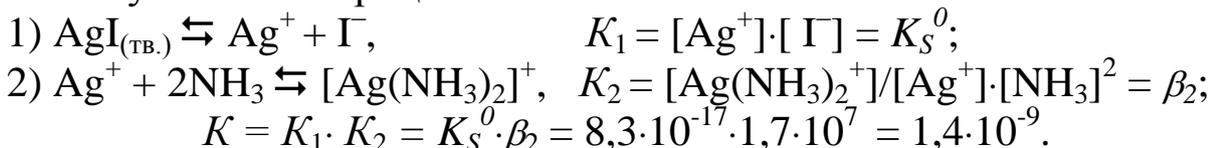
можно сместить равновесие вправо избытком уксусной кислоты и провести растворение CaCO_3 .

Пример 2.8. Определите возможность растворения AgI в NH_3 .

Решение. Для ответа на вопрос рассчитаем общую константу равновесия согласно схеме, использованной в примере 2.7.



Ступенчатые процессы:



Поскольку полученное значение $K < 10^{-7}$, можно сделать вывод о том, что осадок AgI не растворится даже в избытке аммиака.

Задачи для самоконтроля

1. 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?

Ответ: уменьшится в 1,2 раза.

2. Вычислите активность ионов хлора в растворе, 1,00 л которого содержит 0,050 моль соляной кислоты и 0,050 моль хлорида хрома. *Ответ:* 0,16.

3. Вычислить ионную силу и активность сульфат-ионов в 0,012 М растворе соли $\text{NaCr}(\text{SO}_4)_2$. *Ответ:* 0,11; 0,010 моль/л.

4. К 100 мл 0,025 М раствора нитрата железа (III) добавили 150 мл 0,25 М азотной кислоты. Вычислить активность ионов Fe^{3+} . *Ответ:* $1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

5. Вычислить молярную долю S^{2-} и равновесную концентрацию этого иона в 0,20 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при pH 7,0 (ионную силу раствора не учитывать). *Ответ:* $\alpha(\text{S}^{2-}) = 1,2 \cdot 10^{-6}$; $[\text{S}^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

6. Рассчитайте молярную долю и равновесную концентрацию ионной формы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ в 0,01 М растворе AgNO_3 в присутствии 2 М NH_3 .

Ответ: $\alpha([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+) = 6 \cdot 10^{-5}$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = 6 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

7. Рассчитайте константу равновесия реакции взаимодействия AgCl с раствором NH_3 и сделайте вывод о возможности растворения осадка.

Ответ: $3,0 \cdot 10^{-3}$; растворяется в избытке.

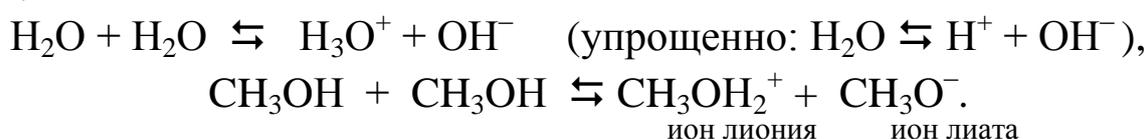
8. По величине константы равновесия определите возможность растворения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в NH_4Cl . *Ответ:* $1,2 \cdot 10^{-24}$; не растворяется.

9. Можно ли использовать для количественных определений реакцию “нейтрализации” аммиака уксусной кислотой? *Ответ:* $K = 3 \cdot 10^4$, что $< 10^7$; нельзя.

ГЛАВА 3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ (ПРОТОЛИТИЧЕСКОЕ) РАВНОВЕСИЕ

3.1. Расчет $[H^+]$, $[OH^-]$, рН, рОН в растворах сильных и слабых кислот и оснований

В практике аналитической химии широко используются кислотно-основные реакции для разделения, растворения, определения ионов, создания условий для взаимодействия частиц в растворе и др. Поэтому необходимо научиться рассчитывать равновесные концентрации ионов H^+ , OH^- (рН, рОН), а также степени диссоциации α (доли распавшихся на ионы) слабых кислот и оснований (протолитов) в растворах. Поведение кислот и оснований в растворах зависит от свойств растворителя. Вода и ряд других растворителей (например метанол) обладают амфотерным характером, что можно представить реакцией автопротолиза с образованием катиона лиония (для воды – гидроксония, H_3O^+) и аниона лиата (для воды – OH^-).



Константа автопротолиза растворителя K_{SH} (для воды – K_W или ионное произведение воды) отражает закономерность, существующую в кислотно-основных системах в данном растворителе при 25°C:

$$\text{для воды } K_{SH} = K_W = 10^{-14}, \text{ для этанола } K_{SH} = 8,0 \cdot 10^{-20},$$
$$\text{для метанола } K_{SH} = 2,0 \cdot 10^{-17}.$$

Учитывая, что активность чистого растворителя (стандартное состояние вещества) равна 1, справедливы выражения:

$$K_W = a(H_3O^+) \cdot a(OH^-) = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

(в чистой воде ионная сила I мала, γ_i близки к 1);

$$K_{SH} = a(CH_3OH_2^+) \cdot a(CH_3O^-) = [CH_3OH_2^+] \cdot [CH_3O^-] = 2,0 \cdot 10^{-17}.$$

При расчетах, связанных с кислотно-основным равновесием и кислотно-основными взаимодействиями в растворах слабых протолитов, считают табличные термодинамические значения констант K_{SH} , K_W , K_a , K_b равными соответствующим значениям кон-

центрационных констант, связанных с равновесными концентрациями компонентов. Исключение составляют случаи, когда следует учитывать ионную силу раствора I и коэффициенты активности ионов γ_i (пример 3.3).

В качестве характеристик кислотности используются отрицательные десятичные логарифмы активности (при приближенных расчетах без учета ионной силы – логарифмы концентрации) ионов гидрония и гидроксид-иона (для воды H_3O^+ и OH^-). Знак « \approx » используется в случаях, когда надо подчеркнуть приближенность расчетов, чаще же используется знак « $=$ ».

Для воды: $\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg a(\text{H}^+) \approx -\lg[\text{H}^+]$;

$\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-) \approx -\lg[\text{OH}^-]$;

Соответственно: $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$; $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$; $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-\text{p}K_w}$
; $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$.

В чистой воде, нейтральном водном растворе:

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$; $\text{pH} = \text{pOH} = 7$.

Для метанола (см. также пример 3.7):

$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) \approx -\lg[\text{CH}_3\text{OH}_2^+]$;

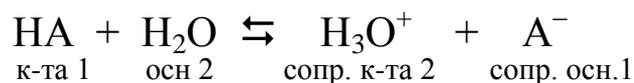
$\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-) \approx -\lg[\text{CH}_3\text{O}^-]$;

$\text{pH} + \text{pOH} = (-\lg[\text{CH}_3\text{OH}_2^+]) + (-\lg[\text{CH}_3\text{O}^-]) = \text{p}K_{SH} = 16,7$

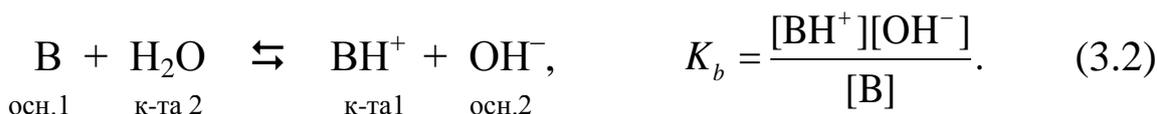
и нейтральному раствору в метаноле соответствует $\text{pH} = 8,35$.

Эти соотношения используют для вычисления равновесной концентрации одного из ионов растворителя, если концентрация другого известна.

При описании поведения сильных и слабых кислот и оснований следует помнить о том, что сильные протолиты в водных растворах диссоциируют практически полностью, степень диссоциации (ионизации) α близка к 100 %. Диссоциация слабых кислот (НА) и оснований (В) протекает обратимо и описывается соответствующими константами равновесия K_a и K_b .



или (в упрощенном виде): $\text{НА} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{НА}]}$; (3.1)



Из реакций следует, что для одноосновных протолитов в воде справедливо:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \quad \text{и} \quad [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-].$$

Если HA и B – кислотно-основная сопряженная пара и B соответствует A⁻, то при умножении (3.1) на (3.2) получаем важное соотношение, связывающее свойства компонентов конкретной кислотно-основной сопряженной пары в данном растворителе. Для водного раствора справедливо:

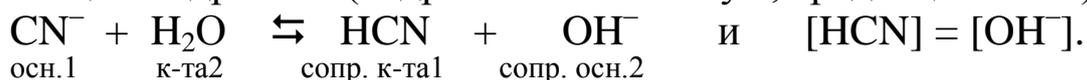
$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = K_w, \quad (3.3)$$

а для растворителя SH: $K_a^{SH} \cdot K_b^{SH} = K_{SH}$.

При растворении в воде солей, в состав которых входит анион слабой кислоты (CH₃COONa, KCN и др.), катион слабого основания (NH₄Cl, (CH₃)₂NH₂Cl и др.) или тот и другой вместе (CH₃COONH₄), ионы слабых протолитов вступают во взаимодействие с молекулами воды (реакция гидролиза), в результате чего среда раствора становится кислой или щелочной. Только в случае равной силы слабых протолитов среда может оказаться близкой к нейтральной, как, например, в растворе ацетата аммония.

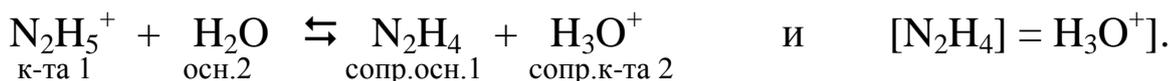
Реакция гидролиза характеризуется константой равновесия, соответствующей протолитическому поведению гидролизующейся частицы (K_b или K_a), называемой также константой гидролиза ($K_{гидр}$). Участвующая в таком протолитическом равновесии частица соли характеризуется степенью гидролиза h , имеющей тот же смысл, что и степень ионизации слабой кислоты или основания.

Например, для соли KCN с анионом слабой кислоты уравнение реакции гидролиза (гидролиз “по аниону”, среда щелочная):



$$K_{гидр} = K_b(\text{CN}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{KCN})}. \quad (3.4)$$

Для соли с катионом слабого основания, например N₂H₅Cl (соляно-кислый гидразин), протекает гидролиз “по катиону”, среда кислая:



$$K_{\text{гидр}} = K_a(\text{N}_2\text{H}_5^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{N}_2\text{H}_4)} = \frac{[\text{N}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c(\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl})}, \quad (3.5)$$

(поскольку для сопряженных протолитов в воде $K_a \cdot K_b = K_w$ по формуле (3.3)).

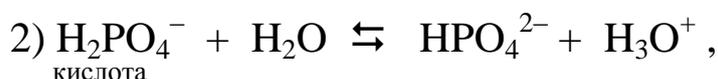
Для соли, в которой и катион, и анион – ионы слабых протолитов, например $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:



(протекает гидролиз “по катиону” и “по аниону”, среда зависит от K_a и K_b продуктов реакции: при $K_a > K_b$ – среда кислая и наоборот).

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}]} = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}. \quad (3.6)$$

Для кислой соли с катионом сильного основания, например NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NaHCO_3 и др., анион может участвовать в двух протолитических реакциях, т. е. является амфолитом. Реакции амфолита H_2PO_4^- :



(упрощенно: 2) $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$ (ионизация по $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4)$).

$$\text{Для реакции 1) } K_1 = K_{\text{гидр}} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot K_w}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]};$$

$$\text{для реакции 2) } K_2 = K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}.$$

От соотношения K_1 и K_2 зависит реакция среды раствора соли. Аналогично, проявляя свойства амфолитов, ведут себя катионы основных солей, аминокислоты (см. пример 3.16). При выводе формул для точных расчетов помимо выражений констант равновесия, используют уравнения нейтральности, материального баланса, протонного баланса и другие приемы (см. пример 8.22). В случае водного раствора NaH_2PO_4 при расчете pH учитывают вышеприведен-

ные уравнения (2) и (1), а также диссоциацию воды. Тогда справедливо:

$$[\text{H}^+] = [\text{HPO}_4^{2-}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{OH}^-]_{\text{из воды}}.$$

Заменяя концентрации компонентов в правой части уравнения через соответствующие константы, $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ и группируя члены, получаем:

$$[\text{H}^+] + \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a1}} = \frac{K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_W}{[\text{H}^+]}.$$

Решая последнее уравнение относительно $[\text{H}^+]$, получаем:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + K_{a1} \cdot K_W}{K_{a1} + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}}. \quad (3.7)$$

Формула (3.7) упрощается при пренебрежении малыми величинами и при допущении $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$.

Например, если $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \gg K_{a1}$, то $K_{a1} \cdot K_W$ мало. Тогда справедливо:

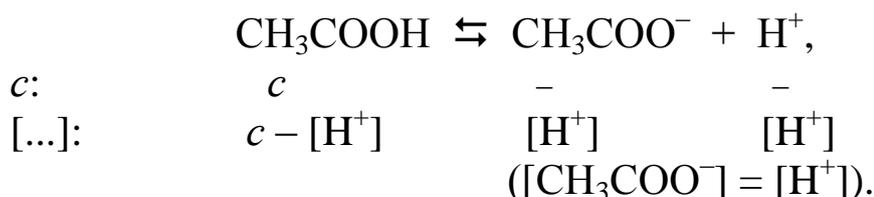
$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}. \quad (3.8)$$

Для приближенных расчетов разных случаев кислотно-основного равновесия можно воспользоваться формулами таблицы 3.1. Значения K_a , K_b для водных растворов и pK приведены в табл. 2 и 3 приложения.

В случаях, когда нельзя считать равновесную концентрацию ионизирующегося вещества равной его аналитической концентрации (не соблюдается условие $c/K \geq 400$, соответствующее степени диссоциации менее 5%); когда необходим учет ионной силы раствора, проводятся точные расчеты равновесных концентраций ионов (примеры 3.2 – 3.5).

Пример 3.1. Рассчитайте pH , pOH и степень диссоциации 0,10 М раствора CH_3COOH .

Решение. CH_3COOH – слабая кислота, $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$:



Проверка условия $c/K_a = 0,10/1,74 \cdot 10^{-5} > 400$ показывает, что расчет можно провести по приближенным формулам:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{c},$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = 2,88; \text{pOH} = 14 - 2,88 = 11,12;$$

$$\alpha = [\text{H}^+]/c = 1,32 \cdot 10^{-3} / 0,10 = 1,32 \cdot 10^{-2} (1,32 \%).$$

Таблица 3.1

Формулы для **приближенного** расчета $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$
в водных растворах кислот и оснований

Тип электролита	Концентрация иона, моль/л
Сильная кислота HA	$[\text{H}^+] = c(\text{HA})$
Сильная кислота H ₂ A	$[\text{H}^+] = 2c(\text{HA})$
Сильное основание B	$[\text{OH}^-] = c(\text{B})$
Слабая кислота HA	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c(\text{HA})}$
Слабая кислота H ₂ A	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot c(\text{H}_2\text{A})}$ (если $K_{a1} \gg K_{a2}$)
Слабое основание B	$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c(\text{B})}$
Гидролизующиеся соли: по катиону или катионокислота ($K_a = K_{\text{гидр}}$) по аниону или анионооснование ($K_b = K_{\text{гидр}}$) по катиону и аниону	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{\text{соли}}}{K_b}}$ или $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot c_{\text{соли}}}$ $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{\text{соли}}}{K_a}}$ или $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot c_{\text{соли}}}$ $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$
Гидролизующиеся кислые соли: амфолиты типа H ₂ PO ₄ ⁻ амфолиты типа HPO ₄ ²⁻	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$ $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}}$

Пример 3.2. Рассчитайте рН, рОН и α 0,0050 М раствора CH_3COOH .

Решение. CH_3COOH – слабая кислота, $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$:



Поскольку $c/K_a = 0,005/1,74 \cdot 10^{-5} < 400$, то необходимы точные расчеты $[\text{H}^+]$, т. е. нельзя пренебречь $[\text{H}^+]$ в разности $(c - [\text{H}^+])$:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{(c - [\text{H}^+])},$$

откуда: $[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - K_a c = 0.$

Решаем квадратное уравнение относительно $[\text{H}^+]$:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^2 + 1,74 \cdot 10^{-5}[\text{H}^+] - 8,7 \cdot 10^{-8} &= 0; \\ [\text{H}^+] &= \frac{-1,74 \cdot 10^{-5} + \sqrt{34,83 \cdot 10^{-8}}}{2} = 2,86 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \end{aligned}$$

$\text{pH} = -\lg(2,86 \cdot 10^{-4}) = 3,54$; $\text{pOH} = 14 - 3,54 = 10,46$;

$\alpha = [\text{H}^+]/c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2,87 \cdot 10^{-4}/0,0050 = 0,057$ (5,7 %).

Пример 3.3. Рассчитайте рН 0,010 М раствора муравьиной кислоты в присутствии 0,010 М NaCl .

Решение. Отношение $c/K_a = 0,01/1,8 \cdot 10^{-4} < 400$ указывает на необходимость точных расчетов. Нужно учесть также ионную силу.



С учетом соотношения (2.11) термодинамической и реальной констант:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCOO}^-}}{\gamma_{\text{HCOOH}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^2. \quad (3.9)$$

$I = (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2)/2 = 0,01$; $\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{HCOO}^-} = 0,91$; $\gamma_{\text{HCOOH}} = 1$;

$K_a/(\gamma_{\text{H}^+})^2 = [\text{H}^+]^2/(c - [\text{H}^+]) = 1,8 \cdot 10^{-4}/0,91^2 = 2,17 \cdot 10^{-4}$;

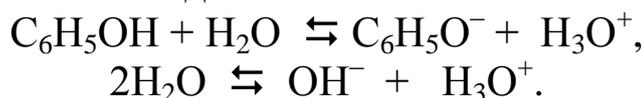
$[\text{H}^+]^2 + 2,17 \cdot 10^{-4}[\text{H}^+] - 2,17 \cdot 10^{-6} = 0;$

$$[\text{H}^+] = \frac{-2,17 \cdot 10^{-4} + \sqrt{8,74 \cdot 10^{-6}}}{2} = 1,37 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{H}^+] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = 2,8.$$

Пример 3.4. Рассчитайте pH $1,00 \cdot 10^{-4}$ М раствора фенола.

Решение. $K_a = 1,0 \cdot 10^{-10}$, $K_a < 10^{-6}$ и $c \leq 10^{-4}$, поэтому необходимо учесть автопротолиз воды:



Запишем уравнение электронейтральности:

$$[\text{H}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] + [\text{OH}^-];$$

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-][\text{H}^+]}{c}; \quad [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] = \frac{K_a c}{[\text{H}^+]};$$

$$[\text{OH}^-][\text{H}^+] = K_w; \quad [\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+].$$

Тогда:
$$[\text{H}^+] = \frac{K_a c}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]},$$

откуда:
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c + K_w} = \sqrt{10^{-10} \cdot 10^{-4} + 10^{-14}} = 1,41 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 7 - 0,15 = 6,86.$$

Без учета автопротолиза воды:

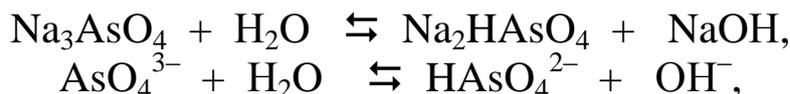
$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a c} = \sqrt{10^{-10} \cdot 10^{-4}} = 10^{-7} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 7, \text{ расчет менее точен.}$$

Подобный подход необходим и при расчете pH очень разбавленных ($c < 10^{-4}$) растворов сильных протолитов.

Пример 3.5. Рассчитайте pH и h 0,10 М раствора Na_3AsO_4 .

Решение. Определяем тип гидролизующейся соли (тип протолита).



$$c: \quad c \quad - \quad -$$

$$[\dots]: \quad c - [\text{OH}^-] \quad [\text{OH}^-] \quad \text{OH}^-.$$

Гидролиз протекает по аниону, т. е. AsO_4^{3-} – слабое основание. Очевидно, что $[\text{HAsO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-]$. Найдем константу гидролиза (K_{b1}), если $K_{a3} = 2,95 \cdot 10^{-12}$:

$$K_{b1} = K_{гидр} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{2,95 \cdot 10^{-12}} = 3,39 \cdot 10^{-3}.$$

Поскольку $c/K_{гидр} = 0,1/3,39 \cdot 10^{-3} = 29,5 < 400$, необходим точный расчет $[\text{OH}^-]$:

$$K_{гидр} = \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]}{c - [\text{OH}^-]},$$

отсюда: $[\text{OH}^-]^2 + 3,39 \cdot 10^{-3}[\text{OH}^-] - 3,39 \cdot 10^{-4} = 0.$

Решаем квадратное уравнение:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-3,39 \cdot 10^{-3} + \sqrt{11,49 \cdot 10^{-6} + 13,56 \cdot 10^{-4}}}{2} = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = 1,8; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,8 = 12,2.$$

Находим степень гидролиза h :

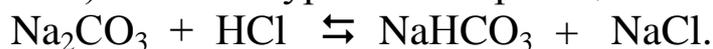
$$h = [\text{OH}^-]/c = 1,68 \cdot 10^{-2}/0,1 = 0,17 \text{ (17 \%)}.$$

Пример 3.6. К 50 мл 0,10 М раствора Na_2CO_3 добавлено 25 мл 0,20 М раствора HCl . Вычислить pH полученного раствора.

Решение. После смешивания двух растворов получаем:

$$V = 75 \text{ мл}; \quad c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 50 \cdot 0,1/75 = 0,067 \text{ моль/л}; \\ c(\text{HCl}) = 25 \cdot 0,2/75 = 0,067 \text{ моль/л}.$$

В результате взаимодействия протолитов в растворе образуется кислая соль (амфолит) согласно уравнению реакции:



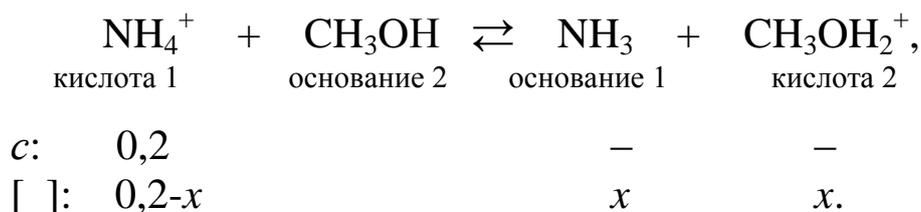
Для угольной кислоты $K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$. При расчете $[\text{H}^+]$ можно воспользоваться приближенной формулой из табл. 3.1 или (3.8):

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} = 4,65 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = 8,3.$$

Пример 3.7.* К 20 мл 0,20 М раствора соли аммония в безводном метаноле добавили 10 мл 0,20 М раствора метилата натрия в безводном метаноле. Определите: а) pH исходного раствора соли; в) pH полученного раствора, если для метанола $K_{SH} = 2,0 \cdot 10^{-17}$; $K_g(\text{NH}_3)$ в метаноле ($K_g^{\text{мет.}}$) = $1,0 \cdot 10^{-7}$.

Решение.

а) в метанольном растворе протекает протолитическая реакция:

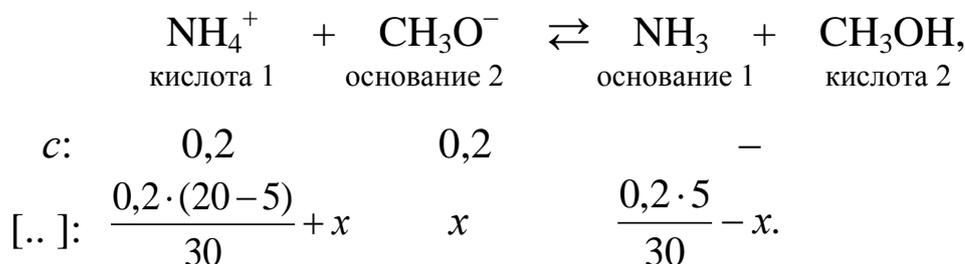


$$K_a^{\text{мет.}} = \frac{K_{SH}}{K_b^{\text{мет.}}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-17}}{1,0 \cdot 10^{-7}} = 2,0 \cdot 10^{-10};$$

$$K_a^{\text{мет.}} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}_2^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{0,2-x} \approx \frac{x^2}{0,2}.$$

Откуда $x = [\text{CH}_3\text{OH}_2^+] = 6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $\text{pH} = -\lg[\text{CH}_3\text{OH}_2^+] = 5,2$.

б) протолитическая реакция взаимодействия при сливании двух растворов:



Значение константы равновесия реакции:

$$K_p = 1/K_b^{\text{мет.}} = 1/1 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^7$$

указывает на ее практическую необратимость и возможность приближенных расчетов. Используя эту константу или формулу для расчета pH в растворе, содержащем кислотно-основную сопряженную пару (3.11), можно вычислить pH полученного раствора:

$$K_p = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{O}^-]} = \frac{5}{15 \cdot x} = 1 \cdot 10^7,$$

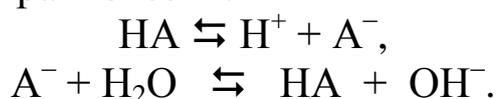
откуда $\text{pOH} = -\lg [\text{CH}_3\text{O}^-] = -\lg (5/15 \cdot 10^7) = 7,5$;
 $\text{pH} = \text{p}K_{SH} - \text{pOH} = 16,7 - 7,5 = 9,2$.

3.2. Буферные растворы

Важным случаем кислотно-основного равновесия является равновесие в растворах, содержащих кислотно-основные сопряженные пары и обладающих буферным действием (буферные растворы). Их готовят разными способами: растворяя в воде слабую кислоту и ее соль (буферный раствор кислотного типа); слабое ос-

нование и его соль (буферный раствор основного типа); две соли многоосновных кислот разной степени замещения (например NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4); проводя реакцию частичной нейтрализации многоосновной кислоты сильным основанием. *Буферное действие подобных систем проявляется в способности поддерживать рН в растворе практически неизменным при внесении в него или образовании в нем некоторых количеств сильной кислоты или основания вследствие замены сильного протолита образующимся слабым.*

В растворе, содержащем сопряженную пару, например HA и A^- , устанавливаются равновесия:



Концентрация ионов водорода в таком растворе (с учетом автопротолиза воды) выражается уравнением:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c(\text{HA}) - \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}}{c(\text{A}^-) + \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}}. \quad (3.10)$$

При достаточно высоких концентрациях HA и A^- можно считать, что $[\text{HA}] \approx c(\text{HA})$ и $[\text{A}^-] \approx c(\text{A}^-)$, поэтому, пренебрегая величиной $\{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}$, получаем формулу для приближенной оценки рН в буферных растворах:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \quad \text{или} \quad \text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}. \quad (3.11)$$

Каждый буферный раствор характеризуется сопротивляемостью к изменениям рН. Количественно ее выражают *буферной емкостью π* . Она определяется числом молей эквивалентов сильной кислоты или основания, которые нужно добавить, чтобы изменить рН раствора на единицу:

$$\pi = -\frac{dc_{\text{кисл}}}{d\text{pH}}; \quad \pi = \frac{dc_{\text{осн}}}{d\text{pH}}, \quad (3.12)$$

где dc – прирост концентрации сильной кислоты или основания, вызвавший изменение показателя кислотности среды на $d\text{pH}$.

