

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Б.М. МАРЬЯНОВ

РАСЧЕТЫ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ

Пособие по аналитической химии

*Допущено Советом по химии УМО
по классическому университетскому образованию РФ
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по специальности 020101 (011000) – "Химия"*

**ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
2006**

УДК 541.121:543
ББК 24.4
М25

Рецензент:

доцент кафедры аналитической химии Г. В. Прохорова
(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)

Б.М. Марьянов

М25 Расчеты ионных равновесий: Пособие по аналитической химии. – 3-е изд., перераб. и доп. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2006. – 152 с.

ISBN 5-7511-2022-6

Изложены принципы расчета ионных равновесий, имеющих значение в аналитической химии, с учетом влияния побочных конкурирующих реакций. Рассмотрено большое число примеров по основным разделам аналитической химии и приведены типовые задачи для самостоятельного решения.

Для студентов химических факультетов вузов, обучающихся по специальности 011000 – «Химия».

УДК 541.121:543
ББК 24.4

ISBN 5-7511-2022-6

© Б.М. Марьянов, 2006
© Томский государственный университет, 2006

ПРЕДИСЛОВИЕ

Почти все методы аналитической химии, связанные с химическими превращениями в растворах, основаны на равновесных процессах с участием ионов. Правильный расчет ионных равновесий позволяет целенаправленно управлять химическими реакциями и создавать необходимые условия для выполнения качественных и количественных аналитических определений. Успешное освоение аналитической химии невозможно без теоретических знаний по расчету ионных равновесий и умения применять эти знания в практической работе.

При изучении основ аналитической химии необходимо научить студентов не только правильно проводить реакции обнаружения ионов, определять содержание веществ в растворе, но и математически исследовать различные равновесия, рассчитывать условия и полноту протекания аналитической реакции, равновесные концентрации химических форм элементов в системе. Поэтому в рамках общего университетского курса по аналитической химии для химических факультетов наряду с лабораторным практикумом необходимо проводить семинарские занятия по расчету равновесий, имеющих значение в аналитической химии, для закрепления теоретических основ изучаемой дисциплины.

Используемые в учебном процессе известные книги (*Комарь Н.П.* Основы качественного химического анализа. Ионные равновесия. – Харьков: Изд-во ХГУ, 1955; *Мусакин А.П., Храпковский А.И., Шайкинд С.П. и др.* Задачник по количественному ана-

лизу. – Л.: Химия, 1972; Поляк Н.А., Булацкая Г.Н., Бабаевская Т.П. Сборник задач по количественному анализу. – Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1973; Сборник вопросов и задач по аналитической химии / Под ред. В.П. Васильева. М.: Высш. шк., 1976; Сборник задач по аналитической химии /Под ред. В.Ф. Тороповой. – Казань: Изд-во КГУ, 1978), хранившиеся длительное время в кафедральных и библиотечных фондах, выработали свой физический ресурс и стали библиографической редкостью. Современная литература, к которой может обратиться читатель в качестве дополнительной для углубленного изучения теоретических основ аналитической химии, включена в общий список источников, использованных автором при написании этого учебного пособия.

Несмотря на то, что в настоящее время кафедры вузов в достаточной степени оснащены персональными компьютерами, для глубокого понимания подходов к решению задач моделирования химических равновесий и приобретения навыков по их расчету данное учебное пособие ориентировано на вычислительные процедуры, реализуемые с помощью электронных микрокалькуляторов для научных и инженерных расчетов. В частности, могут быть использованы калькуляторы, имеющиеся в стандартных программах Win-Word.

Автор благодарен бывшему доценту кафедры аналитической химии Томского государственного университета О.В. Чашиной, обобщившей материалы семинарских занятий по расчету ионных равновесий в виде учебного пособия. Данная книга является его третьим основательно переработанным и дополненным изданием. Особую благодарность автор выражает рецензенту пособия доценту кафедры аналитической химии МГУ Г.В. Прохоровой за критические замечания, сделанные при просмотре рукописи, и ценные советы. Автор признателен также доценту кафедры физической химии и электрохимии Томского политехнического университета Э.А. Захаровой за участие в ее обсуждении.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

a	– равновесная активность иона, М
$a_{\bar{e}}$	– активность электрона, М
c	– аналитическая концентрация* вещества, М
c_0	– начальная аналитическая концентрация, М
c_t	– концентрация титранта, М
$[A^-], [Me^{n+}], [HA]$	– равновесные концентрации ионов или молекул, М
E	– равновесный потенциал, В
E°	– стандартный потенциал, В
$E^{\circ'}$	– формальный (реальный) потенциал, В
E_c	– потенциал раствора в эквивалентной точке титрования
γ	– коэффициент активности
z	– зарядовое число иона
I	– ионная сила раствора
α	– степень диссоциации электролита, молярная доля
K	– константа равновесия
k_1, k_2, \dots	– константы отдельных равновесий в системе реакций
β	– константа устойчивости
β_1, β_2, \dots	– ступенчатые константы устойчивости
K_a, K_b	– константы кислотности, основности
K^{OH}	– константа образования гидроксокомплекса
K_T	– константа редокс-перехода
K_{SH}	– константа автопротолиза
K_w	– ионное произведение воды
K_s	– произведение растворимости
\bar{e}	– электрон
pH_e, pH_{KT}	– pH раствора в точке эквивалентности и в конечной точке титрования
S	– растворимость осадка, М
v_0	– начальный объем титруемого раствора, мл
v	– объем добавленного титранта, мл

* Под аналитической концентрацией понимают общую концентрацию вещества в растворе без учета долевого распределения его конкретных форм.

v_e	– эквивалентный объем титранта, мл
v_{KT}	– объем титранта в конечной точке титрования, мл
π	– емкость буферного раствора
τ	– степень оттитрованности вещества
H_4Y	– этилендиаминтетрауксусная кислота
L	– лиганд

Глава 1

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

1.1. Способы выражения концентрации растворов

Концентрация вещества в растворе может быть выражена в молярной, моляльной, массовой и других формах. При расчетах ионных равновесий используют молярную концентрацию.

Молярная концентрация $c(X)$ вещества X в растворе – это количество растворенного вещества $n(X)$ (в молях), деленное на объем раствора v (в л):

$$c(X) = \frac{n(X)}{v} = \frac{m}{M(X) \cdot v},$$

где $M(X)$ – молярная масса вещества, г/моль. Размерность молярной концентрации «моль/л» принято обозначать буквой «М».

Массовая доля $w(X)$ вещества X в растворе – это масса растворенного вещества $m(X)$, деленная на общую массу раствора $m_{\text{общ}}$:

$$w(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{общ}}}.$$

Массовую долю обычно выражают в процентах:

$$w(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{общ}}} \cdot 100\%.$$

Для расчета массы вещества по его массовой доле удобно следующее выражение:

$$m(X) = \frac{w(X) \cdot m_{\text{общ}}}{100}.$$

Расчеты химических равновесий в аналитической химии выполняются на основе различных химических и физических законов. Фундаментальный характер имеют законы действия масс, сохранения материи при химических превращениях, а также принцип электронейтральности растворов электролитов.

Пример 1. Навеска 20 г NaOH растворена в 230 г воды при 20 °С. Плотность полученного раствора (ρ) равна 1,087 г/см³. Найти молярную концентрацию и массовую долю NaOH в растворе.

Решение.

1. Вычисление молярной концентрации. Общая масса раствора

$$m_{\text{общ}} = m(\text{NaOH}) + m(\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ г}.$$

250 г раствора содержат 20/М(NaOH) моль NaOH

1 л, или 1087 г, — x моль NaOH

Отсюда

$$x = c(\text{NaOH}) = \frac{1,087 \cdot 20}{40 \cdot 250} = 2,17 \text{ моль/л},$$

или в общем виде

$$c(\text{NaOH}) = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot (m(\text{NaOH}) + m(\text{H}_2\text{O}))}.$$

2. Вычисление массовой доли по уравнению

$$w(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{NaOH}) + m(\text{H}_2\text{O})} \times 100\% = \frac{20}{250} \times 100\% = 8\%.$$

При расчете ионных равновесий часто нужно определять молярную концентрацию ионов по концентрации электролита.

Пример 2. Рассчитать молярную концентрацию ионов Pb^{2+} и NO_3^- в 0,05 М растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Решение. Молярная концентрация ионов Pb^{2+} равна таковой для соли, а молярная концентрация ионов NO_3^- в 2 раза выше, т.е. $c(\text{Pb}^{2+}) = 0,05 \text{ М}$; $c(\text{NO}_3^-) = 0,1 \text{ М}$.

1.2. Закон действия масс

Закон действия масс (ЗДМ) является фундаментальным законом учения о химических равновесиях, роль которого в аналитической химии трудно переоценить. Он устанавливает количественные соотношения между концентрациями продуктов реакции и исходных реагентов при установившемся равновесии в реакционной системе.

Если обратимая химическая реакция протекает по уравнению



то количественная взаимосвязь между концентрациями исходных реагентов и продуктов реакции может быть выражена *константой равновесия*

$$K = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (1.2)$$

В общем случае реакционного взаимодействия



константа равновесия выражается уравнением

$$K = \frac{[D]^d \cdot [E]^e \cdot \dots \cdot [N]^n}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots \cdot [M]^m}. \quad (1.4)$$

Уравнение (1.4) представляет собой математическую формулировку закона действия масс для реакции типа (1.3), причем в квадратных скобках принято выражать равновесные концентрации частиц в растворе.

В аналитической химии практикуют различные способы выражения констант равновесий. Соответственно этому различают константы термодинамическую, концентрационную, условную, смешанную и суммарную.

Термодинамическая и концентрационная константы. Скорость химической реакции в реальной системе зависит не от концентрации ионов, а от их активности a . Поэтому в случае реакции (1.1) константа ее равновесия запишется в виде

$$K^\circ = \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b}.$$

Эта константа называется *термодинамической*. Она зависит только от температуры и давления и не зависит от концентрации ионов в растворе (ионной силы I).

Поскольку активность частицы $a_i = \gamma_i c_i$ (γ_i – коэффициент активности иона i -го сорта), то

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{(\gamma_D [D])^d (\gamma_E [E])^e}{(\gamma_A [A])^a (\gamma_B [B])^b} = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} \times \frac{\gamma_D^d \cdot \gamma_E^e}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = \\ &= K \times \frac{\gamma_D^d \cdot \gamma_E^e}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}, \end{aligned}$$

где K – уже известная нам *концентрационная константа* равновесия (1.4), связанная с термодинамической константой уравнением

$$K = K^\circ \times \frac{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}{\gamma_D^d \cdot \gamma_E^e}.$$

Как видно, она уже зависит не только от T и P , но и от ионной силы I .

В качественном анализе расчеты проводят, как правило, на основе равновесных концентраций, а не активностей ионов, что требует использования концентрационных констант. Между тем в справочной литературе приводятся либо термодинамические значения констант, полученные экстраполяцией на нулевую ионную силу раствора, либо их экспериментальные значения, найденные при условиях, чаще всего отличающихся от условий рассчитываемых равновесий. Поэтому в значения констант равновесия, взятых из справочной литературы, необходимо вводить поправки на влияние ионной силы раствора, присущей рассматриваемым равновесиям.

Ионная сила равна половине суммы произведений концентраций каждого из присутствующих в растворе ионов на квадрат его зарядового числа (z):

$$I = \frac{c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2}{2} = \frac{\sum_i c_i z_i^2}{2}.$$

Коэффициенты активности ионов различного сорта приведены в справочной литературе. Их также можно вычислить, зная I . Для электролита $A_m B_n$ зависимость коэффициента активности индивидуального i -го иона от величины I дается уравнением Дебая – Хюккеля. В случае $I \leq 0,3$ М оно имеет вид

$$-\lg \gamma_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}, \quad (1.5)$$

где A и B – расчетные коэффициенты Дебая – Хюккеля. Для водных растворов при 25 °С они равны: $A = 0,51$; $B = 0,33$. Коэффициент a – ионный размерный параметр (ионный радиус), выраженный в Å. Для большинства ионов $a \approx 3$ Å, так что величина Ba близка к 1.

Если $I \leq 0,2$ М, то

$$-\lg \gamma_i \approx \frac{0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (1.6)$$

Когда $I \leq 0,01$ М, то

$$-\lg \gamma_i \approx 0,5 z_i^2 \sqrt{I}.$$

Следует отметить, что невозможно экспериментально определить коэффициент активности отдельного иона, поскольку каждый ион всегда сосуществует с другим, так называемым противоионом. Поэтому коэффициент активности индивидуального иона является гипотетической величиной. Для бинарного электролита $A_m B_n$ в отсутствие посторонних ионов обычно находят экспериментально средний коэффициент активности ионов γ_{\pm} , для которого выполняется следующее соотношение:

$$a_i a_j = c_i c_j \gamma_i \gamma_j = c_i c_j \gamma_{\pm}^2,$$

где a_i и a_j – активности отдельных ионов; c_i и c_j – их концентрации, а γ_i и γ_j – гипотетические коэффициенты активности катиона i и аниона j .

При $I \leq 0,3$ М уравнение Дебая – Хюккеля для среднего коэффициента активности приобретает вид

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{Az_+z_-\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}},$$

где z_+ и z_- – заряды катиона и аниона.

Для расширения диапазона вариаций ионной силы предложен ряд поправок и эмпирических модификаций уравнения Дебая – Хюккеля. В частности, при $I \leq 1$ М используют уравнение Дэвиса

$$-\lg \gamma_{\pm} = 0,5z_+z_-\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2I\right).$$

Пример. Вычислить ионную силу и коэффициенты активностей ионов в 0,01 М растворе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Решение. Поскольку $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,01$ М; $c(\text{NO}_3^-) = 0,03$ М, то

$$I = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot 1^2) = 0,06 \text{ М.}$$

$$\begin{aligned} \text{Согласно (1.6), } \lg \gamma_{\text{Fe}^{3+}} &= \frac{-0,5 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,06}}{1 + \sqrt{0,06}} = -0,886; \quad \lg \gamma_{\text{NO}_3^-} = \\ &= \frac{-0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,06}}{1 + \sqrt{0,06}} = -0,098. \text{ Следовательно, } \gamma_{\text{Fe}^{3+}} = 0,13; \quad \gamma_{\text{NO}_3^-} = 0,80. \end{aligned}$$

Взаимосвязь величин K° и K дается уравнением

$$\lg K = \lg K^\circ + \sum_i (\nu_i \lg \gamma_i),$$

где ν_i – стехиометрические коэффициенты реакции (1.3) (положительные для продуктов реакции и отрицательные для исходных веществ).

При заданной ионной силе раствора пересчет значений K° в K осуществляется по уравнению

$$\lg K = \lg K^\circ + \frac{0,5\sqrt{I} \cdot \sum_i \nu_i z_i^2}{1 + \sqrt{I}},$$

если $I \leq 0,1$ М, и по уравнению

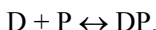
$$\lg K = \lg K^\circ + 0,5 \sum_i \nu_i z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right), \quad (1.7)$$

если $I \geq 0,1$ М.

Условная константа. Часто в анализируемом растворе могут протекать побочные реакции ионов, участвующих в основной аналитической реакции, с посторонними ионами. Предположим, что основная реакция протекает по уравнению



но продукт реакции D участвует еще в побочной реакции с компонентом P, присутствующим в растворе:



Такая роль D может быть учтена либо с использованием *условной константы равновесия*, либо с помощью *суммарной константы*.

Компонент D принимает участие как в основной, так и побочной реакции. Считается, что он вместе с веществом DP образует систему веществ или, как говорят, вещество D существует в двух формах: в форме собственно вещества D и в форме вещества DP. Общая равновесная концентрация обеих форм

$$c_D = [D] + [DP].$$

Молярная доля компонента D в этой системе определяется соотношением

$$\alpha_D = \frac{[D]}{[D] + [DP]} = \frac{[D]}{c_D}. \quad (1.8)$$

Концентрационная константа равновесия основной реакции

$$K = \frac{[D][E]}{[A][B]}. \quad (1.9)$$

Согласно уравнению (1.8), $[D] = \alpha_D \cdot c_D$. Подставляя эту концентрацию в выражение (1.9), имеем

$$K = \frac{\alpha_D c_D [E]}{[A][B]}.$$

Величина

$$\frac{c_D[E]}{[A][B]} = K'$$

называется уже *условной константой равновесия*. То есть $K = \alpha_D \cdot K'$. Отсюда

$$K' = \frac{K}{\alpha_D}.$$

Константа равновесия побочной реакции равна

$$K_{\text{поб}} = \frac{[DP]}{[D][P]},$$

откуда $[DP] = K_{\text{поб}} [D][P]$. Подставляя эту концентрацию в уравнение (1.8), получаем

$$\alpha_D = \frac{[D]}{[D] + K_{\text{поб}}[D][P]} = \frac{1}{1 + K_{\text{поб}}[P]}.$$

Как видно, молярная доля α_D – величина постоянная только при неизменной концентрации в растворе вещества Р, участвующего в побочной реакции. Поэтому условная константа равновесия основной реакции $K' = \frac{K}{\alpha_D}$ – тоже величина постоянная только при $[P] =$

const, а также при постоянстве ионной силы, температуры и давления в системе.

Если и другие компоненты основного равновесия участвуют в каких-либо побочных реакциях, то условная константа будет включать суммарные концентрации всех веществ основной реакции:

$$K' = \frac{c_D \cdot c_E}{c_A \cdot c_B},$$

или для основной реакции общего вида

$$K' = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b}.$$

Связь условной константы с концентрационной и термодинамической константами в общем случае имеет вид

$$K' = K \times \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_D^d \cdot \alpha_E^e} = K^\circ \times \frac{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}{\gamma_D^d \cdot \gamma_E^e} \times \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_D^d \cdot \alpha_E^e}.$$

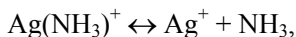
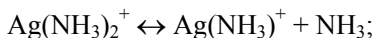
Смешанная константа. Смешанные константы являются симбиозом термодинамических и концентрационных констант. Содержание одного из ионов в них выражено через активность, а остальных – через равновесные концентрации. В такой форме иногда выражают константы ионизации кислот, оснований и кислотно-основных индикаторов. Причем через активность выражают содержание ионов H^+ или OH^- . Использование смешанной константы выгодно в ряде практических случаев, например при определении pH перехода окраски индикаторов в титриметрическом анализе. Очевидно, что смешанная константа зависит от ионной силы раствора.

Суммарная константа равновесия используется в тех случаях, когда в системе протекают одновременно две или более конкурирующие химические реакции (см. разд. 1.4).

1.3. Уравнения материального баланса и электронейтральности

В процессе химической реакции формы взаимодействующих частиц (атомов, молекул, ионов) претерпевают изменения (агрегатные, структурные, валентные и др.). Однако общее число атомов любого сорта до реакции равно общему числу атомов того же сорта после реакции. Этот принцип и лежит в основе составления уравнений материального баланса частиц, взаимодействующих в системе. Максимальное число уравнений материального баланса, записываемых в концентрационной форме, равно числу элементов, ответственных за формирование равновесной совокупности частиц, составляющих систему.

Например, в случае комплекса $Ag(NH_3)_2^+$, ступенчато диссоциирующего в растворе по реакциям



можно записать систему двух уравнений материального баланса:

$$c_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+];$$
$$c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+],$$

где c_{Ag^+} и c_{NH_3} – общие (аналитические) концентрации частиц Ag^+ и NH_3 .

Часто при расчете химического равновесия набор уравнений материального баланса дополняется уравнением электронейтральности реакционной среды, отражающим равенство положительных и отрицательных зарядов ионных форм, представленных в системе. Например, для разбавленного раствора H_2SO_4 уравнение электронейтральности выразится в виде $[\text{H}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}]$.

1.4. Практика решения прямых задач моделирования химических равновесий

В аналитической химии существует два типа задач на расчет химических равновесий с помощью ЗДМ.

1. Расчет равновесных концентраций реагирующих частиц (атомов, ионов, молекул) по заданным значениям их исходных концентраций и константам равновесия химических превращений в системе – так называемая *прямая задача моделирования равновесий*. Подобные расчеты позволяют предсказать условия наиболее полного протекания аналитических реакций.

2. Расчет констант равновесия химических превращений и исходных концентраций реагирующих частиц по массиву экспериментальных данных, функционально связанных с равновесными концентрациями химических форм в растворе – *обратная задача моделирования равновесий*. Коротко ее можно сформулировать как определение констант равновесия по экспериментальным данным.

К классу прямых задач относится, например, расчет кривых титрования, важный для правильного выбора индикатора, прогнозирования нижних границ определяемых содержаний и погрешностей результатов титрования. При этом в качестве исходных данных используют константу равновесия реакции титрования и концен-

трацию титруемого вещества. Наоборот, расчет точки эквивалентности и константы равновесия реакции по совокупности измеренных точек титрования (например, константы диссоциации кислоты по данным «добавленный объем титранта – pH раствора») является обратной задачей. В учебный курс аналитической химии включены только прямые задачи по расчету химических равновесий. Прямые и обратные задачи моделирования химических равновесий являются ныне объектом внимания новой поддисциплины аналитической химии – *хеометрики*, возникшей в середине 70-х годов прошлого столетия на стыке прикладной математики и экспериментальной химии.

Предположим, что в водном растворе находится двухпротонная кислота H_2A . В таком растворе образуются следующие равновесные системы:



Запишем уравнение материального баланса для кислоты H_2A :

$$c_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}].$$

Наряду с этим можно записать еще уравнение электронейтральности раствора:

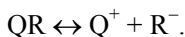
$$[\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}.$$

Эти выражения составляют систему 4 уравнений для 4 неизвестных концентраций $[\text{H}^+]$, $[\text{HA}^-]$, $[\text{A}^{2-}]$ и $[\text{H}_2\text{A}]$. Точное решение ручным способом такой системы уравнений является нелегкой задачей, поэтому подобные расчеты обычно выполняют с помощью компьютера.

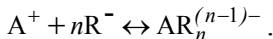
Однако во многих случаях прямую задачу моделирования равновесных систем можно решить с приемлемой для многих анали-

тических целей точностью упрощенным способом, не прибегая к помощи компьютера, если расчеты проводить с использованием суммарной константы равновесия.

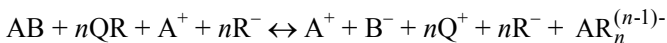
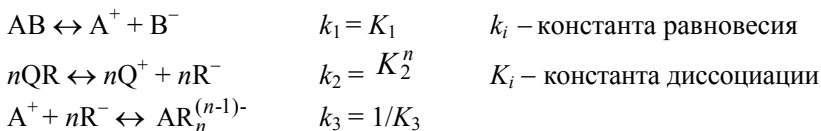
Рассмотрим на конкретном примере такой подход к решению одной из важных задач, имеющей значение в курсе качественного химического анализа. Предположим, что в растворе образуются два соединения АВ и QR, которые частично диссоциируют по реакциям



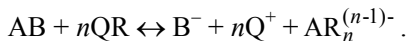
Предположим также, что ионы A^+ и R^- вступают во взаимодействие, образуя соединение $AR_n^{(n-1)-}$ по реакции



Требуется рассчитать равновесную концентрацию соединения $AR_n^{(n-1)-}$ в растворе по заданным исходным концентрациям соединений АВ и QR и константам равновесия протекающих в системе реакций. Для решения задачи необходимо записать суммарную реакцию:



или



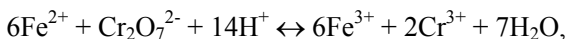
Общая (суммарная) константа равновесия в этой системе будет

$$K_{\text{общ}} = k_1 k_2 k_3 = K_1 K_2^n \cdot 1/K_3.$$

Эта константа и используется для решения задачи определения равновесной концентрации соединения $AR_n^{(n-1)-}$ по заданным исходным концентрациям соединений АВ и QR с помощью ЗДМ.