Буферная емкость связана с концентрацией компонентов буферной системы:

$$\pi = 2,3 \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)} \quad (3.13)$$

и с константой диссоциации кислоты K_a :

$$\pi = 2,3 \cdot [\text{H}^+] \frac{K_a([\text{HA}] + [\text{A}^-])}{(K_a + [\text{H}^+])^2}. \quad (3.14)$$

Зная буферную емкость, можно найти изменение рН раствора при добавлении сильной кислоты или основания, определить состав буферной смеси и решать другие вопросы. См. также пример 3.16.

Пример 3.8. К 12 мл 0,030 М раствора муравьиной кислоты прибавлено 15 мл 0,15 М раствора формиата калия. Вычислить рН полученной смеси.

Решение. НСООН и НСООК являются компонентами буферной смеси (кислотой и сопряженным основанием). Рассчитаем их концентрации после смешения ($V = 27$ мл):

$$c(\text{НСООН}) = (12 \cdot 0,03) / 27 = 0,013 \text{ моль/л,}$$

$$c(\text{НСООК}) = (15 \cdot 0,15) / 27 = 0,083 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем рН кислотного буфера:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{НСООН})}{c(\text{НСООК})} = 3,8 - \lg \frac{0,013}{0,083} = 4,6.$$

Пример 3.9. К 20 мл 0,20 М раствора двухзамещенного фосфата калия прибавлено 10 мл 0,25 М раствора НСl. Определить рН раствора.

Решение. При смешивании данных растворов происходит реакция:



Количество добавленной сильной кислоты меньше, чем K_2HPO_4 . Поэтому, наряду с образовавшейся в результате реакции солью KH_2PO_4 , в растворе будет оставаться K_2HPO_4 . Рассчитаем концентрации анионов (солей) в образовавшемся буферном растворе с учетом разбавления и взаимодействия:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \nu(\text{НСl}) / V = (10 \cdot 0,25) / 30 = 0,083 \text{ моль/л;}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = (\nu(\text{HPO}_4^{2-}) - \nu(\text{НСl})) / V = (20 \cdot 0,2 - 10 \cdot 0,25) / 30 = 0,050 \text{ моль/л.}$$

Находим рН раствора:
$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} - \lg \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = 7,21 - \lg \frac{0,083}{0,050} = 6,99.$$

Пример 3.10. Сравнить эффективность двух буферных растворов:

- 1) $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,10 \text{ М}$, $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,17 \text{ М}$;
- 2) $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,030 \text{ М}$, $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,17 \text{ М}$.

Решение. Рассчитаем рН каждого буферного раствора:

$$\text{pH}_1 = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76,$$

$$\text{pH}_2 = 4,76 - \lg \frac{0,03}{0,17} = 5,50.$$

Эффективность буферного раствора будем оценивать по величине буферной емкости. Для этого к каждому буферному раствору “добавим” 0,01 моль HCl (ν). При этом рН каждого раствора изменится вследствие протекания реакции:



$$\text{pH}'_1 = 4,76 - \lg \frac{0,1 + 0,01}{0,1 - 0,01} = 4,76 - 0,09 = 4,67; \quad \Delta\text{pH}_1 = 4,76 - 4,67 = 0,09;$$

$$\text{pH}'_2 = 4,76 - \lg \frac{0,03 + 0,01}{0,17 - 0,01} = 4,76 + 0,59 = 5,35; \quad \Delta\text{pH}_2 = 5,50 - 5,35 = 0,15.$$

Рассчитаем буферную емкость с учетом формулы (3.12):

$$\pi_1 = \frac{\nu(\text{H}^+)}{\Delta\text{pH}} = \frac{0,01}{0,09} = 0,11; \quad \pi_2 = \frac{0,01}{0,15} = 0,07.$$

Первый буферный раствор обладает большей буферной емкостью, так как в этом растворе $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$.

Пример 3.11. Определить состав аммонийной буферной смеси с рН 9,25, при добавлении к 0,50 л которой 25 ммоль NaOH значение рН изменяется не более, чем на 0,050.

Решение. Найдем $\Delta c(\text{OH}^-)$, соответствующее добавляемой в буферный раствор щелочи:

$$\Delta c(\text{OH}^-) = (25 \cdot 10^{-3}) / 0,5 = 0,05 \text{ моль/л}.$$

Найдем необходимую буферную емкость по формуле (3.12):

$$\pi = \frac{\Delta c(\text{OH}^-)}{\Delta\text{pH}} = 0,05 / 0,05 = 1.$$

Рассчитаем константу кислотности K_a иона аммония:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}.$$

Зная π , K_a , и $[\text{H}^+] = 10^{-9,25} = 5,6 \cdot 10^{-10}$, рассчитаем $c_{\text{буф.}}$ по формуле (3.14):

$$c_{\text{буф.}} = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3);$$

$$c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3) = \frac{\pi \cdot (K_a(\text{NH}_4^+) + [\text{H}^+])^2}{2,3 \cdot K_a(\text{NH}_4^+) \cdot [\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot (5,6 \cdot 10^{-10} + 5,6 \cdot 10^{-10})^2}{2,3 \cdot 5,6 \cdot 10^{-10} \cdot 5,6 \cdot 10^{-10}} = 1,74 \text{ моль/л.}$$

Из уравнения (3.11) находим отношение компонентов:

$$\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = \frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{5,6 \cdot 10^{-10}} = 1.$$

Следовательно, состав смеси: $c(\text{NH}_4^+) = 0,87$ и $c(\text{NH}_3) = 0,87$ моль/л.

3.3. Расчеты при приготовлении растворов протолитов с заданным значением pH

При решении задач на указанную тему следует:

а) установить конкретный случай кислотно-основного взаимодействия (протолитической реакции): сильная, слабая кислота; сильное, слабое основание; амфолит; гидролизующаяся соль; буферный раствор; написать уравнения протолитических взаимодействий;

б) подобрать соответствующие формулы для расчета $[\text{H}^+]$, pH и др. и преобразовать их относительно неизвестной величины – концентрации раствора, или соотношения концентраций (для буферного раствора);

в) по найденному значению концентрации вычислить, если необходимо, другие величины: массу вещества, объем раствора и др.

Пример 3.12. В каком объеме воды необходимо растворить 1,000 г 17,58 % раствора HNO_3 с $\rho = 1,100 \text{ г/см}^3$, чтобы pH полученного раствора был равен 1,50?

Решение. HNO_3 ($M = 63 \text{ г/моль}$) – сильная кислота, поэтому pH в растворе связан с концентрацией соотношением (табл. 3.1):

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg c(\text{HNO}_3).$$

Зная pH, можно рассчитать молярную концентрацию полученного раствора:

$$c(\text{HNO}_3) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,5} = 0,03 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем массу HNO_3 в 1 г раствора с $\rho = 1,1$ г/мл:

$$m(\text{HNO}_3) = 1 \cdot 17,58 / 100 = 0,1758 \text{ г},$$

а также объем этого раствора: $V = m/\rho = 1/1,1 = 0,9$ мл.

Находим объем полученного раствора с концентрацией 0,03 моль/л:

$$V = v/c = 0,1758 \cdot 1000 / 0,03 \cdot 63 = 93,0 \text{ мл}.$$

Необходимо добавить объем воды $V = 93,0 - 0,9 = 92,1$ мл.

Пример 3.13. Сколько мл 10,1 % ($\rho = 1,11$ г/см³) раствора NaOH нужно добавить к 1000 мл 0,0010 М раствора NaOH, чтобы pH был равен 12?

Решение. Исходный (1) раствор NaOH имеет pH:

$$\text{pH} = 14 + \lg c(\text{NaOH}) = 14 - 3 = 11.$$

Следовательно, добавлением 10,1 % -го раствора нужно повысить pH на 1 и $c(\text{NaOH})$ повысится до 0,010 моль/л (раствор 2). При смешивании растворов 1 и 2 справедливо правило:

$$c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c_3 (V_1 + V_2).$$

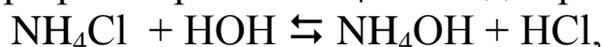
Рассчитаем c_1 : $c_1 = \rho \cdot w \cdot V/M = 1,11 \cdot 0,101 \cdot 1000 / 40 = 2,803$ моль/л;

$$2,803 V_1 + 10^{-3} \cdot 1000 = 10^{-2} \cdot (1000 + V_1);$$

$$2,791 \cdot V_1 = 9; \quad V_1 = 3,22 \text{ мл}.$$

Пример 3.14. Какую навеску NH_4Cl следует растворить в 100 мл воды, чтобы pH был равен 5,5?

Решение. При растворении NH_4Cl в воде протекает реакция:



Рассчитаем константу гидролиза по формуле (3.5):

$$K_{\text{гидр}} = K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}.$$

Используя формулу (3.5), рассчитаем концентрацию соли:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{c(\text{NH}_4\text{Cl}) - [\text{H}^+]},$$

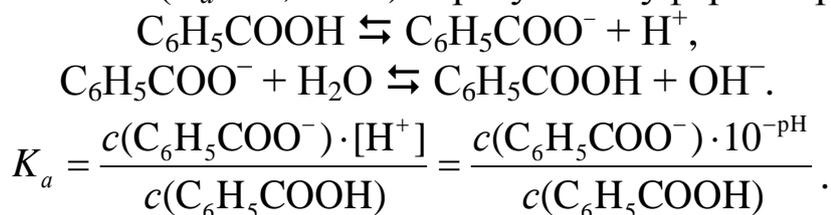
$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{гидр}}} = \frac{(10^{-5,5})^2}{5,68 \cdot 10^{-10}} = 1,76 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Вычислим навеску NH_4Cl :

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = c(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V = 1,76 \cdot 10^{-2} \cdot 53,5 \cdot 0,1 = 0,09416 \text{ г}.$$

Пример 3.15. Какую массу бензоата натрия нужно добавить к 500 мл 0,016 М раствора бензойной кислоты, чтобы получить раствор с рН 4,42?

Решение. При растворении бензоата натрия в растворе бензойной кислоты ($K_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$) образуется буферный раствор.



Из этого выражения можно найти молярную концентрацию соли:

$$c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = \frac{6,65 \cdot 10^{-5} \cdot 0,016}{10^{-4,42}} = 0,0278 \text{ моль/дм}^3.$$

Тогда навеска бензоата натрия ($M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) = 144 \text{ г/моль}$):

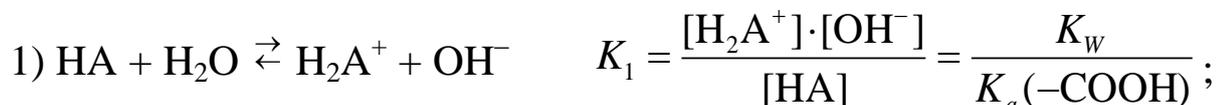
$$m = c \cdot M \cdot V = 0,0278 \cdot 144 \cdot 500/1000 = 2,00 \text{ г}.$$

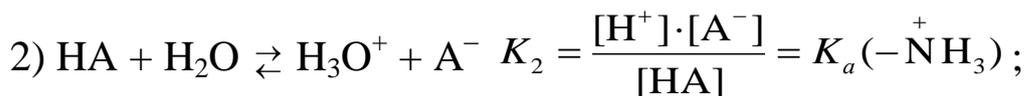
Пример 3.16. * Буферные системы на основе α -аминокислот поддерживают рН в физиологических средах, в плазме крови; используются в анализе. В частности, из 0,100 М водного раствора аминокислотной кислоты (глицина) и 0,100 М растворов HCl или NaOH готовят буферные растворы с рН соответственно 1,10 ÷ 3,50 или 8,53 ÷ 12,9 на фоне 0,1 М NaCl. В водном растворе глицина преобладает его биполярный таутомер: $\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$

($\text{p}K_a(-\text{COOH}) = 2,3$; $\text{p}K_a(-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3) = 9,6$). Используя указанные концентрации растворов и приведенные справочные данные (ионную силу не учитывать):

а) вычислите рН в 0,100 М водном растворе глицина с обоснованием расчетной формулы; б) рассчитайте объем 0,100 М раствора глицина, необходимый для приготовления 1000 мл буферного раствора с рН 3,00 (с буферной емкостью $\pi = 0,027$).

Решение. а) глицин – амфолит, для которого через уравнения материального баланса или электронейтральности и соответствующих K_a , можно вывести формулу для расчета $[\text{H}^+]$:





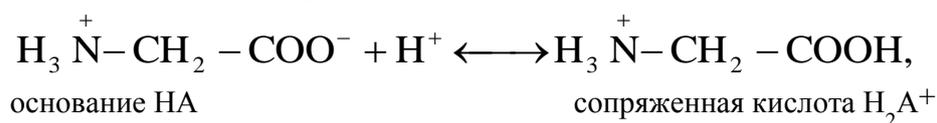
$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] - [\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{OH}^-] = \frac{K_a(-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3) \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{H}^+]}{K_a(-\text{COOH})} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]};$$

Преобразуя последнее выражение относительно $[\text{H}^+]$, получаем:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a(-\text{COOH}) \cdot K_a(-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3) \cdot [\text{HA}] + K_a(-\text{COOH}) \cdot K_w}{[\text{HA}] + K_a(-\text{COOH})}} \approx \sqrt{K_a(-\text{COOH}) \cdot K_a(-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3)}.$$

Расчет по выведенной формуле (считая $[\text{HA}] \approx 0,1$) и приближенной формуле приводит к $\text{pH} = 6,86$.

б) для получения “кислого” буферного раствора к V_{Γ} мл 0,1 М глицина нужно добавить $V(\text{HCl})$ мл 0,1 М HCl для частичного перевода основания в сопряженную кислоту:



$$c_{\text{буф.}} = [\text{HA}] + [\text{H}_2\text{A}^+] = \frac{c_{\Gamma} \cdot V_{\Gamma}}{V_{\Gamma} + V(\text{HCl})} = 0,1 \cdot V_{\Gamma}, \text{ так как } V_{\Gamma} + V(\text{HCl}) = 1 \text{ л.}$$

Расчет V_{Γ} можно провести через уравнение для буферной емкости (π):

$$\pi = 2,3 \cdot [\text{H}^+] \cdot \frac{K_a(-\text{COOH}) \cdot c_{\text{буф.}}}{(K_a(-\text{COOH}) + [\text{H}^+])^2};$$

$$0,027 = 2,3 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{5,01 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot V_{\Gamma}}{(5,01 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-3})^2},$$

откуда $V_{\Gamma} = 0,849 \text{ л} = 849 \text{ мл}$ (850 мл); $V(\text{HCl}) = 151 \text{ мл}$.

Для расчета можно также использовать уравнение (3.11), учитывая, что $V(\text{HCl}) = 1 - V_{\Gamma}$:

$$[\text{H}^+] = K_a(-\text{COOH}) \cdot \frac{[\text{H}_2\text{A}^+]}{[\text{HA}]} = K_a(-\text{COOH}) \cdot \frac{0,1 \cdot V(\text{HCl}) - [\text{H}^+] \cdot 1}{0,1 \cdot V_{\Gamma} - 0,1 \cdot V(\text{HCl}) + [\text{H}^+]},$$

с последующей проверкой буферной емкости по формуле (3.13).

Задачи для самоконтроля

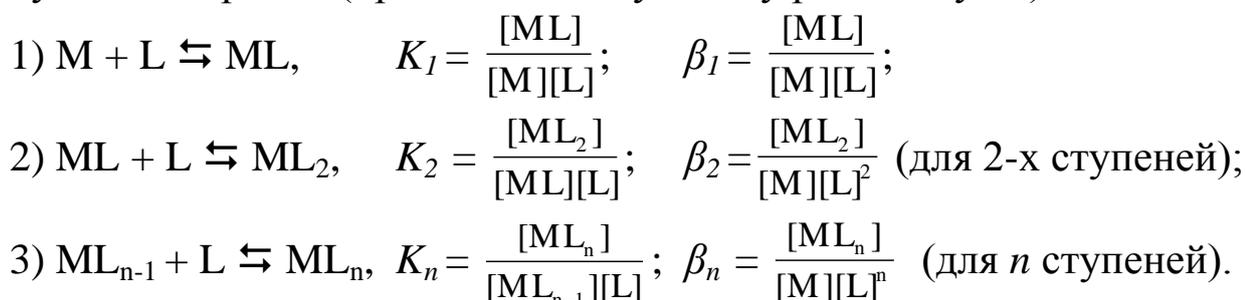
1. Рассчитайте pH и α 0,100 М раствора NH_4OH . *Ответ:* 11,2; 1,33 %.
2. Рассчитайте pH и α 0,00200 М раствора NH_4OH . *Ответ:* 10,2; 9,0 %.
3. Рассчитайте pH и α 0,010 М раствора HCOOH . *Ответ:* 3,1; 8,1 %.

4. Рассчитайте pH и h 0,0300 М раствора Na_2CO_3 . *Ответ:* 11,4; 7,98 %.
5. Рассчитайте pH и h 0,010 М раствора Na_3PO_4 . *Ответ:* 12; 73 %.
6. Рассчитайте pH 0,100 М раствора NaHCO_3 . *Ответ:* 8,33.
7. К 100 мл 0,10 М раствора фтороводородной кислоты прибавлено 5,0 г фторида натрия. Вычислить pH этого раствора. *Ответ:* 4,3.
8. Вычислить pOH и pH буферной смеси, содержащей 0,100 моль гидроксида аммония и 0,0100 моль нитрата аммония. *Ответ:* 10,2; 3,75.
9. К 50 мл 1%-го раствора ацетата натрия добавлено 20 мл 0,1 М раствора соляной кислоты. Вычислить pH полученного раствора. *Ответ:* 5.
10. В 250 мл воды растворено 3,4563 г двухзамещенного фосфата калия. К этому раствору добавлено 50,0 мл 0,1078 М раствора соляной кислоты. Вычислить pH полученного раствора. *Ответ:* 7,63.
11. Как изменится pH буферной смеси, содержащей 0,10 М NH_3 и 0,20 М NH_4Cl , если в 1,0 л такого раствора добавить 0,01 моль HCl ? Чему равна буферная емкость такой смеси? *Ответ:* $\Delta\text{pH} = -0,067$; $\pi = 0,15$.
12. Какую навеску ацетата калия следует растворить в 500 мл раствора, чтобы pH раствора был равен 9,0? *Ответ:* 8,6 г.
13. Какую навеску гидрокарбоната натрия следует растворить в 100 мл раствора, чтобы pH раствора был равен 9,06? *Ответ:* 0,05 г.
14. В каком объеме следует растворить навеску соды Na_2CO_3 0,005 г, чтобы pH раствора был равен 9,0? *Ответ:* 9,9 мл.
15. В каком объеме следует растворить навеску ацетата натрия 0,03 г, чтобы получить раствор с pH, равным 8? *Ответ:* 209 мл.
16. Определите pH 0,20 М раствора нитрата аммония в безводном этаноле. Какой объем 0,20 М раствора этилата натрия в безводном этаноле следует добавить к 20 мл этого раствора соли аммония для получения раствора с pH 9,55? Для этанола $K_{SH} = 8,0 \cdot 10^{-20}$; для NH_3 $K_b^{\text{эм.}} = 8,0 \cdot 10^{-10}$.
Ответ: pH = 5,35; 9,4 мл.
17. В условиях примера 3.16 определите, при каком pH в растворе преобладает анион $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$. *Ответ:* при pH > 11,6 его концентрация примерно в 100 раз выше сопряженной формы.

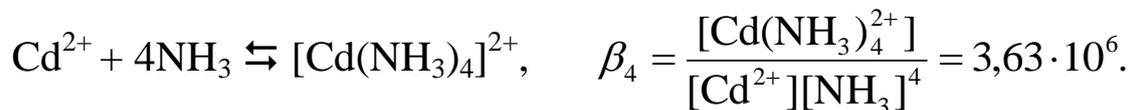
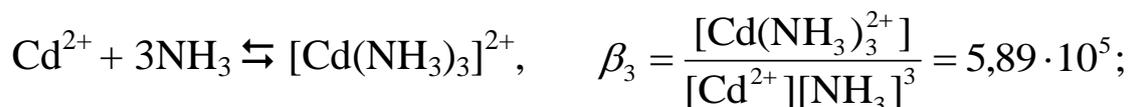
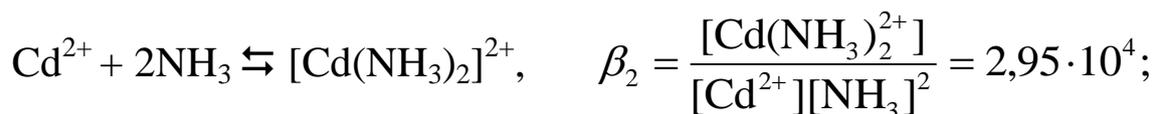
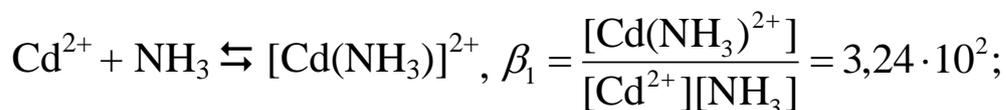
ГЛАВА 4. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакцию комплексообразования в растворе можно определить как реакцию взаимодействия между ионами металла (комплексообразователя) и лигандами. Значительная часть свойств комплексных соединений обусловлена электронной конфигурацией центрального

атома, донорными и акцепторными свойствами лигандов и природой связи между ионом металла и лигандами. Основными признаками комплексного соединения является наличие координационной связи, сохранение структуры в растворе и частичная диссоциация по типу слабого электролита. Термодинамическая устойчивость комплексного иона определяется энергией связи металла с лигандом и выражается константой равновесия реакции комплексообразования (β), называемой константой устойчивости (табл. 4 приложения). Образование комплексов происходит ступенчато, причем каждая ступень характеризуется константой равновесия (K_1, K_2, \dots, K_n). В упрощенном виде процесс можно представить следующим образом (принимая ионную силу равной нулю):



Например, для равновесий в растворе, содержащем ионы кадмия и аммиак:



Комплексообразование широко используется в анализе для обнаружения ионов, маскирования мешающих ионов; с целью предупреждения осаждения и растворения малорастворимых соединений; изменения окислительно-восстановительного потенциала, а также для проведения количественного анализа. Зная константы устойчивости и условия проведения реакции, можно рассчитать равновесную концентрацию любой комплексной формы или сво-

бодного иона в растворе. В основе расчета лежит условие материального баланса (см. раздел 2.2).

Пример 4.1. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов серебра в 0,010 М растворе AgNO_3 в присутствии 2,0 М раствора аммиака (см. также пример 2.6, раздел 2.2).

Решение. В растворе устанавливаются равновесия:



$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 2,09 \cdot 10^3; \quad \beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,62 \cdot 10^7.$$

Составляем уравнение материального баланса, учитывая, что ионы серебра в растворе к моменту равновесия переходят в комплексные ионы и частично остаются в свободном виде:

$$c(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+].$$

Выражаем $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ из соответствующих констант устойчивости:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \beta_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3], \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \beta_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2$$

и подставляем в уравнение материального баланса:

$$c(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] + \beta_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + \beta_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = [\text{Ag}^+] \cdot (1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2).$$

$$\text{Отсюда: } [\text{Ag}^+] = \alpha(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Ag}^+),$$

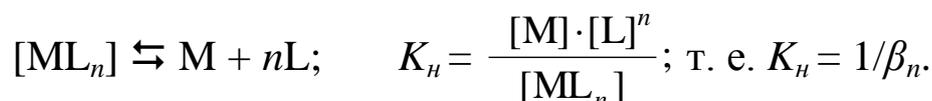
где $\alpha(\text{Ag}^+)$ (тождественные обозначения: α_{Ag^+} , или α_0) – молярная доля свободных (гидратированных) ионов Ag^+ :

$$\alpha(\text{Ag}^+) = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot 2 + 1,62 \cdot 10^7 \cdot 2^2} = 1,5 \cdot 10^{-8},$$

(поскольку $c(\text{NH}_3) \gg c(\text{Ag}^+)$, то $[\text{NH}_3] \approx c(\text{NH}_3)$);

$$[\text{Ag}^+] = c(\text{Ag}^+) \cdot \alpha(\text{Ag}^+) = 0,01 \cdot 1,5 \cdot 10^{-8} = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

В расчетах часто вместо констант устойчивости используют обратные им константы нестойкости K_n , характеризующие равновесие в реакции диссоциации комплексного соединения. Например, для соединения $[\text{ML}_n]$:



Исходя из значений констант нестойкости комплексных соединений, можно вычислять концентрации ионов, присутствующих в

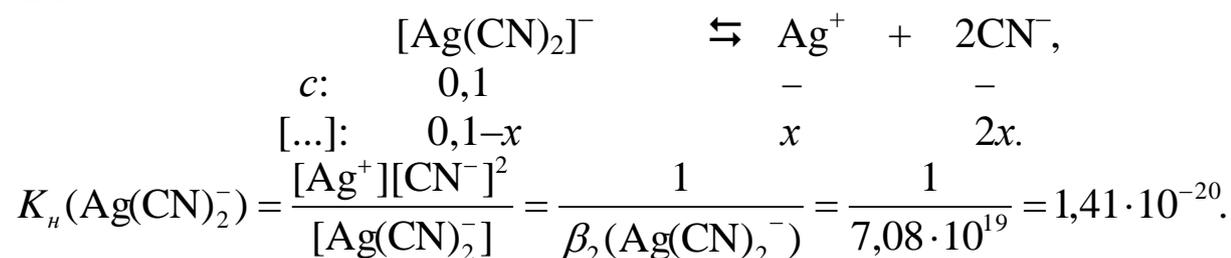
растворах комплексных соединений, а также степень их ионизации.