В подобных задачах почти всегда приходится решать уравнения высоких степеней. Однако их часто можно предельно упростить, если в качестве одной из неизвестных концентраций взять *минимальную*, чтобы иметь возможность пренебречь ею при расчете алгебраических сумм. При этом если константа равновесия реакции велика, то в качестве неизвестной берут равновесную концентрацию одного из исходных компонентов реакции, а если она мала, то равновесную концентрацию продукта реакции. Такой подход позволяет существенно облегчить решение задачи.

В качестве примера рассмотрим реакцию



константа равновесия которой $K = 10^{56}$. Поскольку константа очень велика, равновесие реакции сдвинуто сильно вправо, и минимальную концентрацию следует искать среди равновесных концентраций веществ, находящихся в левой части уравнения.

Пусть исходные молярные концентрации компонентов реакции $c_{\text{Fe}^{2+}} = 0,3 \text{ M}$; $c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,01 \text{ M}$; $c_{\text{H}^+} = 0,07 \text{ M}$. Требуется рассчитать равновесные концентрации всех ионов после завершения реакции.

Удобно воспользоваться следующим алгоритмом решения задачи. Под компонентами равновесия реакции (назовем их R) выписываем в первой строке исходные концентрации реагентов c , затем в следующей строке – равновесные концентрации $[R]$ и в последней строке – убыль исходных концентраций реагентов u . (Поскольку значения начальных и равновесных концентраций всегда выражены в молях на литр раствора, их размерность при промежуточных вычислениях будем опускать.)

Из рассмотрения условий задачи видно, что минимальной будет концентрация ионов водорода, поскольку концентрации других ионов взяты в избытке. Удобно за первую неизвестную концентрацию x взять не саму величину $[\text{H}^+]$, а кратную ей $14x$, т.е. положить $[\text{H}^+] = 14x$.

Найдем выражения для остальных равновесных концентраций. Для этого сначала необходимо получить выражения для убыли (u)

исходных концентраций всех компонентов реакции. Начнем с убыли концентрации ионов водорода. Если начальная концентрация этих ионов 0,07 М, а их равновесная концентрация $14x$, то, следовательно, убыль y_{H^+} составляет $0,07 - 14x$.

Для расчета убыли концентрации ионов Fe^{2+} воспользуемся правилом эквивалентности:

$$\begin{array}{rcl} 6Fe^{2+} & \text{—} & 14H^+ \\ y_{Fe^{2+}} & \text{—} & (0,07-14x). \end{array}$$

Решая эту пропорцию, находим: $y_{Fe^{2+}} = 3(0,01 - 2x) = 0,03 - 6x$.

Тогда равновесная концентрация $[Fe^{2+}] = 0,3 - 0,03 + 6x = 0,27 + 6x$.

Аналогично этому

$$\begin{array}{rcl} Cr_2O_7^{2-} & \text{—} & 14H^+ \\ y_{Cr_2O_7^{2-}} & \text{—} & (0,07-14x); \end{array}$$

$$y_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{1}{14}(7 \cdot 10^{-2} - 14x) = 5 \cdot 10^{-3} - x.$$

Следовательно, равновесная концентрация $[Cr_2O_7^{2-}] = 0,01 - 5 \cdot 10^{-3} + x = 5 \cdot 10^{-3} + x$. Выразим теперь равновесную концентрацию ионов Fe^{3+} :

$$\begin{array}{rcl} 6Fe^{3+} & \text{—} & 14H^+ \\ [Fe^{3+}] & \text{—} & (0,07-14x). \end{array}$$

Отсюда имеем $[Fe^{3+}] = \frac{6}{14}(7 \cdot 10^{-2} - 14x) = 3 \cdot 10^{-2} - 6x$.

Осталось выразить равновесную концентрацию ионов Cr^{3+} :

$$\begin{array}{rcl} 2Cr^{3+} & \text{—} & 14H^+ \\ [Cr^{3+}] & \text{—} & 0,07 - 14x. \end{array}$$

Следовательно, $[Cr^{3+}] = \frac{2}{14}(7 \cdot 10^{-2} - 14x) = 1 \cdot 10^{-2} - 2x$.

В итоге получаем следующую равновесную систему:

R	Fe^{2+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	H^+	Fe^{3+}	Cr^{3+}
c	0,3	0,01	0,07		
[R]	$0,27 + 6x$	$5 \cdot 10^{-3} + x$	$14x$	$0,03 - 6x$	$10^{-2} - 2x$
y	$0,03 - 6x$	$5 \cdot 10^{-3} - x$	$0,07 - 14x$		

Запишем для нее константу равновесия

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}} = 10^{56}.$$

Подставляя сюда найденные выражения для равновесных концентраций ионов, находим

$$K = \frac{(3 \cdot 10^{-2} - 6x)^6 (1 \cdot 10^{-2} - 2x)^2}{(0,27 + 6x)^6 (5 \cdot 10^{-3} + x)(14x)^{14}} = 10^{56}.$$

Это уравнение легко решить приближенно, поскольку вторыми слагаемыми в алгебраических суммах ввиду малости значений x можно пренебречь. В результате получаем решение: $x = 2 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, концентрации ионов при установившемся равновесии в реакционной системе равны $[\text{H}^+] = 14x = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,27 + 6x \approx 0,27 \text{ M}$; $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} + x = 5,002 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,03 - 6x = 2,999 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Cr}^{3+}] = 0,01 - 2x = 9,996 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Этот алгоритм расчета равновесий оказывается неприемлемым только в тех случаях, когда минимальная концентрация сопоставима по величине с другими равновесными концентрациями веществ в системе. В таких случаях уравнения высоких степеней приходится решать по общим правилам, используя, например, итерационную процедуру Ньютона.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить молярную концентрацию раствора HCl , если ее массовая доля $w = 5,4 \%$, а плотность $\rho = 1,025 \text{ г/см}^3$.

2. Вычислить молярные концентрации ионов Ni^{2+} , NH_4^+ и SO_4^{2-} , если в 1 л раствора содержится 0,1974 г соли $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3. В 500 мл воды растворено 55 г соли. Плотность раствора $1,036 \text{ г/см}^3$ (20°C). Вычислить молярную концентрацию и массовую долю MnCl_2 в растворе.

4. В 200 мл воды растворено 50 г соли FeCl_3 . Плотность полученного раствора равна $1,182 \text{ г/см}^3$. Вычислить молярные концентрации раствора соли и хлорид-иона.

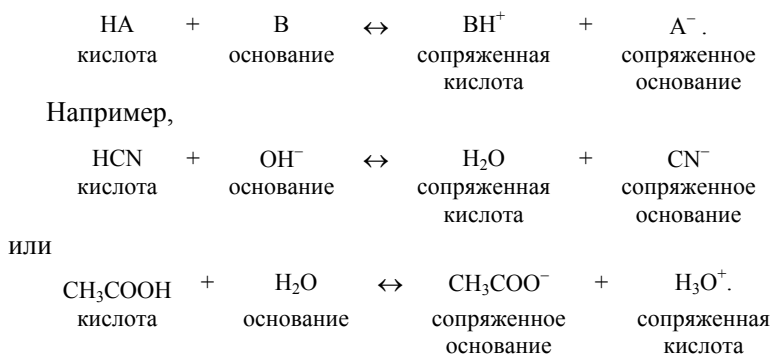
5. Растворимость PbSO_4 в воде при 20°C равна $4,1 \cdot 10^{-22}$ г на 100 г воды. Вычислить молярные концентрации ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} в насыщенном растворе соли (плотность раствора принять равной единице).

Глава 2

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ (ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ) РАВНОВЕСИЯ

2.1. Протолитическая теория кислот и оснований

Согласно *протолитической теории*, развитой Брёнстедом и Лоури, кислотами являются вещества, способные отдавать протон другому веществу, а основаниями – вещества, способные его присоединять. В протолитической теории кислоты (доноры протонов) и основания (акцепторы протонов) объединяются в одно понятие «протолиты». К ним относятся вещества, способные к отдаче или приему протонов. Все реакции кислотно-основного взаимодействия по этой теории состоят в обратимом переносе протона от кислоты к основанию. В результате такого процесса образуется новая протолитическая пара. Таким образом, кислота оказывается в равновесии с *сопряженным основанием*, а основание – с *сопряженной кислотой* в соответствии с переносом протона по схеме:

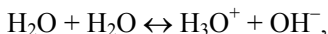


Таким образом, кислотно-основное равновесие не является просто процессом ионизации, а представляет собой *протолиз*, т.е. реакцию переноса протона, в которой участвуют две протолитические пары.

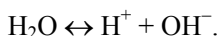
Протолиты, проявляющие в одних условиях протонодонорные, а в других условиях протонакцепторные свойства, называют *амфолитами*. К ним относятся вода и продукты ступенчатой диссоциации многопротонных кислот (например, HPO_4^{2-} , $\text{HC}_2\text{O}_4^{2-}$), поскольку они могут как присоединять, так и отдавать протоны. Существенным достоинством протолитической теории является расширение класса оснований и учет влияния растворителя на процесс кислотно-основного взаимодействия.

2.2. Ионное произведение воды, водородный и гидроксильный показатели

Вода, хотя и в очень незначительной степени, но все же диссоциирует с образованием ионов гидроксония и гидроксила:



или в упрощенном виде



В соответствии с ЗДМ

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{OH}^-} = K_w.$$

При 25 °С ионное произведение воды $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$. Так как при диссоциации воды образуется равное число ионов водорода и гидроксила, то

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ М}.$$

Для удобства характеристики кислотности или основности среды Зёренсен ввел водородный (рН) и гидроксильный (рОН) показатели: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$; $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$. Эти показатели связаны между собой соотношением $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, вытекающим из ионного произведения воды в результате его логарифмирования и изменения знаков «плюс» на «минус».

Условие $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ или $\text{pH} = 7$ характеризует нейтральную реакцию водной среды при комнатной температуре. В кислых средах $[\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ или $\text{pH} < 7$, в щелочных – $[\text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ или $\text{pH} > 7$.

2.3. Одноосновные кислоты и однокислотные основания

2.3.1. Расчет концентрации ионов водорода

Рассмотрим сначала общий метод расчета $[H^+]$, который затем модифицируем применительно к частным случаям. Если к воде добавить кислоту HA или ее сопряженное основание A^- или то и другое вместе, то устанавливается равновесие



которое условно можно записать в форме



Ионизацию воды также представим упрощенным выражением



Обозначим общие концентрации HA и A^- через c_{HA} и c_{A^-} , а их равновесные концентрации – через $[HA]$ и $[A^-]$. Тогда для этих частиц можно записать уравнения материального баланса:

$$[HA] = c_{HA} - ([H^+] - [OH^-]);$$

$$[A^-] = c_{A^-} + ([H^+] - [OH^-]).$$

Эти соотношения становятся понятными, если учесть, что общая концентрация кислоты уменьшается на число ионов водорода, появляющихся в результате ее диссоциации, которое, в свою очередь, равно разности между общей концентрацией ионов водорода и концентрацией гидроксид-ионов, появляющихся за счет диссоциации воды. Если к раствору прибавить только кислоту HA , то в приведенных уравнениях $c_{A^-} = 0$, если прибавить только основание A^- , то $c_{HA} = 0$.

Константа диссоциации кислоты HA

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

откуда

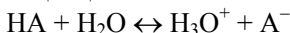
$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}.$$

Подставим в полученное уравнение выражения для $[HA]$ и $[A^-]$:

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

Это общее уравнение, которое применяется для расчета концентрации ионов водорода в водных растворах, содержащих только одну протолитическую пару. Рассмотрим решение этой задачи в нескольких основных случаях.

Раствор сильной кислоты. Сильная кислота – это кислота, для которой равновесие диссоциации



полностью сдвинуто вправо, так что концентрация $[\text{HA}] = 0$. Тогда из уравнения материального баланса

$$[\text{HA}] = c_{\text{HA}} - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])$$

следует, что $[\text{H}^+] = c_{\text{HA}} + [\text{OH}^-]$.

Тем самым, общую концентрацию ионов водорода составляют водородные ионы сильной кислоты плюс водородные ионы воды (их количество равно $[\text{OH}^-]$). Если раствор кислоты не слишком разбавлен (что бывает, когда $c_{\text{HA}} \geq 10^{-6}$ М), вторым членом правой части полученного уравнения можно пренебречь, т.е. можно принять, что $[\text{H}^+] = c_{\text{HA}}$.

Например, если $c_{\text{HA}} = 10^{-6}$ М, то в первом приближении $[\text{H}^+] = 10^{-6}$ М. Следовательно, $[\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-6} = 10^{-8}$ М. Тогда концентрация ионов H^+ за счет диссоциации воды также равна 10^{-8} М. Это дает поправку к значению $[\text{H}^+]$ первого приближения, равную лишь 1 %. В случае разбавленных растворов сильных кислот ($c_{\text{HA}} \leq 10^{-3}$ М) величину pH можно рассчитать по формуле $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. При $c_{\text{HA}} > 10^{-3}$ М необходимо учитывать ионную силу раствора:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(\gamma_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HA}}).$$

Раствор сильного основания. Сильное основание – это такое основание, в растворе которого равновесная концентрация любого другого основания, кроме гидроксид-ионов, равна нулю, т.е. $[\text{A}^-] = 0$. Тогда из уравнения материального баланса

$$[A^-] = c_{A^-} + ([H^+] - [OH^-])$$

вытекает, что $[OH^-] = c_{A^-} + [H^+]$, т.е. общую концентрацию $[OH^-]$ составляют гидроксид-ионы сильного основания плюс гидроксид-ионы воды. Если раствор основания не слишком разбавлен ($c_{A^-} \geq 10^{-6}$), то $[H^+] \ll c_{A^-}$ и можно положить $[OH^-] \approx c_{A^-}$. В случае разбавленных растворов сильных оснований ($c_{A^-} \leq 10^{-3}$ М) величина $pOH = -\lg[OH^-]$. При $c_{A^-} > 10^{-3}$ М необходимо учитывать I : $pOH = -\lg a_{OH^-} = -\lg(\gamma_{OH^-} \cdot c_{A^-})$.

Раствор слабой кислоты. Если к воде добавлять только слабую кислоту HA (без сопряженного основания A^-), то $c_{A^-} = 0$, и поскольку образуются ионы водорода, то для не сильно разбавленных растворов кислоты $[H^+] \gg [OH^-]$. В этом случае ($c_{A^-} = 0$; $[OH^-] \ll [H^+]$) общее уравнение

$$[H^+] = K_a \frac{c_{HA} - ([H^+] - [OH^-])}{c_{A^-} + ([H^+] - [OH^-])}$$

принимает вид

$$[H^+] = K_a \frac{c_{HA} - [H^+]}{[H^+]},$$

или

$$[H^+] = \sqrt{K_a (c_{HA} - [H^+])}.$$

В первом приближении, если степень диссоциации кислоты невелика ($\alpha < 5\%$), то $[H^+] \ll c_{HA}$, $[H^+] \approx \sqrt{K_a \cdot c_{HA}}$, а

$$pH = -\frac{\lg K_a + \lg c_{HA}}{2}.$$

Раствор слабого основания. Если к воде добавить только основание A^- , то $c_{HA} = 0$, и поскольку ионы водорода, извлекаемые из воды, связываются в HA , то $[H^+] \ll [OH^-]$. Тогда общее уравнение для концентрации ионов водорода принимает вид

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{OH}^-]}{c_{\text{A}^-} - [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}.$$

Отсюда для $[\text{OH}^-]$ получаем

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w (c_{\text{A}^-} - [\text{OH}^-])}{K_a}}.$$

Если степень диссоциации основания $\alpha < 5\%$, то $[\text{OH}^-] \ll c_{\text{A}^-}$ и

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{\text{A}^-}}{K_a}} = \sqrt{K_b c_{\text{A}^-}}; \text{pOH} = 7 - \frac{\text{p}K_a + \lg c_{\text{A}^-}}{2};$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 7 + \frac{\text{p}K_a + \lg c_{\text{A}^-}}{2}.$$

2.3.2. Полный расчет равновесия

Расчет равновесных концентраций всех химических форм кислотно-основного равновесия проводится с использованием ЗДМ на основе выражений для соответствующих констант кислотности или основности.

Пример 1. Вычислить равновесные концентрации ионов и недиссоциированных молекул, pH и степень диссоциации α для водного раствора уксусной кислоты (HAc) с концентрацией $c = 0,1$ М.

Решение. При диссоциации кислоты образуются ионы водорода и ацетат-ионы в равной концентрации, т.е. $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = x$. Равновесная концентрация недиссоциированных молекул кислоты выразится в виде $[\text{HAc}] = 0,1 - x$. Подставляя выражения для этих концентраций в уравнение для константы

диссоциации кислоты $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$, приходим к зависимости

$$K_a = \frac{x^2}{0,1 - x}.$$

Так как значение $K_{a,\text{HAc}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ мало, то $x \ll c = 0,1$ М. Пре-

небрегая величиной x по сравнению с $0,1$, имеем уравнение $1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = x^2$, откуда $x = [\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = 1,32 \cdot 10^{-3}$ М. Концентрация недиссоциированных молекул кислоты равна $[\text{HAc}] = 0,1 - 1,32 \cdot 10^{-3} \cong 0,1$ М. Водородный показатель $\text{pH} = 3,11$. Степень диссоциации равна

$$\alpha = \frac{1,32 \cdot 10^{-3}}{0,1} \times 100 = 0,0132 ,$$

т.е. $\alpha = 1,32 \%$.

Допущение $x \ll c$ оправданно, если $c/K_a > 400$. Допустим, например, что по условиям поставленной задачи при расчете $[H^+]$ приемлема погрешность, не превышающая 5 % от содержания кислоты в растворе, т.е. $[H^+] \leq 0,05c$. Тогда, подставляя в уравнение

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]}$$

значение $[H^+] \leq 0,05c$, получим после преобразования $c/K_a \geq 400$. Это означает, что допустима аппроксимация $K_a = [H^+]^2 / c$.

Погрешность вычислений, не превышающая 5 % определяемой величины, вполне приемлема при расчетах в качественном химическом анализе и сопоставима с погрешностями определения констант равновесия.

Пример 2. Вычислить равновесные концентрации частиц в водном $1 \cdot 10^{-4}$ М растворе уксусной кислоты.

Решение. Аналогично примеру 1 запишем с учетом заданной концентрации кислоты выражение для константы ее диссоциации $K_a = \frac{x^2}{1 \cdot 10^{-4} - x}$. Если пренеб-

речь величиной x в знаменателе, то решением данного уравнения будет $x = 9,32 \cdot 10^{-5}$ М. В этом случае подобное упрощение недопустимо, так как соотношение

$$\frac{c}{K_a} = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1,74 \cdot 10^{-5}} \ll 400 , \text{ т.е. раствор кислоты слишком разбавлен (величина } x$$

почти одного порядка с начальной концентрацией кислоты) и упрощенный расчет приводит к значительной погрешности. Поэтому для нахождения величины x необходимо решать полное квадратное уравнение

$$x^2 + 1,74 \cdot 10^{-5} x - 1,74 \cdot 10^{-9} = 0 ,$$

что дает $x = 3,4 \cdot 10^{-5}$ М.

2.4. Диссоциация слабой кислоты (основания) в присутствии сильного электролита

Если диссоциация слабого протолита происходит в присутствии сильного электролита, не имеющего общего иона, то необходимо при расчете равновесных концентраций химических форм в рас-

творе в уравнение ЗДМ подставлять активности, а не концентрации ионов. Для нахождения коэффициентов активностей вычисляют ионную силу раствора. Если концентрация слабого электролита сопоставима с концентрацией сильного, то при вычислениях вкладом ионов слабого электролита в ионную силу можно пренебречь.

Пример 1. Вычислить равновесную концентрацию ионов при диссоциации бензойной кислоты в присутствии KCl, если концентрация каждого электролита равна 0,01 М.

Решение. Находим ионную силу раствора, пренебрегая вкладом в нее ионами бензойной кислоты:

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01.$$

Вычисляем коэффициенты активностей:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\text{H}^+} &= \lg \gamma_{\text{K}^+} = \lg \gamma_{\text{Cl}^-} = \lg \gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = \\ &= - \frac{0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,01}}{1 + \sqrt{0,01}} = -0,045; \gamma_{\pm} = 0,90. \end{aligned}$$

С учетом ионной силы константа диссоциации бензойной кислоты

$$K_a = 6,3 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot \gamma \cdot x \cdot \gamma}{0,01 - x} = \frac{x^2 \cdot \gamma^2}{0,01 - x},$$

поскольку активность недиссоциированных молекул кислоты равна их концентрации ($\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 1$). Решив вытекающее отсюда квадратное уравнение $x^2 + 7,8 \cdot 10^{-5} x - 7,8 \cdot 10^{-7} = 0$, находим $x = 8,8 \cdot 10^{-4}$ М.

В отсутствие KCl константа диссоциации кислоты выражается уравнением

$K_a = \frac{x^2}{0,01 - x}$, решением которого является величина $x = [\text{H}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 7,9 \cdot 10^{-4}$ М. Таким образом, концентрация ионов H^+ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ в присутствии KCl возросла в 1,1 раза вследствие увеличения ионной силы раствора.

Пример 2. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты, концентрация которой 0,1 М, в присутствии 0,05 М раствора HCl.

Решение. Сильная хлороводородная кислота, диссоциируя в водном растворе нацело, создает ионную силу

$$I = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05.$$

Вычисляя или используя справочные данные, находим $\gamma_{\text{H}^+} = 0,86$; $\gamma_{\text{Ac}^-} = 0,82$.

В качестве минимальной концентрации в данном случае следует использовать равновесную концентрацию ацетат-иона, т.е. положить $x = [\text{Ac}^-]$. Тогда равновесная концентрация ионов водорода будет складываться из ионов за счет полной диссоциации HCl и частичной диссоциации уксусной кислоты, т.е. выразится как $([\text{H}^+] + x)$. Концентрация недиссоциированных молекул уксусной кислоты будет равна $[\text{HAc}] = (0,1 - x)$. Ввиду высокой ионной силы раствора выражение для K_a уксусной кислоты следует записать с учетом коэффициентов активностей ионов:

$$K_a = \frac{x \cdot \gamma_{\text{Ac}^-} \cdot (0,05 + x) \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{0,1 - x}.$$

Допуская, что $x \ll 0,05$, имеем

$$x \cdot 0,82 \cdot 0,05 \cdot 0,86 = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1,$$

$$\text{откуда } x = \frac{1,74 \cdot 10^{-6}}{0,035} = 4,97 \cdot 10^{-5}, \text{ а степень диссоциации } \alpha = \frac{4,97 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{0,1} =$$

$= 0,05 \%$. В отсутствие HCl $\alpha = 1,32 \%$. Тем самым, степень диссоциации уксусной кислоты в $0,05 \text{ M}$ растворе HCl уменьшается приблизительно в 26 раз ($1,32/0,05 = 26,4$).

Если в растворе присутствуют одновременно два протолита различной силы, то упрощенный расчет можно провести только при условии, что $K_{a,1} > K_{a,2}$.

Пример 3. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты в присутствии дихлоруксусной, если концентрация каждой из них в растворе равна $0,05 \text{ M}$ ($K_{\text{CHCl}_2\text{COOH}} = 5 \cdot 10^{-2}$; $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$).