Пример 4.2. Вычислить концентрацию ионов Ag^+ , CN^- и степень ионизации комплексного иона в 0,100 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Решение. Комплексное соединение $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ диссоциирует в водном растворе по типу сильного электролита:



Далее комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ($\lg\beta_2 = 19,85$ и $\beta_2 = 7,08 \cdot 10^{19}$) диссоциирует по типу слабого электролита по суммарному уравнению:



Предполагаем, что $x \ll 0,1$, тогда $(0,1 - x) \approx 0,1$;

$$4x^3/0,1 = 1,41 \cdot 10^{-20}; \quad x = 7,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

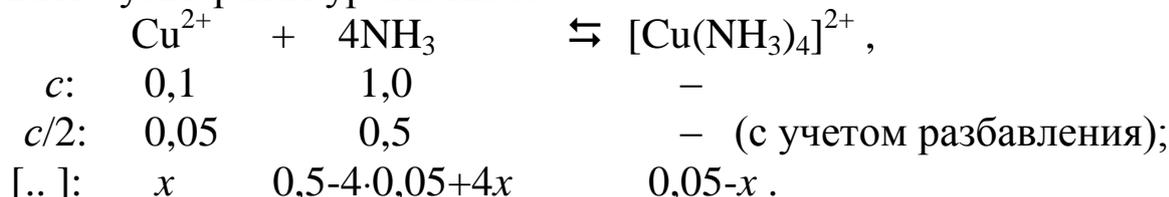
$$[\text{Ag}^+] = 7,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}; \quad [\text{CN}^-] = 2[\text{Ag}^+] = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Степень ионизации комплексного иона:

$$\alpha = 7,1 \cdot 10^{-8} \cdot 100/0,1 = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ \%}.$$

Пример 4.3. К 0,20 М раствору сульфата меди добавили равный объем 2М раствора аммиака. Вычислить концентрацию иона Cu^{2+} , если считать, что в растворе образуются комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Решение. Образование комплексного иона можно представить суммарным уравнением:



Подставляем значения равновесных концентраций в выражение для β_4 ($\lg\beta_4 = 12,03$) и, пренебрегая величиной x в разностях, проводим расчет x :

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{0,05}{x \cdot 0,3^4} = 10^{12,03} = 1,07 \cdot 10^{12};$$

$$x = [\text{Cu}^{2+}] = 5,8 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Влияние одноименного иона на равновесие в растворах комплексных соединений учитывается подобно тому, как это показано в примерах вычисления растворимости осадков (примеры 6.11, 6.12 раздела 6.2).

Пример 4.4. Рассчитайте степень образования $[\text{HgCl}_3]^-$, если известно, что равновесная концентрация иона Cl^- в растворе равна $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (определена экспериментально).

Решение. Степень образования или молярную долю комплексных ионов ртути $[\text{HgCl}_3]^-$, т. е. α_3 , можно вычислить по формуле (см. 2.8 – 2.10), подставляя в нее справочные значения констант устойчивости и $[\text{Cl}^-]$:

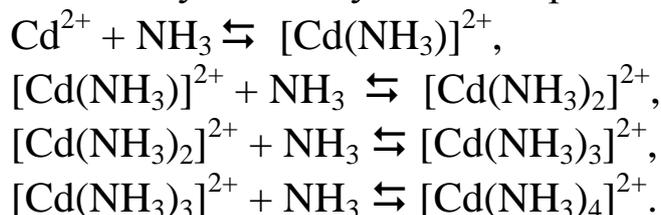
$$\alpha_3 = \frac{[\text{HgCl}_3^-]}{c(\text{Hg})} = \frac{\beta_3 [\text{Cl}^-]^3}{1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 + \beta_4 [\text{Cl}^-]^4} =$$

$$= \frac{1,18 \cdot 10^{14} (1 \cdot 10^{-2})^3}{1 + 5,5 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 10^{-2} + 1,66 \cdot 10^{13} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^2 + 1,18 \cdot 10^{14} (1 \cdot 10^{-2})^3 + 1,66 \cdot 10^{16} (1 \cdot 10^{-2})^4} = 0,0607;$$

$$\alpha_3 = 6,1 \text{ \%}.$$

Пример 4.5. Определите, какой комплекс преобладает в растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л кадмия (II) и 1 моль/л аммиака?

Решение. В растворе, содержащем ионы кадмия и аммиак, устанавливаются следующие ступенчатые равновесия:



Общие константы образования (устойчивости) соответствующих комплексных ионов (см. выше) составляют:

$$\beta_1 = 3,24 \cdot 10^2; \beta_2 = 2,95 \cdot 10^4; \beta_3 = 5,89 \cdot 10^5; \beta_4 = 3,63 \cdot 10^6.$$

Учитывая, что $c(\text{NH}_3) \gg c(\text{Cd}^{2+})$, полагаем $[\text{NH}_3] = c(\text{NH}_3) = 1$ моль/л.

Расчет молярных долей соответствующих форм с учетом формул (2.8 - 2.10) показывает, что в растворе преобладает комплекс состава $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($\alpha_4 = 0,853$):

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{c(\text{Cd})} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \dots + \beta_4[\text{NH}_3]^4} =$$

$$= \frac{1}{1 + 3,24 \cdot 10^2 + 2,95 \cdot 10^4 \cdot 1^2 + 5,89 \cdot 10^5 \cdot 1^3 + 3,63 \cdot 10^6 \cdot 1^4} = 2,35 \cdot 10^{-7};$$

$$\alpha_0 = 2,35 \cdot 10^{-5}\%;$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}]}{c(\text{Cd})} = \beta_1[\text{NH}_3] \cdot \alpha_0 = 3,24 \cdot 10^2 \cdot 1 \cdot 2,35 \cdot 10^{-7} = 8 \cdot 10^{-5};$$

$$\alpha_1 = 8 \cdot 10^{-3}\%;$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{c(\text{Cd})} = \beta_2[\text{NH}_3]^2 \cdot \alpha_0 = 2,95 \cdot 10^4 \cdot 1^2 \cdot 2,35 \cdot 10^{-7} = 7 \cdot 10^{-3};$$

$$\alpha_2 = 0,7\%;$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{c(\text{Cd})} = \beta_3[\text{NH}_3]^3 \cdot \alpha_0 = 5,89 \cdot 10^5 \cdot 1^3 \cdot 2,35 \cdot 10^{-7} = 0,140;$$

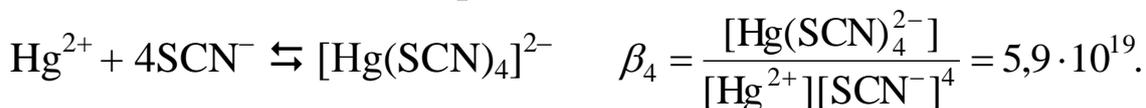
$$\alpha_3 = 14,0 \%;$$

$$\alpha_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{c(\text{Cd})} = \beta_4[\text{NH}_3]^4 \cdot \alpha_0 = 3,63 \cdot 10^6 \cdot 1^4 \cdot 2,35 \cdot 10^{-7} = 0,853;$$

$$\alpha_4 = 85,3 \%.$$

Пример 4.6. Какое количество вещества NH_4SCN необходимо ввести в 1 л $5,0 \cdot 10^{-5}$ М раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, чтобы снизить концентрацию ионов Hg^{2+} до $1,0 \cdot 10^{-11}$ моль/л за счет образования комплексных ионов $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$?

Решение. Реакция образования комплекса:



Отсюда:

$$[\text{SCN}^-] = \sqrt[4]{\frac{[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot \beta_4}} = \sqrt[4]{\frac{5 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-11} \cdot 5,9 \cdot 10^{19}}} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$c(\text{SCN}^-) = [\text{SCN}^-] + 4[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}] = 5,4 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

В 1 л раствора необходимо внести $7,4 \cdot 10^{-4}$ моль соли NH_4SCN .

Пример 4.7. Рассчитайте максимальное значение рН, при котором в 0,0200 М растворе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 99,0 % кадмия находится в виде гидратированных ионов Cd^{2+} , а 1,0 % – в виде гидроксокомплекса $[\text{Cd}(\text{OH})]^+$ ($\lg\beta_1 = 4,3$).

Решение. Составим уравнение материального баланса:

$$c(\text{Cd}) = [\text{Cd}]^{2+} + [\text{CdOH}^+].$$

Из условия задачи следует: $[\text{Cd}]^{2+} = 0,0200 \cdot 0,99 = 1,98 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а $[\text{CdOH}^+] = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Из константы устойчивости присутствующего в растворе гидроксокомплекса кадмия найдем $[\text{OH}^-]$:

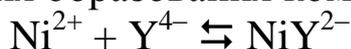
$$\beta_1 = \frac{[\text{CdOH}^+]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]} = 1,99 \cdot 10^4;$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{CdOH}^+]}{\beta_1[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{1,99 \cdot 10^4 \cdot 1,98 \cdot 10^{-2}} = 5,1 \cdot 10^{-7}.$$

Отсюда $\lg[\text{OH}^-] = -6,30$; $\text{pH} = 7,70$.

Пример 4.8. Вычислите условную константу образования комплексоната никеля NiY^{2-} (комплекс никеля с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) Y^{4-} состава 1:1) в буферном растворе, содержащем 0,050 М NH_3 и 0,10 М NH_4Cl .

Решение. Реакция образования комплексоната никеля



в указанных условиях сопровождается побочными реакциями образования аммиакатов никеля и протонирования аниона слабой четырехосновной кислоты – Y^{4-} . В таком случае равновесие образования NiY^{2-} описывается условной константой:

$$\beta' = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{c'(\text{Ni}^{2+}) \cdot c'(\text{Y}^{4-})} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} \cdot \alpha_{\text{Ni}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}} = \beta \cdot \alpha_{\text{Ni}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}},$$

где $c'(\text{Ni}^{2+}) = [\text{Ni}^{2+}]/\alpha_{\text{Ni}^{2+}}$ – общая концентрация ионов металла, не прореагировавших с Y^{4-} (свободные ионы никеля и входящие в состав всех аммиакатов); $c'(\text{Y}^{4-}) = [\text{Y}^{4-}]/\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ – общая концентрация всех форм ЭДТА, за исключением входящих в комплексонат никеля (свободные ионы Y^{4-} и протонированные формы).

$\beta(\text{NiY}^{2-}) = 4,17 \cdot 10^{18}$, а для аммиачных комплексов никеля

$$\beta_1 = 4,68 \cdot 10^2; \beta_2 = 6,17 \cdot 10^4; \beta_3 = 2,51 \cdot 10^6; \beta_4 = 2,95 \cdot 10^7; \beta_5 = 1,26 \cdot 10^8;$$

$\beta_6 = 1,02 \cdot 10^8$ (из табл. 4 приложения). Рассчитаем молярную долю свободных ионов металла $\alpha_{\text{Ni}^{2+}}$ с учетом формулы (2.8):

$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2 + \dots + \beta_6 \cdot [\text{NH}_3]^6};$$

$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = 1 / (1 + 4,68 \cdot 10^2 \cdot 0,05 + 6,17 \cdot 10^4 \cdot 0,05^2 + 2,51 \cdot 10^6 \cdot 0,05^3 + 2,95 \cdot 10^7 \cdot 0,05^4 + 1,26 \cdot 10^8 \cdot 0,05^5 + 1,02 \cdot 10^8 \cdot 0,05^6) = 1 / 717,75 = 1,39 \cdot 10^{-3}.$$

Доля свободных лигандов Y^{4-} зависит от pH, задаваемого аммиачным буферным раствором. Значение pH определяется по формуле (3.11):

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg(c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NH}_3)) = 14 - \text{p}K_b - \lg(c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NH}_3));$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 - \lg(0,1/0,05) = 8,95 \approx 9.$$

Молярную долю $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ при pH = 9 можно рассчитать по формулам (2.4, 2.5) или взять из табл. 7 приложения: $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 0,052$.

Используя найденные значения α , вычислим условную константу образования комплексоната никеля:

$$\beta'(\text{NiY}^{2-}) = \beta(\text{NiY}^{2-}) \cdot \alpha_{\text{Ni}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}} = 4,17 \cdot 10^{18} \cdot 1,39 \cdot 10^{-3} \cdot 0,052 = 3,01 \cdot 10^{14}.$$

Задачи для самоконтроля

1. Вычислите равновесные концентрации ионов калия, ртути и хлорид-иона в 0,10 М растворе $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{Cl})_4]$. *Ответ:* 0,2; $1,9 \cdot 10^{-4}$; $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

2. Вычислите равновесную концентрацию ионов кобальта(III) в 0,10 М растворе хлорида кобальта (III), содержащего 0,60 моль/л аммиака.

Ответ: $1,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

3. Рассчитайте равновесную концентрацию Hg(II) в 0,0100 М растворе $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии 0,0800 М KI.

Ответ: $5,8 \cdot 10^{-27}$ моль/л.

4. Рассчитайте равновесную концентрацию Ag(I) в растворе, содержащем 0,10 М $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и 0,50 М NH_3 .

Ответ: $2,4 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

5. Рассчитайте равновесную концентрацию Co(II) в растворе, содержащем 25,96 г/л хлорида кобальта и 2,8 моль/л аммиака, если считать, что в растворе образуются комплексные ионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{2+}$.

Ответ: $8,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

6. Рассчитайте степени образования $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в растворе с равновесной концентрацией аммиака 0,10 моль/л.

Ответ: 9,8 %, 90,0 %.

7. Сколько граммов NaOH необходимо для образования $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ из 50,0 мл 0,8 М ZnCl_2 , если концентрация Zn^{2+} в конечном растворе не превышает $1,0 \cdot 10^{-13}$ моль/л ($M_r(\text{NaOH}) = 39,98$).

Ответ: 7,14 г.

8. Сколько молей KOH необходимо добавить к 1 л 0,0560 М раствора

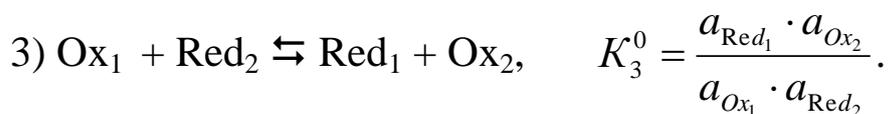
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, чтобы равновесная концентрация ионов $\text{Pb}(\text{II})$ понизилась до $3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л за счет образования $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$? *Ответ: 0,17 моль.*

9. Рассчитайте условную константу образования комплексона кадмия в 0,0100 М растворе KCN. *Ответ: $2,8 \cdot 10^4$.*

ГЛАВА 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ

5.1. Оценка окислительно-восстановительной способности веществ и направления окислительно-восстановительной реакции

Окислительно-восстановительная реакция протекает с изменением степеней окисления элементов, входящих в ту или иную форму реагирующих веществ. *Направление окислительно-восстановительной реакции (3) и глубина ее протекания, как и в других химических равновесиях, могут быть определены по константе равновесия, являющейся произведением констант (раздел 2.3) полуреакции восстановления (1) и полуреакции окисления (2).*



Окисленная и восстановленная формы вещества представляют собой сопряженную пару (Ox_1/Red_1 ; Ox_2/Red_2) или редокс-пару, подобно паре кислота – сопряженное основание в кислотно-основном равновесии. Подобие этих систем проявляется также в невозможности осуществления в растворе полуреакций приема и отдачи электронов, как и полуреакций приема и отдачи протона (основанием и сопряженной кислотой – глава 3).

Чаще направление окислительно-восстановительной реакции и глубину ее протекания оценивают, сравнивая стандартные $E_{Ox/Red}^0$ потенциалы, а в реальных условиях – формальные потенциалы $E_{Ox/Red}^{0'}$ (примеры 5.5 – 5.8).

Стандартные потенциалы $E_{Ox/Red}^0$ измеряют в гальваническом элементе (рис. 5.1) относительно стандартного водородного электрода, E_{2H^+/H_2}^0 которого принят за нуль при любой температуре. Их приводят в справочных таблицах (табл. 5 приложения) для полуреакций восстановления. В стандартных условиях активности всех участников полуреакции равны 1, т. е. $E_{Ox/Red}^0$ не зависит от ионной силы раствора и концентрации реагентов. Чем больше $E_{Ox/Red}^0$, тем более сильным окислителем является окисленная форма пары и более слабым восстановителем – ее восстановленная форма.

Для определения направления реакции в близких к стандартным условиям необходимо сравнить E_{Ox_1/Red_1}^0 и E_{Ox_2/Red_2}^0 полуреакций и найти $\Delta E^0 = E_{Ox_1/Red_1}^0 - E_{Ox_2/Red_2}^0$. Это соответствует вычитанию из одной полуреакции восстановления другой полуреакции восстановления. При $\Delta E^0 > 0$ реакция окисления–восстановления протекает слева направо (пример 5.1), а при $\Delta E^0 < 0$ – в обратном направлении (пример 5.7).

Использование для оценки окислительно-восстановительной способности веществ удобной термодинамической характеристики, которой является окислительно-восстановительный (электродный, редокс-) потенциал, связано с отличительной особенностью полуреакций окисления и восстановления – возможностью их разделения в пространстве. Полуреакции можно осуществить в виде катодного (восстановление) и анодного (окисление) процессов в гальваническом элементе – электрохимической ячейке, служащей источником тока. Электрический ток возникает при переносе электронов, т. е. энергия химической реакции преобразуется в электрическую (рис. 5.1).

Для этого компоненты полуреакций помещаются в отдельные сосуды, которые соединяют солевым мостиком. Им может быть стеклянная трубочка, заполненная инертным гелем, пропитанным

сильным электролитом, не участвующим в редокс-реакциях (KCl на рис. 5.1). В каждый сосуд, погружается проволочка (пластинка) либо из инертного металла, либо из металла, участвующего в полуреакции. *Металл и компоненты полуреакции составляют полуэлемент или электрод*. Электроды подсоединяют к гальванометру или потенциометру – внешней цепи. При замыкании цепи гальванометр покажет наличие тока.

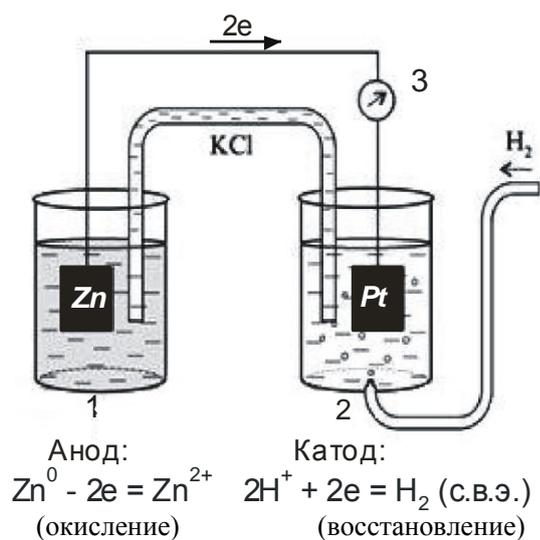
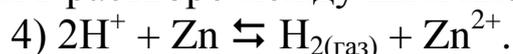


Рис. 5.1. Схема гальванического элемента: 1 – анод, 2 – катод, 3 – гальванометр.

На рис. 5.1 один полуэлемент состоит из цинковой пластинки, погруженной в раствор $ZnSO_4$ ($a(Zn^{2+}) = 1$ моль/л) (цинковый электрод). Другой – из платиновой пластинки, покрытой губчатой Pt (для лучшей адсорбции H_2 , который подается под давлением 101,3 кПа), погруженной в раствор с $a(H^+) = 1$ моль/л – стандартный водородный электрод (с.в.э.). При замыкании цепи электроны от цинка будут переходить к ионам H^+ и начнется суммарная реакция до установления равновесия, ко-

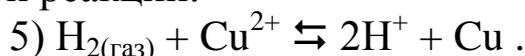
торая протекала бы и в растворе между Zn и кислотой:



Измеренная при этом ЭДС близка к величине:

$$\begin{aligned} ЭДС &= E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E^\circ_{2H^+/H_2} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = \Delta E^\circ = 0 - (-0,76) = \\ &= -E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = 0,76 \text{ В.} \end{aligned}$$

Если вместо электродной пары Zn^{2+}/Zn в левый сосуд поместить пару Cu^{2+}/Cu , при замыкании цепи стрелка гальванометра отклонится в другую сторону, поскольку электроны от водорода (анода) будут переходить к ионам Cu^{2+} , в результате чего медь из раствора будет осаждаться на медном электроде (катоде), что соответствует суммарной реакции:



$$\begin{aligned} \text{Тогда: } ЭДС &= E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{2H^+/H_2} = 0,34 - 0 = \\ &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 \text{ В.} \end{aligned}$$

Различие в направлении отклонения стрелки измерительного прибора в этих двух случаях указывает на различие в направлении самопроизвольно протекающей в гальваническом элементе химической реакции. Сила окислителя уменьшается в ряду: $\text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Zn}^{2+}$, а сила восстановителя уменьшается в ряду: $\text{Zn} > \text{H}_2 > \text{Cu}$.

Схематически гальванический элемент представляют, указывая слева направо: анод (*присваивают* знак «-»); границу раздела фаз (вертикальная черта); электролиты в анодном полуэлементе; границу раздела полуэлементов (две вертикальные черты); электролиты в катодном пространстве; границу раздела фаз (вертикальная черта); катод (*присваивают* знак «+»). Для гальванического элемента рис. 5.1 границей раздела полуэлементов (катода и анода) в растворе служит солевой мостик с KCl.

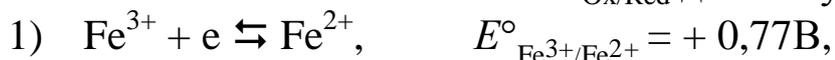
Упомянутые гальванические элементы (см. также примеры 5.21-5.23):



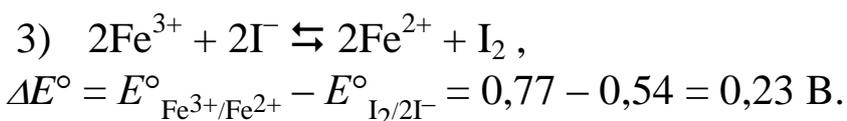
На практике для измерения потенциалов вместо с.в.э. используют электрод сравнения с известной величиной потенциала, чаще всего хлорсеребряный или насыщенный каломельный (пример 5.23).

Пример 5.1. В каком направлении протекает реакция между Fe^{3+} и I^- ?

Решение. Табличные значения $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$ для полуреакций:



Уравнивая 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, получаем:



$\Delta E^\circ > 0$, поэтому реакция 3) протекает в прямом направлении.

5.1.1. Расчет стандартного потенциала полуреакции, являющейся сочетанием двух полуреакций

Для определения неизвестного E° можно использовать справочные данные о E° двух полуреакций, сочетанием которых можно представить полуреакцию для новой пары:

- 1) $Ox_1 + ne \rightleftharpoons Red_1$ – с табличным значением E_1° ;
- 2) $Ox_2 + me \rightleftharpoons Red_2$ – с табличным значением E_2° ;
- 3) $Ox_2 + (m + n)e \rightleftharpoons Red_1$ – с неизвестным значением E_3° .

$$E_3^\circ = \frac{nE_1^\circ + mE_2^\circ}{m + n}. \quad (5.1)$$

Пример 5.2. Рассчитать E° полуреакции:



если известны: $E_{S/H_2S}^0 = 0,171 \text{ В}$ и $E_{H_2SO_3/S}^0 = 0,450 \text{ В}$.

Решение. Представим полуреакции, для которых E° известны и полуреакцию (3), потенциал которой надо вычислить:

- 1) $S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S, \quad E^\circ = 0,171 \text{ В};$
- 2) $H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S + 3H_2O, \quad E^\circ = 0,450 \text{ В};$
- 3) $H_2SO_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons H_2S + 3H_2O, \quad E^\circ = ?$

Используя формулу (5.1) находим потенциал:

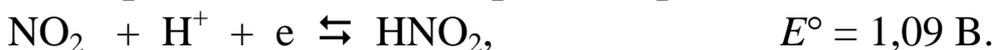
$$E_{H_2SO_3/H_2S}^0 = \frac{2 \cdot 0,171 + 4 \cdot 0,450}{6} = 0,357 \text{ В}.$$

Пример 5.3. Рассчитайте E_{NO_2/N_2O}^0 для полуреакции



исходя из величин $E_{HNO_2/N_2O}^0 = 1,29 \text{ В}$ и $E_{NO_2/HNO_2}^0 = 1,09 \text{ В}$.

Решение. Представим полуреакции с известными E° :



После удвоения второй полуреакции (для уравнивания коэффициентов при HNO_2) и сложения, получаем:



$$E_{NO_2/N_2O}^0 = \frac{4E_{HNO_2/N_2O}^0 + 2E_{NO_2/HNO_2}^0}{6} = \frac{4 \cdot 1,29 + 2 \cdot 1,09}{6} = 1,22 \text{ В}.$$

5.2. Вычисление потенциала в реальных условиях. Уравнение Нернста

В реальных условиях химического равновесия величина потенциала зависит от температуры и активностей окисленной и восстановленной форм. Количественно эта зависимость равновесного потенциала пары (E) выражается уравнением Нернста:

$$\begin{aligned} &\text{для полуреакции} \quad \text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red} \\ &\text{уравнение Нернста} \quad E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \end{aligned} \quad (5.2)$$

где: R – универсальная газовая постоянная ($8,31 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$);
 F – число Фарадея ($96493 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$);
 T – абсолютная температура (К);
 E – равновесный потенциал.

После подстановки постоянных величин и переходя к десятичным логарифмам, получаем коэффициенты 0,059 при 25°C и 0,058 при 20°C .

Тогда уравнение Нернста при 25°C можно записать так:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (5.3)$$

Обычно вместо активностей в расчетах используют концентрации окисленной и восстановленной форм, пренебрегая различием в величинах коэффициентов активностей обеих форм, которые при близких значениях сокращаются в уравнении (5.3).

Пример 5.4 . Вычислить $E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}$, если $[\text{Br}_2]_{\text{ж}} = 0,21 \text{ моль/л}$, а $[\text{Br}^-] = 0,012 \text{ моль/л}$.

Решение . Записываем уравнение полуреакции:



Записываем уравнение Нернста для данной полуреакции:

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = E^\circ_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} + (0,059/2) \lg([\text{Br}_2]/[\text{Br}^-]^2);$$

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,07 + (0,059/2) \lg(0,21/0,012^2) = 1,07 + 0,029 \cdot 3,163 = 1,16 \text{ В.}$$

5.3. Влияние электростатических и химических взаимодействий на величину потенциала. Формальный потенциал

В тех случаях, когда на величину равновесного потенциала влияют электростатические и химические факторы (см. главу 2), удобно пользоваться общими концентрациями окисленной и восстановленной форм (c_{Ox} и c_{Red}).