Решение. Поскольку $K_{\text{CHCl}_2\text{COOH}} \gg K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (приблизительно в 3000 раз), то можно пренебречь количеством ионов водорода, получающихся за счет диссоциации уксусной кислоты и записать, что

$$K_{\text{CHCl}_2\text{COOH}} = 5 \cdot 10^{-2} = \frac{x_1^2}{0,05 - x_1},$$

$$\text{откуда } x_1 = [\text{H}^+] = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

Теперь, зная концентрацию ионов H^+ , можно рассчитать равновесную концентрацию ацетат-ионов x_2 по уравнению

$$K_{\text{HAc}} = 1,74 \cdot 10^{-5} = \frac{x_2 \cdot 3,1 \cdot 10^{-2}}{0,05},$$

$$\text{откуда } x_2 = [\text{Ac}^-] = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Следовательно, степень диссоциации уксусной кислоты в присутствии дихлоруксусной при заданном их содержании в растворе равна

$$\alpha = \frac{2,8 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}} \times 100 = 0,06 \%.$$

2.5. Многопротонные кислоты

Когда в равновесии с водой и ее ионами находится более чем одна протолитическая пара «кислота – основание», точное математическое выражение для расчета $[H^+]$ становится сложным. Однако во многих случаях можно добиться значительного упрощения математической модели равновесия, ограничиваясь учетом диссоциации многопротонной кислоты лишь по первой ступени. Это оказывается возможным благодаря тому, что разница в ступенчатых константах ионизации составляет обычно несколько порядков.

Пример. Вычислить pH 0,1 М раствора сероводородной кислоты.

Решение. Для H_2S $K_1 = 1 \cdot 10^{-7} \gg K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$. Поэтому концентрацию ионов H^+ в растворе H_2S можно подсчитать так же, как для однопротонной кислоты, т.е. по формуле

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot c} = \sqrt{1 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Следовательно, pH 4,0.

2.6. Расчет концентраций компонентов протолитического равновесия при заданном значении pH

Во многих случаях бывает необходимым рассчитать равновесные концентрации компонентов протолитической системы при заданном значении pH.

Однопротонная кислота. Рассмотрим простейшую кислотно-основную систему:



Равновесные концентрации частиц HA и A^- можно рассчитать по схеме, описанной в разд. 2.3, однако целесообразно использовать общий подход к решению задачи исследования равновесного состава протолитических систем при заданном pH, основанный на расчете молярных долей компонентов равновесия.

Обозначим через α_{HA} и α_{A^-} молярные доли концентраций форм HA и A^- от общей концентрации $c_{HA} = [HA] + [A^-]$, т.е.

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{c_{\text{HA}}}; \quad (2.1)$$

$$\alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{c_{\text{HA}}}. \quad (2.2)$$

Поскольку $\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$, то, подставив в (2.1) концентрацию $[\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}}$, имеем $\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{HA}}}$. Аналогично для ве-

личины $\alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$ после подстановки концентрации

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

в выражение (2.2) находим $\alpha_{\text{A}^-} = \frac{K_{\text{HA}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{HA}}}$.

Таким образом, для одноосновной кислоты HA молярные доли концентраций частиц HA и A^- в зависимости от pH раствора равны

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{HA}}}; \quad \alpha_{\text{A}^-} = \frac{K_{\text{HA}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{HA}}}.$$

Следовательно, равновесные концентрации частиц равны: $[\text{HA}] = \alpha_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}}; [\text{A}^-] = \alpha_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{HA}}$.

Двухпротонная слабая кислота. Рассчитаем молярные доли α_0 , α_1 и α_2 для частиц H_2A , HA^- и A^{2-} соответственно. В растворе кислоты H_2A устанавливаются следующие равновесия:



Общая концентрация кислоты

$$c_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]. \quad (2.3)$$

$$\text{Концентрации } [\text{HA}^-] = \frac{K_1[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]}, \quad [\text{A}^{2-}] = \frac{K_2[\text{HA}^-]}{[\text{H}^]}.$$

Соединяя два последних уравнения, имеем

$$[A^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [H_2A]}{[H^+]^2}.$$

Подставляя выражения для $[HA^-]$ и $[A^{2-}]$ в уравнение (2.3), находим

$$\begin{aligned} c_{H_2A} &= [H_2A] + \frac{K_1 [H_2A]}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2 [H_2A]}{[H^+]^2} = \\ &= [H_2A] \left(\frac{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}{[H^+]^2} \right). \end{aligned}$$

Тогда молярные доли выразятся в виде

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[H_2A]}{c_{H_2A}} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}; \\ \alpha_1 &= \frac{[HA^-]}{c_{H_2A}} = \frac{K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}; \\ \alpha_2 &= \frac{[A^{2-}]}{c_{H_2A}} = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}. \end{aligned}$$

Отвечающие им концентрации компонентов равновесия равны

$$[H_2A] = \alpha_0 c_{H_2A}; [HA^-] = \alpha_1 c_{H_2A}; [A^{2-}] = \alpha_2 c_{H_2A}.$$

Очевидно, что $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$.

В общем случае для многопротонной кислоты H_nA можно получить аналогичные уравнения с многочленным знаменателем вида

$$Q = [H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n, \quad (2.4)$$

содержащим $(n+1)$ членов. При вычислении значений $\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_n$ полином Q выступает в качестве знаменателя, а в качестве числителя берут поочередно каждый из членов полинома:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[H^+]^n}{Q}; \quad \alpha_1 = \frac{K_1 [H^+]^{n-1}}{Q}; \quad \alpha_2 = \frac{K_1 K_2 [H^+]^{n-2}}{Q}; \quad \dots; \\ \alpha_n &= \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{Q}. \end{aligned}$$

Искомые концентрации будут равны $[H_nA] = \alpha_0 c_{H_nA};$

$$[H_{n-1}A^-] = \alpha_1 c_{H_nA}; [H_{n-2}A^{2-}] = \alpha_2 c_{H_nA}; \dots; [A^{n-}] = \alpha_n c_{H_nA}.$$

Пример. Рассчитать зависимость концентрации иона HPO_4^{2-} в растворе H_3PO_4 как функцию pH ($K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$).

Решение. Для трехпротонной кислоты $n = 3$ и полином Q , согласно уравнению (2.4), имеет вид

$$Q = [\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3.$$

Следовательно, молярная доля иона HPO_4^{2-} равна

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3}.$$

При pH 1 имеем $[\text{H}^+] = 0,1$ М и знаменатель равен

$$1 \cdot 10^{-3} + 7,1 \cdot 10^{-5} + 4,4 \cdot 10^{-11} + 2,2 \cdot 10^{-22} = 1,07 \cdot 10^{-3}.$$

Следовательно, молярная доля иона HPO_4^{2-}

$$\alpha_2 = \frac{4,4 \cdot 10^{-11}}{1,07 \cdot 10^{-3}} = 4,1 \cdot 10^{-8}.$$

Аналогично рассчитаем α_2 для других значений pH. Результаты представим в табличной форме:

pH	1	3	5	7	9	11	13	14
α_2	$4,1 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	0,38	0,98	0,95	0,17	0,02

Подобным же образом можно рассчитать равновесные концентрации частиц через их молярные доли в растворах слабых оснований. Большое практическое значение имеет расчет равновесий в растворах, содержащих анионы слабых многопротонных кислот, которые в рамках протолитической теории относят к амфолитам (см. ниже, разд.2.8).

2.7. Расчет pH смесей кислот или оснований

Когда одна из двух кислот $(\text{HA})_1$ и $(\text{HA})_2$ значительно сильнее другой, то почти всегда можно не учитывать присутствие более слабой кислоты, поскольку ее диссоциация будет подавлена. Если же кислоты сопоставимы по силе, то необходимо принимать во внимание диссоциацию обеих кислот.

Для смеси не очень слабых кислот $(\text{HA})_1$ и $(\text{HA})_2$ с концентрациями c_1 и c_2 , пренебрегая автопротолизом воды, уравнение электронейтральности раствора можно записать в виде

$$[\text{H}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-].$$

Определяя равновесные концентрации частиц A_1^- и A_2^- из выражений для констант диссоциации кислот и подставляя их в уравнение электронейтральности, получаем

$$[H^+] = \frac{K_{a,1}[(HA)_1]}{[H^+]} + \frac{K_{a,2}[(HA)_2]}{[H^+]},$$

или после преобразования

$$[H^+]^2 = K_{a,1}[(HA)_1] + K_{a,2}[(HA)_2].$$

Отсюда

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1}[(HA)_1] + K_{a,2}[(HA)_2]}.$$

Если степень диссоциации кислот не превышает 5 %, то

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1}c_1 + K_{a,2}c_2}. \quad (2.5)$$

Аналогично для смеси n одноосновных кислот

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1}c_1 + K_{a,2}c_2 + \dots + K_{a,n}c_n},$$

а для бинарной смеси однокислотных оснований

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{(c_1/K_{a,1}) + (c_2/K_{a,2})}},$$

где $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$ – константы диссоциации сопряженных кислот.

Пример. Рассчитать pH раствора, содержащего 0,2 М бензойной ($K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$) и 0,02 М 4-аминобензойной ($K_a = 1,4 \cdot 10^{-5}$) кислот.

Решение. По уравнению (2.5) находим

$$[H^+] = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2 + 1,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,02} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ М; pH } 2,45.$$

2.8. Расчет pH растворов амфолитов

Амфолиты – это соединения, в растворах которых сосуществуют как протонодонорные, так и протоноакцепторные частицы. К ним относятся так называемые «кислые соли» ($NaHCO_3$, NaH_2PO_4), соли катионокислот, аминокислоты (например, глицин NH_2CH_2COOH) и другие соединения. При добавлении амфолита к воде он может действовать как кислота или основание, а вода подвергаться самопроизвольной ионизации:



Согласно стехиометрии реакций уравнение материального баланса для ионов H^+ имеет вид

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{A}].$$

Подставляя в него концентрации $[\text{A}^{2-}]$, $[\text{OH}^-]$ и $[\text{H}_2\text{A}]$, найденные из уравнений для констант равновесий, получаем

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{HA}^-]K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_1}.$$

Преобразуем это уравнение, помножив на $[\text{H}^+]K_1$:

$$[\text{H}^+]^2K_1 = [\text{HA}^-]K_1K_2 + K_wK_1 - [\text{H}^+]^2[\text{HA}^-];$$

$$[\text{H}^+]^2(K_1 + [\text{HA}^-]) = [\text{HA}^-]K_1K_2 + K_wK_1,$$

откуда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{[\text{HA}^-]K_1K_2 + K_wK_1}{K_1 + [\text{HA}^-]}} = \sqrt{\frac{K_1(K_2[\text{HA}^-] + K_w)}{K_1 + [\text{HA}^-]}}. \quad (2.6)$$

Это уравнение можно упростить, применяя приближенные значения. Если концентрация соли KtHA равна c , а K_1 и K_2 различаются так, что $[\text{H}_2\text{A}]$ и $[\text{A}^{2-}] \ll [\text{HA}^-]$, то можно допустить, что $[\text{HA}^-] \cong c$. Константа K_w часто бывает пренебрежимо мала по сравнению с произведением K_2c . При этих условиях имеем

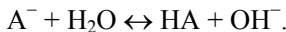
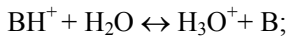
$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2c}{K_1 + c}}. \quad (2.7)$$

Если же $c \gg K_1$, то уравнение для $[\text{H}^+]$ приобретает еще более простой вид

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1K_2}. \quad (2.8)$$

Таким образом, концентрация ионов H^+ в первом приближении не зависит от концентрации соли. Из уравнения (2.8) видно, что если $K_1K_2 > K_w$, то раствор имеет кислую реакцию, если, наоборот, $K_1K_2 < K_w$, то реакция среды щелочная.

В растворах солей катионокислот BH^+A устанавливаются равновесия



Поскольку

$$[\text{H}^+] = [\text{B}] - [\text{HA}],$$

то, пренебрегая автопротолизом воды и выражая $[\text{B}]$ и $[\text{HA}]$ из уравнений для констант кислотности катиона BH^+ и основности аниона A^-

$$K_{\text{a,BH}^+} = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} ; K_{\text{b,A}^-} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

и принимая во внимание, что для сопряженных протолитов

$$K_{\text{a,HA}} \cdot K_{\text{b,A}^-} = K_{\text{W}}, \text{ получаем}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{BH}^+]K_{\text{a,BH}^+}}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{A}^-]K_{\text{b,A}^-}}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{BH}^+]K_{\text{a,BH}^+}}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{K_{\text{a,HA}}},$$

или после несложных преобразований

$$[\text{H}^+]^2 K_{\text{a,HA}} = [\text{BH}^+]K_{\text{a,BH}^+} - [\text{A}^-][\text{H}^+]^2,$$

откуда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{[\text{BH}^+]K_{\text{a,BH}^+} \cdot K_{\text{a,HA}}}{K_{\text{a,HA}} + [\text{A}^-]}}.$$

Так как $K_{\text{a,HA}} \ll [\text{A}^-]$, допустима аппроксимация

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{[\text{BH}^+]K_{\text{a,BH}^+} \cdot K_{\text{a,HA}}}{[\text{A}^-]}}.$$

Если $K_{\text{a,HA}}$ и $K_{\text{a,BH}^+}$ близки, можно положить, что $[\text{BH}^+] \approx [\text{A}^-]$.

Тогда приходим к формуле

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{a,BH}^+} \cdot K_{\text{a,HA}}}, \quad (2.9)$$

идентичной формуле (2.8).

Пример 1. Рассчитать pH в 0,1 М растворе цианида аммония ($K_{a, \text{NH}_4^+} = 5,7 \cdot 10^{-10}$; $K_{a, \text{HCN}} = 6,6 \cdot 10^{-10}$).

Решение. Поскольку константы кислотности близки и

$K_{a, \text{NH}_4^+} \cdot c_{\text{NH}_4^+} \gg K_W$, то, согласно формуле (2.9),

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a, \text{NH}_4^+} \cdot K_{a, \text{HCN}}} = 6,13 \cdot 10^{-10} \text{ М; pH } 9,2.$$

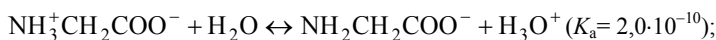
Пример 2. Рассчитать pH в 0,01 М растворе NaHS ($K_{a, \text{H}_2\text{S}} = 1,0 \cdot 10^{-7}$; $K_{a, \text{HS}^-} = 1,3 \cdot 10^{-13}$).

Решение. Так как $c_{\text{HS}^-} \gg K_{a, \text{H}_2\text{S}}$, но $K_{a, \text{HS}^-} \cdot c_{\text{HS}^-} \approx K_W$, то, используя формулу (2.6), находим

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a, \text{H}_2\text{S}}(K_{a, \text{HS}^-} \cdot c_{\text{HS}^-} + K_W)}{c_{\text{HS}^-}}} = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ М; pH } 8,5.$$

Пример 3. Рассчитать pH в 0,01 М растворе глицина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Решение. В растворе глицина, который можно рассматривать как двухосновную кислоту $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ с $K_{a,1} = K_W / K_b = 3,2 \cdot 10^{-3}$ и $K_{a,2} = 2,0 \cdot 10^{-10}$, устанавливаются равновесия:

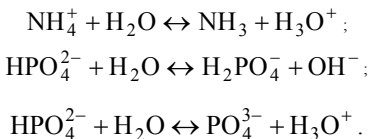


Как видно, $K_{a,1}$ близко к c , но $K_{a,2} \cdot c > K_W$. Поэтому, используя формулу (2.7), получаем

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1}K_{a,2}c}{K_{a,1} + c}} = \sqrt{\frac{3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 2,0 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}}{3,2 \cdot 10^{-3} + 1,0 \cdot 10^{-2}}} = 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ М; pH } 8,23.$$

Пример 4. Рассчитать pH в 0,1 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ($K_{a, \text{NH}_4^+} = 5,7 \cdot 10^{-10}$; $K_{a, \text{H}_2\text{PO}_4^-} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a, \text{HPO}_4^{2-}} = 4,7 \cdot 10^{-13}$).

Решение. В растворе гидрофосфата аммония устанавливаются равновесия:



В этом растворе в роли кислоты выступает ион NH_4^+ , а в роли основания – ион H_2PO_4^- . Так как $K_{\text{a},\text{NH}_4^+}$ и $K_{\text{a},\text{H}_2\text{PO}_4^-} \gg K_{\text{a},\text{HPO}_4^{2-}}$, то основной вклад в общую концентрацию ионов водорода вносят два первых равновесия. Поэтому, используя формулу (2.9), находим

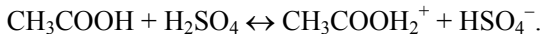
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{a},\text{NH}_4^+} \cdot K_{\text{a},\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8}} = 5,9 \cdot 10^{-9} \text{ М}; \text{pH } 8,23.$$

2.9. Влияние природы растворителя на силу кислот и оснований

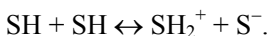
Количественные закономерности, характеризующие диссоциацию кислот и оснований в различных растворителях, устанавливает теория Брёнстеда – Лоури. Она учитывает влияние на силу протолизов как диэлектрической проницаемости растворителя, так и его химических свойств. Растворитель рассматривается не только как физическая среда, но и как вещество, реагирующее с кислотой или основанием. Так, в зависимости от природы растворителя одно и то же вещество может проявлять как кислотные, так и основные свойства. Например, CH_3COOH в водном растворе ведет себя как кислота, отщепляя протон по реакции



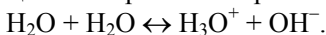
а в безводной серной кислоте – как основание, присоединяя протон по реакции



Согласно протолитической теории, все растворители подразделяются на *протолитические* и *апротонные*. Апротонные растворители не способны вступать в реакции, связанные с переносом протона. Приведенная классификация достаточно условна, так как в определенных условиях амфотерность присуща большинству протолитических растворителей. Типичными представителями амфипротонных растворителей являются вода, спирты, фенолы. Амфотерные свойства растворителя проявляются в реакции автопротолиза:



В случае воды реакция автопротолиза протекает по уравнению



Ионы типа SH_2^+ называются ионами лиония (H_3O^+ – ион гидроксония), а ионы типа S^- – ионами лиата (OH^- – ион гидроксила). Константа автопротолиза растворителя равна

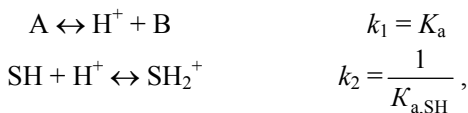
$$K_{\text{SH}} = a_{\text{SH}_2^+} \cdot a_{\text{S}^-}.$$

Растворитель подвергается автопротолизу в малой степени, поэтому в практической работе целесообразно использовать отрицательный логарифм концентрации ионов лиония и лиата вместо их активностей: $\text{pH} = -\lg[\text{SH}_2^+]$; $\text{pS} = -\lg[\text{S}^-]$; $\text{pK}_{\text{HS}} = \text{pH} + \text{pS}$ (для воды $\text{pK}_{\text{W}} = \text{pH} + \text{pOH}$). Нейтральность среды определяется равенством активностей (концентраций) ионов лиония и лиата: $\text{pH} = \text{pS}$; $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{SH}}$ (для воды $\text{pH} = \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{W}} = 7$).

Рассмотрим влияние химической природы растворителя на силу кислот и оснований. При диссоциации кислоты А в растворителе HS устанавливается равновесие



Это равновесие является результатом двух сопряженных реакций:



одна из которых – реакция отщепления протона, а другая – реакция присоединения протона растворителем, выступающим уже в роли основания. Следовательно, суммарная константа двойного протолитического равновесия, являющаяся константой кислоты протолитической пары «А – В» в данном растворителе SH, определяется отношением двух констант*

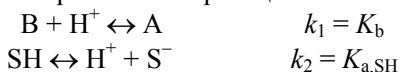
$$K_{\text{a}}^{\text{SH}} = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{B}]}{[\text{A}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{[\text{A}]} \cdot \frac{[\text{SH}_2^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{a}}}{K_{\text{a,SH}}} = K_{\text{a}} \cdot K_{\text{b,SH}}.$$

* Условимся при обозначении константы диссоциации протолита природу неводного растворителя указывать, размещая его формулу в верхнем индексе символа константы.

Из этого уравнения видно, что константа диссоциации кислоты А в растворителе SH (K_a^{SH}) зависит как от кислотных свойств кислоты (величины K_a), так и от основных свойств растворителя (величины $K_{b,SH}$). Тем самым, диссоциация кислоты будет усиливаться с усилением основных свойств растворителя.

Пример 1. В водных растворах кислота HCl является сильной и равновесие $HCl + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + Cl^-$ полностью смещено вправо. Однако если воду заменить безводной уксусной кислотой ($K_{CH_3COOH} = 2,5 \cdot 10^{-13}$), у которой основные свойства выражены гораздо слабее, HCl становится слабой кислотой и равновесие $HCl + CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COOH_2^+ + Cl^-$ смещено влево ($K_{HCl}^{CH_3COOH} = 1 \cdot 10^{-5}$).

Аналогично процесс диссоциации основания В в растворителе SH $B + SH \leftrightarrow A + S^-$ (в воде $B + H_2O \leftrightarrow A + OH^-$) можно представить сопряженными реакциями:



Суммарная константа этих равновесий называется константой основания протолитической пары «А – В» в растворителе SH:

$$K_b^{SH} = k_1 k_2 = K_b \cdot K_{a,SH}.$$

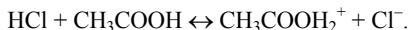
Как видно, диссоциация основания будет возрастать с увеличением кислотных свойств растворителя. Между константами $K_{a,SH}$ и $K_{b,SH}$ одной и той же протолитической пары в данном растворителе существует связь:

$$K_{a,SH} \cdot K_{b,SH} = K_{SH}, \quad (2.10)$$

$pK_{a,SH} + pK_{b,SH} = pK_{SH}$ (для воды $pK_a + pK_b = pK_W$). Эта зависимость позволяет оценить силу кислоты или основания в растворителе SH, зная константу диссоциации сопряженного протолита и константу автопротолиза растворителя.

Пример 2. Константа диссоциации соляной кислоты в безводной уксусной кислоте $K_{HCl}^{CH_3COOH} = 1 \cdot 10^{-5}$. Оценить силу сопряженного основания, если $K_{CH_3COOH} = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

Решение. При растворении HCl в безводной CH_3COOH устанавливается равновесие:



Согласно (2.10), константа основания Cl^- протолитической пары « $\text{HCl} - \text{Cl}^-$ » в безводной кислоте CH_3COOH

$$K_{\text{Cl}^-}^{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_{\text{HCl}}^{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{1 \cdot 10^{-5}} = 0,25 \cdot 10^{-7}.$$

При расчете pH растворов протолитов следует учитывать равновесную концентрацию ионов лиония, возникающих в результате автопротолиза растворителя ($[\text{SH}_2^+]_{\text{авт}}$), если она не меньше десятой доли их суммарной концентрации ($[\text{SH}_2^+]_{\text{сум}}$), т.е. если $[\text{SH}_2^+]_{\text{авт}} \geq 0,1[\text{SH}_2^+]_{\text{сум}}$. Аналогичным образом следует поступать и при расчете pOH. В частности, для водных растворов сильных кислот или оснований явление автопротолиза следует принимать во внимание, если концентрация кислоты (основания) меньше $1 \cdot 10^{-6}$ М.

Пример 3. Рассчитать pH водного $1 \cdot 10^{-7}$ М раствора азотной кислоты.

Решение. Присутствие сильной кислоты сдвигает влево равновесие $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Поэтому при его расчете в качестве минимальной следует взять концентрацию ионов гидроксила, т.е. положить $[\text{OH}^-] = x$. Такой же будет и концентрация ионов водорода за счет диссоциации воды: $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = x$. Поскольку HNO_3 , как сильный электролит, диссоциирует нацело, то ее вклад в суммарную концентрацию ионов H^+ равен $[\text{H}^+]_{\text{HNO}_3} = 1 \cdot 10^{-7}$ М. Следовательно, суммарная равновесная концентрация ионов H^+ в данном растворе будет равна $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} + x$. Подставляя полученные выражения для $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в уравнение для ионного произведения воды, имеем

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (1 \cdot 10^{-7} + x) \cdot x = 10^{-14}$$

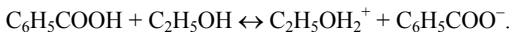
или

$$x^2 + 10^{-7}x + 10^{-14} = 0.$$

Решая это квадратное уравнение, находим $x = [\text{OH}^-] = 6 \cdot 10^{-8}$ М. Равновесная концентрация ионов H^+ будет равна $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} + 0,6 \cdot 10^{-7} = 1,6 \cdot 10^{-7}$ М. Водородный показатель $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1,6 \cdot 10^{-7} = 6,8$.

Пример 4. Вычислить концентрацию ионов лиония и pH в этанольном 0,05 М растворе бензойной кислоты ($K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 4 \cdot 10^{-10}$). Нужно ли учитывать автопротолиз растворителя ($K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 8 \cdot 10^{-20}$)?

Р е ш е н и е . В этанольном растворе бензойной кислоты устанавливается равновесие:



Положим $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = x$. Тогда $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 0,05 - x$. Следовательно,

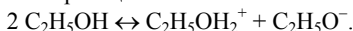
$$K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0,05 - x} = 4 \cdot 10^{-10}. \text{ Поскольку}$$

$$\frac{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}{K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{0,05}{4 \cdot 10^{-10}} \gg 400, \text{ то можно допустить, что } [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] =$$

$$= 0,05 \text{ и решить упрощенное уравнение } \frac{x^2}{0,05} = 4 \cdot 10^{-10}, \text{ корень которого}$$

$$x = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] = \sqrt{4 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Рассчитаем теперь концентрацию ионов водорода, возникающих вследствие автопротолиза этанола по реакции



Согласно ЗДМ,

$$K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]^2,$$

откуда

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] = \sqrt{K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \sqrt{8 \cdot 10^{-20}} = 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ М.}$$

Концентрация ионов лиония, получающихся при автопротолизе растворителя, значительно ниже той, которая получается при диссоциации кислоты ($2,8 \cdot 10^{-10} \ll 4,5 \cdot 10^{-6}$), поэтому при расчете pH ее вкладом можно пренебречь, т.е. $\text{pH} \cong -\lg x = -\lg 4,5 \cdot 10^{-6} = 5,35$.

2.10. Буферные растворы

Растворы смесей сопряженных кислот и оснований, способные сохранять практически неизменным значение pH при разбавлении, добавлении некоторого количества сильных кислот или щелочей, называются *буферными*. Например, буферными свойствами обладают растворы смесей $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$; $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$; $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Рассмотрим метод расчета $[\text{H}^+]$ применительно к простым буферным системам. Как было показано в разд. 2.3.1, концентрация

ионов водорода в растворе, содержащем только одну протолитическую пару «НА – А⁻», определяется уравнением

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{НА}} - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{c_{\text{А}^-} + ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}. \quad (2.11)$$

При добавлении к воде кислоты НА и сопряженного основания А⁻ (в виде соли КtА) количество ионов водорода может либо увеличиться, либо уменьшиться. В зависимости от того, становится ли раствор кислым или щелочным, можно различить два случая.

1. Для кислого раствора $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$, и уравнение для $[\text{H}^+]$ принимает вид

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{НА}} - [\text{H}^+]}{c_{\text{А}^-} + [\text{H}^+]}. \quad (2.12)$$

Если концентрации $c_{\text{НА}}$ и $c_{\text{А}^-}$ значительно больше, чем $[\text{H}^+]$, что характерно для буферных растворов, то уравнение становится еще проще:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{НА}}}{c_{\text{А}^-}}. \quad (2.13)$$

Это уравнение часто называют *уравнением Гендерсона – Хассельбаха*. Обычно его используют в логарифмическом виде

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_a - \lg c_{\text{НА}} + \lg c_{\text{А}^-} = -\lg K_a + \lg \frac{c_{\text{А}^-}}{c_{\text{НА}}},$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{А}^-}}{c_{\text{НА}}}. \quad (2.14)$$

Данное уравнение применяют для определения величины $\text{p}K_a$ на основании измерения pH. Если $c_{\text{А}^-} = c_{\text{НА}}$, то $\text{pH} = \text{p}K_a$.

2. Для щелочного раствора $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$, и общее уравнение для величины $[\text{H}^+]$ принимает вид

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{НА}} + [\text{OH}^-]}{c_{\text{А}^-} - [\text{OH}^-]}. \quad (2.15)$$

Если $c_{\text{НА}}$ и $c_{\text{А}^-}$ значительно больше $[\text{OH}^-]$, то снова получаем уравнение Гендерсона – Хассельбаха.

Уравнения (2.13) и (2.14) оправданы при условиях, когда $\frac{c_{\text{HA}}}{K_a}$ и $\frac{c_{\text{A}^-}}{K_a} \gg 400$. Эти условия позволяют допустить, что $[\text{HA}] = c_{\text{HA}}$; $[\text{A}^-] = c_{\text{A}^-}$. В противном случае следует использовать более точные уравнения (2.12) и (2.15).

Рассмотрим некоторые разновидности буферных растворов. Для смеси основания В и сопряженной кислоты BH^+ (например, $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$), согласно (2.14),

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{BH}^+}}, \quad (2.16)$$

или

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{BH}^+}},$$

поскольку $\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$.

В случае буферного раствора, содержащего смесь многопротонной кислоты с сопряженным основанием, водородный показатель

$$\text{pH} = \text{p}K_{1,\text{H}_n\text{A}} + \lg \frac{c_{\text{H}_{(n-1)}\text{A}^-}}{c_{\text{H}_n\text{A}}}. \quad (2.17)$$

Если буферная смесь содержит протолитическую пару « $\text{HA}^- - \text{A}^{2-}$ », то формула для расчета pH будет иметь вид

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}^-} + \lg \frac{c_{\text{A}^{2-}}}{c_{\text{HA}^-}}. \quad (2.18)$$

Пример 1. Вычислить pH раствора, полученного смешением 10 мл 0,2 М раствора пропионовой кислоты и 70 мл 2 М раствора пропионата калия.

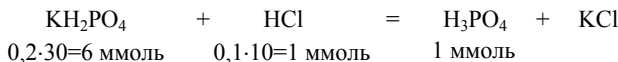
Решение. Сначала необходимо рассчитать концентрацию компонентов в буферном растворе, поскольку в результате смешения исходных растворов их концентрации изменились. Имеем после смешения:

$$c_{\text{HA}} = \frac{10 \cdot 0,2}{80} = 0,025 \text{ М}; \quad c_{\text{A}^-} = \frac{2 \cdot 70}{80} = 1,75 \text{ М.}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = 4,87 + \lg \frac{1,75}{0,025} = 6,9.$$

Пример 2. Вычислить pH буферного раствора, полученного при смешении 30 мл 0,2 М раствора KH_2PO_4 и 10 мл 0,1 М раствора HCl .

Решение. При взаимодействии компонентов смеси по реакции



полностью расходуется HCl ($n(\text{HCl}) < n(\text{KH}_2\text{PO}_4)$) и образуется эквивалентное количество H_3PO_4 . В результате имеем буферную смесь H_3PO_4 (НА) + KH_2PO_4 (A^-), концентрации компонентов которой равны

$$c_{\text{НА}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot v_{\text{HCl}}}{v_0 + v_{\text{HCl}}}; \quad c_{\text{A}^-} = \frac{c_0 v_0 - c_{\text{HCl}} v_{\text{HCl}}}{v_0 + v_{\text{HCl}}},$$

где c_0 , v_0 – концентрация и объем раствора KH_2PO_4 до прибавления HCl . Величина

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{НА}}} = \text{p}K_{1,\text{H}_3\text{PO}_4} + \lg \frac{(v_0 + v_{\text{HCl}})(c_0 v_0 - c_{\text{HCl}} v_{\text{HCl}})}{c_{\text{HCl}} v_{\text{HCl}} (v_0 + v_{\text{HCl}})} = \\ &= 2,15 + \lg \frac{0,2 \cdot 30 - 0,1 \cdot 10}{0,1 \cdot 10} = 2,15 + \lg \frac{5}{1} = 2,85. \end{aligned}$$

Емкость буферных растворов. Способность буферных растворов противостоять воздействию сильных кислот и оснований на величину pH среды количественно оценивается величиной, называемой *буферной емкостью* растворов.

Буферной емкостью называют количество сильной кислоты или основания определенной концентрации, которое можно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы значение pH его изменилось только на единицу. Таким образом, буферная емкость

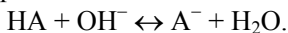
$$\pi = \frac{\Delta c_{\text{OH}^-}}{\Delta \text{pH}} = - \frac{\Delta c_{\text{H}^+}}{\Delta \text{pH}}.$$

Знак «минус» указывает на уменьшение pH раствора при введении сильной кислоты (ионов гидроксония).

Изменение pH раствора, вызванное введением сильного протолита, в свою очередь, смещает равновесие, существующее в растворе. Это приводит к изменению буферной емкости раствора. Поэтому ее следует определять как отношение бесконечно малых величин:

$$\pi = \frac{dc_{\text{OH}^-}}{d\text{pH}} = -\frac{dc_{\text{H}^+}}{d\text{pH}}.$$

Предположим, что к буферному раствору, содержащему смесь кислоты НА и сопряженного основания A^- (т.е. соли этой кислоты), прибавлено некоторое количество сильного основания, т.е. ионов OH^- , причем начальная концентрация этих ионов в растворе равна c_{OH^-} . При этом большая часть добавленных ионов OH^- прореагирует с кислотой НА по реакции



Начальную концентрацию c_{OH^-} можно выразить как

$$c_{\text{OH}^-} = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+],$$

где $[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ – та часть концентрации ионов $[\text{OH}^-]$, которая не вступила в реакцию с НА. (Она равна избыточной концентрации ионов $[\text{OH}^-]$ над их концентрацией, получающейся в результате диссоциации воды.)

Пусть общая концентрация компонентов буферной пары НА и A^- равна $c = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$. При введении сильного основания или сильной кислоты в буферный раствор она не изменяется, поскольку добавление dc_{OH^-} моль сильного основания на 1 л раствора вызывает увеличение dc_{A^-} аналитической концентрации A^- и такое же уменьшение аналитической концентрации НА, т.е. $dc_{\text{A}^-} = dc_{\text{НА}}$. Из уравнения для константы буферной пары (т.е. константы диссоциации кислоты НА)

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

получаем $[\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a}$. Подставляя это выражение в уравнение для

величины c , находим $c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a} + [\text{A}^-]$, откуда $[\text{A}^-] = \frac{cK_a}{[\text{H}^+] + K_a}$.

Подставляя последнее выражение в уравнение для c_{OH^-} , имеем

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{cK_a}{[\text{H}^+] + K_a} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+].$$

Продифференцируем полученное уравнение по $d[\text{H}^+]$:

$$\frac{dc_{\text{OH}^-}}{d[\text{H}^+]} = -\frac{cK_a}{([\text{H}^+] + K_a)^2} - \frac{K_w}{[\text{H}^+]^2} - 1.$$

Преобразуем выражение для буферной емкости π :

$$\begin{aligned} \pi = \frac{dc_{\text{OH}^-}}{d\text{pH}} &= \frac{dc_{\text{OH}^-}}{d(-\lg[\text{H}^+])} = \frac{dc_{\text{OH}^-}}{d\left(-\frac{\ln[\text{H}^+]}{2,3}\right)} = -2,3 \frac{dc_{\text{OH}^-}}{\left(\frac{d[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}\right)} = \\ &= -2,3 \cdot [\text{H}^+] \frac{dc_{\text{OH}^-}}{d[\text{H}^+]}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Подставляя теперь сюда выражение для производной $\frac{dc_{\text{OH}^-}}{d[\text{H}^+]}$,

находим

$$\pi = 2,3 \cdot [\text{H}^+] \left\{ \frac{cK_a}{([\text{H}^+] + K_a)^2} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]^2} + 1 \right\},$$

т.е.

$$\pi = 2,3 \left\{ \frac{cK_a[\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_a)^2} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] \right\}. \quad (2.20)$$

Это выражение свидетельствует, что буферная емкость раствора зависит от общей концентрации компонентов буферной пары c . Чем больше c , тем больше буферная емкость раствора, т.е. тем выше его сопротивляемость воздействию сильной кислоты или щелочи. При постоянной суммарной концентрации c величина π зависит от pH раствора.

В аналитической практике $c \gg [\text{H}^+]$, $c \gg K_w$ и уравнение (2.20) упрощается:

$$\pi = 2,3 \frac{cK_a[\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_a)^2}. \quad (2.21)$$

Чтобы найти условия получения максимальной буферной емкости, рассмотрим уравнение (2.19). Учитывая, что $dc_{\text{OH}^-} = dc_{\text{A}^-} = dc_{\text{HA}}$, имеем

$$\pi = -2,3\text{H}^+] \frac{dc_{\text{A}^-}}{d[\text{H}^+]} . \quad (2.22)$$

Из выражения $[\text{H}^+] = K_{\text{a}} \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}$ определяем

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dc_{\text{A}^-}} = -K_{\text{a}} \frac{c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-}}{c_{\text{A}^-}^2} . \quad (2.23)$$

Подставляя (2.23) в (2.22), приходим к выражению

$$\pi = 2,3 \frac{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-}} = 2,3 \frac{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{A}^-}}{c} .$$

В точке максимума функции $\pi = f(c_{\text{A}^-})$ производная $d\pi/dc_{\text{A}^-} = 0$, что выполняется, если $c_{\text{HA}} = c_{\text{A}^-} = c/2$. То есть, максимальная емкость буферного раствора имеет место при равной концентрации его компонентов. Для определенного соотношения $c_{\text{HA}}/c_{\text{A}^-}$ буферная емкость пропорциональна общей концентрации c .

Поскольку, согласно уравнению (2.20), величина π зависит также от pH, можно дифференцированием уравнения (2.21) и приравнованием к нулю производной $d\pi/d[\text{H}^+]$ показать, что при условии

$$c_{\text{HA}} = c_{\text{A}^-} \quad (2.24)$$

максимальная буферная емкость π_{max} достигается, когда

$$[\text{H}^+] = K_{\text{a}} . \quad (2.25)$$

Произведя эту замену в уравнении (2.21), получаем выражение для расчета максимального значения буферной емкости раствора, состав которого удовлетворяет условиям (2.24) и (2.25):

$$\pi_{\text{max}} = \frac{2,3K_{\text{a}}^2 c}{4K_{\text{a}}^2} = 0,575c . \quad (2.26)$$

Соотношение $c_{\text{HA}}/c_{\text{A}^-}$ обычно находится в пределах от 10:1 до 1:10, так что область буферного действия охватывает значения $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$. Рецептуры приготовления буферных растворов для разных интервалов pH можно найти в справочных руководствах или составить буферные смеси самим, как показано ниже.

Пример. Приготовить буферный раствор с pH 10 и буферной емкостью $\pi = 0,2$.

Решение. Подходящими буферными парами могут быть, например, две следующие пары: 1) $\text{NH}_4^+, \text{NH}_3$ ($\text{pK}_{\text{NH}_4^+} = \text{pK}_w - \text{pK}_{\text{NH}_3} = 14 - 4,8 = 9,2$;

$\text{K}_{\text{NH}_4^+} = 6,3 \cdot 10^{-10}$); 2) $\text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$ ($\text{pK}_{\text{HCO}_3^-} = 10,32$).

Рассчитаем состав буферного раствора для пары $\text{NH}_4^+, \text{NH}_3$. Согласно (2.14), $\lg \frac{c_{\text{NH}_4\text{OH}}}{c_{\text{NH}_4^+}} = \text{pH} - \text{pK}_{\text{NH}_4^+} = 10 - 9,2 = 0,8$. Из формулы (2.21) опре-

делим, при какой суммарной концентрации буферных компонентов будет достигнута величина $\pi = 0,2$:

$$c = \frac{\pi(K_a + [\text{H}^+])^2}{2,3K_a[\text{H}^+]} = \frac{0,2(6,3 \cdot 10^{-10} + 10^{-10})^2}{2,3 \cdot 6,3 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-10}} = \frac{0,2 \cdot 7,3^2 \cdot 10^{-20}}{2,3 \cdot 6,3 \cdot 10^{-20}} = 0,73.$$

Решая систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+}} &= 10^{0,8} = 6,25; \\ c_{\text{NH}_4^+} + c_{\text{NH}_3} &= 0,73, \end{aligned} \right\}$$

находим концентрации компонентов буферного раствора: $c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1 \text{ M}$;

$c_{\text{NH}_3} = 0,63 \text{ M}$.

Сложные буферные системы. К сложным буферным системам относят смеси многопротонных кислот и их сопряженных оснований, а также смеси кислот различной силы. В таких системах присутствуют одновременно несколько протолитических пар. Емкость сложных буферных систем аддитивна. Например, для двухпротонной кислоты

$$\pi = \pi_{\text{H}_2\text{O}} + \pi_{\text{H}_2\text{A}} + \pi_{\text{HA}^-},$$

где

$$\pi_{\text{H}_2\text{O}} = 2,3 \left\{ [\text{H}^+] + \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]} \right\}; \quad \pi_{\text{H}_2\text{A}} = 2,3 \frac{cK_{\text{a},1}[\text{H}^+]}{(K_{\text{a},1} + [\text{H}^+])^2};$$

$$\pi_{\text{HA}^-} = 2,3 \frac{cK_{\text{a},2}[\text{H}^+]}{(K_{\text{a},2} + [\text{H}^+])^2}.$$

(Выражение для $\pi_{\text{H}_2\text{O}}$ вытекает из уравнения (2.20) при $c = 0$.)

Буферными свойствами обладают также растворы амфолитов. Их буферную емкость можно вычислить по уравнению

$$\pi = 2,3 \cdot 2c \frac{\sqrt{K_{\text{a},2} / K_{\text{a},1}}}{1 + 2\sqrt{K_{\text{a},2} / K_{\text{a},1}}}, \quad (2.27)$$

где c – концентрация амфолита. Для аналитически важного случая, когда $K_{\text{a},2} \ll K_{\text{a},1}$, уравнение упрощается:

$$\pi \approx 2,3 \cdot 2c \sqrt{K_{\text{a},2} / K_{\text{a},1}}.$$

Как видно из этого выражения, буферная емкость пропорциональна концентрации амфолита и падает с уменьшением отношения $K_{\text{a},2} : K_{\text{a},1}$.

Пример 1. Вычислить буферную емкость 0,1 М раствора фосфорной кислоты при рН 2 ($K_{\text{a},1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_{\text{a},2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{a},3} = 5,0 \cdot 10^{-13}$).

Решение. Для фосфорной кислоты

$$\pi = \pi_{\text{H}_2\text{O}} + \pi_{\text{H}_3\text{PO}_4} + \pi_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + \pi_{\text{HPO}_4^{2-}} = 2,3 \left\{ [\text{H}^+] + \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]} \right\} +$$

$$+ 2,3 \frac{cK_{\text{a},1}[\text{H}^+]}{(K_{\text{a},1} + [\text{H}^+])^2} + 2,3 \frac{cK_{\text{a},2}[\text{H}^+]}{(K_{\text{a},2} + [\text{H}^+])^2} + 2,3 \frac{cK_{\text{a},3}[\text{H}^+]}{(K_{\text{a},3} + [\text{H}^+])^2}.$$

Следовательно,

$$\pi = 2,3 \left(0,01 + \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,01} \right) + 2,3 \frac{0,1 \cdot 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01}{(7,1 \cdot 10^{-3} + 0,01)^2} +$$

$$+ 2,3 \frac{0,1 \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 0,01}{(6,2 \cdot 10^{-8} + 0,01)^2} + 2,3 \frac{0,1 \cdot 5 \cdot 10^{-13} \cdot 0,01}{(5 \cdot 10^{-13} + 0,01)^2} =$$

$$= 0,023 + 0,056 + 1,4 \cdot 10^{-6} + 1,2 \cdot 10^{-11} = 0,079 \text{ М}.$$

Пример 2. Рассчитать буферную емкость 1 М раствора NaHCO_3 ($K_{a,1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_{a,2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$).

Решение. Поскольку $K_{a,1} \gg K_{a,2}$, то, используя формулу (2.27), находим

$$\pi = 2,3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{\frac{4,8 \cdot 10^{-11}}{4,5 \cdot 10^{-7}}} = 0,021 \text{ М.}$$

2.11. Расчет кривых титрования

Расчет кривых титрования, с одной стороны, относится к классу *прямых задач* моделирования химических равновесий и является предметом внимания новой поддисциплины аналитической химии – *хемо-метрики*. С другой стороны, расчет параметров кривой титрования по измеренным точкам, прежде всего эквивалентного объема титранта и константы равновесия аналитической реакции, составляет содержание *обратных задач* моделирования процесса титрования. Вычислительные алгоритмы, лежащие в их основе, по причине сложности реализуются на ЭВМ и в данном учебном пособии не рассматриваются.

2.11.1. Титрование сильной кислоты сильным основанием (и наоборот)

В процессе титрования сильной кислоты сильным основанием равновесная концентрация ионов водорода складывается из ионов водорода неоттитрованной части кислоты и ионов водорода, возникающих за счет ионизации воды. Уравнение кривой титрования сильной кислоты НА сильным основанием ВОН можно вывести, опираясь на равенство сумм положительных и отрицательных зарядов в любой момент титрования, что выражается уравнением электронейтральности системы

$$[\text{H}^+] + [\text{B}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]. \quad (2.28)$$

Если к v_0 мл раствора кислоты с концентрацией c_0 добавлено в какой-либо момент титрования v мл раствора основания (титранта) с концентрацией c_t , то равновесные концентрации частиц в системе будут равны

$$[\text{A}^-] = c_0 v_0 / (v_0 + v); [\text{B}^+] = c_t v / (v_0 + v); [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+].$$

Подставляя эти выражения в уравнение (2.28), получаем после перегруппировки членов общее уравнение кривой титрования рассматриваемого типа

$$\frac{c_0 v_0}{v_0 + v} (\tau - 1) = \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+], \quad (2.29)$$

где τ – степень оттитрованности кислоты, выражающая отношение объема добавленного титранта к его объему в точке эквивалентности v_e , т.е. $\tau = v/v_e = c_t v / (c_0 v_0)$, поскольку $c_0 v_0 = c_t v_e$. Величина τ изменяется в пределах от нулевого значения до 1 в точке эквивалентности и возрастает при дальнейшем добавлении титранта.

Решение относительно $[H^+]$ квадратного уравнения (2.29) для заданных значений τ позволяет рассчитать полную кривую титрования в виде зависимости водородного показателя pH от τ или $v = \tau v_e$. В точках титрования, удаленных от точки эквивалентности, уравнение (2.29) можно упростить. До точки эквивалентности, когда $[H^+] \gg [OH^-]$, можно допустить, что

$$[H^+] = \frac{c_0 v_0}{v_0 + v} (1 - \tau) = \frac{c_0 v_0 - c_t v}{v_0 + v}, \quad (2.30)$$

а после нее, когда $[H^+] \ll [OH^-]$, принять другое приближение:

$$\frac{K_w}{[H^+]} = \frac{c_0 v_0}{v_0 + v} (\tau - 1) = \frac{c_t v - c_0 v_0}{v_0 + v}. \quad (2.31)$$

Точное уравнение (2.29) наиболее полезно в случае очень разбавленных растворов кислот. Так, если концентрация титруемого раствора $1 \cdot 10^{-6}$ М, то уже в точке полунейтрализации кислоты ($\tau = 0,5$) и при 50 %-ном избытке основания ($\tau = 1,5$) наблюдаются различия в значениях pH, возрастающие по мере приближения к точке эквивалентности. Однако столь сильное разбавление раствора встречается редко, и в обычных условиях титрования вполне приемлемы упрощенные формулы (2.30) и (2.31) в совокупности с величиной pH 7 в точке эквивалентности.