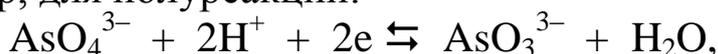
Поскольку, $a = \gamma\alpha c$, то уравнение Нернста приобретает вид:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox}\alpha_{Ox}}{\gamma_{Red}\alpha_{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}, \quad (5.4)$$

где сумма первых двух членов представляет собой формальный потенциал $E^{\circ'}_{Ox/Red}$. Он равен равновесному потенциалу при общих концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных 1, и заданных концентрациях всех других веществ, присутствующих в системе, но не меняющих степень окисления.

Как видно из уравнения (5.4), формальный потенциал $E^{\circ'}$, в отличие от стандартного E° , зависит от ионной силы, глубины протекания конкурирующих реакций и концентрации частиц, не являющихся окисленной и восстановленной формами, но принимающих участие в полуреакции. Именно формальный, а не стандартный потенциал следует использовать для оценки направления окислительно-восстановительной реакции в реальных условиях.

Например, для полуреакции:



согласно (5.4), уравнение Нернста для равновесного потенциала можно представить, помня о том, что $a(H_2O) = 1$ (стандартное состояние), в виде:

$$E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\gamma_{AsO_4^{3-}} \cdot \alpha_{AsO_4^{3-}}}{\gamma_{AsO_3^{3-}} \cdot \alpha_{AsO_3^{3-}}} + \frac{0,059}{2} \lg a(H^+)^2 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c(AsO_4^{3-})}{c(AsO_3^{3-})}. \quad (5.5)$$

Формальный потенциал $E^{\circ'}$ при этом можно представить как:

$$E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}^{\circ'} = E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\gamma_{AsO_4^{3-}} \cdot \alpha_{AsO_4^{3-}}}{\gamma_{AsO_3^{3-}} \cdot \alpha_{AsO_3^{3-}}} + \frac{0,059}{2} \lg a(H^+)^2. \quad (5.6)$$

5.3.1. Влияние ионной силы на потенциал

Коэффициенты активности ионов – участников окислительно-восстановительной полуреакции входят в числитель и знаменатель выражений (5.4) – (5.6). Поэтому легко видеть, что *заметное влияние ионной силы на величину E и E°' может проявляться, когда окисленная и восстановленная формы элементов входят в состав ионов с сильно отличающимися зарядами, или при разном числе ионов в правой и левой части полуреакций*. В частности, в выражениях (5.5) и (5.6) ионная сила раствора будет оказывать влияние на E и E°' , в основном через γ_{H^+} , поскольку $\gamma_{\text{AsO}_4^{3-}} \approx \gamma_{\text{AsO}_3^{3-}}$.

Пример 5.5. Рассчитать формальный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при ионной силе, равной 0,1 и 0,01.

Решение. Записываем уравнение полуреакции:



При $I = 0,1$ $\gamma_{\text{Fe}^{3+}} = 0,16$, $\gamma_{\text{Fe}^{2+}} = 0,43$;

при $I = 0,01$ $\gamma_{\text{Fe}^{3+}} = 0,44$, $\gamma_{\text{Fe}^{2+}} = 0,67$.

С учетом вышеприведенных уравнений и (5.3) можно записать при молярных долях $\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$ и $\alpha_{\text{Fe}^{2+}}$, равных 1 и $n = 1$:

$$E^\circ' = E^\circ + 0,0591 \lg(\gamma_{\text{Fe}^{3+}}/\gamma_{\text{Fe}^{2+}}).$$

При $I = 0,01$ $E^\circ' = 0,77 + 0,0591 \lg(0,44/0,67) = 0,77 - 0,011 = 0,76 \text{ В.}$

При $I = 0,1$ $E^\circ' = 0,77 + 0,0591 \lg(0,16/0,43) = 0,77 - 0,025 = 0,74 \text{ В.}$

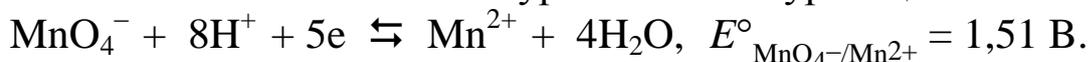
Проведенные расчеты показывают, что с ростом ионной силы раствора снижается окислительная способность ионов Fe^{3+} . Однако при изменении ионной силы в 10 раз потенциал изменяется всего лишь на 0,02 В (на 2,6 %) даже для ионов с зарядом окисленной и восстановленной форм, отличающимся в 1,5 раза (Fe^{3+} и Fe^{2+}).

5.3.2. Влияние рН раствора на величину потенциала

Влияние рН на величину потенциала проявляется для полуреакций, протекающих с участием «ионов среды» – H^+ и OH^- , причем оно может быть настолько значительным, что способно изменить направление (пример 5.7) окислительно-восстановительной реакции.

Пример 5.6. Рассчитайте равновесный и формальный потенциалы пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (строго говоря, пары $\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$), если $[\text{MnO}_4^-] = 0,20$ и $[\text{Mn}^{2+}] = 0,1$ моль/л при $\text{pH} = 5$ и $\text{pH} = 1$.

Решение. Записываем уравнение полуреакции:



С учетом вывода, сделанного в примере 5.5, и ввиду отсутствия данных о составе раствора, будем считать $I = 0$, а γ ионов равными 1. Тогда равновесный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ можно вычислить по уравнению Нернста вида (5.4) или (5.5), а по уравнению, подобному (5.6) – формальный.

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + (0,059/5) \lg[\text{H}^+]^8 + (0,059/5) \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

При $\text{pH} = 5$ или $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/л, в отсутствие побочных реакций ($\alpha = 1$):

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + (0,059/5) \lg(10^{-5})^8 + (0,059/5) \lg(0,2/0,1) = 1,042 \text{ В;}$$

$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + (0,059/5) \lg[\text{H}^+]^8 = 1,51 + (0,059/5) \lg(10^{-5})^8 = 1,038 \text{ В.}$$

При $\text{pH} = 1$ или $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ моль/л, в отсутствие побочных реакций ($\alpha = 1$):

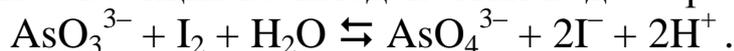
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + (0,059/5) \lg(10^{-1})^8 + (0,059/5) \lg(0,2/0,1) = 1,420 \text{ В;}$$

$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + (0,059/5) \lg[\text{H}^+]^8 = 1,51 + (0,059/5) \lg(10^{-1})^8 = 1,416 \text{ В.}$$

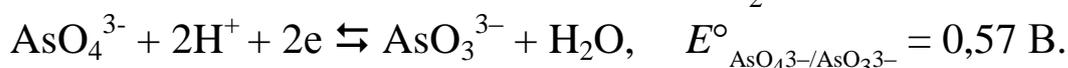
Сравнивая E° (при $\text{pH}=0$) и E°' для пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при различных pH , можно видеть сильную зависимость окислительной способности формы MnO_4^- от pH , проявляющуюся в её увеличении с ростом кислотности раствора.

Пример 5.7. Определите направление реакции взаимодействия иода с арсенитом натрия при $\text{pH} = 0$, $\text{pH} = 4$ и $\text{pH} = 8$.

Решение. Реакция взаимодействия иода с арсенит-ионом:



Полуреакции и стандартные потенциалы пар:



Сравнение E° данных пар показывает, что арсенат-ион являет-

ся более сильным окислителем, чем иод. Если, как это предполагается по реакции, окислителем считать иод, то:

$$\Delta E^\circ = 0,54 - 0,57 = -0,03 \text{ В, т.е. } \Delta E^\circ < 0.$$

Следовательно, в стандартных условиях ($a_{\text{H}^+} = 1$, $\text{pH} = 0$) равновесие данной реакции будет смещено влево, иод не будет окислять арсенит.

Вычислим формальные потенциалы пары $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ с учетом pH по формуле (5.6) ($E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\circ$ от pH не зависит). При $\text{pH} = 4$:

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^{0'} = E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{H}^+)^2 = 0,57 + \frac{0,059}{2} \lg(10^{-4})^2 = 0,334 \text{ В};$$

при $\text{pH} = 8$:
$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^{0'} = 0,57 + \frac{0,059}{2} \lg(10^{-8})^2 = 0,098 \text{ В}.$$

Сравнивая $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\circ$ с полученными значениями $E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^{0'}$ видим, что с ростом pH формальный потенциал пары $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ уменьшается, $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\circ$ становится значительно больше, чем $E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^{0'}$ значит арсенит будет окисляться иодом и реакция пойдет в прямом направлении.

При $\text{pH} = 4$: $\Delta E^{0'} = 0,54 - 0,334 = 0,206 \text{ В, т.е. } \Delta E^{0'} > 0;$

при $\text{pH} = 8$: $\Delta E^{0'} = 0,54 - 0,098 = 0,442 \text{ В, т.е. } \Delta E^{0'} > 0.$

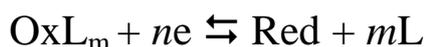
5.3.3. Влияние комплексообразования на величину потенциала

Окисленная или восстановленная формы системы могут связываться в комплексы или образовывать малорастворимые соединения. В таких случаях образуется новая пара, стандартный потенциал которой связан с потенциалом пары Ox/Red через константу, характеризующую побочную реакцию. В случае образования комплекса – это константа устойчивости комплекса β , а в случае образования малорастворимого соединения – константа растворимости малорастворимого электролита или произведение растворимости K_s .

Учет комплексообразования можно провести через молярные доли форм по общему уравнению (5.4) с использованием (2.8). При условии преобладания комплекса одного состава - OxL_m , для которого

$$\beta_m = [\text{OxL}_m]/[\text{Ox}][\text{L}]^m$$

и при участии OxL_m в полуреакции



уравнение Нернста примет вид:

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}} = \underbrace{E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m}}_{E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{L}]^m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}]} \quad (5.7)$$

Аналогично, при связывании восстановленной формы в комплекс:

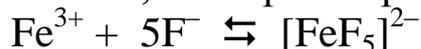
$$E_{\text{Ox/RedL}_m} = \underbrace{E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta_m}_{E_{\text{Ox/RedL}_m}^0} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{L}]^m + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{RedL}_m]} \quad (5.8)$$

Суммы первых трех членов в этих уравнениях представляют собой формальные потенциалы пар: $E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^{\circ'}$ и $E_{\text{Ox/RedL}_m}^{\circ'}$.

Формулы (5.7 – 5.10) могут быть использованы и в решении обратных задач – вычисления соответствующих констант по значениям потенциалов (примеры 5.9, 5.11).

Пример 5.8. Рассчитать формальный потенциал окислительно-восстановительной пары, образованной ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , в 2М растворе фторида аммония, если $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,0010$ моль/л.

Решение. Ионы Fe^{3+} (окисленной формы) вступают в реакции комплексообразования с ионами F^- . Поскольку ионы F^- взяты в большом избытке, можно считать, что в растворе протекает реакция



и образуется пара $[\text{FeF}_5]^{2-}/\text{Fe}^{2+}$.

Рассчитаем $E_{[\text{FeF}_5]^{2-}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'}$ по формуле (5.7):

$$E_{[\text{FeF}_5]^{2-}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} = E_{[\text{FeF}_5]^{2-}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg(1/\beta_5) + 0,059 \lg(1/[\text{F}^-]^5);$$

справочные данные: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77$ В; $\lg \beta_5 = 16,1$; $\beta_5 = 1,26 \cdot 10^{16}$;

$$E_{[\text{FeF}_5]^{2-}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} = 0,77 + 0,059 \lg(1/1,26 \cdot 10^{16}) + 0,059 \lg(1/2^5) = -0,27$$
 В.

Следовательно, связывание Fe^{3+} , т. е. окисленной формы в комплекс, привело к сильному снижению стандартного потенциала $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и, соответственно, окислительных свойств Fe^{3+} .

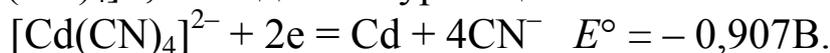
Учет конкурирующих реакций можно провести и по формуле (5.4), предварительно вычислив молярную долю свободных ионов Fe^{3+} ($\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$) по формуле (2.8):

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{1}{1 + 10^{6,04} \cdot 2 + 10^{10,74} \cdot 2^2 + 10^{13,74} \cdot 2^3 + 10^{15,74} \cdot 2^4 + 10^{16,1} \cdot 2^5} = 2,04 \cdot 10^{-18};$$

$$E'_{[\text{FeF}_5]^{2-}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg(\alpha_{\text{Fe}^{3+}}) = 0,77 + 0,059 \lg(2,04 \cdot 10^{-18}) = -0,27 \text{ В.}$$

Результаты расчетов двумя способами получаются одинаковыми, что указывает на правильность предположения о преобладании формы $[\text{FeF}_5]^{2-}$ и об отсутствии необходимости учета других форм комплексных ионов.

Пример 5.9. Вычислите константу устойчивости комплексного иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, если для полуреакции:



Решение. Найти величину β_4 для комплексного иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ можно, используя формулу (5.7), согласно которой

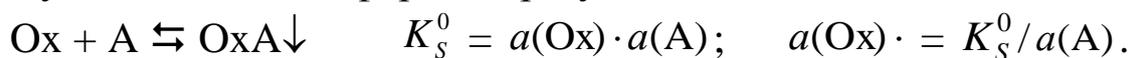
$$E_{OxL_m/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m}.$$

Стандартный потенциал $E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403 \text{ В}$. Тогда:

$$\begin{aligned} -\lg \beta_4 &= (E^\circ_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Cd}, 4\text{CN}^-} - E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}) \cdot 2/0,059 = \\ &= (-0,907 + 0,403) \cdot 2/0,059 = -17,1; \quad \beta_4 = 1,22 \cdot 10^{17} \end{aligned}$$

5.3.4. Влияние образования малорастворимых соединений на потенциал

Пусть окисленная форма образует осадок с анионом А:



$\text{Ox} + e \rightleftharpoons \text{Red}$ и полная полуреакция: $\text{OxA} + e \rightleftharpoons \text{Red} + \text{A}$.

После подстановки и преобразования получаем уравнение Нернста

вида:
$$E_{\text{OxA}/\text{Red}} = \underbrace{E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_s^0}_{E_{\text{OxA}/\text{Red}}^0} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{a(\text{Red}) \cdot a(\text{A})}. \quad (5.9)$$

Аналогично, если восстановленная форма малорастворима:

$$E_{\text{Ox}/\text{RedA}} = \underbrace{E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_s^0}}_{E_{\text{Ox}/\text{RedA}}^0} + \frac{0,059}{n} \lg (a(\text{Ox}) \cdot a(\text{A})). \quad (5.10)$$

Пример 5.10. Как изменится потенциал пары $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$, если в раствор ввести AgNO_3 ? Ионную силу не учитывать.

Решение. В этом случае в осадок связывается восстановленная форма по реакции:



Для полуреакции $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + \text{Ag}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{AgBr} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ уравнение Нернста имеет вид уравнения (5.9).

С учетом $E^\circ_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-} = 1,45 \text{ В}$ вычисляем $E^\circ_{\text{BrO}_3^-/\text{AgBr}}$:

$$E^\circ_{\text{BrO}_3^-/\text{AgBr}} = 1,45 + (0,059/6)\lg(1/5,3 \cdot 10^{-13}) = 1,45 + 0,12 = 1,57 \text{ В}.$$

Следовательно, окислительно-восстановительный потенциал пары увеличивается при связывании в малорастворимое соединение восстановленной формы, при этом возрастает сила окислителя.

Пример 5.11. Определите $K_S^0(\text{CuI})$, если известны потенциалы пар: $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,153 \text{ В}$ и $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = 0,858 \text{ В}$.

Решение. По условию очевидно, что восстановленная форма первой пары образует малорастворимое соединение CuI . Используя формулу (5.10), рассчитываем $K_S^0(\text{CuI})$:

$$E^\circ_{\text{Ox}/\text{RedA}} = E^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_S^0};$$

$$-\lg K_S^0 = (E^\circ_{\text{Ox}/\text{RedA}} - E^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}}) \cdot 1/0,059;$$

$$-\lg K_S^0 = (E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+})/0,059 = (0,858 - 0,153)/0,059 = 11,95;$$

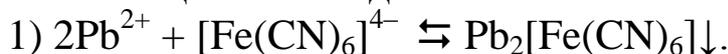
$$K_S^0(\text{CuI}) = 1,12 \cdot 10^{-12}.$$

Пример 5.12.* К 10,0 мл 0,010 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, содержащего также $4,00 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, добавили некоторый объем 0,0340 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Количество добавленного $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ меньше стехиометрического в реакции взаимодействия с ионами свинца. Потенциал платинового электрода, погруженного в полученный раствор, равен 0,705 В (по отношению к с.в.э.). Вычислите а) равновесную концентрацию ионов Pb^{2+} в полученном растворе (с учетом ионной силы, соответствующей 0,1 М KNO_3); б) величину потенциала платинового электрода в растворе при стехиометрическом количестве добавленного $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Для справки: $K_S^0(\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 9,55 \cdot 10^{-19}$,

$$E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^0 = 0,364 \text{ В.}$$

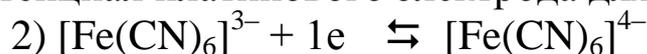
Решение. Реакция взаимодействия:



Вычисленные по уравнению $\lg \gamma_i = \frac{-0,511 \cdot Z_i^2 \cdot I^{0,5}}{(1 + 1,5 \cdot I^{0,5})} + 0,2 \cdot I \cdot Z_i^2$

коэффициенты активности составляют: $\gamma_{\text{Pb}^{2+}} = 0,44$; $\gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 0,037$.

Равновесный потенциал платинового электрода для полуреакции:



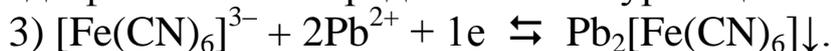
определяется по уравнению Нернста вида:

$$E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^0 + 0,059 \lg \frac{a([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})}{a([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})}.$$

а) при количестве $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, меньшем стехиометрического по реакции осаждения 1), в растворе остаются ионы Pb^{2+} , в присутствии которых:

$$a([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = \frac{K_S^0}{a_{\text{Pb}^{2+}}^2} = \frac{K_S^0}{\gamma_{\text{Pb}^{2+}}^2 \cdot [\text{Pb}^{2+}]^2}.$$

То есть в присутствии ионов Pb^{2+} равновесный потенциал платинового электрода фактически определяется полуреакцией:



После подстановки в уравнение Нернста выражения для $a([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$ получаем уравнение вида (5.10). Решаем его, подставляя имеющиеся данные:

$$0,705 = 0,364 + 0,059 \cdot \lg 4 \cdot 10^{-4} - 0,059 \cdot \lg 9,55 \cdot 10^{-19} + 0,059 \cdot 2 \lg 0,44 + 0,059 \cdot 2 \lg [\text{Pb}^{2+}];$$

$$0,705 = 1,185 + 0,059 \cdot 2 \lg [\text{Pb}^{2+}];$$

$$\lg [\text{Pb}^{2+}] = -0,480 / 2 \cdot 0,059 = -4,068; \quad [\text{Pb}^{2+}] = 8,55 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

б) при стехиометрическом количестве добавленного осадителя в реакции 1) концентрация $[\text{Pb}^{2+}]$ будет определяться растворимостью $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_S^0}{2^2 \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}}^2 \cdot \gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}} = \sqrt[3]{\frac{9,55 \cdot 10^{-19}}{4 \cdot 0,44^2 \cdot 0,037}} = 3,22 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 2S = 6,44 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Тогда равновесный потенциал платинового редокс-электрода будет равен:

$$E = 1,185 + 0,059 \cdot 2 \lg[\text{Pb}^{2+}] = 1,185 + 0,059 \cdot 2 \lg(6,44 \cdot 10^{-6}) = 0,572 \text{ В.}$$

5.4. Расчеты с использованием константы равновесия окислительно-восстановительной реакции

5.4.1. Расчет константы равновесия по стандартным и формальным потенциалам

Направление реакции, полноту её протекания, а также равновесные концентрации компонентов или растворимость веществ в ходе окислительно-восстановительной реакции, можно оценить по ее константе равновесия (см. разделы 2.3, 5.1), которая в справочниках не приводится, но связана с табличными значениями стандартных потенциалов. Термодинамическую константу (K^0) можно вычислить по формуле:

$$\lg K^0 = \frac{(E_{(Ox)}^0 - E_{(Red)}^0)n}{0,059} = \frac{\Delta E^0 n}{0,059}, \quad (5.11)$$

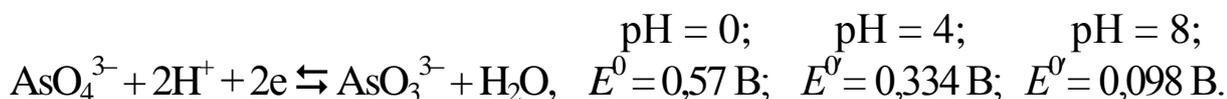
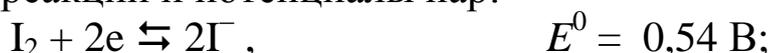
где n – число электронов, передаваемых в ходе реакции окислительно-восстановительного взаимодействия; $E_{(Ox)}^0$ и $E_{(Red)}^0$ – стандартные потенциалы пар предполагаемого окислителя и восстановителя. В реальных условиях вместо стандартных потенциалов следует воспользоваться формальными и вычислить условную константу равновесия K' .

Пример 5.13. Вычислить константу равновесия реакции окисления иодом арсенит-иона с учетом кислотности среды в условиях примера 5.7.

Решение. Воспользуемся данными о E^0 и $E^{0'}$ для полуреакций, полученными в примере 5.7.

Уравнение реакции: $\text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$;

полуреакции и потенциалы пар:



В стандартных условиях (рН = 0) рассчитаем термодинамическую константу равновесия K^0 указанной реакции по формуле (5.11). В качестве окислителя предполагается I_2 .

$$\lg K^0 = \frac{(E_{I_2/2I^-}^0 - E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}^0) \cdot 2}{0,059} = \frac{(0,54 - 0,57) \cdot 2}{0,059} = -1,02; \quad K^0 = 10^{-1,02} = 0,096.$$

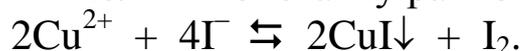
Поскольку $K^0 < 1$, равновесие реакции смещено влево. Вычислим значения K' при других значениях рН. При рН = 4:

$$\lg K' = \frac{(E_{I_2/2I^-}^0 - E'_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}) \cdot 2}{0,059} = \frac{(0,54 - 0,33) \cdot 2}{0,059} = 7,12; \quad K' = 1,3 \cdot 10^7;$$

при рН = 8: $\lg K' = (0,54 - 0,1) \cdot 2 / 0,059 = 14,9; \quad K' = 10^{15}.$

Расчеты показывают, что для практически полного смещения равновесия вправо необходимо создать рН > 4.

Пример 5.14. Вычислить константу равновесия реакции:



Решение. Представим полуреакции и соответствующие им E^0 :



Предложенную реакцию можно представить как сумму ступенчатых процессов, характеризующихся соответствующими константами:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2Cu^+ + I_2, \quad K_1 = 10^{\frac{(0,159 - 0,536) \cdot 2}{0,059}} = 1,66 \cdot 10^{-13};$$

$$2I^- + 2Cu^+ \rightleftharpoons 2CuI \downarrow, \quad K_2 = \frac{1}{K_s^2(CuI)} = \frac{1}{(1,1 \cdot 10^{-12})^2} = 8,26 \cdot 10^{23}.$$

Общая константа равновесия суммарной реакции равна произведению $K_1 \cdot K_2$ (см. также раздел 2.3):

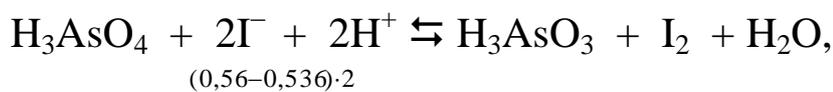
$$K = K_1 \cdot K_2 = 1,66 \cdot 10^{-13} \cdot 8,26 \cdot 10^{23} = 1,37 \cdot 10^{11}.$$

Значение константы показывает, что реакция будет протекать до конца даже при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ.

5.4.2. Вычисление равновесных концентраций по величине константы

Пример 5.15. Вычислить равновесные концентрации частиц в растворе, содержащем H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , H^+ , I_2 , Γ . Считать, что $c(\text{H}^+) = 2,0$ моль/л; $c(\text{H}_3\text{AsO}_4) = c(\text{H}_3\text{AsO}_3) = c(\Gamma) = c(\text{I}_2) = 0,1$ моль/л. (Ионную силу не учитывать).

Решение. В растворе присутствуют две пары: $E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3}^0 = 0,56 \text{ В}$ и $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,536 \text{ В}$. Их сравнение позволяет предположить реакцию

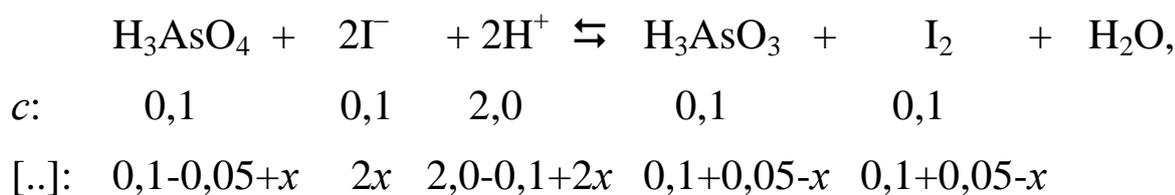


для которой $K = 10^{\frac{(0,56-0,536) \cdot 2}{0,059}} = 6,51$.

Величина $K > 1$, реакция протекает в прямом направлении, причем дополнительное смещение равновесия происходит из-за избытка (по условию) ионов H^+ по отношению к стехиометрическому. Для расчета равновесных концентраций необходимо воспользоваться выражением константы равновесия через равновесные концентрации:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4] \cdot [\Gamma]^2 \cdot [\text{H}^+]^2} = 6,51.$$

Обозначим исходные и равновесные концентрации (в недостатке Γ).



Подставляя в выражение для константы равновесия обозначенные равновесные концентрации, получаем:

$$6,51 = \frac{(0,15 - x)^2}{(0,05 + x) \cdot (2x)^2 \cdot (1,9 + 2x)^2}.$$

Решая уравнение методом подстановки, находим $x = 0,038$.

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 0,05 + 0,038 = 0,088 \text{ моль/л};$$

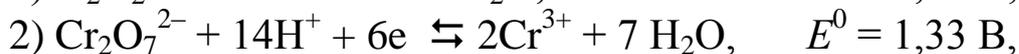
$$[\text{H}_3\text{AsO}_3] = [\text{I}_2] = 0,15 - 0,038 = 0,112 \text{ моль/л};$$

$$[\Gamma] = 0,038 \cdot 2 = 0,076 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^+] = 1,9 + 0,076 \approx 1,98 \text{ моль/л}.$$

Пример 5.16.* Вычислить равновесные концентрации ионов Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и H_2O_2 в растворе, содержащем 0,2 моль CrCl_3 и 0,3 моль H_2O_2 в 1 литре, считая, что рН поддерживается равным 1.

Решение. Рассматривая полуреакции и E^0 :

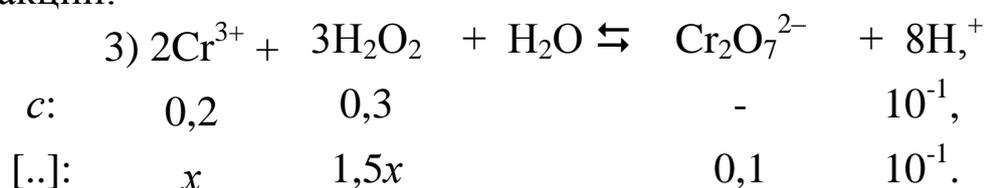


предполагаем протекание реакции 3) – окисления ионов хрома (III).

Константа равновесия этой реакции ($n = 6$):

$$\lg K = \frac{(1,77 - 1,33)6}{0,059} = 44,75; \quad K = 5,6 \cdot 10^{44}.$$

Обозначим исходные и равновесные концентрации для участников реакции:



Подставляем соответствующие величины в выражение для K и находим равновесные концентрации:

$$K = 5,62 \cdot 10^{44} = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^8}{[\text{Cr}^{3+}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^3} = \frac{0,1 \cdot (10^{-1})^8}{x^2 \cdot (3/2x)^3};$$

$$x = [\text{Cr}^{3+}] = \sqrt[5]{5,27 \cdot 10^{-55}} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,5 \cdot [\text{Cr}^{3+}] = 2,1 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

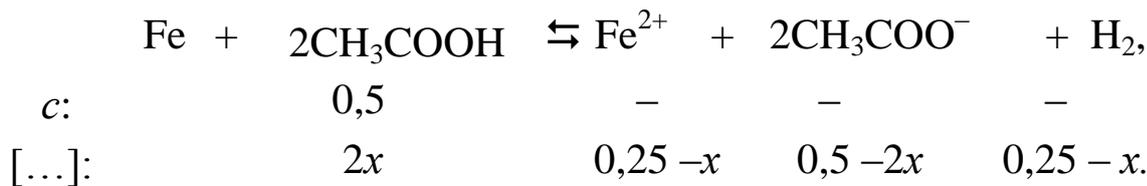
5.4.3. Вычисление растворимости веществ в окислительно-восстановительной реакции

Пример 5.17. Вычислить растворимость железа (г/л) в 0,500 М уксусной кислоте.

Решение. Сравнение стандартных потенциалов пар $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ и $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,473 \text{ В}$, а также вычисленная по ступенчатым константам общая константа равновесия:

$$K = K_a^2 \cdot K_{\text{Ox/Red}} = (1,76 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 10^{\frac{0 - (-0,473) \cdot 2}{0,059}} = 3,35 \cdot 10^6$$

указывают на протекание прямой реакции:



С учетом высокого значения K ($3,35 \cdot 10^6 \gg 1$), предполагается низкое значение x ($x \ll 0,25$ моль/л).

Растворимость H_2 при 25°C составляет $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, поэтому в выражение константы подставляем эту величину равновесной концентрации H_2 , а не завышенное значение $0,25$ моль/л.

$$3,35 \cdot 10^6 = \frac{(0,25 - x) \cdot (0,5 - 2x)^2 \cdot 8 \cdot 10^{-4}}{4x^2} \approx \frac{0,25 \cdot 0,5^2 \cdot 8 \cdot 10^{-4}}{4x^2};$$

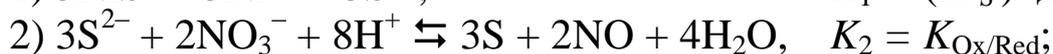
$$x = \sqrt{3,73 \cdot 10^{-12}} = 1,93 \cdot 10^{-6} \text{ (действительно, } x \ll 0,25\text{)}.$$

Растворимость железа равна $0,25$ моль/л или $0,25 \cdot 56 = 14$ г/л.

Пример 5.18. Вычислить растворимость сульфида никеля в 2M HNO_3 .

Решение. $E_{S/S^{2-}}^0 = -0,48\text{В}$, $E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0 = 0,96\text{В}$.

Реакцию растворения NiS в HNO_3 (реакция 3) можно представить как сумму двух процессов:

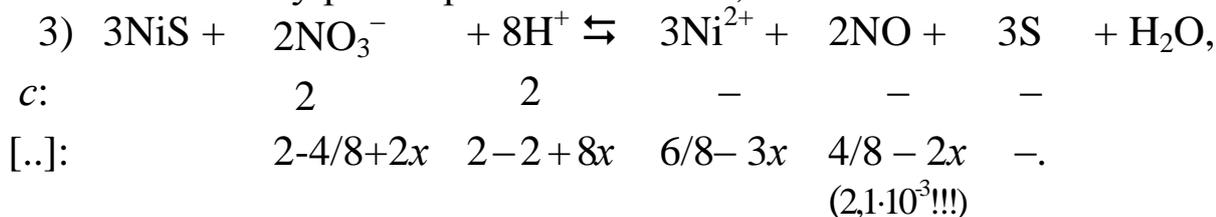


$$K = (K_S^0)^3 \cdot K_{\text{Ox/Red}} = (3,2 \cdot 10^{-19})^3 \cdot 10^{\frac{(0,96 - (-0,48)) \cdot 6}{0,059}} =$$

$$= 3,28 \cdot 10^{-56} \cdot 2,46 \cdot 10^{146} = 9,04 \cdot 10^{90}; \quad \text{т.е. } K \gg 1.$$

Введем обозначения исходных и равновесных концентраций частиц в растворе. Сравнение стехиометрических соотношений ионов NO_3^- и H^+ и их исходных концентраций показывает, что ионы H^+ взяты в недостатке. Поэтому, с учетом стехиометрических соотношений, выразим убыль концентрации взятых частиц (ионов кислоты) и добавление продуктов реакции через исходную концентрацию ионов H^+ . За x обозначим концентрацию одной частицы, расходуемой или образующейся вследствие частичной обратимости реакции (для общего случая взаимодействия). Учитывая, что растворимость NO при $25^\circ\text{C} \sim 2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что меньше его концентрации $0,5$ моль/л ($4/8$), способной образоваться по данной ре-

акции (из-за необратимости реакции x мало), в расчетах используем именно величину растворимости $\text{NO} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.



$$9,04 \cdot 10^{90} = \frac{(0,75 - 3x)^3 \cdot (2,1 \cdot 10^{-3})^2}{(1,5 + 2x)^2 \cdot (8x)^8}; \quad x = \sqrt[8]{\frac{2,35 \cdot 10^{-11}}{9,04 \cdot 10^{90}}} = 2,00 \cdot 10^{-13}.$$

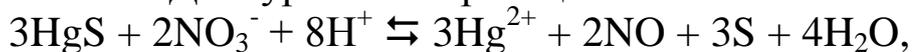
Следовательно, растворимость NiS в 2 М HNO_3 составляет:

$$S(\text{NiS}) = [\text{Ni}^{2+}] = 6/8 = 0,75 \text{ моль/л.}$$

Для данной реакции, протекающей необратимо, расчет можно было провести сразу по концентрации компонента, взятого в недостатке. Подробная же запись для вычисления x сделана, чтобы показать, как провести такой расчет в любом случае с $K > 1$.

Пример 5.19.* Вычислить растворимость HgS в 6 М HNO_3 .

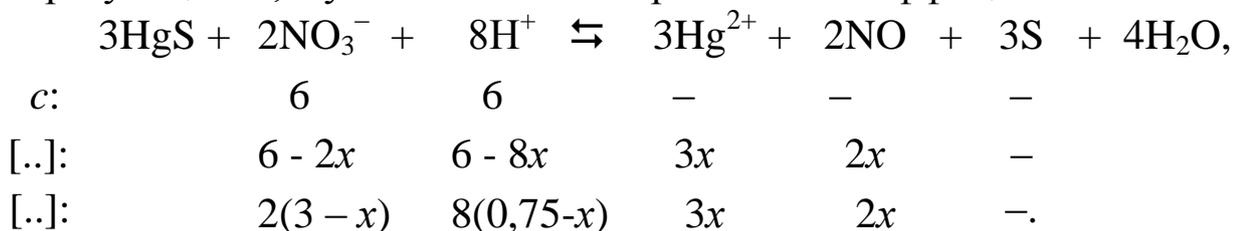
Решение. Для уравнения реакции:



рассуждая как в примере 5.16 с той же $K_{\text{Ox/Red}}$, получаем существенное отличие в величине общей константы равновесия из-за различия в величинах K_S^0 для HgS и NiS .

$$K = (K_S^0(\text{HgS}))^3 \cdot K_{\text{Ox/Red}} = (1,6 \cdot 10^{-52})^3 \cdot 2,76 \cdot 10^{146} = 1,13 \cdot 10^{-9}, \text{ т. е. } K \gg 1.$$

В этом случае за x обозначим концентрацию одной образующейся частицы в ходе реакции с $K \ll 1$. Равновесные концентрации ионов в левой части уравнения выразим как разности исходных и образующихся, с учетом стехиометрических коэффициентов:



Подставляем равновесные концентрации в выражение для константы и решаем уравнение:

$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}]^3 \cdot [\text{NO}]^2}{[\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^8} = \frac{(3x)^3 \cdot (2x)^2}{8^8 \cdot (0,75 - x)^8 \cdot 2^2 \cdot (3 - x)^2} = 1,13 \cdot 10^{-9}.$$

$$x = 0,155; \quad S(\text{HgS}) = [\text{Hg}^{2+}] = 3x = 3 \cdot 0,155 = 0,465 \text{ моль/л.}$$

При этом $[\text{NO}] = 2x = 0,31$ моль/л, что больше $S(\text{NO})$, составляющей $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Следовательно, расчет необходимо повторить с $[\text{NO}] = 2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (справочные данные по растворимости NO):

$$1,13 \cdot 10^{-9} = \frac{(3x)^3 \cdot (2,1 \cdot 10^{-3})^2}{8^8 \cdot (0,75 - x)^8 \cdot 2^2 \cdot (3 - x)^2},$$

откуда: $x = 0,481; \quad S(\text{HgS}) = [\text{Hg}^{2+}] = 3x = 0,481 \cdot 3 = 1,44$ моль/л.

5.5. Расчеты с использованием ЭДС гальванического элемента

При проведении подобных расчетов используются два уравнения Нернста с разными редокс-парами или разными концентрациями компонентов редокс-пар. В свою очередь, концентрация компонентов редокс-пары может быть связана с любым видом взаимодействий в растворе из рассматриваемых в главах 2,3,6 и разделах 5.2-5.3. Расчеты с использованием ЭДС гальванического элемента приближают к пониманию изучаемого в дальнейшем потенциометрического метода анализа.

Пример 5.20. Приведите схему и вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из редокс-пар Pb^{2+}/Pb и Zn^{2+}/Zn при стандартных активностях всех участников и константу равновесия, протекающей в нем окислительно-восстановительной реакции.

Решение. справочные данные:

$$E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ В}, \quad E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,764 \text{ В.}$$

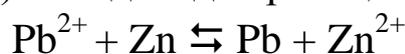
В гальваническом элементе должна протекать самопроизвольная реакция с $\Delta E^\circ > 0$ (разд. 5.1). Для этого катодом должен быть свинцовый электрод, анодом – цинковый.

Схема гальванического элемента:



$$\text{ЭДС} = \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,126 - (-0,764) = 0,638 \text{ В.}$$

По формуле (5.11) находим для реакции:



$$\lg K^0 = \frac{(E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}) \cdot 2}{0,059} = \frac{\Delta E^\circ \cdot n}{0,059} = \frac{0,638 \cdot 2}{0,059} = 21,63 \text{ и } K^0 = 4,24 \cdot 10^{21}.$$

Пример 5.21. Приведите схему гальванического элемента, определите его ЭДС и константу протекающей в нем реакции. Элемент состоит из свинцового полуэлемента (свинцовой пластинки, погруженной в раствор, содержащий взвесь PbSO_4 в $0,10 \text{ M}$ Na_2SO_4), цинкового полуэлемента (цинковой пластинки в $0,020 \text{ M}$ растворе ZnSO_4) и солевого мостика с KNO_3 .

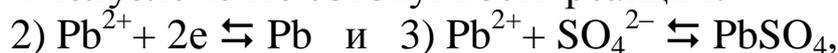
Решение. Рассматривая стандартные потенциалы редокс-пар ($E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ В}$ и $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,764 \text{ В}$), можем установить катод и анод в данном гальваническом элементе согласно раздела 5.1 (см. также пример 5.20): сила Pb^{2+} как окислителя выше, чем Zn^{2+} , значит цинковый полуэлемент – анод, а свинцовый – катод.

Схема элемента:

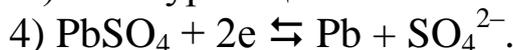


Полуреакция на аноде: 1) $\text{Zn} - 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$,

а в катодном полуэлементе совокупность реакций:



приводящих (разд. 5.3.4) к полуреакции:



Вычислим, пренебрегая влиянием ионной силы и учитывая связывание Pb^{2+} в малорастворимое соединение, потенциалы соответствующих электродов по уравнению Нернста (см. формулы (5.3) и (5.9) при $a(\text{Red}) = 1$):

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + (0,059/2) \lg[\text{Zn}^{2+}];$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,764 + (0,059/2) \lg 0,020 = -0,814 \text{ В}.$$

$$E'_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + (0,059/2) \lg K'_s(\text{PbSO}_4) + (0,059/2) \lg (1/[\text{SO}_4^{2-}]);$$

$$E'_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = -0,126 + (0,059/2) \lg 1,6 \cdot 10^{-8} + (0,059/2) \lg (1/0,10) = -0,326 \text{ В}.$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{E^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}}$$

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E'_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,326 - (-0,814) = 0,488 \text{ В}.$$

Для протекающей в гальваническом элементе реакции



можно вычислить константу равновесия по формуле (5.11):

$$\lg K' = \frac{(E'_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}) \cdot 2}{0,059} = \frac{(-0,326 - (-0,764)) \cdot 2}{0,059} = 14,85;$$

$$K' = 7,04 \cdot 10^{14}.$$

Пример 5.22. Вычислите ЭДС гальванического элемента:
 (–) Pt, H₂ | NH₄Cl (1,76·10⁻²М) || AgNO₃ (0,010 М), NH₃ (2,0 М) | Ag (+).

Решение. Справочные данные: $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,800$ В. При вычислениях пренебрежем влиянием ионной силы.

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}.$$

Равновесный потенциал водородного электрода зависит от pH, значение которого при $c(\text{NH}_4^+) = 1,76 \cdot 10^{-2}$ моль/л составляет 5,5 (пример 3.14).

Реакция в анодном полуэлементе: $\text{H}_2 - 2e \rightleftharpoons 2\text{H}^+$.

$E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$, давление водорода – 1 атм. По уравнению Нернста:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = (0,059/2) \lg [\text{H}^+]^2 = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 5,5 = -0,324 \text{ В}.$$

На катоде вместо равновесия $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ в присутствии избытка NH₃ устанавливается равновесие $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$.

В таком случае вычисление равновесного потенциала можно провести по формуле (5.7), учитывая, что $\beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = \beta_2 = 1,62 \cdot 10^7$ и $a(\text{Ag}) = 1$:

$$E_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \frac{1}{\beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}} + 0,059 \lg \frac{1}{[\text{NH}_3]^2} + 0,059 \lg [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+].$$

В условиях большого избытка лиганда:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx c(\text{Ag}^+) = 0,010 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_3] = c(\text{NH}_3) - 2 c(\text{Ag}^+) = 2 - 2 \cdot 0,01 = 1,98 \text{ моль/л}.$$

$$E_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}} = 0,800 + 0,059 (\lg(1/1,62 \cdot 10^7) + \lg(1/1,98^2) + \lg 0,010) = \underline{0,221} \text{ В}.$$

Можно провести расчет равновесного потенциала катода как серебряного электрода, рассчитав $[\text{Ag}^+]$ в условиях комплексообразования. В примере 4.1 для указанных условий найдена α_{Ag^+} , равная $1,5 \cdot 10^{-8}$.

$$[\text{Ag}^+] = c(\text{Ag}^+) \cdot \alpha_{\text{Ag}^+} = 0,01 \cdot 1,5 \cdot 10^{-8} = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}.$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,059 \lg(1,5 \cdot 10^{-10}) = \underline{0,221} \text{ В}.$$

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = 0,221 - (-0,324) = 0,545 \text{ В}.$$

Пример 5.23.* Вычислите равновесную и аналитическую концентрацию (с учетом ионной силы) ионов свинца в растворе катодного полуэлемента, если после добавления к 20,0 мл раствора соли свинца 1,30 мл 0,0340 М K₄[Fe(CN)₆] измеренная величина

ЭДС гальванического элемента

(-)Hg | Hg₂Cl₂, KCl (нас.) || KNO₃(0,1 М), Pb²⁺(?), [Fe(CN)₆]³⁻(4,00·10⁻⁴М) | Pt (+)

оказалась равной 0,463 В и известно, что добавленное количество K₄[Fe(CN)₆] меньше стехиометрического. (Справочные данные приведены в примере 5.12).

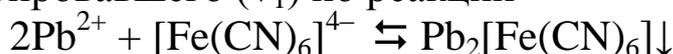
Решение. Анодом здесь служит насыщенный каломельный электрод (н.к.э.), потенциал которого равен 0,242 В. Н.к.э. часто используют в электрохимических ячейках как электрод сравнения. Потенциал анода вычислим по величине ЭДС и известному потенциалу катода:

ЭДС = E_{катода} - E_{анода}, откуда: E_{катода} = E_{анода} + ЭДС = 0,242 + 0,463 = 0,705 В.

Катодом является инертный электрод (Pt), потенциал которого зависит от активности компонентов редокс- пары [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻. Ее восстановленная форма, в свою очередь, зависит от активности ионов Pb²⁺ (пример 5,12). Далее решение следует проводить как в примере 5.12 а), где найдено:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 8,55 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Аналитическая концентрация соли свинца (c₀) определяется суммой прореагировавшего (ν₁) по реакции



и оставшегося (ν₂) количеств Pb²⁺ с учетом объемов раствора.

$$\nu_1 = c(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot V(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot 2 = 0,034 \cdot 1,3 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 8,84 \cdot 10^{-5} \text{ моль,}$$

$$\nu_2 = [\text{Pb}^{2+}] \cdot V_{\text{раствора}} = 8,55 \cdot 10^{-5} \cdot 21,3 \cdot 10^{-3} = 0,18 \cdot 10^{-5} \text{ моль,}$$

$$c_0(\text{Pb}^{2+}) = (\nu_1 + \nu_2) / V_0 = (8,84 + 0,18) \cdot 10^{-5} / 0,020 = 4,51 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Задачи для самоконтроля

1. Будет ли протекать реакция между хлоридом олова(II) – SnCl₂ и бромной водой – Br₂? Ответ подтвердить расчетом K. *Ответ:* Да. K = 1,5·10³¹.

2. Вычислить равновесный окислительно-восстановительный потенциал пары Cl₂/2Cl⁻ при [Cl₂]_ж = 0,20 моль/л; [Cl⁻] = 0,002 моль/л. *Ответ:* E = 1,5 В.

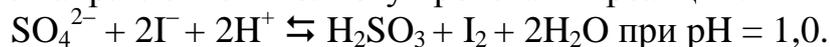
3. Определить формальный окислительно-восстановительный потенциал пары MnO₄⁻/Mn²⁺ при pH = 2. *Ответ:* E^o = 1,3 В.

4. Вычислить значение формального потенциала редокс-пары IO₃⁻/I₂ при ионной силе, равной 0,10 и pH = 1,0. *Ответ:* E^o = 1,1 В.

5. Вычислить значение формального потенциала пары Ag⁺/Ag в 0,10 М растворе аммиака. *Ответ:* E^o = 0,49 В.

6. Рассчитайте стандартный потенциал системы $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$, если стандартный потенциал системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ равен 0,0159 В. *Ответ:* $E^\circ = 0,87$ В.

7. Оцените направление и полноту протекания реакции:



Ответ: $K = 10^{-33}$; влево, практически не идет.

8. Вычислите потенциал водородного электрода в растворе, полученном при добавлении к 50,0 мл 0,200 н. раствора Na_2CO_3 50,0 мл 0,100 М HCl .

Ответ: - 0,492 В.

9. Вычислить растворимость золота ($E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = 1,50$ В) в 1,2 М HNO_3 по реакции: $\text{Au} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$. *Ответ:* $4 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

10.* Можно ли осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$, выделенный в результате осаждения аммиаком из 20 мл 2,0 М раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, полностью растворить при 25°C в 20 мл раствора, 1 литр которого содержит 6,0 моль NaOH и ~ 6 моль H_2O_2 . Ответ подтвердите расчетами, используя необходимые справочные данные.

Ответ: осадок растворится.

11.* Вычислите равновесный потенциал редокс-пары ($\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}(\text{ж})$, Y^{4-}) в растворе, полученном добавлением к 10 мл 0,0010 М раствора нитрата кальция 10 мл 0,0010 М раствора ЭДТА. Считайте молярную долю аниона ЭДТА – $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 1$; $E^\circ_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}(\text{ж}), \text{Y}^{4-}} = +0,210$ В и $[\text{HgY}^{2-}] = 7,24 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Ответ: 0,303 В.

12. Вычислите ЭДС гальванического элемента:



Ответ: 0,018 В.

13. Вычислите ЭДС гальванического элемента:

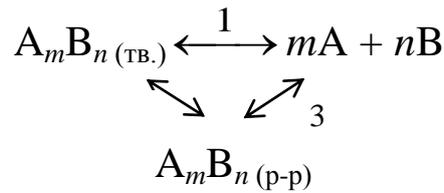


Ответ: 0,50 В.

ГЛАВА 6. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ОСАДОК – РАСТВОР

Реакции осаждения и растворения представляют один из наиболее важных для аналитической химии видов гетерогенного равновесия. Они широко используются для обнаружения, разделения и количественного определения катионов и анионов.

В системе осадок – раствор, т. е. в насыщенном растворе малорастворимого электролита типа A_mB_n , устанавливаются равновесия, которые можно представить в виде (заряды ионов упущены для упрощения записи):



Для соединений с ионной решеткой (большая часть сильных электролитов) преобладает равновесие 1 (ионная растворимость). Для соединений с молекулярной решеткой (очень слабые электролиты) - равновесие 2 (молекулярная растворимость).

Термодинамическую константу равновесия 1 – равновесия между малорастворимым соединением и его ионами в растворе – называют *термодинамическим произведением растворимости* (табл. 6 приложения). Эту константу можно выразить следующим образом ($a_{AmBn} = 1$):

$$K_S^0 = a_A^m \cdot a_B^n$$

(устаревшее обозначение – PP^I).

Эта константа связана с реальным (концентрационным) K_S и условным K'_S произведением растворимости (см. также раздел 2.3, выражение (2.1)) через коэффициенты активности γ и молярные доли α соответствующих ионов. Учитывая, что для иона А, например, активность $a_A = c_A \cdot \gamma_A \cdot \alpha_A$, причем $c_A \cdot \alpha_A = [A]$, получаем выражение:

$$\begin{aligned}
 K_S^0 &= a_A^m \cdot a_B^n = c_A^m \cdot \gamma_A^m \cdot \alpha_A^m \cdot c_B^n \cdot \gamma_B^n \cdot \alpha_B^n = K_S \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n = \\
 &= K'_S \cdot \gamma_A^m \cdot \alpha_A^m \cdot \gamma_B^n \cdot \alpha_B^n, \quad (6.1)
 \end{aligned}$$

где $K_S = [A]^m \cdot [B]^n$, а $K'_S = c_A^m \cdot c_B^n$.

При невысоких значениях ионной силы раствора I (γ близки к 1), а также в отсутствие конкурирующих реакций ($\alpha = 1$), $K_S^0 = K_S = K'_S$. Тогда в расчетах можно по табличному значению K_S^0 найти в насыщенном растворе общие концентрации ионов А и В, которые только в этом случае равны равновесным. В тех случаях, когда ионы, образующие осадок, участвуют в побочных реакциях (пример 2.5), или существенны электростатические взаимодействия, при расчетах следует пользоваться соотношением (6.1).

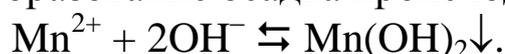
Произведение растворимости позволяет провести расчеты условий образования или оценить растворимость осадков в данном растворителе, в том числе и при протекании химических реакций.

6.1. Определение условий выпадения осадка и разделения ионов

Малорастворимое соединение начинает выделяться в виде твердой фазы, когда произведение концентраций (точнее, активностей) ионов данного электролита (так называемое ионное произведение, обозначаемое ИП) достигает величины произведения растворимости. Если $\text{ИП} < K_s^0$, осадок не образуется, т. е. растворяется.

Пример 6.1. Образуется ли осадок гидроксида марганца, если к 20 мл 0,20 М раствора хлорида марганца прилить 10 мл 1,0 М раствора NaOH?

Решение. Образование осадка происходит по реакции:



Значение $K_s^0(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 4 \cdot 10^{-14}$. Так как реакция протекает в растворе сильных электролитов, необходимо провести расчет с учетом ионной силы раствора. Находим концентрации ионов в растворе после разбавления:

$$c(\text{Mn}^{2+}) = \frac{20 \cdot 0,2}{20 + 10} = 0,133 \text{ моль/л}; \quad c(\text{Cl}^-) = 2 \cdot 0,133 = 0,266 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) = \frac{1 \cdot 10}{10 + 20} = 0,333 \text{ моль/л}.$$

Вычисляем ионную силу раствора по формуле (2.1):

$$I = 0,5 \cdot (cZ^2(\text{Mn}^{2+}) + cZ^2(\text{Cl}^-) + cZ^2(\text{OH}^-) + cZ^2(\text{Na}^+));$$

$$I = 0,5 \cdot (0,133 \cdot 2^2 + 0,266 \cdot 1^2 + 0,333 \cdot 1^2 + 0,333 \cdot 1^2) = 0,73.$$

По табл. 1 приложения для полученного значения I находим коэффициенты активности:

$$\gamma_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Na}^+} = 0,89; \quad \gamma_{\text{Mn}^{2+}} = 0,63.$$

Вычисляем ионное произведение с учетом того, что ионы в растворе взаимодействуют по основной реакции в соответствии с равновесными концентрациями, равными общим, побочных реакций нет (не учитываем гидролиз Mn^{2+}), $\alpha = 1$.

$$\text{ИП} = c(\text{Mn}^{2+}) \cdot \gamma_{\text{Mn}^{2+}} \cdot c^2(\text{OH}^-) \cdot \gamma_{\text{OH}^-}^2 = 0,133 \cdot 0,63 \cdot (0,333)^2 \cdot 0,89^2 = 7,36 \cdot 10^{-3}.$$

$\text{ИП} > K_s^0$, следовательно, осадок выпадет.