Аналогичным образом, исходя из основного положения (2.28), можно показать, что общее уравнение кривой титрования сильного основания сильной кислотой имеет вид

$$\frac{c_0 v_0}{v_0 + v} (1 - \tau) = \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]. \quad (2.32)$$

Только теперь c_0 и v_0 – начальные концентрации и объем раствора титруемого основания, а v – добавленный объем титранта (раствора кислоты).

В случае титрования сильно разбавленных растворов в области, отстоящей от pH 7 более чем на 0,7 единицы, уравнения (2.29) и (2.32) сводятся к приближенным уравнениям, так как значение $K_w/[H^+]$ либо $\gg [H^+]$, либо $\ll [H^+]$. Однако в интервале pH от 6,3 до 7,7 следует использовать общие уравнения второго порядка (2.29) или (2.32).

Пример. Рассчитать ход кривой титрования 50 мл хлороводородной кислоты 0,1 М раствором гидроксида натрия.

Решение. В рассматриваемом случае концентрация титруемого раствора кислоты достаточно высока, поэтому можно не учитывать концентрацию ионов водорода, образующихся при ионизации воды. Используя формулы (2.30) и (2.31) при $\tau < 1$ и $\tau > 1$ соответственно, pH 1 в начальной точке титрования ($\tau = 0$) и pH 7 в точке эквивалентности ($\tau = 1$), получаем данные, представленные в табл. 1 и графически на рис.1.

Можно отметить следующие особенности кривой титрования сильной кислоты сильным основанием (и наоборот):

1. Точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности. Ветви кривой титрования симметричны.

2. В начальной стадии титрования pH раствора изменяется незначительно (сказывается проявление буферного свойства сильной кислоты). Заметное изменение pH наблюдается при прибавлении последних 5 мл титранта. Резкое изменение pH происходит вблизи точки эквивалентности (в пределах τ от 0,998 до 1,002).

Таблица 1

Параметры титрования 50 мл раствора 0,1 М HCl раствором 0,1 М NaOH

v , мл	τ	$c_0 v$, ммоль	$c_0 v_0 - c_0 v$, ммоль	$v_0 + v$, мл	$[H^+]$, моль/л	pH
1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	5,00	50	0,1	1,00
10	0,20	1,00	4,00	60	0,0667	1,18
20	0,40	2,00	3,00	70	0,0429	1,37
30	0,60	3,00	2,00	80	0,0250	1,60
40	0,80	4,00	1,00	90	0,0111	1,95
45,0	0,90	4,50	0,50	95	0,00526	2,28
49,5	0,99	4,95	0,05	99,5	0,00050	3,30

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
49,9	0,998	4,99	0,01	99,9	0,00010	4,00
50,0	1,00	5,00	0	100,0	$1 \cdot 10^{-7}$	7,00
$c_t V - c_0 V_0$, ммоль						
50,1	1,002	5,01	0,01	100,1	$1,00 \cdot 10^{-10}$	10,00
51,0	1,02	5,10	0,10	101,0	$1,01 \cdot 10^{-11}$	11,00
55,0	1,10	5,50	0,50	105,0	$2,10 \cdot 10^{-12}$	11,68
60,0	1,20	6,00	1,00	110,0	$1,10 \cdot 10^{-12}$	11,96
70,0	1,40	7,00	2,00	120,0	$6,00 \cdot 10^{-13}$	12,22
80,0	1,60	8,00	3,00	130,0	$4,23 \cdot 10^{-13}$	12,36

Область резкого изменения pH на кривой титрования называется *скачком титрования*. Его величина определяет точность титрования: чем больше скачок, тем она выше. Как видно из рис. 1, если титруют 0,1 М растворы, то скачок простирается в пределах 6 единиц pH (от 4 до 10).

Аналогичные расчеты показывают, что при титровании 1 М растворов скачок лежит в пределах 8 единиц pH (от 3 до 11), а в случае 0,01 М растворов – в пределах только 4 единиц pH. То есть при разбавлении титруемого раствора и титранта скачок pH на кривой титрования уменьшается. Его величина и положение на кривой титрования определяют выбор индикатора.

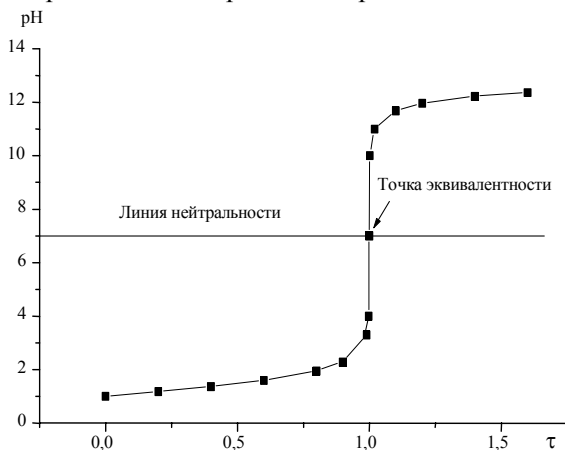


Рис. 1. Кривая титрования 0,1 М раствора HCl раствором 0,1 М NaOH

2.11.2. Титрование слабой кислоты сильным основанием

Кривую данного титрования можно рассчитать по частям, основываясь на упрощающих предпосылках в различные моменты титрования. В начальной точке титрования ($\tau = 0$) раствор соответствует по составу раствору слабой кислоты и концентрацию ионов водорода можно рассчитать по уравнению

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_0}, \quad (2.33)$$

которое приемлемо, если кислота не слишком разбавлена.

После добавления сильного основания к раствору кислоты аналитическая реакция $\text{HA} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ протекает в правую сторону практически нацело и в растворе образуется слабое основание A^- в концентрации, эквиволярной количеству добавленного основания. В сущности, в растворе буферная система с концентрациями компонентов создается сопряженной протолитической пары

$$[\text{A}^-] = c_t v / (v_0 + v);$$

$$[\text{HA}] = (c_0 v_0 - c_t v) / (v_0 + v).$$

После подстановки этих выражений в уравнение Гендерсона – Хассельбаха (2.13) получаем

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a (c_0 v_0 - c_t v)}{c_t v} = \frac{K_a (1 - \tau)}{\tau}. \quad (2.34)$$

Данная формула применима в интервале от нулевого значения τ до 1 и лишь в редких случаях перестает быть приемлемой вблизи его концов. В эквивалентной точке титрования раствор содержит только соль слабой кислоты и сильного основания, создающую щелочную среду вследствие реакции протолитиза $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HA} + {}^+\text{OH}^-$, и концентрацию ионов водорода можно рассчитать по уравнению $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c_s}}$, где c_s – концентрация соли, равная исходной концентрации кислоты, исправленной на разбавление тит-

рантом в точке эквивалентности, т.е. $c_s = c_0 v_0 / (v_0 + v_e)$. Таким образом, в точке эквивалентности концентрация ионов водорода равна

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a (v_0 + v_e)}{c_0 v_0}}. \quad (2.35)$$

Из этого уравнения видно, что как начальная концентрация кислоты, так и прирост объема раствора влияют на величину pH.

После точки эквивалентности ($\tau > 1$) титриметрическую систему можно трактовать как раствор сильного основания, пренебрегая присутствием слабого основания A^- . Поэтому ход кривой титрования за точкой эквивалентности аналогичен рассмотренному в случае титрования сильной кислоты сильным основанием. Следовательно, концентрация ионов водорода можно рассчитать, исходя из уравнения (2.31).

В табл. 2 приведены результаты расчета кривой титрования 0,1 М бензойной кислоты ($K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$) раствором 0,2 М NaOH на основе формул (2.31), (2.33) – (2.35). Соответствующий график кривой титрования представлен на рис. 2.

Приближенный характер формул (2.31), (2.33) – (2.35) сказывается на ходе кривой титрования лишь в ее начальной части и на небольшом участке, включающем точку эквивалентности. Для точных вычислений в этих областях следует использовать полное уравнение, полученное комбинированием выражения закона действия масс с уравнениями электронейтральности и материального баланса системы. Порядок вывода этого уравнения следующий.

При титровании слабой однопротонной кислоты НА сильным основанием ВОН электронейтральность раствора, как и в случае взаимодействия сильных протолитов, выражается уравнением (2.28). Титрант как сильное основание полностью диссоциирован. Поэтому после прибавления v мл титранта ВОН с концентрацией c_t к v_0 мл титруемой кислоты НА с концентрацией c_0 концентрация иона B^+ в растворе будет равна

$$[B^+] = c_t v / (v_0 + v). \quad (2.36)$$

Так как кислота НА частично диссоциирована, то ее материальный баланс в системе выразится уравнением

$$c_0 v_0 = [A^-](v_0 + v) + [HA](v_0 + v). \quad (2.37)$$

Таблица 2

Параметры титрования 50 мл 0,1 М бензойной кислоты раствором 0,2 М NaOH

v , мл	τ	$c_1 v$, ммоль	$c_0 v_0 - c_1 v$, ммоль	$v_0 + v$, мл	$[H^+]$, моль/л	pH
0	0	0	5,0	50	$2,51 \cdot 10^{-3}$	2,60
5	0,20	1,0	4,0	55	$2,52 \cdot 10^{-4}$	3,60
10	0,40	2,0	3,0	60	$9,45 \cdot 10^{-5}$	4,02
15	0,60	3,0	2,0	65	$4,20 \cdot 10^{-5}$	4,38
20	0,80	4,0	1,0	70	$1,58 \cdot 10^{-5}$	4,80
23	0,92	4,60	0,40	73	$5,48 \cdot 10^{-6}$	5,26
24	0,96	4,80	0,20	74	$2,62 \cdot 10^{-6}$	5,58
25	1,00	5,00	0	75	$3,08 \cdot 10^{-9}$	8,51
$c_1 v - c_0 v_0$						
26	1,04	5,20	0,20	76	$3,08 \cdot 10^{-12}$	11,43
27	1,08	5,40	0,40	77	$1,93 \cdot 10^{-12}$	11,71
30	1,20	6,00	1,00	80	$8,00 \cdot 10^{-13}$	12,10
35	1,40	7,00	2,00	85	$4,25 \cdot 10^{-13}$	12,37
40	1,60	8,00	3,00	90	$3,00 \cdot 10^{-13}$	12,52
45	1,80	9,00	4,00	95	$2,38 \cdot 10^{-13}$	12,62
50	2,00	10,00	5,00	100	$2,00 \cdot 10^{-13}$	12,70

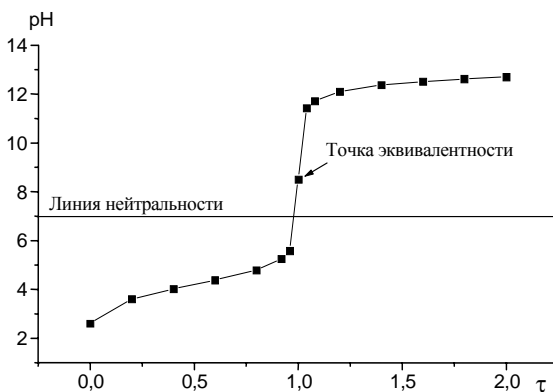


Рис. 2. Кривая титрования 0,1 М раствора бензойной кислоты раствором 0,1 М NaOH

Определяя $[HA]$ из уравнения для константы диссоциации кислоты, подставляя в уравнение (2.37) и решая его относительно $[A^-]$, получаем

$$[A^-] = \frac{c_0 v_0 K_a}{([H^+] + K_a)(v_0 + v)}. \quad (2.38)$$

После подстановки выражений (2.36) и (2.38) в уравнение (2.28) с учетом выражения $[OH^-] = K_w/[H^+]$ и перегруппировки членов приходим к полному уравнению кривой титрования слабой однопротонной кислоты сильным основанием

$$\frac{c_t v}{v_0 + v} + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{c_0 v_0 K_a}{([H^+] + K_a)(v_0 + v)}. \quad (2.39)$$

Введение в это уравнение степени оттитрованности $\tau = c_t v / (c_0 v_0)$ приводит к удобной для анализа зависимости

$$\frac{c_0 v_0}{v_0 + v} \left(\tau - \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \right) = \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]. \quad (2.40)$$

В каноническом виде данное уравнение представляет собой многочлен третьей степени относительно $[H^+]$. Оно отличается от уравнения (2.29), описывающего процесс титрования сильной кислоты сильным основанием, только тем, что из степени оттитрованности τ вычитается не единица, а дробь $\frac{K_a}{[H^+] + K_a}$. При внима-

тельном рассмотрении эта дробь оказывается равной степени диссоциации кислоты. Так как сильный протолит диссоциирован нацело, то степень его диссоциации равна 1. Поэтому уравнение (2.29) является частным случаем уравнения (2.40). Приведенные зависимости можно применять не только в случае молекулярных кислот, но также в случае кислот заряженного типа (катионных и анионных).

Кубическое уравнение (2.40) можно решить на ЭВМ одним из итеративных способов или даже в радикалах с помощью алгоритма Кардана. Реализация последнего на ПМК типа «Электроника» привела в случае титрования бензойной кислоты (см. табл. 2) к сле-

дующим результатам рН (v): 2,61(0); 3,61(5); 4,03(10); 4,38(15); 4,80(20); 5,26(23); 5,28(24); 8,51(25); 11,43(26); 11,71(27); 12,10(30); 12,37(35); 12,52(40). Их сопоставление с результатами, приведенными в табл. 2, показывает, что точное решение задачи привело лишь к незначительным поправкам к ординатам начальных точек кривой титрования, рассчитанных упрощенным способом.

2.11.3. Титрование слабого основания сильной кислотой

Уравнение кривой титрования слабого основания ВОН сильной кислотой НА можно получить способом, подобным изложенному в предыдущем разделе. По своему функциональному виду оно аналогично уравнению (2.40) и может быть получено простой заменой в нем $[H^+]$ на $[OH^-]$ и K_a на K_b . Это приводит к уравнению третьей степени относительно $[OH^-]$, имеющему вид

$$\frac{c_0 v_0}{v_0 + v} \left(\tau - \frac{K_b}{[OH^-] + K_b} \right) = \frac{K_w}{[H^+]} - [OH^-], \quad (2.41)$$

в котором c_0 и v_0 – теперь уже концентрация и объем титруемого раствора основания, а v – добавленный объем титранта-кислоты.

Как и в случае титрования слабой кислоты, в уравнение (2.41) целесообразно ввести некоторые упрощения и рассчитывать кривую титрования по частям. Если $\tau = 0$, а следовательно, и $v = 0$, то, пренебрегая величиной $[H^+] = K_w/[OH^-]$, которая в начальной стадии титрования значительно меньше величины $[OH^-]$, после простейших преобразований получаем

$$c_0 K_b = [OH^-]^2 + K_b [OH^-]. \quad (2.42)$$

Это уравнение используется для вычисления рОН или рН основания умеренной силы. Однако в случае очень слабых оснований $[OH^-] \gg K_b$ и целесообразно воспользоваться простейшим выражением $c_0 K_b = [OH^-]^2$, откуда

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c_0}. \quad (2.43)$$

В интервале $0 < \tau < 1$ чаще всего

$$K_w/[OH^-] - [OH^-] \ll c_0 v_0/(v_0 + v),$$

поэтому можно положить

$$\frac{c_0 v_0}{v_0 + v} \left(\frac{K_b}{[\text{OH}^-] + K_b} - \tau \right) = 0.$$

Левая часть данного уравнения обращается в нуль только при условии, что

$$\frac{K_b}{[\text{OH}^-] + K_b} = \tau.$$

Отсюда вытекает формула для расчета рОН до точки эквивалентности

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b(1 - \tau)}{\tau}. \quad (2.44)$$

В точке эквивалентности ($\tau = 1$) вследствие протолиза катиона соли слабого основания и сильной кислоты $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ и, кроме того, $[\text{OH}^-] \ll K_b$. Поэтому общее уравнение (2.41) можно аппроксимировать выражением

$$\frac{c_0 v_0}{v_0 + v} \left(\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_b} \right) = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}. \quad (2.45)$$

Поскольку в точке эквивалентности $[\text{OH}^-] \ll K_w$, то уравнение (2.45) можно упростить до вида

$$\frac{c_0 v_0}{v_0 + v} \left(\frac{[\text{OH}^-]}{K_b} \right) = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]},$$

откуда следует, что в точке эквивалентности

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w K_b (v_0 + v)}{c_0 v_0}}. \quad (2.46)$$

При добавлении избытка титранта ($\tau > 1$) имеем $[\text{OH}^-] \ll K_b$ и $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$. Это позволяет точное уравнение (2.41) аппроксимировать выражением

$$\frac{c_0 v_0}{v_0 + v} (1 - \tau) = - \frac{K_w}{[\text{OH}^-]},$$

откуда

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w (v_0 + v)}{c_0 v_0 (\tau - 1)}. \quad (2.47)$$

2.11.4. Титрование многопротонных кислот

Титрование многопротонных кислот сильными основаниями может проходить в одну или несколько стадий с проявлением одного или нескольких скачков на кривой титрования в зависимости от числа протонов и величин ступенчатых констант диссоциации. При титровании двухпротонной кислоты H_2A две отчетливые точки эквивалентности с хорошо выраженными скачками на кривых титрования будут иметь место при выполнении следующих условий:

1. Значения $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$ должны быть достаточно велики, чтобы выполнялось соотношение $K_{a,c} \geq 1 \cdot 10^{-8}$.

2. Обе константы должны в достаточной степени различаться, чтобы разница между силовыми показателями ΔpK_a составляла не менее 4 единиц. В противном случае титрование второго протона начнется до того, как закончится титрование первого, и на кривой титрования не будет двух точек эквивалентности.

Концентрацию ионов водорода исходного раствора кислоты вычисляют по уравнению $[H^+] = \sqrt{K_{a,1}c(H_2A)}$, пренебрегая диссоциацией кислоты на второй ступени. В текущих точках титрования до 1-й точки эквивалентности величину $[H^+]$ рассчитывают по формуле Гендерсона – Хассельбаха для буферных растворов $[H^+] = K_{a,1} \frac{c(H_2A)}{c(HA^-)}$. Отношение $\frac{c(H_2A)}{c(HA^-)}$ вычисляют так же, как при титровании слабой кислоты HA .

В 1-й точке эквивалентности, согласно реакции титрования $H_2A + OH^- \leftrightarrow HA^- + H_2O$, в растворе содержится только кислая соль типа $KtHA$, создающая среду с $[H^+] = \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}}$.

После прохождения этой точки начинается реакция $HA^- + OH^- \leftrightarrow A^{2-} + H_2O$. Стало быть, пока не достигнута 2-я точка эквивалентности, в растворе будет присутствовать кислота HA^- и ее соль, полностью диссоциированная до A^{2-} . Значение $[H^+]$ в этих условиях можно опять-таки вычислить по уравнению Гендерсона – Хассельбаха

$[H^+] = K_{a,2} \frac{c(HA^-)}{c(A^{2-})}$, а во 2-й точке эквивалентности – по уравнению,

аналогичному применяемому при титровании однопротонной кислоты

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{a,2}}{c(\text{A}^{2-})}}. \text{ В случае трехпротонных кислот обычно не удастся}$$

последовательно оттитровать все три протона, так как значение $K_{a,3}$ бывает настолько малым, что не выполняется условие дифференцированного титрования $K_{a,3} \cdot c(\text{A}^{2-}) \geq 1 \cdot 10^{-8}$. Поэтому на кривой титрования фосфорной кислоты наблюдаются только два скачка и ее ход можно рассчитывать так же, как в случае двухпротонной кислоты.

2.11.5. Титрование сопряженных оснований многопротонных кислот

В качестве примера рассмотрим расчет кривой титрования раствора карбоната натрия раствором хлороводородной кислоты. Согласно протолитической теории, в водном растворе карбонат-ион проявляет основные свойства, диссоциируя по двум ступеням:



Константы основной диссоциации карбонат-иона $K_{b,1}$ и $K_{b,2}$ рассчитывают по соответствующим константам диссоциации угольной кислоты, используя соотношения $K_{b,1}K_{a,2} = K_w$ и $K_{b,2}K_{a,1} = K_w$.

Константы $K_{b,1}$ и $K_{b,2}$ разнятся приблизительно на 4 порядка, поэтому на кривой титрования карбоната натрия хлороводородной кислотой будут наблюдаться два скачка. Первый скачок отвечает 50%-ному добавлению титранта в соответствии с реакцией $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$, а второй скачок – его 100%-ному добавлению по реакции



Пример. Рассчитать кривую титрования 50 мл 0,1 М раствора Na_2CO_3 раствором 0,1 М HCl .

Решение.

1. В начальной точке титрования ($v = 0$; $\tau = 0$) в растворе находится только карбонат натрия, анион которого подвергается протолитизу. Если c_0 – его начальная концентрация, то величину $[\text{H}^+]$ можно рассчитать приближенно,

учитывая только первую ступень протолитиза, по формуле $[H^+] = \sqrt{K_w K_{a,2} / c_0} = \sqrt{10^{-14} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11} / 0,1} = 2,19 \cdot 10^{-12} \text{ М}$; pH 11,66. После добавления к раствору карбоната соляной кислоты в интервале $0 < \tau < 1$ образуется буферная смесь Na_2CO_3 с NaHCO_3 и pH раствора рассчитывают по формуле Гендерсона – Хассельбаха

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,2} - \lg \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}. \quad (2.48)$$

Если добавлено в раствор v миллилитров кислоты с концентрацией c_t , то образуется эквивалентное количество амфолита, т.е. $n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCl}) = c_t v$, а его концентрация равна

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c_t v}{v_0 + v}. \quad (2.49).$$

В растворе остается неоттитрованная часть карбонат-иона в концентрации

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c_0 v_0 - c_t v}{v_0 + v}. \quad (2.50)$$

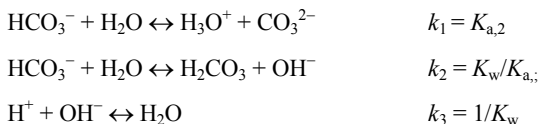
Подставляя выражения (2.49) и (2.50) в уравнение (2.48), получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,2} - \lg \frac{c_t v}{c_0 v_0 - c_t v}.$$

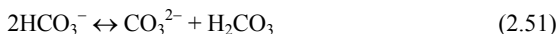
2. Пусть добавлено в раствор 25,0 мл 0,1 М HCl. Тогда половина карбоната перейдет в бикарбонат и pH находим по формуле

$$\text{pH} = 10,32 - \lg \frac{0,1 \cdot 25}{0,1 \cdot 50 - 0,1 \cdot 25} = 10,32.$$

3. Пусть теперь добавлено в раствор 49,0 мл 0,1 М HCl. При этом в растворе будет мала концентрация карбонат-иона и на величину pH окажет существенное влияние протолитиз бикарбонат-иона, который идет по уравнениям:



Им отвечает суммарное равновесие



с константой

$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]^2}.$$

Поскольку $K = k_1 k_2 k_3 = K_{a,2}/K_{a,1} = 4,8 \cdot 10^{-11}/4,5 \cdot 10^{-7} = 1,07 \cdot 10^{-4}$, то

$$[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-]^2 = 1,07 \cdot 10^{-4}. \quad (2.52)$$

Согласно уравнениям (2.49) и (2.50),

$$c(\text{HCO}_3^-) = 0,1 \cdot 49,0/99 = 0,0495 \text{ М}; c(\text{CO}_3^{2-}) = (0,1 \cdot 50 - 0,1 \cdot 49,0)/99 = 0,001 \text{ М}.$$

Обозначим через x концентрацию продуктов реакции (2.51):

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] = x. \quad (2.53)$$

Тогда равновесная концентрация неоттитрованного карбонат-иона возрастет за счет протолиза бикарбонат-иона до величины

$$[\text{CO}_3^{2-}] = c(\text{CO}_3^{2-}) + x = 0,001 + x, \quad (2.54)$$

а равновесная концентрация бикарбонат-иона уменьшится до величины

$$[\text{HCO}_3^-] = c(\text{HCO}_3^-) - 2x = 0,0495 - 2x. \quad (2.55)$$

Подставляя значения, полученные в (2.53), (2.54) и (2.55), в (2.52), приходим к уравнению $\frac{(0,001+x)x}{(0,0495-2x)^2} = 1,07 \cdot 10^{-4}$, которое с учетом того, что $2x \ll$

$\ll 0,0495$, упрощается до вида

$$x^2 + 0,001x - 2,57 \cdot 10^{-7} = 0.$$

Решая это квадратное уравнение, находим $x = 2,12 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Согласно уравнениям (2.53) – (2.55), $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,12 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,001 + 2,12 \cdot 10^{-4} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $[\text{HCO}_3^-] = 0,049 \text{ М}$. Подставляя найденные значения концентраций в формулу (2.48), получаем

$$\text{pH} = 10,32 - \lg \frac{0,049}{1,21 \cdot 10^{-3}} = 10,32 - 1,61 = 8,71.$$

4. Добавлено к раствору 49,9 мл 0,1 М HCl. Согласно уравнениям (2.49) и (2.50), $c(\text{HCO}_3^-) = 0,1 \cdot 49,9/99,9 = 0,0499 \text{ М}$; $c(\text{CO}_3^{2-}) = (0,1 \cdot 50 - 0,1 \cdot 49,9)/99,9 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Продолжая в дальнейшем выкладки, как в п.3, получаем уравнение

$$x^2 + 10^{-4}x - 2,664 \cdot 10^{-7} = 0,$$

решая которое, находим $x = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Тем самым, $[\text{H}_2\text{CO}_3] = x = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,00 \cdot 10^{-4} + 4,69 \cdot 10^{-4} = 5,69 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $[\text{HCO}_3^-] = 0,049 \text{ М}$. Подставляя значения соответствующих концентраций в формулу (2.48), находим

$$\text{pH} = 10,32 - \lg(0,0499/5,69 \cdot 10^{-4}) = 10,32 - 1,94 = 8,38.$$

(Если пренебречь протолизом бикарбонат-иона, то

$$\text{pH} = 10,32 - \lg \frac{0,0499}{0,1 \cdot 50 - 0,1 \cdot 49,9} = 10,32 - 2,70 = 7,62$$

и на кривой титрования появится существенное искажение в форме пика.)