Пример 6.2. Может ли образоваться осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если смешать равные объемы 0,5 М MgCl_2 и 0,1 М раствора NH_4OH ? Расчет провести без учета ионной силы раствора.

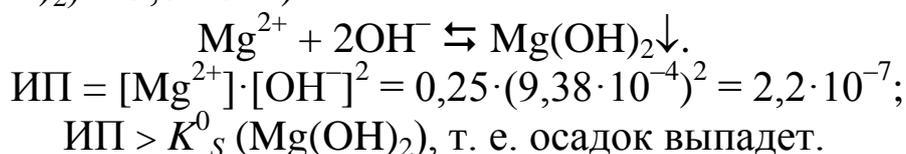
Решение. При сливании двух равных объемов суммарный объем увеличивается вдвое, а концентрация веществ уменьшается вдвое, т. е. концентрация $MgCl_2$ станет равной 0,25 моль/л, а NH_4OH – 0,05 моль/л.

$$[Mg^{2+}] = c(Mg^{2+}) = c(MgCl_2) = 0,25 \text{ моль/л.}$$

Равновесную концентрацию OH^- рассчитываем, используя константу диссоциации NH_4OH : $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

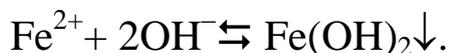
$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05} = 9,38 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Взаимодействие ионов с образованием осадка протекает по реакции ($K_s^0(Mg(OH)_2) = 5,0 \cdot 10^{-12}$):



Пример 6.3. Найдите рН начала выпадения осадка $Fe(OH)_2$ из 0,10 М раствора $FeSO_4$. При каком значении рН осаждение будет практически полным?

Решение. Образование осадка можно представить уравнением:



$$K_s(Fe(OH)_2) = [Fe^{2+}][OH^-]^2 \approx K_s^0(Fe(OH)_2) = 1,1 \cdot 10^{-15}.$$

Так как $FeSO_4$ – сильный электролит, $[Fe^{2+}] = c(FeSO_4)$.

$$[OH^-] = \sqrt{K_s^0 / [Fe^{2+}]} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-15} / 0,1} = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л; } pOH = 7; \text{ рН} = 7.$$

Следовательно, при $pH = 7$ начнется выпадение осадка $Fe(OH)_2$ из 0,10М раствора $FeSO_4$.

Осаждение (связывание) иона считается практически полным, если его концентрация в растворе становится $< 10^{-6}$ моль/л.

$$\text{Тогда } [OH^-] = \sqrt{K_s^0 / [Fe^{2+}]} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-15} / 10^{-6}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л; } pH = 9,5.$$

Таким образом, при $pH = 9,5$ образование осадка из 0,10 М раствора $FeSO_4$ практически закончится.

В растворе могут присутствовать несколько ионов, участвующих в реакциях образования осадков с одним и тем же реагентом. Это используется при объединении ионов в одну аналитическую группу аналитических классификаций катионов и анионов. По схеме расчета, подобной приведенной в примере 6.4, можно рассчи-

тать условия начала и конца совместного осаждения группы катионов. Практический интерес представляет также определение возможности разделения двух ионов (при достаточно заметной разнице в K^0_s их соединений с одним и тем же реагентом), т. е. возможности их фракционного осаждения.

Пример 6.4. Какой осадок выпадет первым и какая доля первого иона останется в растворе к началу осаждения второго, если к раствору, содержащему по 0,10 моль/л нитратов кальция и бария, постепенно добавлять 0,10 М карбонат аммония. Возможно ли количественное разделение ионов Ba^{2+} и Ca^{2+} с такой концентрацией при осаждении карбонатом аммония?

Решение. $K^0_s(BaCO_3) = 4,0 \cdot 10^{-10}$; $K^0_s(CaCO_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$.

Ионную силу учесть в данном случае сложно, поскольку меняется ионный состав раствора в ходе осаждения. Однако её изменения одинаково скажутся на изменении коэффициентов активности ионов, входящих в состав осадков, и не повлияют на общий вывод. Поэтому будем считать γ ионов равными единице и $K^0_s = K_s$. Найдем $[CO_3^{2-}]$ для начала осаждения ионов Ba^{2+} , т. е. $[CO_3^{2-}]_{Ba^{2+}}$:

$$[CO_3^{2-}]_{Ba^{2+}} = K^0_s(BaCO_3)/[Ba^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-10}/0,1 = 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л,}$$

и для начала осаждения ионов Ca^{2+} :

$$[CO_3^{2-}]_{Ca^{2+}} = K^0_s(CaCO_3)/[Ca^{2+}] = 3,8 \cdot 10^{-9}/0,1 = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л;}$$

$[CO_3^{2-}]_{Ba^{2+}} < [CO_3^{2-}]_{Ca^{2+}}$, поэтому для Ba^{2+} раньше будет достигнуто соотношение $ИП > K^0_s$, и осадок $BaCO_3$ выпадет первым.

К началу осаждения Ca^{2+} в растворе останется $[Ba^{2+}]_{Ca^{2+}}$:

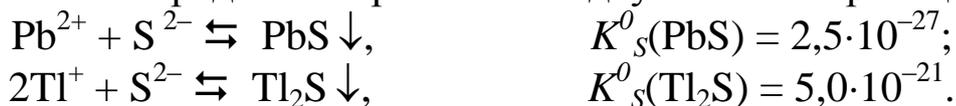
$$[Ba^{2+}]_{Ca^{2+}} = K^0_s(BaCO_3)/[CO_3^{2-}]_{Ca^{2+}} = 4,0 \cdot 10^{-10}/3,8 \cdot 10^{-8} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Это составляет $1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 100/0,1 = 10\%$ от первоначального количества, следовательно, полного разделения ионов не произойдет, они будут *соосаждаться*.

При практически полном осаждении доля иона в растворе составляла бы величину менее $1,0 \cdot 10^{-6} \cdot 100/0,1 = 0,001\%$.

Пример 6.5.* Найдите условия количественного разделения Pb^{2+} и Tl^+ путем насыщения сероводородом ($c(H_2S) = 0,1$ моль/л) раствора, содержащего по 0,10 моль/л каждого катиона.

Р е ш е н и е . Представим равновесия двух главных реакций:



Найдем концентрации S^{2-} , необходимые для начала осаждения ионов, пренебрегая влиянием ионной силы:

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{Pb}^{2+}} = K^0_s(\text{PbS})/[\text{Pb}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-27}/0,1 = 2,5 \cdot 10^{-26} \text{ моль/л};$$

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{Tl}^+} = K^0_s(\text{Tl}_2\text{S})/[\text{Tl}^+]^2 = 5,0 \cdot 10^{-21}/(0,1)^2 = 5,0 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л}.$$

Следовательно, первым будет осаждаться PbS. Для количественного осаждения Pb^{2+} ($[\text{Pb}^{2+}] < 10^{-6}$) необходима $[\text{S}^{2-}]$, равная:

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{Pb}^{2+}} = K^0_s(\text{PbS})/[\text{Pb}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-27}/10^{-6} = 2,5 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л}.$$

При сравнении полученной величины с концентрацией S^{2-} , при которой начинает осаждаться Tl_2S , видно, что осаждение ионов Pb^{2+} к этому моменту практически закончится. Таким образом, для полного разделения этих ионов следует поддерживать концентрацию S^{2-} между $2,5 \cdot 10^{-21}$ и $5,0 \cdot 10^{-19}$ моль/л. Поскольку H_2S – слабая кислота, концентрация ионов S^{2-} , т. е. условия осаждения, зависят от pH раствора. Поэтому найдем интервал pH, обеспечивающий указанные концентрации S^{2-} , используя выражение (2.5).

Предварительно вычислим молярные доли для иона S^{2-} в этих двух случаях при $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$ моль/л:

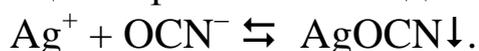
$$\alpha_1 = \frac{[\text{S}^{2-}]_{\text{Pb}^{2+}}}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{2,5 \cdot 10^{-21}}{0,1} = 2,5 \cdot 10^{-20}; \quad \alpha_2 = \frac{[\text{S}^{2-}]_{\text{Tl}^+}}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{5,0 \cdot 10^{-19}}{0,1} = 5,0 \cdot 10^{-18};$$

$$\alpha = \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}}{[\text{H}^+]^2 + 1 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}^+] + 1 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}}.$$

Решая последнее уравнение относительно $[\text{H}^+]$, получаем $[\text{H}^+]_1 = 1,0$ моль/л и $[\text{H}^+]_2 = 0,070$ моль/л. Таким образом, в интервале pH от 0 до 1,2 в данном случае будут осаждаться только ионы Pb^{2+} .

Пример 6.6.* Установите возможность образования осадка AgOCN , если в раствор, содержащий $1,0 \cdot 10^{-2}$ М HNO_3 и $1,0 \cdot 10^{-3}$ М NaOCN , ввести AgNO_3 до концентрации $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Гидролизом ионов Ag^+ пренебречь. ($K^0_s(\text{AgOCN}) = 2,3 \cdot 10^{-7}$; $K^0_a(\text{HOCN}) = 2,7 \cdot 10^{-4}$).

Р е ш е н и е . Реакция образования осадка:



Условие осаждения: $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{OCN}^-] \cdot \gamma_{\pm}^2 \geq K^0_s$.

По величине ионной силы в исходном растворе, равной 0,011, находим $\gamma_{\text{Ag}^+} = \gamma_{\text{OCN}^-} = \gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} = 0,90$.

Из условия задачи $[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\alpha = 1$).

Равновесную концентрацию $[\text{OCN}^-]$ можно найти из системы двух уравнений (поскольку $K_a = [\text{H}^+] \cdot [\text{OCN}^-] / [\text{HOСN}] = 3,3 \cdot 10^{-4}$):

$$[\text{OCN}^-] / [\text{HOСN}] = 3,3 \cdot 10^{-4} / 1,0 \cdot 10^{-2} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ и}$$

$$[\text{OCN}^-] + [\text{HOСN}] = 1,0 \cdot 10^{-3},$$

или предварительно вычислив K_a (HOСN) (пример 3.3).

$$K_a = K_a^0 / \gamma_{\pm}^2 = 2,7 \cdot 10^{-4} / 0,81 = 3,3 \cdot 10^{-4}.$$

Учитывая, что $c(\text{OCN}^-) = [\text{OCN}^-] + [\text{HOСN}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и молярная доля $\alpha_{\text{OCN}^-} = K_a / (K_a + [\text{H}^+])$, с учетом уравнения (2.4) находим $[\text{OCN}^-]$:

$$[\text{OCN}^-] = \alpha_{\text{OCN}^-} \cdot c_{\text{OCN}^-} = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 3,3 \cdot 10^{-4} / (3,3 \cdot 10^{-4} + 1,0 \cdot 10^{-2}) = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

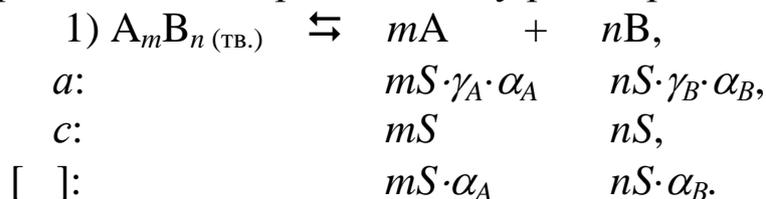
$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{OCN}^-] \cdot \gamma_{\pm}^2 = 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 3,2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,81 = 2,6 \cdot 10^{-9}, \text{ что } < K_s^0.$$

Осадок не выпадет.

6.2. Вычисление растворимости малорастворимого электролита

Растворимостью малорастворимого электролита $A_m B_n$ называют его общую концентрацию в насыщенном растворе, которая обозначается как S (моль/л). В случае преобладания в системе осадок – раствор равновесия I (стр. 75), т. е. ионной растворимости, S может быть выражена через общие концентрации ионов A и B .

Если в l л раствора перешло S моль электролита $A_m B_n$ в реакции I , то, в отсутствие избытка какого-либо из ионов, уравнение реакции растворения можно представить следующими обозначениями концентраций ионов через величину растворимости S :



Соответственно $a = c = []$, если для ионов $\alpha = 1$ и $\gamma = 1$.

Подставляя в выражение (6.1) эти обозначения, получаем для K_s^0 малорастворимого электролита $A_m B_n$ уравнение в общем виде:

$$K_s^0 = (m S)^m \cdot \gamma_A^m \cdot \alpha_A^m \cdot (n S)^n \cdot \gamma_B^n \cdot \alpha_B^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} \cdot \gamma_A^m \cdot \alpha_A^m \cdot \gamma_B^n \cdot \alpha_B^n \quad (6.2)$$

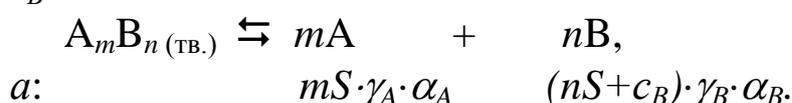
и выражение для растворимости электролита A_mB_n :

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S^0}{m^m \cdot n^n \cdot \alpha_A^m \cdot \alpha_B^n \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n}} = \sqrt[m+n]{\frac{K'_S}{m^m \cdot n^n}} \quad (6.3)$$

При отсутствии побочных реакций ($\alpha_A = \alpha_B = 1$) и при $I = 0$ ($\gamma_A = \gamma_B = 1$) выражение упрощается, и растворимость определяется только природой электролита и температурой (через величину K_S^0):

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S^0}{m^m \cdot n^n}} \quad (6.4)$$

В присутствии избытка одноименного иона, например В с концентрацией c_B :



Поскольку одноименный ион уменьшает растворимость, смещая равновесие влево, в расчетах часто пренебрегают величиной nS в сумме ($nS + c_B$). Тогда для приближенного расчета растворимости в присутствии одноименного аниона справедливы выражения:

$$K'_S = m^m \cdot S^m \cdot c_B^n, \quad (6.5)$$

$$S = \frac{1}{m} \sqrt[m]{\frac{K'_S}{c_B^n}} \quad (6.6)$$

Аналогично, в присутствии избытка катиона (здесь - ион A^{m+}) с введенной концентрацией c_A для приближенного расчета растворимости справедливо выражение:

$$S = \frac{1}{n} \sqrt[n]{\frac{K'_S}{c_A^m}} \quad (6.7)$$

Таким образом, согласно выражениям (6.3, 6.7 и 6.8), растворимость малорастворимого электролита зависит от его природы и температуры; от побочных реакций ионов; от ионной силы раствора, создаваемой посторонними электролитами ("солевой эффект"); от присутствия одноименных с осадком ионов.

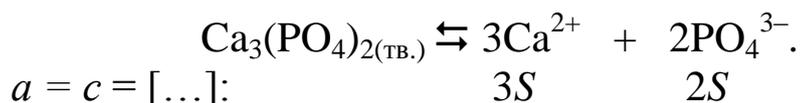
В обратной задаче может быть вычислена константа растворимости малорастворимого электролита, если известна величина его растворимости.

Пример 6.7. Вычислить $K'_S(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$, если в 1 л растворяется $2,2 \cdot 10^{-4}$ граммов фосфата кальция.

Решение. Найдем растворимость S (моль/л) соли в воде:

$$S = c(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{m}{MV} = \frac{2,2 \cdot 10^{-4}}{312 \cdot 1} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При такой низкой концентрации ионов в растворе величиной ионной силы можно пренебречь и считать $\gamma = 1$. Пренебрегая побочной реакцией гидролиза аниона, можно считать $\alpha = 1$. Равновесие в системе описывается уравнением:



Вычисляем K_S^0 в соответствии с выражениями (6.1) и (6.2):

$$K_S^0 = K_S = K'_S = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108S^5 = 108 (7,1 \cdot 10^{-7})^5 = 1,9 \cdot 10^{-29}.$$

Пример 6.8. Определить растворимость сульфата бария в воде. Сколько граммов этой соли растворяется в 1 л воды, если $K_S^0(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$?

Решение. Поскольку в растворе отсутствуют посторонние электролиты, пренебрежем влиянием ионной силы. Побочных реакций не происходит. Как в примере 6.6 при $\gamma = 1$ и $\alpha = 1$ по выражению (6.4) рассчитаем растворимость S :

$$\text{BaSO}_{4(\text{тв.})} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}.$$

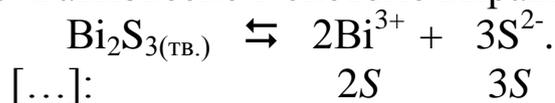
$$[\]: \qquad \qquad \qquad S \qquad \qquad S$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S^0}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt{K_S^0} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Тогда растворимость в г/л будет соответствовать массе соли m в 1 л раствора: $m = M(\text{BaSO}_4) \cdot S = 233 \cdot 1,05 \cdot 10^{-5} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$

Пример 6.9. Определить растворимость сульфида висмута в воде, если $K_S^0(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 1,0 \cdot 10^{-97}$ (без учета гидролиза).

Решение. Равновесие в системе выражается уравнением:



Вычисления проводим аналогично предыдущему примеру, используя выражение (6.4) (ионная сила мала):

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S^0}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[2+3]{\frac{K_S^0}{2^2 \cdot 3^3}} = \sqrt[5]{\frac{1,0 \cdot 10^{-97}}{108}} = 1,56 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.}$$

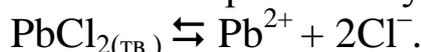
6.2.1. Влияние ионной силы раствора на растворимость

В присутствии посторонних ионов, создающих вокруг ионов осадка ионную атмосферу, но не вступающих с ними в химические реакции, $I \neq 0$, и, согласно выражению (6.3), наблюдается увеличение растворимости осадка вследствие уменьшения знаменателя, называемое “солевым эффектом”. В этом случае, а также при достаточно большой концентрации собственных ионов, т. е. при высоком значении K_s^0 ($>1 \cdot 10^{-5}$), учитывают ионную силу раствора и растворимость вычисляют по формуле (при $\alpha = 1$):

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s^0}{m^m \cdot n^n \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n}} \quad (6.8)$$

Пример 6.10. Определить растворимость PbCl_2 в воде.

Решение. Так как $K_s^0(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$, что больше $1 \cdot 10^{-5}$, при расчете растворимости следует учесть влияние ионной силы раствора. Равновесие в системе выражается уравнением:



Из значения K_s^0 проведем оценку растворимости по формуле (6.4):

$$S \approx \sqrt[m+n]{\frac{K_s^0}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Ионную силу раствора вычисляем по формуле (2.1):

$$I = 0,5(1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 + 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2) = 0,048.$$

По табл. 1 приложения находим: $\gamma_{\text{Pb}^{2+}} = 0,47$; $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,86$ и рассчитываем растворимость хлорида свинца по формуле (6.8) с учетом ионной силы:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s^0}{1 \cdot 2^2 \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^2}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 0,47 \cdot 0,86^2}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Проведенные вычисления свидетельствуют о возрастании растворимости вследствие влияния ионной силы.

Пример 6.11. Сравните растворимость сульфата свинца в воде с растворимостью в 0,10 М растворе нитрата калия.

Решение. $K_s^0(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$. Так как $K_s^0 < 10^{-5}$, при расчете ионной силы можно учесть только вклад сильного индифферентного электролита KNO_3 . Вычисляем ионную силу раствора:

$$I = 0,5(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

При этом $\gamma_{\text{Pb}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,43$. Рассчитаем растворимость хлорида свинца в водном растворе нитрата калия по формуле (6.8):

$$S_1 = S \text{ (в KNO}_3\text{)} = \sqrt{\frac{K_s^0}{m^m n^n \gamma_{\text{Pb}^{2+}}^m \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^n}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{0,43^2}} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Растворимость PbSO_4 без учета ионной силы (в воде без KNO_3):

$$S_2 = S \text{ (в воде)} = \sqrt{\frac{K_s^0}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

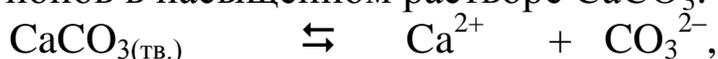
$$S_1/S_2 = 2,9 \cdot 10^{-4} / 1,3 \cdot 10^{-4} = 2,23.$$

Вследствие “солевого эффекта” растворимость повышается в 2,23 раза.

6.2.2. Влияние одноименного иона на растворимость осадка

Пример 6.12. Рассчитать (без учета и с учетом ионной силы раствора) растворимость CaCO_3 в воде, в 1 литре которой растворено 0,010 моль CaCl_2 .

Решение. $K_s^0(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$. CaCl_2 – сильный электролит, образующий при диссоциации в растворе одноименный с осадком ион Ca^{2+} , причем $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CaCl}_2)$. Обозначим общие концентрации ионов в насыщенном растворе CaCO_3 :



$$[\] = c: \quad S + c(\text{Ca}^{2+}) \quad S(m = n = 1).$$

Пренебрегая значением S в сумме $(S + c(\text{Ca}^{2+}))$ и используя формулы (6.2) и (6.7) при $\alpha = 1$, получаем выражения:

$$K_s^0 = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot S \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad \text{и} \quad S = [\text{CO}_3^{2-}] = K_s^0 / (c(\text{Ca}^{2+}) \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}).$$

Ионная сила раствора определяется, в основном, ионами сильного электролита CaCl_2 по формуле (2.1):

$$I = 0,5(0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 2 \cdot 1^2) = 0,03; \quad \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,54.$$

Тогда, с учетом ионной силы раствора,

$$S = [\text{CO}_3^{2-}] = 3,8 \cdot 10^{-9} / 0,01 \cdot 0,54^2 = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Без учета ионной силы ($\gamma=1$), но с учетом влияния одноименного иона растворимость составляет:

$$S = [\text{CO}_3^{2-}] = 3,8 \cdot 10^{-9} / 0,01 = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

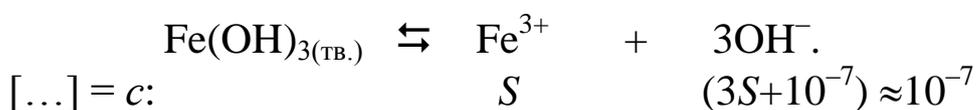
Растворимость CaCO_3 в воде при $\gamma = 1$ и $\alpha = 1$:

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{K_s^0} = \sqrt{3,8 \cdot 10^{-9}} = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Проведенные расчеты свидетельствуют о существенном уменьшении растворимости в присутствии одноименного иона, причем это влияние более значительно, чем “солевой эффект”.

Пример 6.13. Рассчитать растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в воде.

Решение. Особенностью решения данной задачи является необходимость учета ионов OH^- из воды как одноименных ионов при вычислении растворимости гидроксидов, если произведение растворимости очень мало. $K_s^0(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 6,3 \cdot 10^{-38}$. В этом случае принимаем концентрацию одноименного иона (аниона), $[\text{OH}^-] \approx 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Растворимость вычисляем по выражению (6.6) с учетом стехиометрических коэффициентов реакции:



(Учитывать ионную силу при низких концентрациях не требуется).

$$S = [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{m} \sqrt[m]{\frac{K_s^0}{c_B^n}} = \frac{K_s^0}{c_B^3} = K_s^0 / [\text{OH}^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-38} / (10^{-7})^3 = 6,3 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

Без учета “нейтральности” среды при низкой растворимости веществ растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ составила бы:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s^0}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[1+3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{1 \cdot 3^3}} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л,}$$

что в 3500000 раз выше.

6.2.3. Влияние конкурирующих реакций на растворимость

Ионы осадка могут вступать в реакции с компонентами раствора. Общая растворимость осадка в этих случаях складывается из всех форм, которые образует катион и анион. *Наибольшее практическое значение имеет учет влияния комплексообразования катиона и протонирования аниона слабой кислоты, входящих в состав малорастворимого электролита.*

Если рН при растворении создается и поддерживается буферным раствором, то предварительно следует вычислить $[\text{H}^+]$ соответственно конкретным условиям, а затем рассчитывать молярную долю свободных ионов и проводить расчет растворимости по выражению (6.3).

Однако для малорастворимых электролитов, способных растворяться в кислотах или основаниях определенной концентрации, расходующихся в ходе реакции растворения, расчет растворимости следует проводить по общей константе равновесия реакции растворения (примеры 6.16 – 6.17; см. также главы 2 и 5, примеры 5.15 – 5.17).

При растворении осадков в воде в ряде случаев следует рассматривать в качестве конкурирующих реакции гидролиза, которые для катиона могут сопровождаться образованием гидроксокомплексов, а для аниона слабой кислоты - протонированием. В этом случае в практических расчетах принимают следующее основное допущение: при низкой растворимости соли (низкой концентрации гидролизующихся частиц) среда раствора определяется диссоциацией воды и близка к нейтральной, т.е. $[H^+] \approx [OH^-] \approx 10^{-7}$ моль/л (пример 6.18).

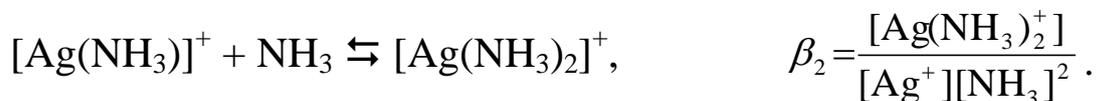
Обычно при наличии конкурирующих реакций не учитывают влияние ионной силы (глава 2, раздел 2.2).

Пример 6.14. Рассчитать растворимость AgI в 1,0 М растворе аммиака.

Решение. В насыщенном растворе AgI в присутствии NH_3 , наряду с основной реакцией:



протекают конкурирующие реакции ($\lg \beta_1 = 3,32$; $\lg \beta_2 = 7,23$):



Растворимость AgI определяется общей концентрацией ионов серебра в растворе:

$$S = c(Ag^+) = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+].$$

По формуле (2.8) (см. пример 2.6) вычисляем молярную долю ионов Ag^+ :

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2} = \frac{1}{1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot 1 + 1,62 \cdot 10^7 \cdot 1^2} = 6,17 \cdot 10^{-8}.$$

Пренебрегая ионной силой, по формуле (6.3) ($\alpha_I = 1$) вычисляем $S(AgI)$:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S^0}{m^m \cdot n^n \cdot \alpha_A^m}} = \sqrt{\frac{K_S^0}{\alpha_{Ag^+}}} = \sqrt{\frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{6,17 \cdot 10^{-8}}} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Проведенные расчеты показывают, что связывание катиона в растворе в комплекс приводит к повышению растворимости малорастворимого электролита.