5. В 1-й точке эквивалентности ($v = 50$ мл; $\tau = 1$) получается раствор, содержащий только NaHCO_3 , и величину $[\text{H}^+]$ рассчитывают по формуле для протолиза бикарбонат-иона, т.е. $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} = 4,65 \cdot 10^{-9}$ М. Следовательно, $\text{pH} = 8,33$.

При дальнейшем добавлении титранта протекает реакция



В области значений $\tau > 1$, близкой к 1-й точке эквивалентности, вычисляя pH буферного раствора по формуле

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,1} - \lg \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}, \quad (2.56)$$

следует также учитывать протолиз бикарбонат-иона.

6. Пусть добавлено в систему 50,1 мл 0,1 М HCl . Избыток в 0,1·0,1 ммоль HCl выделит по реакции $\text{HCO}_3^- + \text{HCl} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ такое же количество угольной кислоты, т.е. ее концентрация в растворе без учета протолиза будет равна $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,01/100,1 = 1,00 \cdot 10^{-4}$ М. Концентрация бикарбонат-иона вблизи 1-й точки эквивалентности $c(\text{HCO}_3^-) = c_0/2 = 0,05$ М. Если теперь x – концентрация бикарбонат-иона, возникающего в результате реакции (2.51), то равновесные концентрации частиц H_2CO_3 и HCO_3^- с учетом протолиза будут равны $[\text{H}_2\text{CO}_3] = c(\text{H}_2\text{CO}_3) + x = 1 \cdot 10^{-4} + x$; $[\text{HCO}_3^-] = 0,05 - 2x$. Подставляя их в формулу (2.52) и пренебрегая отрицательным вкладом величины $2x$ в концентрацию иона HCO_3^- , получаем после перегруппировки членов квадратное уравнение

$$x^2 + 1 \cdot 10^{-4}x - 2,675 \cdot 10^{-7} = 0,$$

положительный корень которого $x = 4,70 \cdot 10^{-4}$ М. Подставляя теперь найденные концентрации угольной кислоты и бикарбонат-иона в формулу (2.56), находим

$$\text{pH} = 6,35 - \lg \frac{5,70 \cdot 10^{-4}}{0,05} = 6,35 + 1,94 = 8,29.$$

7. К титруемому раствору прилито 51,0 мл 0,1 М HCl . Избыток в $1 \cdot 0,1 = 0,1$ ммоль HCl выделит такое же количество углекислоты. В растворе останется неоттитрованным 4,9 ммоль NaHCO_3 . С учетом увеличения $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ и уменьшения $c(\text{HCO}_3^-)$ вследствие протолиза бикарбонат-иона для реакции (2.51) имеем $[\text{CO}_3^{2-}] = x$; $[\text{H}_2\text{CO}_3] = (0,1/101) + x$; $[\text{HCO}_3^-] = (4,9/101) - 2x$. Подставляя эти значения концентраций в формулу (2.52) и пренебрегая вкладом величины $2x$ в концентрацию иона HCO_3^- , получаем уравнение

$$x^2 + 1 \cdot 10^{-3} x - 2,57 \cdot 10^{-7} = 0,$$

положительный корень которого $x = [\text{CO}_3^{2-}] = 2,12 \cdot 10^{-4}$ М. Тем самым, $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,001 + 2,12 \cdot 10^{-4} = 1,21 \cdot 10^{-3}$ М; $[\text{HCO}_3^-] = 0,049$ М и, согласно уравнению (2.56),

$$\text{pH} = 6,35 - \lg(1,21 \cdot 10^{-3}/0,049) = 6,35 + 1,61 = 7,96.$$

8. К раствору карбоната прилито 75,0 мл 0,1 М НСl, т.е. избыток в 25 мл по сравнению с эквивалентным объемом v_{e1} , израсходованным на первой ступени титрования. В этой ситуации степень протолиза бикарбонат-иона настолько мала, что практически не оказывает влияния на pH раствора, и его состав рассчитывают по формулам:

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c_t(v - v_{\text{e1}}) / (v_0 + v) = 0,1 \cdot 25 / (50 + 75) = 0,02 \text{ М};$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = c_t(v_{\text{e2}} - v) / (v_0 + v) = 0,1 \cdot 25 / (50 + 75) = 0,02 \text{ М},$$

где v_{e2} – объем титранта, пошедший на достижение 2-й точки эквивалентности. Следовательно,

$$\text{pH} = 6,35 - \lg(0,02/0,02) = 6,35.$$

9. Добавлено в систему 99,9 мл 0,1 М НСl. Состав раствора:

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c_t(v - v_{\text{e1}}) / (v_0 + v) = 0,1 \cdot 49,9 / (50 + 99,9) = 0,03329 \text{ М};$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = c_t(v_{\text{e2}} - v) / (v_0 + v) = 0,1 \cdot 0,1 / (50 + 99,9) = 6,67 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

В растворе осталось совсем мало бикарбонат-иона, его буферная емкость незначительна, поэтому величину $[\text{H}^+]$ рассчитываем, исходя из выражения для константы диссоциации угольной кислоты на первой ступени. Пусть $[\text{H}^+] = x$. Тогда $[\text{HCO}_3^-] = c(\text{HCO}_3^-) + x = 6,67 \cdot 10^{-5} + x$; $[\text{H}_2\text{CO}_3] = c(\text{H}_2\text{CO}_3) - x \approx c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,03329 \text{ М}$.

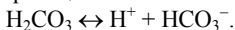
Подставляя эти величины в выражение $K_{\text{a,1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$, получаем квадратное

уравнение $x^2 + 6,67 \cdot 10^{-5} x - 1,498 \cdot 10^{-8} = 0$, откуда $x = [\text{H}^+] = 9,35 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Следовательно, pH 4,03.

10. Во 2-й точке эквивалентности добавлено в систему 100,0 мл 0,1 М НСl. Концентрация уголекислоты в растворе будет вдвое меньше начальной концентрации Na_2CO_3 , поскольку карбонат полностью превратился в уголекислоту, т.е. $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,03333 \text{ М}$. Поэтому концентрацию ионов водорода рассчитывают по собственной диссоциации уголекислоты:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{a,1}} c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,03333} = 1,225 \cdot 10^{-4} \text{ М}; \text{pH} = 3,91.$$

11. В систему добавлено 100,1 мл 0,1 М НСl. Выполним расчет с учетом диссоциации уголекислоты. Избыток в $0,1 \cdot 0,1 = 0,01$ ммоль НСl создает в растворе $[\text{H}^+] = 0,01/150,1 = 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Пусть x – концентрация бикарбонат-иона, отвечающая равновесию реакции



Тогда $[\text{H}^+] = 6,66 \cdot 10^{-5} + x$; $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,033 - x$. Подставляя эти значения в выражение для первой константы диссоциации угольной кислоты

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \text{ получаем уравнение второй степени}$$

$$x(6,66 \cdot 10^{-5} + x)/(0,033 - x) = 4,5 \cdot 10^{-7},$$

откуда $x = 1,60 \cdot 10^{-4}$ М. Следовательно, $[\text{H}^+] = 2,27 \cdot 10^{-4}$ М; pH 3,64.

12. В систему добавлен 101 мл 0,1 М HCl. В этом случае избыток HCl создает в растворе величину $[\text{H}^+] = \frac{c_t(v - v_{e2})}{v_0 + v} = \frac{0,1 \cdot 1}{50 + 101} = 6,623 \cdot 10^{-4}$ М и вкладом диссоциации угольной кислоты в кислотность среды можно пренебречь ввиду его малости. Поэтому можно принять, что в данный момент титрования pH = 3,18.

График кривой титрования, построенный по полученным данным с включением ряда дополнительных точек, представлен на рис. 3.

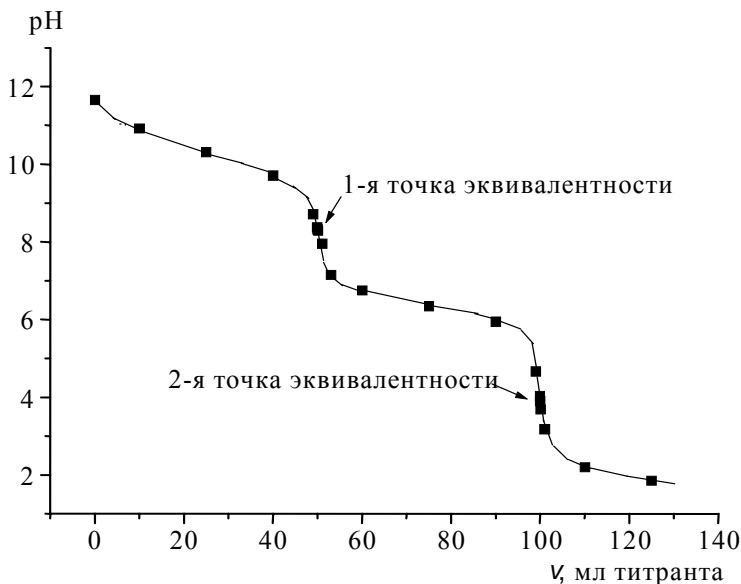


Рис. 3. Кривая титрования 50 мл раствора Na_2CO_3 раствором 0,1 М HCl

2.11.6. Титрование смеси сильной и слабой кислот, смеси сильного и слабого оснований

Раздельное титрование сильной и слабой кислот в их смеси возможно при условии, что константа диссоциации слабой кислоты $K_a \leq 1 \cdot 10^{-4}$, а величина $K_a c_a \geq 1 \cdot 10^{-8}$. Тогда кривая титрования будет иметь два хорошо выраженных скачка.

Рассмотрим принцип расчета кривой титрования на примере смеси HCl и слабой кислоты HA. В начальных точках титрования величину $[H^+]$ можно выразить уравнением $[H^+] = c(HCl) + [A^-] + [OH^-]$, в котором первое слагаемое представляет собой вклад сильной кислоты, второе – вклад слабой кислоты, а третье – вклад диссоциации воды в суммарную кислотность раствора. В большинстве кислых сред вклад диссоциации воды очень мал и им в расчетах можно пренебречь, т.е. положить

$$[H^+] = c(HCl) + [A^-]. \quad (2.57)$$

На начальных этапах титрования HCl подавляет диссоциацию слабой кислоты HA. Поэтому $[A^-] \ll c(HCl)$ и можно принять, что $[H^+] = c(HCl)$. То есть концентрация ионов водорода в какой-либо начальный момент титрования будет просто равна концентрации неоттитрованной части HCl и может быть рассчитана по уравнению $[H^+] = (c_0 v_0 - c_1 v) / (v_0 + v)$. Тем самым, расчет начального участка кривой титрования смеси сильной и слабой кислот не отличается от его расчета при титровании индивидуального раствора сильной кислоты. Присутствие слабой кислоты HA следует, однако, учитывать в случае низкой концентрации сильной кислоты, т.е. на завершающем этапе ее титрования. При этом величину $[H^+]$ рассчитывают по уравнению (2.57).

Пример. Рассчитать pH раствора, образовавшегося при добавлении 29,00°мл 0,1°М NaOH к 25,00 мл раствора, содержащего 0,12 М HCl и 0,08 М HA ($K_a = 1 \cdot 10^{-4}$).

Р е ш е н и е . Рассчитаем концентрации HCl и HA после добавления титранта: $c(HCl) = (0,12 \cdot 25 - 0,1 \cdot 29) / 54 = 1,85 \cdot 10^{-3}$ М; $c(HA) = 0,08 \cdot 25 / 54 = 0,037$ М. Таким образом, $[H^+] = 1,85 \cdot 10^{-3} + [A^-]$. Можно также записать, что $c(HA) = [HA] + [A^-] = 0,037$ М. Из выражения для K_a имеем $[HA] = [H^+][A^-] / K_a = [H^+][A^-] / 10^{-4}$. Принимая во внимание предыдущее уравнение, можно записать: $([H^+][A^-] / 10^{-4}) + [A^-] = 0,037$ М, откуда $[A^-] = 3,7 \cdot 10^{-6} / ([H^+] + 1 \cdot 10^{-4})$. Подставив значения $[A^-]$ и $c(HCl)$ в уравнение (2.57) и выполнив простейшие преобразования, получим квадратное уравнение

$$[H^+]^2 - 1,75 \cdot 10^{-3} [H^+] - 3,88 \cdot 10^{-6} = 0,$$

откуда $[H^+] = 3,03 \cdot 10^{-3}$ М. Следовательно, pH 2,52.

2.12. Расчет индикаторных погрешностей

Индикаторные погрешности в титриметрическом анализе возникают вследствие того, что рН перехода окраски индикатора (показатель титрования рТ) отличается от рН раствора в точке эквивалентности. Вследствие этого в конечной точке титрования присутствует некоторый избыток определяемого компонента или титранта, т.е. раствор оказывается в некоторой степени недотитрованным или перетитрованным, а результат определения будет соответственно заниженным или завышенным. Так, при титровании раствора HCl раствором NaOH можно использовать в качестве индикатора либо метиловый красный (рТ 5,5), либо фенолфталеин (рТ 9), хотя рН в точке эквивалентности равно 7. Погрешность, обусловленная несоответствием между рТ и рН_е, называется индикаторной погрешностью.

При титровании сильных кислот, если рТ < рН_е, в конечной точке титрования остается неоттитрованной часть кислоты, в силу чего подобная погрешность называется *водородной*. Если рТ > рН_е, то в конечной точке титрования будет избыток ионов ОН⁻ и соответствующая погрешность будет называться *гидроксильной*.

При титровании слабых протолитов, когда в конечной точке остается избыток слабой кислоты, находящейся практически полностью в неионизованном виде, говорят о *кислотной погрешности*, а не о водородной. Если по этим причинам в конечной точке титрования остается избыток неоттитрованного слабого основания, это обуславливает наличие *основной (щелочной) погрешности*.

При титровании кислоты основанием водородная погрешность отрицательна, а гидроксильная – положительна. При титровании оснований кислотами знаки соответствующих погрешностей меняются на противоположные.

2.12.1. Титрование сильной кислоты сильным основанием

Если титруют v_0 мл сильной кислоты с концентрацией c_0 М до конечной точки, в которой объем израсходованного титранта-основания равен $v_{\text{КТ}}$ мл, и если выбран индикатор с рТ < рН_е, например рТ 4, то исходное количество кислоты в растворе $n(\text{H}^+)_{\text{0}} = c_0 v_0$ ммоль. В конечной точке титрования $[\text{H}^+]_{\text{КТ}} = 10^{-\text{pT}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М} >$

$> [\text{H}^+]_{\text{е}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, вследствие чего возникает отрицательная водородная погрешность, т.е. раствор оказывается недотитрованным. Количество недотитрованной кислоты равно

$$n(\text{H}^+)_{\text{КТ}} = 10^{-\text{pT}}(v_0 + v_{\text{КТ}}).$$

Относительную водородную погрешность тогда можно вычислить из пропорции

$$c_0 v_0 \text{ ————— } 100 \%$$

$$10^{-\text{pT}}(v_0 + v_{\text{КТ}}) \text{ ————— } \Delta \%,$$

откуда

$$\Delta = - \frac{10^{-\text{pT}}(v_0 + v_{\text{КТ}}) \cdot 100}{c_0 v_0} \%. \quad (2.58)$$

Если в растворе присутствует избыток ионов OH^- по сравнению с $[\text{OH}^-]_{\text{е}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, что бывает, когда выбран индикатор с $\text{pT} > \text{pH}_{\text{е}}$, например фенолфталеин ($\text{pT } 9$), то раствор оказывается перетитрованным и возникает уже положительная гидроксильная погрешность. При этом в формулу (2.58) подставляют избыточную по сравнению с эквивалентной концентрацию ионов OH^- :

$$\Delta = \frac{10^{-(14-\text{pT})}(v_0 + v_{\text{КТ}}) \cdot 100}{c_0 v_0} \%. \quad (2.59)$$

Это видно из следующих выкладок:

$n(\text{OH}^-) = 10^{-\text{pOH}}(v_0 + v_{\text{КТ}})$; $\text{pOH}_{\text{КТ}} = 14 - \text{pH}_{\text{КТ}} = 14 - \text{pT}$; $n(\text{OH}^-)_{\text{КТ}} = 10^{-(14-\text{pT})}(v_0 + v_{\text{КТ}})$. При титровании основания кислотой водородная погрешность будет положительной, а гидроксильная – отрицательной.

Пример. Вычислить индикаторные погрешности при титровании 25 мл 0,12 М раствора HCl раствором 0,12 М NaOH с использованием метилового оранжевого и фенолфталеина.

Решение. Точка эквивалентности при титровании хлороводородной кислоты гидроксидом натрия достигается при $\text{pH } 7$.

Если в качестве индикатора используют метиловый оранжевый, у которого $\text{pT } 4$, то раствор по окончании титрования будет содержать некоторое количество ионов H^+ , что вызовет отрицательную водородную погрешность. Поскольку концентрации обоих растворов одинаковы, то на достижение конечной точки титрования потребуется 25 мл рабочего раствора. Тогда, согласно формуле (2.58), погрешность титрования будет равна

$$\Delta = \frac{10^{-4} (25 + 25) \cdot 100}{0,12 \cdot 25} = -0,17 \, \%.$$

Если титруют в присутствии фенолфталеина, у которого $pT = 9$, то раствор будет содержать определенный избыток щелочи, что приведет к положительной гидроксильной погрешности. Согласно формуле (2.59), она будет равна

$$\Delta = \frac{10^{-(14-pT)} (25 + 25) \cdot 100}{0,12 \cdot 25} = +0,02 \, \%.$$

2.12.2. Титрование слабых кислот сильными основаниями и слабых оснований сильными кислотами

В этом случае для расчета индикаторных погрешностей используют константы кислотности или основности. Если записать реакцию диссоциации кислоты в виде $A \leftrightarrow H^+ + B$, то из выражения для константы кислотности

$$K_a = \frac{[H^+][B]}{[A]}$$

вытекает, что

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{\text{концентрация неоттитрованной кислоты}}{\text{концентрация оттитрованной кислоты}}.$$

Зная pT и K_a , можно рассчитать это отношение:

$$\frac{[A]}{[B]} = 10^{pK_a - pT}.$$

Аналогичным образом с помощью выражения

$$\frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{[OH^-]}{K_b} = \frac{\text{концентрация неоттитрованного основания}}{\text{концентрация оттитрованного основания}}$$

можно рассчитать погрешность титрования слабого основания сильной кислотой:

$$\frac{[B]}{[BH^+]} = 10^{pT + pK_b - 14}.$$

Титрование слабой двухпротонной кислоты с малой разницей между константами ее диссоциации не позволяет получить четкий

скачок pH после нейтрализации первого протона. Поэтому такую кислоту титруют до нейтрализации ее обоих кислотных протонов. При этом погрешность титрования можно рассчитать, трактуя двухпротонную кислоту как однопротонную с $K_a = K_{a,2}$.

Пример 1. Рассчитать погрешность, возникающую при титровании 100 мл раствора 0,1 М CH_3COOH ($\text{p}K_a \approx 4,7$) раствором 0,1 М NaOH .

Решение. При достижении точки эквивалентности реакции титрования в растворе содержится только соль CH_3COONa , концентрация которой будет вдвое меньше исходной концентрации кислоты из-за увеличения объема раствора в процессе титрования. Вследствие протолиза ацетат-иона величина pH в точке эквивалентности будет равна

$$\text{pH} = 7 + \frac{\text{p}K_a + \lg 0,05}{2} = 8,73.$$

Если взять индикатор с pT 5, то

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 10^{4,7-5} = \frac{1}{2}.$$

Составляем пропорцию:

$$3 \text{ части} \text{ ————— } 100 \%$$

$$1 \text{ часть} \text{ ————— } \Delta \%$$

С ее помощью находим, что $\Delta = -33,33 \%$. Следовательно, при титровании слабых кислот нужно выбирать индикатор, интервал перехода которого находится в щелочной области. Если взять индикатор с pT 8, то

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 10^{4,7-8} = 0,0005$$

и относительная погрешность титрования будет равна $\Delta = -0,05 \%$. Тем самым, титрование будет проведено уже с хорошей точностью.

Если взять индикатор с pT 9 ($> \text{pH}_e = 8,73$), раствор уксусной кислоты окажется перетитрованным и положительная погрешность будет вызвана избытком ионов OH^- , т.е. возникнет гидроксильная погрешность. Ее вычисляют так же, как и при титровании сильных протолитов:

$$\Delta = \frac{10^{-(14-\text{pT})} (v_0 + v_{\text{КТ}}) \cdot 100}{c_0 v_0} = \frac{10^{-5} (100 + 100)}{0,1 \cdot 100} = +0,02 \%.$$

Пример 2. Чему равна индикаторная погрешность титрования 25 мл 0,1 М раствора NH_4OH ($\text{p}K_{\text{b}} = 4,76$) 0,1 М раствором HCl с индикатором фенолфталеином?

Решение. Величина pH в точке эквивалентности вследствие протолиза иона аммония равна

$$\text{pH} = 7 - \frac{4,76 + \lg 0,05}{2} = 5,27.$$

Титрование с фенолфталеином заканчивается при pH 9. Следовательно, в растворе остается некоторое количество недотитрованного NH_4OH и возникает отрицательная щелочная погрешность. Из отношения

$$\frac{[\text{OH}^-]}{K_{\text{b}}} = 10^{\text{pT} + 4,76 - 14} = 0,58$$

вытекает, что неоттитрованная часть гидроксида аммония относится к его оттитрованной части, как 0,58 к 1. Другими словами, из 1,58 части первоначально взятого гидроксида аммония остается неоттитрованной 0,58 части. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 1,58 \text{ ————— } 100 \% \\ 0,58 \text{ ————— } \Delta \% \end{array}$$

Решая ее, находим $\Delta = -37 \%$. Вывод – индикатор непригоден.