Пример 6.15. Рассчитать растворимость CaCO_3 при pH 5,0.

Решение. В данном примере pH задано в явном виде, причем подразумевается поддержание pH буферным раствором.

В растворе CaCO_3 ($K_S^0 = 3,8 \cdot 10^{-9}$) наряду с основной реакцией

$$\text{CaCO}_{3(\text{тв.})} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$$

протекают побочные реакции связывания ионов CO_3^{2-} ионами водорода в HCO_3^- и H_2CO_3 (разд. 2.2). Молярную долю CO_3^{2-} находим по выражению (2.5):

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}}{(1 \cdot 10^{-5})^2 + 1 \cdot 10^{-5} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7} + 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,07 \cdot 10^{-9}.$$

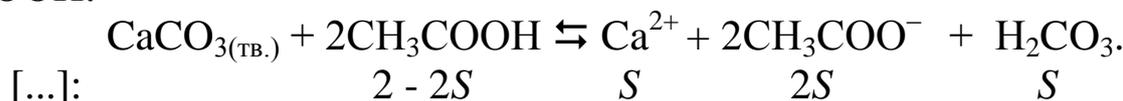
Растворимость вычисляем по формуле (6.3) при $\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = 1$:

$$S = \sqrt{\frac{K_S^0}{\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}}} = \sqrt{\frac{3,8 \cdot 10^{-9}}{2,07 \cdot 10^{-9}}} = 1,35 \text{ моль/л.}$$

Протонирование аниона слабой кислоты повышает растворимость подобных малорастворимых электролитов.

Пример 6.16. Вычислите массу CaCO_3 , способного раствориться в 50 мл 2,0 М уксусной кислоты.

Решение. В данном примере pH в ходе растворения не задано в явном виде и не поддерживается постоянным из-за расхода CH_3COOH :



Общая константа равновесия реакции (см. раздел 2.3, пример 2.7(б)):

$$K = K_S^0 K_a^2 / K_{a2} K_{a1} = 3,8 \cdot 10^{-9} \cdot (1,74 \cdot 10^{-5})^2 / 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11} = 5,33 \cdot 10^{-2}.$$

Подставляем в выражение константы реакции равновесные концентрации и находим растворимость S , решая квадратное уравнение:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CH}_3\text{COO}^-]^2[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2} = \frac{4S^4}{(2-2S)^2} = 5,33 \cdot 10^{-2};$$

$$S^2 + 0,231S - 0,231 = 0;$$

$$S = \frac{-0,231 + \sqrt{0,053 + 0,924}}{2} = \frac{0,757}{2} = 0,38 \text{ моль/л};$$

$$m(\text{CaCO}_3) = S \cdot V \cdot M = 0,38 \cdot 0,05 \cdot 100 = 1,9 \text{ г}.$$

Подобным образом рассчитывается растворимость малорастворимых гидроксидов в кислотах. Обратной задачей является нахождение концентрации кислоты в растворе для растворения определенного количества осадка (пример 6.17).

Пример 6.17. Какую концентрацию муравьиной кислоты следует создать в растворе, чтобы в 100 мл растворилось 0,2137 г $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

Решение. Растворение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в муравьиной кислоте приводит к образованию ионов Fe^{3+} в растворе. По их концентрации можно судить о растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в указанных условиях:

$$c(\text{Fe}^{3+}) = [\text{Fe}^{3+}] = S(\text{Fe}(\text{OH})_3) = m/(V \cdot M(\text{Fe}(\text{OH})_3));$$

$$S = 0,2137/(0,1 \cdot 106,85) = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$



$$[\dots]: \quad 3x - 3S \quad S \quad 3S$$

$$[\dots]: \quad 3x - 3 \cdot 0,02 \quad 0,02 \quad 3 \cdot 0,02.$$

Вычисляем общую константу равновесия для реакции растворения K (раздел 2.3), подставляем в неё выражения равновесных концентраций и решаем полученное уравнение относительно $c(\text{НСООН})$, обозначая ее через $3x$:

$$K = K_S^0 \cdot K_a^3 / K_W^3 = 6,3 \cdot 10^{-38} \cdot (1,8 \cdot 10^{-4})^3 / (10^{-14})^3 = 3,67 \cdot 10^{-7};$$

$$K = \frac{0,02 \cdot (0,06)^3}{(3x - 0,06)^3} = 3,67 \cdot 10^{-7}; \quad \frac{(0,06)^3}{(3x - 0,06)^3} = 18,4 \cdot 10^{-6}; \quad \frac{0,06}{3x - 0,06} = 2,64 \cdot 10^{-2};$$

$$7,92 \cdot 10^{-2} x = 0,158 \cdot 10^{-2} + 6,00 \cdot 10^{-2} = 6,16 \cdot 10^{-2}; \quad x = 0,78;$$

$$c(\text{НСООН}) = 3x = 2,34 \text{ моль/л}.$$

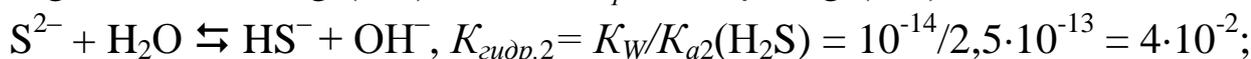
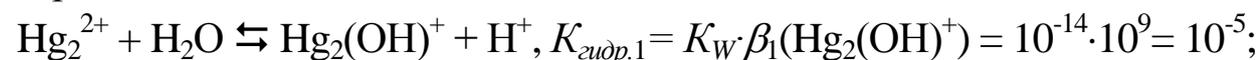
Пример 6.18.* Вычислить растворимость сульфида ртути(1) в воде с учетом гидролиза.

Решение. Основная реакция при растворении:



В общем случае, в побочных реакциях гидролиза могут участвовать и катион, и анион. Однако сравнение констант гидролиза по первой ступени показывает, что гидролизом ионов Hg_2^{2+} можно

пренебречь и учитывать только протонирование аниона ионами водорода из воды:



$$K_{\text{гидр.1}} \ll K_{\text{гидр.2}}$$

Допускаем, что $\text{pH} \approx 7$ создается только диссоциацией воды, поскольку низкая концентрация подвергающихся гидролизу ионов S^{2-} мало повлияет на среду раствора. Найдем долю свободных ионов S^{2-} с учетом формулы (2.5) (для H_2S $K_{a1} = 1 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 2,5 \cdot 10^{-13}$).

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}}{(1 \cdot 10^{-7})^2 + 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} + 1 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}} = 1,3 \cdot 10^{-6};$$

$$S = \sqrt[2+1]{\frac{K_S^0}{2^2 \cdot 1 \cdot \alpha_{\text{S}^{2-}}}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-47}}{2^2 \cdot 1 \cdot 1,3 \cdot 10^{-6}}} = 1,2 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

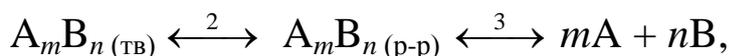
Без учета гидролиза растворимость Hg_2S была бы ниже:

$$S = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-47}}{2^2 \cdot 1}} = 1,4 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, в результате гидролиза ионов осадка повышается его растворимость.

6.2.4. Вклад молекулярной растворимости в общую растворимость

Если при растворении осадка общий процесс является суммой равновесий 2 и 3:



то *общая растворимость малорастворимого электролита A_mB_n складывается из ионной и молекулярной растворимостей.*

Молекулярная растворимость S_0 – это составляющая растворимости, обусловленная наличием в растворе недиссоциированных (нейтральных) молекул. Константа K_0 равновесия (2) может быть легко вычислена из произведения растворимости A_mB_n , табличных констант устойчивости комплексов и констант ионизации кислот (в соответствии с природой A_mB_n в растворе). В общем виде для равновесия (2):

$$K_0 = [\text{A}_m\text{B}_n(\text{р-р})] = S_0. \quad (6.9)$$

Например, для малорастворимого комплексного соединения АВ при ионной силе, близкой к нулю, справедливо:

$$\beta = [AB]/[A][B]; \quad K_S = [A][B] \approx K_S^0; \quad K_0 = S_0 = K_S \beta. \quad (6.10)$$

Аналогично, для малорастворимых кислот типа HA:

$$K_0 = S_0 = K_S / K_a. \quad (6.11)$$

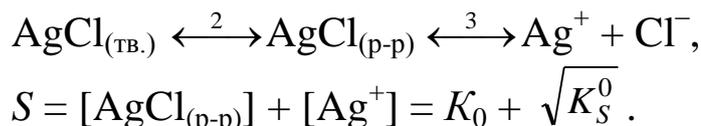
Общая растворимость (без учета сложной ассоциации ионов, в отсутствие побочных реакций и избытка одноименных ионов) для осадка типа АВ:

$$S = \sqrt{K_S^0} + K_0. \quad (6.12)$$

Для сильных электролитов $\sqrt{K_S^0} \gg K_0$, а для очень слабых $K_0 \gg \sqrt{K_S^0}$. Подробнее о молекулярной растворимости – в рекомендованной литературе.

Пример 6.19. Оценить вклад молекулярной растворимости в общую растворимость AgCl.

Решение. В насыщенном растворе AgCl устанавливаются равновесия:



По формуле 6.10 находим K_0 :

$$K_0 = S_0 = K_S^0 \cdot \beta_1(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10} \cdot 1,10 \cdot 10^3 = 1,96 \cdot 10^{-7};$$

$$S = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} + 1,96 \cdot 10^{-7} = 1,33 \cdot 10^{-5} + 0,02 \cdot 10^{-5} = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

В данном случае молекулярной растворимостью можно пренебречь, т. к. она составляет всего $0,02 \cdot 10^{-5} \cdot 100 / 1,33 \cdot 10^{-5} = 1,5$ % от ионной растворимости.

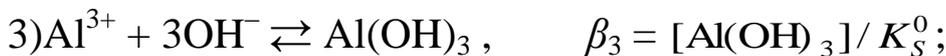
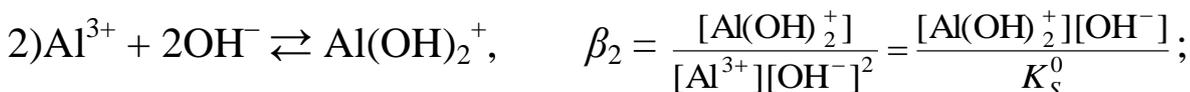
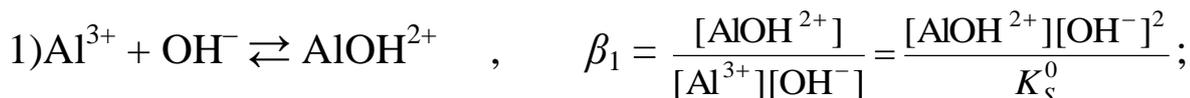
Пример 6.20.* Вычислите: 1) концентрацию $[\text{OH}^-]$, при которой растворимость $\text{Al}(\text{OH})_3$ в его насыщенном растворе минимальна, и величину минимальной растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$; 2) растворимость $\text{Al}(\text{OH})_3$ в 0,100 М КОН; 3) объем 1,00 М КОН, необходимый для полного растворения 1,00 г $\text{Al}(\text{OH})_3$, суспендированного в 100 мл воды.

Решение. 1. Для осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$, образующего с реагентом OH^- разные комплексные формы, растворимость определяется суммарной концентрацией всех форм (уравнение материального баланса):

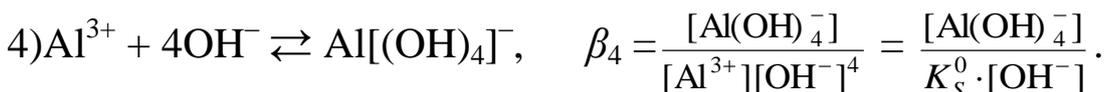
$$S = c(\text{Al}^{3+}) = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlOH}^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-].$$

Для последовательных реакций комплексообразования выра-

жения констант:



$[\text{Al}(\text{OH})_3] = S_0 = \beta_3 \cdot K_S^0$ – собственная или молекулярная растворимость;



Подставляя вместо равновесных концентраций их значения из выражений констант в уравнение для растворимости, получаем:

$$S = K_S^0 \left(\frac{1}{[\text{OH}^-]^3} + \frac{\beta_1}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{\beta_2}{[\text{OH}^-]} + \beta_3 + \beta_4 \cdot [\text{OH}^-] \right). \quad (6.9)$$

Наименьшая растворимость $S_{\min}(\text{Al}(\text{OH})_3)$ будет наблюдаться при рН, когда преобладает недиссоциированная форма $\text{Al}(\text{OH})_3$, т. е. $\alpha_{\text{Al}(\text{OH})_3}$ должна быть максимальной. Тогда из выражения для молярной доли $\text{Al}(\text{OH})_3$:

$$\alpha_{\text{Al}(\text{OH})_3} = \frac{\beta_3 [\text{OH}^-]^3}{1 + \beta_1 [\text{OH}^-] + \beta_2 [\text{OH}^-]^2 + \beta_3 [\text{OH}^-]^3 + \beta_4 [\text{OH}^-]^4}$$

нужное значение $[\text{OH}^-]$ можно найти, приравняв к нулю $d\alpha / d[\text{OH}^-]$.

$$d\alpha / d[\text{OH}^-] = 3 + 2\beta_1 [\text{OH}^-] + \beta_2 [\text{OH}^-]^2 - \beta_4 [\text{OH}^-]^4 = 0.$$

Используя справочные значения констант при решении последнего уравнения, получаем: $[\text{OH}^-] \approx 2,65 \cdot 10^{-8}$ (рОН = 7,6; рН = 6,4).

S_{\min} при $[\text{OH}^-] \approx 2,65 \cdot 10^{-8}$ находим из уравнения (6.9):

$$S_{\min} = 5,4 \cdot 10^{-10} + 1,1 \cdot 10^{-8} + 2,4 \cdot 10^{-7} + 10^{-6} + 2,65 \cdot 10^{-7} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

(основной вклад в растворимость дают три последних слагаемых).

2. В присутствии избытка щелочи $S = [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$.

Первое слагаемое $S_0 = \beta_3 \cdot K_S^0$ – мало и

$$S \approx [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-} = \beta_4 \cdot K_S^0 \cdot [\text{OH}^-] = 10^{33} \cdot 10^{-32} \cdot (0,1 - S).$$

Отсюда $S / (0,1 - S) = 10$; $S = 0,091$ моль/л. (Коэффициенты активности однозарядных анионов близки (OH^- и $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$), ионную силу можно не учитывать).

3. $\nu(\text{Al}(\text{OH})_3) = m/M = 1,00/78,0 = 1,28 \cdot 10^{-2}$ моль.

Для реакции: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}[(\text{OH})_2]^{-}$

$$K = [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-} / [\text{OH}^-] = K_S^0 \cdot \beta_4 = 1,0 \cdot 10^{-32} \cdot 1,0 \cdot 10^{33} = 10.$$

Объем $V(\text{KOH})$ для растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$ складывается из V_1 для перевода в раствор и V_2 для обеспечения данной концентрации.

$$V_1(\text{KOH}) = \nu(\text{Al}(\text{OH})_3) / c(\text{KOH}) = 1,28 \cdot 10^{-2} / 1,00 = 1,28 \cdot 10^{-2} \text{ л (12,8 мл);}$$

$$K = 10 = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] / [\text{OH}^-] = (1,28 \cdot 10^{-2} / (0,1 + V_1 + V_2)) / (1,00 \cdot V_2 / (0,1 + V_1 + V_2));$$

$$V_2(\text{KOH}) = 1,28 \cdot 10^{-2} / 10 = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ л (1,3 мл);}$$

$$V(\text{KOH}) = 12,8 + 1,3 = 14,1 \text{ мл.}$$

Задачи для самоконтроля

1. В 1,00 л воды растворяется 0,0794 г ТП. Вычислите K_S этого соединения.

$$\text{Ответ: } K_S (\text{ТП}) = 5,75 \cdot 10^{-8}.$$

2. Выпадет ли осадок сульфата свинца, если к 500 мл 0,010М раствора нитрата свинца прилить 1 мл 0,0010М раствора сульфата натрия? *Ответ:* да.

3. Вычислить растворимость AgCl в 0,05 М растворе AgNO_3 . Ионную силу раствора не учитывать.

$$\text{Ответ: } 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

4. Определить растворимость BaSO_4 в воде и в 0,010 М растворе NaCl .

$$\text{Ответ: } 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л; } 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

5. Сколько граммов серебра содержится в 200 мл насыщенного раствора фосфата серебра?

$$\text{Ответ: } 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

6. Образуется ли осадок гидроксида магния, если к 20 мл 0,20 М хлорида магния, прибавить 10 мл 2,0 М аммиака? *Ответ:* ИП = $5,2 \cdot 10^{-7}$, образуется.

7. Определить растворимость CaF_2 при pH = 3. *Ответ:* $4,08 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

8. Вычислить концентрацию ионов магния в растворе, если, после осаждения его в виде гидроксида, pH раствора равен 10. *Ответ:* $6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

9. Сравнить растворимость AgCl в насыщенном растворе и в 0,010 М растворе NH_3 . *Ответ:* $1,33 \cdot 10^{-5}$ и $5,41 \cdot 10^{-4}$ моль/л (в NH_3 в 40 раз больше).

10.* Вычислите: а) растворимость $\text{Al}(\text{OH})_3$ в 0,10 М KOH ; б) концентрацию KOH , обеспечивающую растворение 0,390 г $\text{Al}(\text{OH})_3$ в 100 мл щелочи.

$$\text{Ответ: } S = 0,072 \text{ моль/л; } c(\text{KOH}) = 0,055 \text{ моль/л.}$$

11.* Можно ли осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$, выделенный в результате осаждения аммиаком из 20 мл 2,0 М раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, полностью растворить при 25°C в 20 мл 6,0 М раствора NaOH ? Ответ подтвердите расчетами.

Ответ: не растворится, растворится только в избытке щелочи.

12.* Рассчитайте значение pH раствора и укажите систему, поддерживающую pH, для разделения ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} при их осаждении в виде хроматов 0,10 М хроматом калия. Ионную силу и разбавление растворов не учитывать. ($K_{a1} = 2,1 \cdot 10^{-1}$, $K_{a2} = 3,2 \cdot 10^{-7}$ для H_2CrO_4). *Ответ:* pH 5; например, ацетатный буфер с соотношением $c(\text{CH}_3\text{COOH})/c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,76$.

ГЛАВА 7. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИИ

Гравиметрический анализ или гравиметрия – это метод количественного анализа, основанный на измерении массы вещества известного состава, химически связанного с определяемым компонентом. Он основан на законе сохранения массы вещества при химических превращениях. Существует три типа гравиметрических определений:

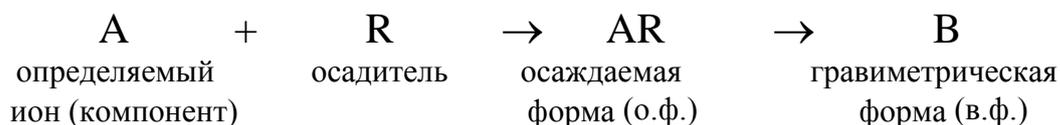
1. Определяемую составную часть выделяют из вещества и взвешивают. Это может быть минеральная часть пробы после удаления при сгорании органической части.

2. Определяемую составную часть удаляют и взвешивают остаток. Так чаще всего определяют летучие соединения, влагу в пробах разного происхождения (методы отгонки).

3. Определяемую составную часть превращают в соответствующее химическое соединение, которое выделяют и взвешивают.

Аналитические определения чаще ведут по третьему типу, используя реакции осаждения (*методы осаждения*). Основные этапы анализа включают:

- а) растворение навески m_a анализируемого вещества;
- б) осаждение путем добавления некоторого избытка реагента – осадителя для превращения компонента A в *осаждаемую форму*;
- в) фильтрование полученной смеси для отделения осадка;
- г) промывание осадка для удаления адсорбированных примесей;
- д) высушивание или прокаливание для превращения осадка в *гравиметрическую (весовую) форму*;
- е) взвешивание гравиметрической формы ($m(B)$) и проведение вычислений. Общую схему гравиметрического анализа можно представить в виде:



Некоторые примеры гравиметрических определений приведены в табл. 7.1. Из примеров видно, что осаждаемая и гравиметрическая формы могут быть представлены разными химическими соединениями.

Массу определяемого компонента $m(A)$ и его массовую долю

Таблица 7.1

Примеры гравиметрических определений неорганических компонентов

Компонент	Реагент	Уравнение реакции осаднения	Осаждаемая форма	Измеряемая величина	Весовая форма
Cl ⁻ (Br ⁻ , I ⁻)	AgNO ₃	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$	AgCl	Масса AgCl после высушивания осадка	AgCl
Mg ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄ + NH ₄ OH	$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	MgNH ₄ PO ₄	Масса Mg ₂ P ₂ O ₇ после прокаливания осадка MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇
PO ₄ ³⁻	MgCl ₂ + NH ₄ Cl	$\text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow$	MgNH ₄ PO ₄	Масса Mg ₂ P ₂ O ₇ после прокаливания осадка MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇
Ni ²⁺	диметил- глиоксим	$\text{NiCl}_2 + 2\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2\downarrow + 2\text{HCl}$	Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂	Масса высушенного осадка Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂	Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂
SO ₄ ²⁻ (сульфаты)	BaCl ₂	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$	BaSO ₄	Масса BaSO ₄ после прокаливания осадка	BaSO ₄
Fe ³⁺ (Al ³⁺ , Sn ⁴⁺)	NH ₃ + H ₂ O	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4^+$	Fe(OH) ₃	Масса Fe ₂ O ₃ после прокаливания осадка Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃
Ca ²⁺ (Mg ²⁺ , Zn ²⁺)	(C ₂ H ₅) ₂ C ₂ O ₄ (H ₂ C ₂ O ₄)	$\text{Ca}^{2+} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}^+$	CaC ₂ O ₄	Масса CaO после прокаливания осадка CaC ₂ O ₄	CaO

$w(A)$ (%) рассчитывают по формулам:

$$m(A) = F \cdot m(B); \quad (7.1)$$

$$w(A) = m(B) \cdot F \cdot 100 / m_a. \quad (7.2)$$

В приведенных формулах F – *гравиметрический фактор* (называемый также *аналитическим множителем, фактором пересчета*). Он показывает, массу определяемого компонента (г), соответствующую 1 г гравиметрической формы.

Гравиметрический анализ является абсолютным методом – не требует образцов сравнения (эталонов). На основании данных гравиметрического элементного анализа может быть также установлена формула анализируемого соединения. Погрешность метода обычно составляет 0,05 – 0,2 %.

7.1. Гравиметрический фактор и его значение

Гравиметрический фактор F вычисляют как отношение молярной массы определяемого компонента $M(A)$ к молярной массе гравиметрической (весовой) формы $M(B)$:

$$F = \frac{a \cdot M(A)}{b \cdot M(B)}, \quad (7.3)$$

где a и b — коэффициенты, обеспечивающие равенство числа молей определяемого компонента в числителе и знаменателе.

Гравиметрический фактор можно рассчитать и в тех случаях, когда определяемый компонент не входит в состав гравиметрической формы, если известны стехиометрические соотношения между соединениями. Например, при определении серы методом отгонки по схеме $S \rightarrow H_2S \rightarrow CdS \rightarrow CuS \rightarrow CuO$:

$$F = \frac{1M(S)}{1M(CuO)} = 0,4030.$$

Желательно, чтобы значение F было мало для снижения относительной погрешности результата анализа и повышения чувствительности гравиметрических определений.

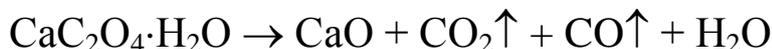
Следует заметить, что для расчетов в гравиметрии используются не округленные, а табличные значения относительных атомных и молекулярных масс. Гравиметрические факторы для ряда определяемых компонентов приводятся в справочных таблицах по аналитической химии (например Лурье Ю.Ю.)

Пример 7.1. Вычислить гравиметрический фактор:

а) при гравиметрическом определении кальция по схеме:



прокаливание проводят при определенной температуре для получения в.ф. CaO:



б) при определении содержания магния в виде в.ф. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Решение. Вычислим F по формуле (7.3):

$$\text{а) } F = \frac{1M(\text{Ca})}{1M(\text{CaO})} = \frac{40,08}{56,08} = 0,7147 \quad ;$$

$$\text{б) } F = \frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 24,31}{226,6} = 0,2184.$$

В случае б) $a = 2$, $b = 1$, так как одна молекула $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ содержит два атома магния.

Пример 7.2. При гравиметрическом анализе фосфор определяют по схеме: $\text{P} \rightarrow \text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \rightarrow \text{PbMoO}_4$.

Вычислите гравиметрический фактор а) при определении фосфора как элемента и б) при определении фосфора в виде P_2O_5 .

Решение. а) в формуле (7.3) в этом случае $a = 1$, $b = 12$, поскольку из 1 моль P получается 1 моль $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, но 12 моль PbMoO_4 , тогда:

$$F = \frac{1M(\text{P})}{12M(\text{PbMoO}_4)} = \frac{30,974}{12 \cdot 367,13} = 0,007031.$$

б) в этом случае на 1 моль P_2O_5 согласно схеме, приходится 24 моль PbMoO_4 , тогда $a = 1$, $b = 24$, и

$$F = \frac{1M(\text{P}_2\text{O}_5)}{24M(\text{PbMoO}_4)} = \frac{141,94}{24 \cdot 367,13} = 0,01611.$$

Пример 7.3. Сравните чувствительность гравиметрического определения фосфора в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и PbMoO_4 (пример 7.2).

Решение. Гравиметрический фактор при определении фосфора в условиях примера 7.2: $F = 0,007031$, а в виде гравиметрической формы $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$:

$$F = \frac{2M(\text{P})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 30,974}{226,6} = 0,2734.$$

Если считать минимальную массу гравиметрической формы (в.ф.),

равной 0,1 г ($m(B)_{\min.} = 0,1$ г), то из (7.1) следует:

$$m(P)_{\min.} = m(A) = F \cdot m(B)_{\min.}$$

Тогда при в.ф. $Mg_2P_2O_7$ $m(P)_{\min.} = 2,734 \cdot 10^{-2}$ г,

при в.ф. $PbMoO_4$ $m(P)_{\min.} = 7,031 \cdot 10^{-4}$ г,

и в этом случае можно определить почти в 40 раз меньшую массу фосфора.

Вывод: чем меньше гравиметрический фактор, тем меньшую $m(A)$ можно определить и тем выше чувствительность анализа.