Пример 3. Рассчитать погрешность титрования 25 мл 0,1 М раствора винной кислоты ($\text{p}K_{\text{a},1} = 3,04$; $\text{p}K_{\text{a},2} = 4,37$) раствором 0,1 М NaOH с индикатором бромкрезоловым пурпурным (рТ 6).

Решение. На достижение 2-й точки эквивалентности пойдет 50 мл раствора гидроксида натрия. В этой точке раствор будет содержать только тартрат

натрия, концентрация которого составит $\frac{0,1 \cdot 25}{25 + 50} = 3,333 \cdot 10^{-2}$ М. В результате

протолиза тартрат-иона по первой ступени величина pH в точке эквивалентности будет равна

$$\text{pH} = 7 + \frac{4,37 + \lg(3,333 \cdot 10^{-2})}{2} = 8,45.$$

Следовательно, возникнет отрицательная кислотная погрешность. Величину отношения $\frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a},2}} = 10^{4,37 - 6} = 0,023$ нужно при этом разделить на два. Тем самым, $\Delta = -1,15 \%$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить ионную силу и коэффициенты активностей ионов в растворах $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CdSO_4 , HCl и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, концентрация которых одинакова и равна 0,01 М.

2. Вычислить равновесные концентрации, степень диссоциации и pH в 0,5 М растворе гидроксилamina.

3. Сопоставить степени диссоциации 0,01 М раствора уксусной кислоты в чистой воде и в присутствии 0,02 М NaCl .

4. Вычислить равновесные концентрации ионов и недиссоциированных молекул в 0,05 М растворе муравьиной кислоты в присутствии 0,1 М HCl .

5. Вычислить pH и равновесные концентрации всех частиц в 0,1 М растворе HNO_2 в присутствии 0,1 М KNO_2 .

6. Вычислить pH и равновесные концентрации ионов и молекул в 0,1 М растворе H_3PO_4 .

7. Вычислить степень диссоциации и pH в 0,1 М растворе щавелевой кислоты в присутствии 0,05 М NaHC_2O_4 .

8. Вычислить степень диссоциации и pH: а) в 0,005 М растворе H_2CO_3 ; б) в 0,1 М растворе H_2SO_4 .

9. При какой концентрации муравьиная кислота диссоциирована на 30 %?

10. Рассчитать молярные доли, концентрации недиссоциированных молекул и ацетат-ионов в 0,1 М растворе CH_3COOH .

11. Вычислить концентрации ионов лиония и лиата при автопротолизе: а) муравьиной кислоты ($K_{\text{SH}} = 1 \cdot 10^{-5}$); б) метанола ($K_{\text{SH}} = 1 \cdot 10^{-17}$); в) уксусного ангидрида ($K_{\text{SH}} = 3,2 \cdot 10^{-14}$).

12. Как изменяется сила бензойной кислоты при переходе от воды к метанолу в качестве растворителя, если $pK_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{H}_2\text{O}} = 4,2$;

$pK_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 10,4$? Рассчитать концентрацию ионов лиония (H_3O^+ , CH_3OH_2^+) в водном и метанольном 0,1 М растворах кислоты.

13. Рассчитать концентрацию ионов ацетония ($\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$), которые возникают при диссоциации 0,005 М HBr в безводной уксусной кислоте, если $pK_{\text{HBr}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,1$. Нужно ли учитывать автопротолиз растворителя ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2,5 \cdot 10^{-13}$)?

14. Какая из минеральных кислот HNO_3 или HCl характеризуется более сильным сопряженным основанием в уксусной кислоте, если $pK_{\text{HNO}_3}^{\text{CH}_3\text{COOH}} = 9,4$; $pK_{\text{HCl}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} = 5,0$; $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2,5 \cdot 10^{-13}$?

15. В каком растворителе и во сколько раз больше степень диссоциации уксусной кислоты: в воде или этаноле, если $pK_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{H}_2\text{O}} = 4,7$; $pK_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 10,4$?

16. Каково значение pH этанольного 0,1 М раствора уксусной кислоты ($pK_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 10,4$)? Концентрация раствора пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в безводной уксусной кислоте $c = 0,1$ М. Каково значение pH раствора, если $pK_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3,7$; $pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 12,2$?

17. Вычислить pH в 0,1 М растворе NaHCO_3 в присутствии 0,5°М Na_2CO_3 .

18. Вычислить pH в 0,1 М растворе фосфорной кислоты в присутствии 0,05 М NaH_2PO_4 .

19. Вычислить pH в 0,1 М растворе уксусной кислоты в присутствии 0,2 М CH_3COONa . Как изменится pH, если к 1 л этого раствора прибавить: а) 1 л 0,1 М HCl ; б) 1 л 0,05 М NaOH ?

20. Как изменится pH 0,05 М раствора HCOOH , если к 1 л этого раствора прибавить 1 л 0,01 М NaOH ?

21. Вычислить pH раствора, полученного смешиванием 500 мл 0,1 М H_3PO_4 с 500 мл 0,15 М NaOH .

22. Вычислить pH раствора 0,005 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Как изменится pH, если к 1 л этого раствора прибавить 0,4 г NaOH ?

23. Сколько миллилитров 2 М раствора HCl нужно прибавить к 1 л 0,1 М раствора аммиака, чтобы pH полученного раствора стал равным 9,3?

24. Сколько граммов NaOH нужно прибавить к 1 л 0,1 М раствора уксусной кислоты, чтобы pH раствора стал равным 4,7? Как из 1 М раствора HCOOH и 2 М раствора HCOONa получить буферную смесь с pH 3,77?

25. Как изменится pH буферного раствора, состоящего из 1 М NH_3 и 1 М NH_4Cl , если к 1 л этого раствора прибавить: а) 20 г NaOH ; б) 50 мл 12 М HCl ?

26. Какова должна быть общая концентрация буферного раствора с pH 5, состоящего из уксусной кислоты и ацетата натрия, для того, чтобы добавка 25 ммоль HCl к 100 мл этого раствора не привела к большему изменению pH чем на 0,5 единицы?

27. Вычислить буферную емкость и pH раствора, состоящего из 0,2 М Na_2CO_3 и 0,2 М NaHCO_3 . Как изменится pH, если к 1 л этого раствора прилить 20 мл 10 М HCl? Будет ли после этого обладать раствор буферным действием?

28. Как приготовить буферный раствор с pH 10 и буферной емкостью, равной 0,3 моль/л?

29. Вычислить pH водного 0,1 М раствора NaCN.

30. Вычислить pH 0,1 М раствора Na_3PO_4 .

31. Вычислить pH 0,1 М раствора Na_2CO_3 .

32. Рассчитать концентрацию HPO_4^{2-} в 0,1 М буферном растворе с pH 7, если $pK_1 = 2,15$; $pK_2 = 7,15$; $pK_3 = 12,40$.

33. Рассчитать концентрацию ионов водорода в 0,05 М растворе NaHS, если $K_1 = 9 \cdot 10^{-8}$ и $K_2 = 10^{-15}$.

34. Вычислить pH и $[\text{PO}_4^{3-}]$ в водном 0,1 М растворе NaH_2PO_4 .

35. Вычислить pH, $[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ в водном 0,02 М растворе KHSO_4 .

36. Вычислить pH 0,1 М раствора NH_4Cl .

37. Рассчитать pH раствора, содержащего 0,1 М бензойной и 0,05 М пропионовой кислот в их смеси.

38. Вычислить pH раствора, полученного прибавлением 25 мл 0,1 М HCl к следующим растворам:

а) 50 мл 0,025 М Na_2CO_3 ;

б) 25 мл 0,1 М NH_4OH ;

в) 50 мл 0,1 М NaOH;

г) 50 мл 0,1 М CH_3NH_2 (метиламин $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+$);

д) 50 мл 0,05 М Na_2S .

39. Вычислить pH раствора, полученного прибавлением 25 мл 0,1 М NaOH к следующим растворам:

а) 50 мл 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

б) 25 мл 0,1 М H_3PO_4 ;

в) 50 мл 0,1 М CH_3COOH ;

г) 10 мл 1 М HF;

д) 30 мл 0,1 М $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (малоновая кислота, $K_{a,1} = 1,4 \cdot 10^{-3}$; $K_{a,2} = 2,2 \cdot 10^{-6}$).

40. Сколько миллилитров 0,1 М NaOH нужно прилить к 25 мл 0,2 М винной кислоты, чтобы pH полученного раствора стал равным: а) 2,52; б) 3,34 ?

41. Рассчитать и построить кривую титрования:

а) 25 мл 0,01 М раствора HBr 0,01 М раствором NaOH;

б) 25 мл 0,05 М раствора LiOH 0,05 М раствором HClO_4 .

42. Рассчитать и построить кривую титрования 25 мл 0,1 М раствора бензойной кислоты 0,1 М раствором NaOH.

43. Рассчитать и построить кривую титрования 0,1 М раствора KCN 0,1 М раствором HCl.

44. Рассчитать и построить кривую титрования 25 мл 0,1 М раствора бензиламина ($K_b = 2,1 \cdot 10^{-5}$) 0,1 М раствором HCl.

45. Рассчитать и построить кривую титрования 25 мл 1 М раствора малеиновой кислоты ($K_1 = 1,2 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6,0 \cdot 10^{-7}$) раствором 1 М NaOH.

46. Рассчитать и построить кривую титрования 50 мл 0,1 М раствора K_2CO_3 раствором 0,2 М HCl.

47. Чему равна индикаторная погрешность при титровании: а) 50 мл 0,1 М раствора HCl раствором 0,2 М NaOH с метиловым красным (pT 5,5); б) 25 мл 0,1 М раствора NaOH раствором 0,1 М HCl с индикатором нитрамином (pT \approx 12)?

48. Чему равна индикаторная погрешность титрования:

а) 20 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты раствором 0,1 М NaOH с индикатором тимолфталейном (pT 10);

б) 0,1 М раствора аммиака раствором 0,1 М H_2SO_4 с индикатором метиловым красным (pT 5,5)?

Глава 3

РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

3.1. Произведение растворимости и его применение для решения задач аналитической химии

В насыщенном растворе малорастворимого соединения A_mB_n равновесие $A_mB_n \leftrightarrow mA + nB$ (зарядовые числа ионов опущены ради простоты) количественно характеризуется в соответствии с ЗДМ константой

$$K = \frac{a_A^m \cdot a_B^n}{a_{A_mB_n}}. \quad (3.1)$$

Так как активность твердой фазы $a_{A_mB_n} = \text{const}$, то она включается в константу:

$$K \cdot a_{A_mB_n} = a_A^m \cdot a_B^n.$$

Константа этого равновесия называется *термодинамическим произведением растворимости* (K_s°).

В ненасыщенном растворе $a_A^m \cdot a_B^n < K_s^\circ$. В контакте с таким раствором твердая фаза будет растворяться, пока не установится равновесие

$$a_A^m \cdot a_B^n = K_s^\circ. \quad (3.2)$$

В пересыщенном растворе $a_A^m \cdot a_B^n > K_s^\circ$. Если такой раствор привести в контакт с кристаллами вещества, то начнется немедленное выпадение осадка до тех пор, пока не установится равновесие (3.2). Перепишем уравнение (3.2) с учетом зависимости $a = \gamma \cdot c$:

$$K_s^\circ = [A]^m [B]^n \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n = K_s \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n,$$

где $K_s = [A]^m [B]^n$ – концентрационное произведение растворимости.

Произведение растворимости электролита, состоящего из большего числа разноименных ионов, чем бинарный, равно произведению активностей всех его ионов. Например, в случае соединения MgNH_4PO_4

$$K_s = a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}.$$

В насыщенном растворе малорастворимого соединения коэффициенты активностей γ_A и γ_B близки к 1 ($a \cong c$), т.е. $K_s = K_s^\circ$.

Обычно значение K_s вычисляют по данным растворимости соединения, найденным опытным путем. И наоборот, зная K_s , можно вычислить растворимость этого соединения. Пусть растворимость малорастворимого электролита типа A_mB_n в насыщенном водном растворе равна S моль/л. Тогда молярные концентрации ионов А и В равны $[A] = mS$, $[B] = nS$, а произведение растворимости

$$K_s = [A]^m [B]^n = [mS]^m [nS]^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}.$$

Для бинарного электролита АВ имеем простое соотношение $K_s = S^2$.

Эти уравнения и используют для расчета K_s по величине S . Зная K_s , можно, наоборот, вычислить растворимость S . В общем случае растворимость электролита A_mB_n связана с величиной K_s уравнением: [

$$S = {}^{m+n}\sqrt{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}} \quad [\text{M}]. \quad (3.3)$$

Присутствие сильного электролита, не имеющего с осадком одноименного иона, увеличивает растворимость осадка за счет снижения коэффициентов активности ионов в растворе (*солевой эффект*). Поэтому произведение растворимости должно в этом случае использоваться в термодинамической форме:

$$\begin{aligned} K_s^\circ = a_A^m \cdot a_B^n &= [A]^m [B]^n \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n = (mS)^m \cdot (nS)^n \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n = \\ &= m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n, \end{aligned}$$

откуда

$$S = {}^{m+n}\sqrt{\frac{K_s^\circ}{m^m \cdot n^n \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n}}. \quad (3.4)$$

Из этого уравнения видно, что с ростом ионной силы I растворимость осадка увеличивается, поскольку коэффициенты активностей ионов уменьшаются.

В присутствии сильного электролита, имеющего общий ион с осадком, его растворимость уменьшается вследствие увеличения концентрации одного из ионов кристаллической решетки осадка, что ведет к неравенству $a_A^m \cdot a_B^n > K_s^\circ$. В результате происходит дополнительное выделение твердой фазы из пересыщенного раствора до тех пор, пока не установится гетерогенное равновесие в системе. Солевой эффект за счет присутствия сильного электролита здесь также имеет место, однако фактор подавления растворимости под действием одноименного иона играет доминирующую роль.

Пример 1. Вычислить K_s хлорида свинца, если известно, что растворимость PbCl_2 при 20 °С в 100 мл воды равна 0,99 г (плотность раствора $\rho = 1,007 \text{ г/см}^3$).

Решение. Вычисляем молярную растворимость:

$$\frac{100,99 \text{ г раствора содержат } 0,99 \text{ М моль } \text{PbCl}_2}{1007 \text{ г}} = S \text{ моль } \text{PbCl}_2.$$

Из этой пропорции находим

$$S = \frac{1007 \cdot 0,99}{278,12 \cdot 100,99} = 0,036 \text{ М}; [\text{Pb}^{2+}] = S \text{ М}; [\text{Cl}^-] = 2S \text{ М}.$$

По данным растворимости вычисляем величину K_s° :

$$K_s^\circ = a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = S \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot (2S \cdot \gamma_{\text{Cl}^-})^2 = 4S^3 \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2;$$

$$I = \frac{1}{2} (0,036 \cdot 4 + 0,072) = 0,108; \lg \gamma_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{-0,5 \cdot 4 \sqrt{0,108}}{1 + \sqrt{0,108}} = -0,5;$$

$$\gamma_{\text{Pb}^{2+}} = 0,32; \gamma_{\text{Cl}^-} = 0,76;$$

$$K_s^\circ = 4 \cdot 0,036^3 \cdot 0,32 \cdot 0,76^2 = 3,4 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 2. Вычислить растворимость BaSO_4 в 0,1 М растворе Na_2SO_4 ($K_{s,\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$).

Решение. Ионная сила раствора будет определяться преимущественно ионами сильного электролита: $I = \frac{1}{2} (0,2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,3 \text{ М}$. Согласно справочным данным, при $I = 0,3 \text{ М}$ значения $\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,42$. Равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе сульфата бария равны $[\text{Ba}^{2+}] = S \text{ М}$;

$[\text{SO}_4^{2-}] = (0,1 + S) \text{ М}$. С учетом этих концентраций и ионной силы раствора K_s сульфата бария выразится в виде

$$K_s = S \cdot \gamma \cdot (0,1 + S) \cdot \gamma = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Поскольку отношение $c / K_s = 0,1 / 1,1 \cdot 10^{-10} \gg 400$, то с достаточным приближением можно положить $0,1 + S = 0,1$. Тогда получаем простое уравнение $K_s = S \cdot 0,1 \cdot \gamma^2$, откуда $S = 6,24 \cdot 10^{-9} \text{ М}$. В отсутствие Na_2SO_4 величина $S = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

В практике химического анализа осадитель всегда прибавляют в избытке по отношению к количеству осаждаемого иона. Зная избыточную концентрацию осадителя, можно рассчитать полноту осадения выделяемого в осадок соединения.

Пример 3. К 1 л 0,01 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ прибавили 2,68 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Какова полнота осадения иона Ca^{2+} ? ($K_{s,\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$.)

Решение. На осаднение Ca^{2+} из 1 л 0,01 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ требуется 0,01 моль $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, так как, согласно реакции



1 моль Ca^{2+} реагирует с 1 моль осадителя. Прибавлено $\frac{2,68}{M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 0,02$

моль $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Остаточное количество осадителя равно $0,02 - 0,01 = 0,01$ моль. Следовательно, его избыточная концентрация составляет 0,01 М. Неосажденное количество кальция вычисляем из уравнения $(0,01 + S) \cdot S = 2,3 \cdot 10^{-9}$. Поскольку соотношение $c/\text{ПР} \gg 400$, допустимо положить $0,01 + S \approx 0,01$. Тогда

остаточная концентрация неосажденного Ca^{2+} равна $S = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,01} = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ М}$.

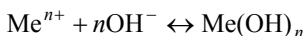
Полнота выделения Ca^{2+} составляет

$$100 - \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,01} \times 100 = 99,998 \, \%.$$

3.2. Влияние pH раствора на процессы осадения и растворения гидроксидов

Ионом-осадителем при выделении гидроксидов металлов является ион гидроксила. От величины pH раствора зависит, выпадет осадок гидроксида металла или нет.

Для реакции осаждения



концентрация иона OH^- должна удовлетворять достижению произведения растворимости гидроксида металла:

$$[\text{OH}^-] = n \sqrt[n]{\frac{K_{s, \text{Me}(\text{OH})_n}}{[\text{Me}^{n+}]}}.$$

Следовательно, водородный показатель в момент начала осаждения гидроксида должен удовлетворять условию

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{n} \text{p}K_{s, \text{Me}(\text{OH})_n} - \frac{1}{n} \lg[\text{Me}^{n+}].$$

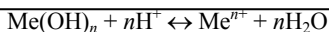
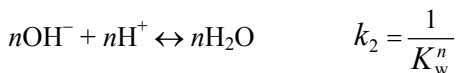
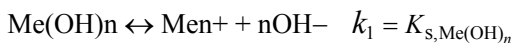
При расчете pH начала осаждения гидроксида величину $[\text{Me}^{n+}]$ приравнивают к концентрации иона металла в растворе. В практике качественного анализа осаждение считается полным, если остаточная концентрация иона не превышает 10^{-6} М. Поэтому при расчете pH полного осаждения гидроксида принимают $[\text{Me}^{n+}] = 1 \cdot 10^{-6}$ М.

Растворимость гидроксидов амфотерных металлов сильно зависит от кислотности среды. Она возрастает при увеличении концентрации в растворе как ионов H^+ вследствие кислотно-основного взаимодействия, так и ионов OH^- из-за преобладания в щелочных средах процессов гидроксидакомплексообразования. Растворимость осадков гидроксидов можно найти по приведенному ниже уравнению (4.4) для систем, содержащих избыток осадителей с комплексообразующими свойствами. Минимальная растворимость осадков амфолитов наблюдается при такой кислотности раствора, когда среди равновесных частиц, содержащих катион металла, преобладают недиссоциированные частицы $\text{Me}(\text{OH})_n$.

Пример 1. Вычислить pH начала осаждения гидроксида магния из 0,1 М раствора MgCl_2 .

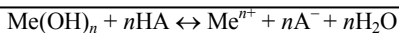
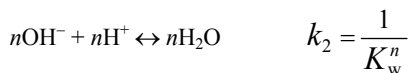
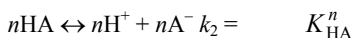
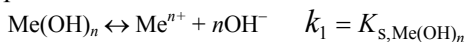
$$\text{Решение: } \text{pH} = 14 - \frac{9,22}{2} - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 9,9.$$

Процесс растворения гидроксида в сильной кислоте можно выразить следующими реакциями:



$$K = k_1 \cdot k_2 = K_{s,\text{Me}(\text{OH})_n} / K_w^n.$$

При растворении гидроксида в слабой кислоте необходимо учитывать следующие равновесия:

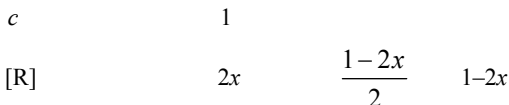


$$K = k_1 k_2 k_3 = K_{s,\text{Me}(\text{OH})_n} \cdot K_{\text{HA}}^n / K_w^n. \quad (3.5)$$

Возможны два типа задач при расчете растворимости: а) вычисление растворимости гидроксида в какой-либо кислоте; б) расчет концентрации кислоты, обеспечивающей растворение определенного количества осадка.

Пример 2. Вычислить растворимость $\text{Co}(\text{OH})_2$ в 1 М растворе уксусной кислоты.

Решение. Задачу можно решить, если определить количество кислоты, пошедшей на растворение гидроксида. Формализуем решение задачи по схеме, приведенной в разд. 1.4:



Согласно уравнению (3.5), константа равновесия реакции растворения гидроксида кобальта(II) в уксусной кислоте

$$K = \frac{K_{s, \text{Co}(\text{OH})_2} \cdot K_{\text{HAc}}^2}{K_w^2} = \frac{6,3 \cdot 10^{-15} \cdot (1,74 \cdot 10^{-5})^2}{(1 \cdot 10^{-14})^2} = 5 \cdot 10^3.$$

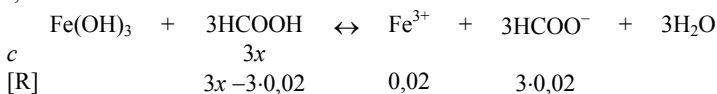
$$\text{Тогда } \frac{2^2(0,5-x)^3}{2^2 \cdot x^2} \cong \frac{0,5^3}{x^2} = 5 \cdot 10^3, \text{ откуда } x = \sqrt{\frac{0,5^3}{5 \cdot 10^3}} \cong 5 \cdot 10^{-3}.$$

Следовательно, остаточная концентрация уксусной кислоты равна $[\text{HAc}] = 2x = 0,01$ М. В итоге практически вся взятая кислота прореагировала с гидроксидом кобальта. Поэтому растворимость $\text{Co}(\text{OH})_2$ в уксусной кислоте составляет $(0,5 - x) = 0,49$ М.

Пример 3. Какую концентрацию муравьиной кислоты нужно создать, чтобы в 100 мл ее растворилось 0,2137 г $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

Решение. В результате растворения 0,2137 г $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в 100 мл воды равновесная концентрация ионов Fe^{3+} будет равна $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,2137 \cdot 10}{M(\text{Fe}(\text{OH})_3)} =$

$$= \frac{2,137}{106,85} = 0,02 \text{ М. С учетом этой концентрации составим схему равновесия:}$$



Константа равновесия реакции растворения равна

$$K = \frac{K_{s, \text{Fe}(\text{OH})_3} \cdot K_{\text{HCOOH}}^3}{K_w^3} = \frac{6,3 \cdot 10^{-38} \cdot (1,77 \cdot 10^{-4})^3}{(1 \cdot 10^{-14})^3} = 3,49 \cdot 10^{-7}.$$

Таким образом, получаем уравнение

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{HCOO}^-]^3}{[\text{HCOOH}]^3} = \frac{0,06^3 \cdot 0,02}{(3x - 0,06)^3} = 3,49 \cdot 10^{-7},$$

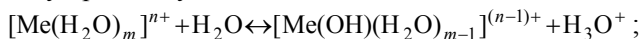
которое после извлечения кубического корня из его правой и левой частей приобретает вид $\frac{0,06 \cdot 0,27}{3x - 0,06} = 7,0 \cdot 10^{-3}$. Решая это уравнение, находим $x =$

0,79. Следовательно, исходная концентрация муравьиной кислоты равна $c = 3x = 2,4$ М. Если не учитывать равновесные концентрации частиц, участвующих в реакции растворения гидроксида железа, то, согласно стехиометрии реакции, исходная концентрация муравьиной кислоты должна быть равной 0,06 М.