В более общем случае, при определении массовой доли, чувствительность гравиметрии зависит не только от F , но и от размера навески m_a , от величины массовой доли определяемого компонента $w(A)(\%)$:

$$m(B)_{\min.} = m_a \cdot w(A) / (F \cdot 100).$$

В связи с этим, масса пробы для анализа берется не произвольно, а предварительно проводится ее расчет.

7.2. Расчет величины навески анализируемой пробы

При предварительных расчетах величины навески вещества для анализа (m_a) следует учитывать массу гравиметрической формы, а также ориентировочное содержание определяемого компонента A в анализируемом веществе. В свою очередь, масса гравиметрической формы зависит от погрешности весов и от структуры осаждаемой формы. Погрешность взвешивания на аналитических весах составляет 0,0002 г, а относительная погрешность гравиметрического определения должна быть не более 0,2 %, поэтому величина погрешности весов не должна превышать 0,2 % от минимальной массы гравиметрической формы $m(B)_{\min.}$ (г). С учетом этого имеем: $m(B)_{\min.} \geq 2 \cdot 10^{-4} \cdot 100 / 2 \cdot 10^{-1}$ или $m(B)_{\min.} \geq 0,1$ г.

Зависимость массы гравиметрической формы от структуры осадка связана с влиянием его объема на размеры выбираемой воронки для фильтрования и тигля для прокаливания осадка (табл. 7.2).

Учитывая рекомендованную массу гравиметрической формы $m(B)$, F , а также ориентировочное содержание компонента A в пробе – $w(A)$, %, массу навески можно оценить по формуле:

$$m_a = \frac{m(B) \cdot F}{w(A)} 100. \quad (7.4)$$

Таблица 7.2

Рекомендуемая масса гравиметрической формы для разных типов осадков

Тип осаждаемой формы	$m(B)$, г
Аморфный (типа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), скрытокристаллический	0,1
Кристаллический, легкий (типа CaCO_3)	0,1 – 0,2
Кристаллический, тяжелый (типа BaSO_4)	0,2 – 0,4
Кристаллический, очень тяжелый (типа PbSO_4)	$\leq 0,5$

Пример 7.4. Какой должна быть навеска чугуна с массовой долей серы около 2 % для ее гравиметрического определения в виде сульфата бария?

Решение. Вычисляют фактор пересчета:

$$F = \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{32}{233,4} = 0,1373.$$

По формуле (7.4) получают массу навески с учетом ожидаемой массы в.ф. 0,4 г (осадок кристаллический, легкий) и ориентировочного содержания серы 2 %:

$$m_a = 0,4 \cdot 0,1373 \cdot 100 / 2 = 2,746 \text{ г.}$$

Т. о. надо взять навеску около 3-х г и затем провести взвешивание с точностью аналитических весов.

Пример 7.5. Какую навеску зерна следует взять для определения влажности, если допустимое содержание влаги в зерне ≤ 3 %?

Решение. Минимальная потеря массы при высушивании не должна быть меньше 0,1 г, что соответствует 3 % от навески, значит:

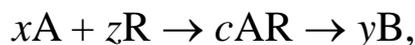
$$m_a = 0,1 \cdot 100 / 3 \geq 3,3 \text{ г.}$$

7.3. Расчет количества осадителя

Важным этапом гравиметрического анализа является осаждение определяемого компонента. При выборе осадителя выполняется ряд требований, среди которых практическая необратимость (разд. 2.3, гл. 6) реакции осаждения ($K > 10^7$). Расчет количества осадите-

ля может быть проведен по массе определяемого компонента, по массе осаждаемой формы, по массе гравиметрической формы.

Во всех случаях расчет основан на выполнении закона эквивалентов (8.1) в химической реакции. Для общей схемы гравиметрического анализа:



где x , z , c и y – стехиометрические коэффициенты, легко установить соотношения количества участников: на x моль определяемого компонента A необходимо z моль осадителя R , а образуется y моль гравиметрической формы B (пример 7.8). При расчете массы осадителя $m(R)$ справедливы формулы:

по массе определяемого компонента: $m(R) = \frac{zM(R) \cdot m(A)}{xM(A)}$; (7.5) по

массе осаждаемой формы: $m(R) = \frac{zM(R) \cdot m(AR)}{cM(AR)}$; (7.6)

по массе гравиметрической формы: $m(R) = \frac{zM(R) \cdot m(B)}{yM(B)}$. (7.7)

Расчет объема раствора осадителя V основан на определении объема раствора с заданной концентрацией, содержащего требуемую массу осадителя $m(R)$. В зависимости от способа выражения концентрации раствора применимы следующие формулы:

для массовой доли: $V = \frac{m(R)}{w(R) \cdot \rho} \cdot 100$, (7.8)

где $w(R)$ и ρ - массовая доля (в %) и плотность раствора осадителя;

для молярной концентрации: $V = \frac{m(R) \cdot 1000}{M(R) \cdot c(R)}$; (7.9)

для молярной концентрации эквивалента:

$$V = \frac{m(R) \cdot 1000}{c(f_{\text{экв.}}(R)R) \cdot M(f_{\text{экв.}}(R))}. \quad (7.10)$$

Осаждение считают количественным (полным), если после осаждения равновесная концентрация определяемого компонента в растворе не превышает 10^{-6} М и остаточное количество осаждаемого вещества не выходит за пределы точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г). Для более полного выделения осаждаемого компонента вводят избыток осадителя, вплоть до двукратного по сравнению с величиной, рассчитанной с учетом стехиометрии реакции.

Избыток осадителя зависит от его летучести и растворимости осаждаемой формы: летучий осадитель рекомендуется брать в 2 - кратном избытке, а для нелетучего осадителя рекомендуемый избыток около 30 %.

Пример 7.6. Рассчитать (с учетом 1,5-кратного избытка) объем 2 н. раствора H_2SO_4 , необходимый для осаждения бария из навески 0,5234 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Масса (г) осадителя $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ может быть выражена по известной массе определяемого компонента (7.5)

при $x = z = c = y = 1$:

$$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O},$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{98,06 \cdot 0,5234}{244,31} = 0,2100 \text{ г.}$$

Рассчитывают (7.10) объем 2 н. раствора H_2SO_4 :

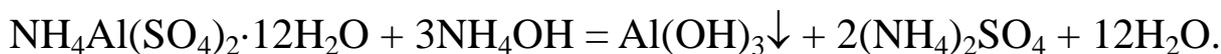
$$V = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,2100 \cdot 1000}{49,03 \cdot 2} = 2,142 \text{ мл.}$$

Необходимый объем с учетом 1,5-кратного избытка:

$$V = 2,142 \cdot 1,5 = 3,2 \text{ мл.}$$

Пример 7.7. Рассчитать (с учетом 1,5-кратного избытка) объем 2,5 % раствора гидроксида аммония ($\rho = 0,989$ г/мл), необходимый для осаждения алюминия из 1,234 г аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Коэффициенты x и z для реакции равны 1 и 3:



Массу осадителя (г) можно вычислить по формуле (7.5):

$$m(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{3M(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})}{M(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})},$$

$$m(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{3 \cdot 35,046 \cdot 1,234}{453,32} = 0,2862 \text{ г.}$$

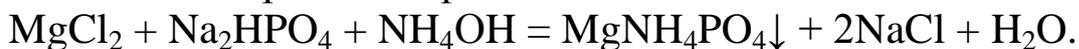
Объем раствора NH_4OH найдем по формуле (7.8):

$$V = \frac{m(\text{NH}_4\text{OH})}{w(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot \rho} \cdot 100 = \frac{0,2862}{2,5 \cdot 0,989} \cdot 100 = 11,58 \text{ мл.}$$

Необходимый 1,5-кратный объем: $11,58 \cdot 1,5 = 17,4$ мл (~ 18 мл).

Пример 7.8. Рассчитать объем осадителя в виде 0,05 М раствора Na_2HPO_4 для осаждения магния в виде MgNH_4PO_4 из 100 мл 0,02 М раствора MgCl_2 с избытком осадителя до 120 %.

Решение. Уравнение реакции осаждения:



Из уравнения видно, что на 1 моль MgCl_2 расходуется 1 моль Na_2HPO_4 ($x=z=y=1$). Количество MgCl_2 в растворе:

$$\nu(\text{MgCl}_2) = c(\text{MgCl}_2) \cdot V(\text{MgCl}_2) = 0,02 \cdot 0,100 = 0,002 \text{ моль,}$$

что равно необходимому по реакции количеству Na_2HPO_4 . Тогда

$$V(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = c(\text{MgCl}_2) \cdot V(\text{MgCl}_2) / c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,002 / 0,05 = 0,04 \text{ л (40 мл).}$$

С учетом избытка осадителя (120 %): $V = 40 \cdot 120 / 100 = 48 \text{ мл.}$

7.4. Расчет потерь при промывании осадка

Для освобождения осадка от адсорбированных примесей применяют промывание. Крупнокристаллические легко фильтрующиеся осадки с низкой растворимостью промывают водой, кристаллические осадки с высокой растворимостью – раствором электролита, имеющего с осадком одноименный ион (разд. 6.2.2). Аморфные и скрытокристаллические осадки промывают раствором электролита, например, нитрата или хлорида аммония (предотвращают пептизацию осадка), которые при прокаливании осадка улетучиваются.

Существует два приема промывания осадка: промывание на фильтре и промывание декантацией. Первый способ рекомендуется для очистки объемистых аморфных осадков, второй – для кристаллических. При этом во всех случаях более эффективно многократное промывание небольшими порциями, чем при меньшем числе раз большими порциями при одном и том же объеме промывной жидкости.

Концентрацию c_n отмываемого вещества в объеме V_0 промывной жидкости, остающейся в осадке и не стекающей через фильтр после n -го промывания, можно рассчитать по формуле:

$$c_n = c_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V} \right)^n, \quad (7.11)$$

где c_0 – начальная концентрация отмываемого вещества, г/мл;

V – объем каждой очередной порции промывной жидкости, мл;

V_0 – объем жидкости, удерживаемой осадком.

Приведенная формула позволяет также оценить *общий объем промывной жидкости*. Эту зависимость можно использовать только для ориентировочного расчета, поскольку на самом деле осадок следует отмывать не только от посторонних веществ, находящихся в смачивающей жидкости, но также и от адсорбированных веществ. Использовать большой объем промывной жидкости нельзя, поскольку потери за счет растворимости могут превысить погрешность взвешивания. Можно рассчитать потери при промывании за счет растворимости осадка, исходя из произведения растворимости и состава промывной жидкости.

Пример 7.9. Для промывания осадка BaSO_4 массой 0,5000 г используют 250 мл воды. Вычислить массовую долю потерь осадка за счет промывания водой. Во сколько раз уменьшатся потери осадка, если для промывания использовать 250 мл $5,05 \cdot 10^{-4}$ М раствора H_2SO_4 (ионную силу не учитывать)?

Решение. Допустим, что при промывании осадка происходит образование насыщенного раствора ($K_s^0(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$). В связи с этим вычисляем растворимость осадка, исходя из K_s по формуле (6.4):

$$S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Масса осадка BaSO_4 , растворяющегося в 250 мл промывной воды, соответствует потерям осаждаемой формы ($m_{S,o.f.}$). Это составит с учетом $M(\text{BaSO}_4) = 233,4$ г/моль:

$$m_{S,o.f.} = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 233,4 \cdot 0,25 = 0,0006 \text{ г.}$$

Массовая доля потерь осадка равна:

$$w = (m_{S,o.f.}/m_{o.f.}) \cdot 100 = 0,0006 \cdot 100 / 0,5000 = 0,12 \text{ \%}.$$

Следует отметить, что на практике указанные потери должны быть меньше, так как насыщения промывных вод, как правило, не происходит.

При промывании разбавленным раствором H_2SO_4 : $[\text{SO}_4^{2-}] \approx c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ и растворимость осадка определяется по формуле (6.6):

$$S = K_s^0(\text{BaSO}_4) / [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} / 5,05 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

$$m_{S,o.f.} = 2 \cdot 10^{-7} \cdot 233,4 \cdot 0,25 = 0,000012 \text{ г,}$$

что меньше погрешности взвешивания на обычных аналитических весах.

Массовая доля потерь осадка составит:

$$w = (m_{S.o.f.}/m_{o.f.}) \cdot 100 = 0,000117 \cdot 100 / 0,5000 = 0,0023 \%$$

Потери уменьшаются примерно в 51 раз.

Пример 7.10. Для гравиметрического определения хлорида в каменной соли пробу 100 мг растворили в 100 мл раствора. Рассчитать, какое количество осадителя 0,1М раствора нитрата серебра следует добавить к раствору, чтобы потери вследствие неполноты осаждения хлорида серебра не превысили 0,001 %. Солевым эффектом пренебречь.

Решение. Допустим, что соль практически полностью состоит из хлорида натрия. Определим количество NaCl в пробе:

$$\nu(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{100 \text{ мг}}{58,44 \text{ мг/ммоль}} = 1,7 \text{ ммоль}.$$

Потери хлорида не должны превысить 0,001 %, чему соответствует количество вещества NaCl, равное:

$$\nu(\text{NaCl}) = \frac{1,7 \text{ ммоль} \cdot 10^{-3}}{100} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ ммоль}.$$

Определим эквивалентное количество осадителя:

$$\nu(\text{NaCl}) = \nu(\text{AgNO}_3) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3);$$

$$V(\text{AgNO}_3) = \frac{\nu(\text{NaCl})}{c(\text{AgNO}_3)} = \frac{1,7}{0,1} = 17 \text{ мл}.$$

Таким образом, после добавления эквивалентного количества осадителя объем раствора составляет:

$$V = 100 \text{ мл} + 17 \text{ мл} = 117 \text{ мл}.$$

Допустим, что при добавлении избыточного количества осадителя объем раствора практически не увеличится. Тогда максимальное значение концентрации хлорид-иона в растворе не превысит значения:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{\nu(\text{NaCl})}{V} = \frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{117} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ ммоль/мл} \text{ или } 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Исходя из величины $K_s^0(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, находим минимальную концентрацию серебра в растворе:

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_s^0(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,4 \cdot 10^{-7}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Находим избыточное количество раствора AgNO_3 из соотношения:

$$c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)_{\text{изб.}} = c(\text{Ag}^+) \cdot V;$$

$$V(\text{AgNO}_3)_{\text{изб.}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 117}{0,1} = 1,5 \text{ мл.}$$

Общее количество осадителя: $V_{\text{общ.}} = 17 \text{ мл} + 1,5 \text{ мл} = 18,5 \text{ мл.}$

Пример 7.11. Сколько граммов кальция будет потеряно при промывании моногидрата оксалата кальция 0,2 л воды и таким же объемом 0,1 % раствора оксалата аммония?

Решение. Осадок частично растворяется в промывной жидкости, поэтому задача сводится к расчету растворимости (S) осадка в воде в присутствии одноименного иона. Пренебрегаем влиянием ионной силы и протеканием конкурирующих химических реакций.

Если осадок промывают водой, то

$$S = \sqrt{K_S^0(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \sqrt{2,99 \cdot 10^{-9}} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Если промывают раствором оксалата аммония, то при

$$c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) / (M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V) \approx$$

$$\approx 0,1 / (124 \cdot 0,1) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \approx c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$ тогда с учетом (6.6):

$$S = \frac{K_S^0(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{2,99 \cdot 10^{-9}}{8 \cdot 10^{-3}} = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При промывании водой масса потерь:

$$m_S(\text{Ca}) = 5,46 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2 \cdot 40,08 = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ г,}$$

что превышает величину допустимой погрешности.

При промывании раствором оксалата аммония:

$$m_S(\text{Ca}) = 3,7 \cdot 10^{-7} \cdot 0,2 \cdot 40,08 = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ г.}$$

Пример 7.12. Какое максимальное количество воды можно использовать для промывания хлорида серебра массой 0,2 г?

Решение. С учетом погрешности гравиметрического анализа ($\leq 0,2\%$) потеря осадка должна быть не более $4 \cdot 10^{-4}$ г, что соответствует количеству AgCl :

$$n(\text{AgCl}) = 4 \cdot 10^{-4} / 143,32 = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

Рассчитываем растворимость хлорида серебра в воде (принимая коэффициенты активности равными единице):

$$S = \sqrt{K_S^0(\text{AgCl})} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, объем воды для промывания не может быть больше, чем $V = \nu(\text{AgCl})/S(\text{AgCl}) = 2,8 \cdot 10^{-6}/1,33 \cdot 10^{-5} = 0,210$ л или 210 мл.

Пример 7.13. Сравните соотношение концентраций примеси в растворе и маточном растворе, удерживаемом осадком (c_n/c_o), если общий объем промывной жидкости 100 мл и объем V_0 удерживаемого осадком раствора 1 мл, а промывание осадка ведется порциями: а) двумя по 50 мл; б) четырьмя по 25 мл и в) десятью по 10 мл. Сравните концентрацию примесей в растворе после промывания осадка в условиях а) - в), если концентрация примеси в маточном растворе $c_0 = 0,01$ моль/л.

Решение. Расчет проведем с использованием формулы (7.11):

$$\text{а) } \frac{c_2}{c_o} = \left(\frac{1}{1+50} \right)^2 = 3,8 \cdot 10^{-4}, \quad c_2 = c_o \cdot 3,8 \cdot 10^{-4} = 10^{-2} \cdot 3,8 \cdot 10^{-4} = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л;}$$

$$\text{б) } \frac{c_4}{c_o} = \left(\frac{1}{1+25} \right)^4 = 2,2 \cdot 10^{-6}, \quad c_4 = 10^{-2} \cdot 2,2 \cdot 10^{-6} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л;}$$

$$\text{в) } \frac{c_{10}}{c_o} = \left(\frac{1}{1+10} \right)^{10} = 3,9 \cdot 10^{-11}. \quad c_{10} = 10^{-2} \cdot 3,9 \cdot 10^{-11} = 3,9 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л;}$$

Проведенные расчеты свидетельствуют о большей эффективности многократного промывания при неизменном общем объеме промывной жидкости.

7.5. Расчет результатов анализа в гравиметрии

Расчеты результатов гравиметрического анализа проводят с использованием формул (7.1) и (7.2), если анализируемая проба взвешивается. Если для анализа отбирается определенный объем, проводят несложные пересчеты. Важно правильно установить гравиметрический фактор (примеры 7.1 – 7.3). По данным анализа можно установить компонентный состав пробы, элементный состав вещества, формулу соединения и др. Суммирование погрешностей в гравиметрии рассматривается в гл. 9.

Пример 7.14. При гравиметрическом определении свинца из 2,000 г сплава получено 0,6048 г PbSO_4 . Вычислить массовую долю свинца в сплаве.

Решение. Рассчитывают гравиметрический фактор F (пересчета PbSO_4 на Pb) по формуле (7.3):

$$F = 207,2/303,25 = 0,6833$$

и по формуле (7.2) определяют массовую долю свинца в навеске:

$$w(\text{Pb}) = 0,6833 \cdot 0,6048 \cdot 100/2,0000 = 20,66 \%$$

Пример 7.15. Рассчитать массовую долю карбонатов кальция и магния в известняке, если из навески его 0,9866 г в результате анализа получено 0,3755 г CaO и 0,4105 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Решение. Вычисляют (7.3) гравиметрический фактор (для пересчета весовой формы CaO на определяемое вещество CaCO_3):

$$F = 100,09/56,08 = 1,7848$$

и затем по формуле (7.2) – массовую долю CaCO_3 :

$$w(\text{CaCO}_3) = 1,7848 \cdot 0,3755 \cdot 100/0,9866 = 67,93 \%$$

Аналогично вычисляют массовую долю MgCO_3 , подставляя выражение для фактора пересчета $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на MgCO_3 из (7.3) в (7.2):

$$w(\text{MgCO}_3) = \frac{2M(\text{MgCO}_3) \cdot m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot 100}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot m_a} = \frac{2 \cdot 84,03 \cdot 0,4105 \cdot 100}{222,06 \cdot 0,9866} = 31,48 \%$$

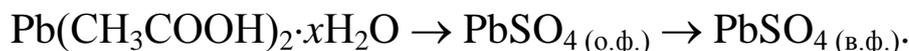
Пример 7.16. Вычислить по результатам гравиметрического анализа число молекул воды в кристаллогидрате ацетата свинца, если из его навески 0,3243 г получено 0,2593 г сульфата свинца.

Решение. Обозначим через $M(A)$ молярную массу кристаллогидрата $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Значения молярных масс:

$$M(\text{PbSO}_4) = 303,2 \text{ г/моль}; M(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}_2)) = 325 \text{ г/моль}; M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}.$$

Гравиметрическое определение проведено по схеме:



Решая выражение, получаемое подстановкой (7.3) в (7.1), относительно $M(A)$, находим молярную массу кристаллогидрата:

$$M(A) = M(\text{PbSO}_4) \cdot m(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}_2) \cdot x\text{H}_2\text{O}) / m(\text{PbSO}_4);$$

$$M(A) = 303,2 \cdot 0,3243 / 0,2593 = 379.$$

Поскольку $M(A) = M(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}_2)) + xM(\text{H}_2\text{O})$,

$$x = (379 - 325) / 18 = 3$$

и формула кристаллогидрата $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Задачи для самоконтроля

1. Какую массу технического сульфата натрия с массовой долей Na_2SO_4 90 % нужно взять для гравиметрического анализа, чтобы масса осадка BaSO_4 была равной 0,5 г? *Ответ:* 0,3381 г.
2. При определении магния осаждением в виде MgNH_4PO_4 масса прокаленного осадка не должна превышать 0,3 г. Рассчитать массу образца для анализа с массовой долей MgCO_3 40%. *Ответ:* 0,5683 г.
3. Какой объем раствора BaCl_2 с массовой долей 10 % нужно взять для осаждения сульфата из 100 мл 0,05 М раствора Na_2SO_4 ? *Ответ:* 10,4 мл.
4. Определите массу 5 % раствора H_2SO_4 , необходимую для осаждения Pb^{2+} из навески 0,5865 г сплава с массовой долей свинца 12%? *Ответ:* 0,664 г.
5. Рассчитайте объем 10 % раствора H_2SO_4 для осаждения Pb^{2+} из раствора 0,6856 г сплава с массовой долей свинца 15 %. *Ответ:* 0,5 мл.
6. Какой объем раствора H_2SO_4 плотностью 1,1 г/мл требуется для осаждения бария из раствора 0,4880 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$? *Ответ:* 1,2 мл.
7. Определите массовую долю потерь из 0,3 г осадка PbCrO_4 , полученного в объеме 300 мл в условиях эквивалентного осаждения? *Ответ:* 0,004 %.
8. Определите массовую долю потерь осадка PbSO_4 массой 0,5 г вследствие его растворимости, если осадок получен в объеме 200 мл при избыточной концентрации H_2SO_4 0,02 моль/л. *Ответ:* 0,01 %.
9. При гравиметрическом определении свинца потери осадка за счет промывания не должны превышать 0,0002 г. Можно ли осадок PbSO_4 промывать водой объемом 250 мл? *Ответ:* нельзя.
10. При анализе технического сульфата натрия пробу 0,1500 г растворили в 150 мл воды. Сульфат-ион осадили 0,05 М раствором хлорида бария. Сколько этого раствора следует добавить, чтобы потери вследствие неполноты осаждения были не более 10^{-5} г? Влиянием солевого эффекта пренебречь. *Ответ:* 22 мл.
11. Рассчитайте потери кальция при промывании осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 250 мл воды. При какой общей концентрации оксалата в промывной жидкости с рН 4,00 потери при промывании 0,1 г осадка 250 мл этой жидкости не превысят 0,1 % по массе? Ионную силу не учитывать. $M(\text{Ca}) = 40,08$; $M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146,11$. *Ответ:* потери Ca $4,8 \cdot 10^{-4}$ г; $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
12. При анализе силиката из навески 0,7524 г получили смесь хлоридов калия и натрия массой 0,2415 г. В этой смеси затем определяли калий в виде K_2PtCl_6 , получили осадок массой 0,2760 г. Вычислить массовую долю K_2O и Na_2O в силикате. *Ответ:* 11,05 % Na_2O и 7,11 % K_2O .
13. При анализе раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ железо осадили в виде гидроксида и прокалили. Масса весовой формы оказалась равной 0,2875 г. Вычислить массу железа в растворе и массу соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. *Ответ:* 0,2010 г (Fe) и 0,7199 г.

14. При анализе минерала массой 0,5076 г получили сумму оксидов алюминия, железа и титана массой 0,2078 г. При дальнейшем анализе из суммы оксидов определили массовую долю TiO_3 2,78 %, Fe_2O_3 3,56 %. Алюминий определяли по разности. Вычислить содержание алюминия, железа и титана.

Ответ: 0,68 % Ti; 1,02 % Fe; 20,3 % Al.

15. А. Вычислить гравиметрический фактор для определения P_2O_5 в виде $Mg_2P_2O_7$. В. Определить содержание общего фосфора в почве в виде P_2O_5 (мг/кг), если из навески почвы массой 20,0 г получено после всех операций 0,0360 г $Mg_2P_2O_7$. С. Вычислить объем 0,05 М раствора $MgCl_2$ для осаждения фосфора в виде $MgNH_4PO_4$ из той же навески (с учетом 20 % избытка).

Ответ: В. 1148 мг/кг. С. 7,8 мл.

16. А. Вычислить аналитический множитель для определения NaF в виде $PbClF$. В. Определить содержание NaF (г/л) в растворе, если масса высушенного осадка $PbClF$ после осаждения фторида из 200 мл раствора оказалась равной 0,3069 г. С. Вычислить объем 0,1 М раствора $Pb(NO_3)_2$ (с учетом 1,5-кратного избытка) для осаждения ионов фтора в виде $PbClF$ из того же раствора.

Ответ: В. 0,2463 г/л. С. 17,6 мл.

ГЛАВА 8. РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИИ

8.1. Сущность титриметрии

Титриметрия или *титриметрические методы* количественного анализа основаны на измерении объема раствора реактива *B*, израсходованного на реакцию с определяемым веществом *A*. Раствор реактива (*титрант, рабочий раствор*) должен при этом иметь известную концентрацию. Различают рабочий раствор с «приготовленным титром», установленным титром (по другому раствору с известной концентрацией) и полученный растворением вещества «фиксанала» или «стандарт-титра» (ампулы с точной навеской) в мерной колбе соответствующего объема.

Титр – способ выражения концентрации раствора, определивший название метода и показывающий массу растворенного вещества в граммах в 1 миллилитре раствора (г/мл). Процесс постепенного добавления титранта к раствору определяемого вещества называют *титрованием*. При титровании наступает момент, когда рабочий раствор *B* и определяемое вещество *A* прореагируют между собой в эквивалентных количествах, т. е. в строгом соответ-