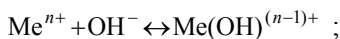
3.3. Влияние протолиза ионов осадка на его растворимость

Как анион, так и катион малорастворимого соединения могут взаимодействовать с молекулами растворителя с протеканием реакций протолиза анионов слабых кислот и катионов слабых оснований, что приводит к увеличению растворимости осадка. Математически описать растворимость осадков в их насыщенном растворе с учетом всех стадий протолиза в общем случае очень сложно. Однако в большинстве случаев учет протолиза лишь по первой ступени позволяет получить вполне удовлетворительные результаты.

Гидратированные катионы в водных растворах подвергаются ступенчатому протолизу по схеме:

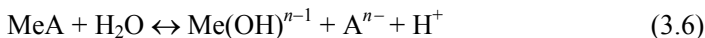
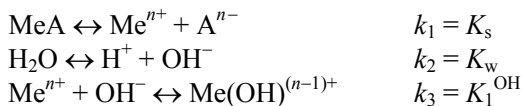


и т.д. Эти реакции можно рассматривать и как процесс образования гидроксокомплексов:



и т. д.

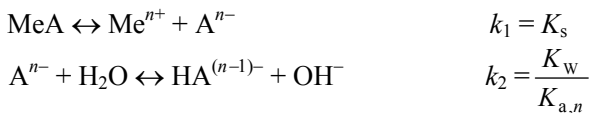
Выразим константу K суммарного равновесия процесса растворения малорастворимого соединения MeA с учетом протолиза катиона по первой ступени:



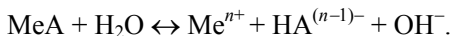
$$K = k_1 k_2 k_3 = K_s K_w K_1^{\text{OH}} \quad (3.7)$$

(K_1^{OH} – константа образования гидроксокомплекса $\text{Me}(\text{OH})^{(n-1)+}$, равная последней обратной константе диссоциации гидроксокомплекса $\text{Me}(\text{OH})_n$, т.е. $K_1^{\text{OH}} = 1/K_{b,n}$.)

Константу суммарного равновесия процесса растворения осадка с учетом протолиза аниона по первой ступени получим, принимая во внимание следующие реакции:



Сложением уравнений частных равновесий получим суммарный процесс растворения соли MeA в воде, когда в значительной степени протонируется анион, а протолизом гидратированного катиона можно пренебречь:

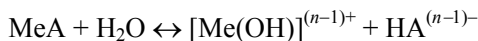
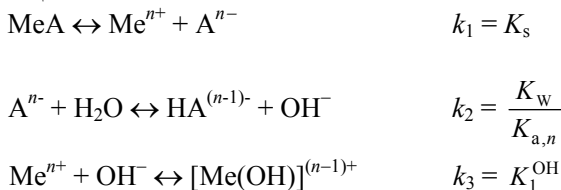


Константа равновесия этой реакции

$$K = k_1 k_2 = \frac{K_s K_w}{K_{a,n}},$$

где $K_{a,n} = \frac{[\text{A}^{n-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^{(n-1)-}]}$.

Суммарное равновесие реакции растворения соли MeA, когда протолизу по первой ступени подвергаются одновременно анион и катион, можно получить, рассмотрев системы частных равновесий и соответствующих констант:



$$K = k_1 k_2 k_3 = \frac{K_s K_w K_1^{\text{OH}}}{K_{a,n}}.$$

При расчете равновесия реакции растворения с учетом процессов протолиза ионов малорастворимой соли слабой кислоты можно сделать следующие допущения:

1. Анион A^{n-} практически полностью переходит в частицу $\text{HA}^{(n-1)-}$, так что концентрацией $[\text{A}^{n-}]$ по сравнению с $[\text{HA}^{(n-1)-}]$

можно пренебречь (аналогичное допущение справедливо и при образовании гидроксокомплексов катиона).

2. Вследствие малой растворимости соли концентрация ионов OH^- или ионов H^+ определяется диссоциацией воды и pH равно 7. Эти допущения оправданы при условии, что $K_{a,n} < 10^{-7}$ ($K_1^{\text{OH}} > 10^7$).

Уравнения для расчета растворимости малорастворимой соли MeA с учетом лишь протолиза катиона можно получить, вернувшись к реакции растворения (3.6). Для этой реакции равновесные концентрации продуктов растворения равны

$$[\text{Me}(\text{OH})^{(n-1)+}] = [\text{A}^{n-}] = [\text{H}^+] = S.$$

С учетом этих концентраций константа равновесия реакции растворения, согласно ЗДМ, выразится в виде

$$K = [\text{Me}(\text{OH})^{(n-1)+}] \cdot [\text{A}^{n-}] \cdot [\text{H}^+] = S^3. \quad (3.8)$$

Тогда $S = \sqrt[3]{K}$ и, согласно (3.7), $S = \sqrt[3]{K_s K_1^{\text{OH}} K_w}$. В предположении, что $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ М, из уравнения (3.8) вытекает более простая зависимость: $K = 10^{-7} \cdot S^2$, откуда $S = \sqrt{K \cdot 10^7}$. Учитывая при этом выражение (3.7), получаем формулу для расчета растворимости соли MeA в условиях протолиза катиона:

$$S = \sqrt{K_s K_1^{\text{OH}} \cdot 10^{-7}}.$$

Аналогичным образом можно получить уравнение

$$S = \sqrt{\frac{K_s \cdot 10^{-7}}{K_{a,n}}} \quad (3.9)$$

для расчета растворимости соли MeA с учетом протолиза аниона и уравнение

$$S = \sqrt{\frac{K_s K_w K_1^{\text{OH}}}{K_{a,n}}},$$

когда протолизу подвергается одновременно катион и анион соли.

Пример. Вычислить растворимость сульфида кадмия с учетом протолиза аниона, пренебрегая протолизом катиона ($K_{s,\text{CdS}} = 1,6 \cdot 10^{-28}$).

Решение. Для реакции растворения сульфида кадмия



константа равновесия $K = K_s \cdot K_w / K_{a,2}$. Поскольку для сероводородной кислоты $K_{a,2} = 1,2 \cdot 10^{-15} \ll 10^{-7}$, то, согласно (3.9), с достаточным приближением растворимость CdS равна

$$S = \sqrt{\frac{K_s \cdot 10^{-7}}{K_{a,2}}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-28} \cdot 10^{-7}}{1,2 \cdot 10^{-15}}} = 1,15 \cdot 10^{-10} \text{ М.}$$

Без учета протолиза аниона

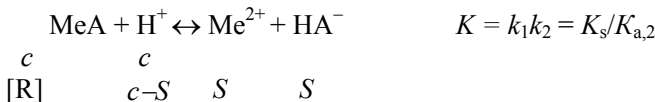
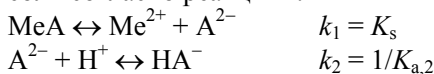
$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-28}} = 1,26 \cdot 10^{-14} \text{ М.}$$

Как видно, протолиз приводит к существенному увеличению растворимости сульфида кадмия (на 4 порядка).

3.4. Растворение солей слабых кислот в кислых средах

В аналитической практике большое значение имеют расчеты, связанные с растворением малорастворимых солей в сильных и слабых кислотах. Рассмотрим решение подобных задач.

Растворение в сильных кислотах. Возьмем наиболее часто встречающийся случай, когда малорастворимое соединение является солью типа $\text{Me}^{2+}\text{A}^{2-}$ (сульфиды, карбонаты, оксалаты и др.). При этом обычно $K_{a,1} \gg K_{a,2}$ и процесс растворения идет только до образования кислой соли согласно реакциям:

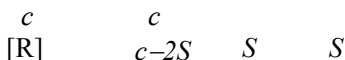
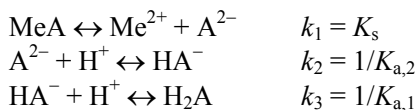


Константа суммарного равновесия

$$K = \frac{S^2}{c-S} = \frac{K_s}{K_{a,2}}.$$

Решая полученное уравнение относительно S , находим молярную растворимость соли рассматриваемого типа.

Если все же $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$ близки по величине друг к другу и достаточно малы, то процесс растворения соли происходит с вытеснением из нее свободной кислоты H_2A по схеме:



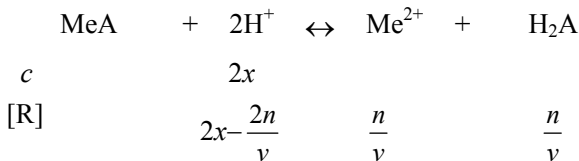
Константа равновесия реакции растворения соли

$$K = k_1 k_2 k_3 = \frac{S^2}{(c-2S)^2} = \frac{K_s}{K_{a,1} K_{a,2}}.$$

Если $S \ll c$, то с достаточным приближением молярная растворимость осадка $S = c \sqrt{\frac{K_s}{K_{a,1} K_{a,2}}}$.

В случаях, когда растворение соли слабой кислоты сопровождается образованием и выделением газа (CO_2 , H_2S), процесс растворения следует выражать реакцией (3.10). Если при этом вычисленное значение $[\text{H}_2\text{A}]$ превышает уровень растворимости соответствующего газа в водной среде (S), то расчет следует повторить, принимая, что $[\text{H}_2\text{A}] = S$.

В практической работе часто возникает вопрос, какую начальную концентрацию сильной кислоты (x , моль/л) нужно создать, чтобы в ее заданном объеме v л растворилось n моль малорастворимой соли. Рассмотрим решение задачи на примере равновесной системы



Константа равновесия реакции

$$K = \frac{n^2}{2^2 \cdot v^2 \left(x - \frac{n}{v}\right)^2} = \frac{K_s}{K_{a,1} K_{a,2}}.$$

Из этого уравнения следует

$$\frac{n}{2(xv - n)} = \sqrt{\frac{K_s}{K_{a,1}K_{a,2}}},$$

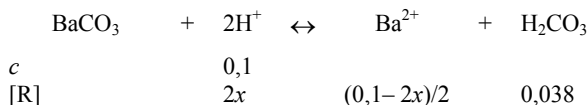
откуда

$$x = \frac{n}{v} \cdot \left(\frac{2\sqrt{K_s} + \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}}}{2\sqrt{K_s}} \right).$$

Как видно, в случае хорошо или среднерастворимой в воде соли ($2\sqrt{K_s} \gg \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}}$) ее взаимодействие с сильной кислотой носит практически необратимый характер, поскольку при этом величина $x \cong n/v$. В остальных случаях в расчетах необходимо учитывать конкурирующее влияние слабой кислоты на растворимость соли в сильной кислоте.

Пример 1. Вычислить молярную растворимость карбоната бария в 0,1 М НСl ($K = 2,4 \cdot 10^8$).

Решение. Так как $K \gg 1$, то следует ожидать хорошей растворимости соли. Поэтому за неизвестное примем остаточную концентрацию ионов H^+ , а за равновесную концентрацию H_2CO_3 – молярную растворимость CO_2 в воде, равную 0,038 М. Тогда равновесие реакции растворения соли выразится в виде

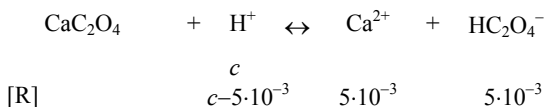


Константа равновесия реакции $K = \frac{(0,05 - x) \cdot 0,038}{4x^2} = 2,4 \cdot 10^8$. Пренебрегая

величиной x по сравнению с 0,05, находим $x = 1,4 \cdot 10^{-6}$ М. Следовательно, растворимость карбоната бария в 0,01 М НСl равна $[Ba^{2+}] \cong 0,05$ М.

Пример 2. Какую начальную концентрацию НСl нужно создать, чтобы в 1 л ее растворилось $5 \cdot 10^{-3}$ моль CaC_2O_4 ?

Решение. Для щавелевой кислоты $K_{a,1} = 5,6 \cdot 10^{-2} \gg K_{a,2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$, поэтому процесс растворения пойдет только до образования кислой соли $CaHC_2O_4$. Составляем схему равновесия:

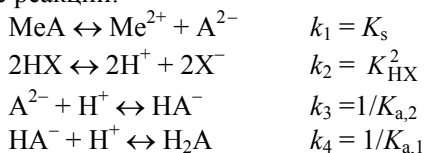


Константа равновесия реакции растворения соли

$$K = \frac{(5 \cdot 10^{-3})^2}{c - 5 \cdot 10^{-3}} = \frac{K_s}{K_{a,2}} = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{5,4 \cdot 10^{-5}} = 4,26 \cdot 10^{-5},$$

откуда находим концентрацию хлороводородной кислоты: $c = 0,592$ М. Константа K весьма мала, поэтому для растворения заданного количества соли требуется очень большой избыток HCl.

Растворение в слабых кислотах. При растворении солей слабых кислот типа $Me^{2+}A^{2-}$ в других слабых кислотах HX нужно учитывать следующие реакции:



Константа равновесия суммарной реакции

$$K = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 = \frac{K_s K_{HX}^2}{K_{a,1} K_{a,2}}.$$

Если $K_{a,1} \gg K_{a,2}$, то процесс растворения можно ограничить суммой только первых трех реакций



Константа равновесия суммарной реакции $K = \frac{K_s K_{HX}}{K_{a,2}}$. В момент равновесия $[Me^{2+}] = [HA^-] = [X^-] = S$ и, согласно ЗДМ,

$$K = \frac{S^3}{c - S} = \frac{K_s K_{HX}}{K_{a,2}}, \quad (3.11)$$

где c – начальная концентрация кислоты HX. Если $S \ll c$, то $K \cong \cong S^3/c$, откуда

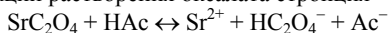
$$S = \sqrt[3]{Kc}. \quad (3.12)$$

Из выражения для константы K видно, что условием растворимости является выполнение соотношения $K_{HX} > K_{a,2}$, т.е. кислота, выступающая в качестве растворителя, должна быть сильнее ки-

слоты, образующей соль MeA , и чем сильнее выражено данное неравенство, тем больше растворимость соли MeA в слабой кислоте.

Пример. Вычислить растворимость оксалата стронция в 0,1 М растворе уксусной кислоты.

Решение. Реакции растворения оксалата стронция



отвечает, согласно (3.11), константа равновесия

$$K = \frac{S^3}{c-S} = \frac{1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 1,74 \cdot 10^{-5}}{5,4 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-8}.$$

Так как $0,1/K \gg 400$, растворимость оксалата стронция можно рассчитать по формуле (3.12):

$$S = \sqrt[3]{2 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ М}.$$

Если при растворении соли выделяется газ, то реакцию растворения следует записывать в виде



и при расчете равновесия учитывать растворимость газа в водной среде.

3.5. Дробное (избирательное) осаждение

Если в растворе одновременно присутствуют несколько веществ, способных осадиться одним реагентом, то осадки будут выпадать по мере достижения произведения растворимости, т.е. сначала выпадет осадок той соли, растворимость которой меньше. Молярную растворимость соединения S рассчитывают из величины K_s по формуле (3.3). При одинаковом стехиометрическом составе соединений меньшей растворимости соединения отвечает и меньшая величина K_s . В случае малорастворимых соединений различного стехиометрического состава можно пользоваться *правилом рядов произведений растворимости* Н.А. Тананаева. Согласно этому правилу, избирательное выделение осадков общим ионом-осадителем происходит последовательно в порядке возрастания так называемого *приведенного* произведения растворимости.

Чтобы получить данную константу, обычное произведение растворимости надо возвести в степень, равную коэффициенту, с которым формула соединения входит в уравнение реакции с одинако-

вым числом ионов осадителя. Например, реакции осаждения гидроксидов AgOH , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ нужно записать следующим образом: $6\text{Ag}^+ + 6\text{OH}^- = 6\text{AgOH}$; $3\text{Cd}^{2+} + 6\text{OH}^- = =^{\circ}\text{Cd}(\text{OH})_2$; $3\text{Hg}^{2+} + 6\text{OH}^- = 3\text{Hg}(\text{OH})_2$; $2\text{Al}^{3+} + 6\text{OH}^- = 2\text{Al}(\text{OH})_3$. Поэтому приведенные произведения растворимости (K_s^*) примут вид

$$\begin{aligned} K_{s,\text{AgOH}}^* &= K_{s,\text{AgOH}}^6 = (1,95 \cdot 10^{-8})^6 = 5,5 \cdot 10^{-47}, \\ K_{s,\text{Cd}(\text{OH})_2}^* &= K_{s,\text{Cd}(\text{OH})_2}^3 = (2,2 \cdot 10^{-14})^3 = 1,1 \cdot 10^{-41}, \\ K_{s,\text{Hg}(\text{OH})_2}^* &= K_{s,\text{Hg}(\text{OH})_2}^3 = (3 \cdot 10^{-26})^3 = 2,7 \cdot 10^{-77}, \\ K_{s,\text{Al}(\text{OH})_3}^* &= K_{s,\text{Al}(\text{OH})_3}^2 = (3,2 \cdot 10^{-34})^2 = 3,3 \cdot 10^{-64}. \end{aligned}$$

Если эти величины расположить в порядке возрастания, то получится ряд

$$K_{s,\text{Hg}(\text{OH})_2}^* < K_{s,\text{Al}(\text{OH})_3}^* < K_{s,\text{AgOH}}^* < K_{s,\text{Cd}(\text{OH})_2}^*,$$

определяющий последовательность выделения осадков.

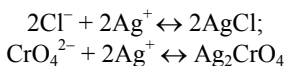
Зная исходные концентрации веществ и произведения растворимости, можно рассчитать как последовательность, так и полноту выделения осадков.

Пример 1. Какой осадок будет выпадать первым при добавлении 0,1 М раствора AgNO_3 к 1 л раствора, содержащего по 0,1 моль KCl и K_2CrO_4 ? Вычислить остаточную концентрацию иона, выпадающего в осадок первым, к началу совместного осаждения ионов.

Решение. Первым будет выпадать осадок, произведение растворимости которого будет достигнуто при меньшей концентрации иона Ag^+ . Вычисляем, при каких концентрациях этого иона начинают осаждаться AgCl и Ag_2CrO_4 :

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} &= \frac{K_{s,\text{AgCl}}}{0,1} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ М}; \\ [\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} &= \sqrt{\frac{K_{s,\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{0,1}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-12}}{0,1}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}. \end{aligned}$$

Как видно, первым будет выпадать осадок AgCl . Очередность выпадения осадков можно было бы установить и сопоставлением приведенных произведений растворимости. В самом деле, для системы реакций



величина

$$K_{s,\text{AgCl}}^* = K_{s,\text{AgCl}}^2 = (1 \cdot 10^{-10})^2 < K_{s,\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 4 \cdot 10^{-12},$$

и, следовательно, осадок AgCl должен выпадать в первую очередь.

Образование осадка Ag_2CrO_4 начнется тогда, когда концентрация хлорид-иона по мере выделения AgCl снизится и параллельно этому концентрация иона серебра увеличится настолько, что будет достигнуто произведение растворимости Ag_2CrO_4 . При совместном выделении AgCl и Ag_2CrO_4 концентрация иона серебра равна

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s,\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{\sqrt{K_{s,\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}}{\sqrt{c(\text{CrO}_4^{2-})}},$$

откуда

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{s,\text{AgCl}} \cdot \sqrt{c(\text{CrO}_4^{2-})}}{\sqrt{K_{s,\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}} = \frac{1 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{0,1}}{\sqrt{4 \cdot 10^{-12}}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Следовательно, осаждение Ag_2CrO_4 начнется при концентрации хлорид-иона, равной $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

Следует отметить, что порядок, в котором осаждаются разные ионы, зависит не только от величин произведений растворимости, но и от исходных концентраций ионов. При определенных концентрационных соотношениях осаждаемых ионов порядок осаждения может быть изменен на обратный, т.е. соединение с большей растворимостью может выпадать первым.

Пример 2. К 100 мл 0,2 М раствора NaCl прилит равный объем $2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ раствора KBr . Какой галогенид-ион начнет выпадать в осадок первым при добавлении AgNO_3 ?

Р е ш е н и е . В результате смешения растворов начальные концентрации галогенид-ионов станут $c_{\text{Cl}^-} = 0,1 \text{ М}$; $c_{\text{Br}^-} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Осаждение хлорид-иона начнется при величине

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} = \frac{K_{s,\text{AgCl}}}{0,1} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ М},$$

а бромид-иона – при величине

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgBr}} = \frac{K_{s,\text{AgBr}}}{1 \cdot 10^{-4}} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{1 \cdot 10^{-4}} = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ М.}$$

Так как $[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} < [\text{Ag}^+]_{\text{AgBr}}$, первым начнет осаждаться AgCl , несмотря на его большую растворимость по сравнению с AgBr .

3.6. Расчет кривых титрования

Подобно кривым кислотно-основного титрования кривые осадительного титрования показывают изменение отрицательного логарифма концентрации титруемого иона по мере прибавления рабочего раствора. Рассмотрим расчет таких кривых на примере титрования раствора хлорид-иона.

Предположим, что к v_0 мл раствора Cl^- с концентрацией c_0 добавлено в какой-то момент титрования v_t мл раствора Ag^+ с концентрацией c_t . При этом протекает реакция $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{AgCl}$. Величину $[\text{Cl}^-]$ в каждый момент титрования до достижения точки эквивалентности можно представить в виде суммы

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{\text{н}} + [\text{Cl}^-]_{\text{ос}}, \quad (3.13)$$

где $[\text{Cl}^-]_{\text{н}}$ – концентрация неосажденного хлорид-иона, а $[\text{Cl}^-]_{\text{ос}}$ – концентрация хлорид-ионов, созданная в результате некоторой растворимости осадка AgCl .

Первый член правой части этого уравнения $[\text{Cl}^-]_{\text{н}}$ можно представить как число ммоль неосажденного хлорид-иона в 1 мл раствора. Поскольку ионы серебра осаждают эквивалентное количество хлорид-ионов, то это число равно разности между числом ммоль Cl^- в начальной точке титрования ($v = 0$) и добавленным числом ммоль Ag^+ , т.е.

$$[\text{Cl}^-]_{\text{н}} = \frac{n(\text{Cl}^-) - n(\text{Ag}^+)}{v_0 + v} = \frac{c_0 v_0 - c_t v}{v_0 + v}. \quad (3.14)$$

Значение $[\text{Cl}^-]_{\text{ос}}$ можно найти, если учесть, что растворение осадка AgCl ведет к получению эквивалентных количеств ионов Ag^+ и Cl^- , т.е. $[\text{Cl}^-]_{\text{ос}} = [\text{Ag}^+]$, а равновесную концентрацию ионов Ag^+ можно выразить из уравнения для $K_{s,\text{AgCl}}$: $[\text{Ag}^+] = K_{s,\text{AgCl}}/[\text{Cl}^-]$, т.е.

$$[\text{Cl}^-]_{\text{ос}} = K_{s,\text{AgCl}}/[\text{Cl}^-]. \quad (3.15)$$

Подставляя выражения (3.14) и (3.15) в уравнение (3.13), получаем

$$[\text{Cl}^-] = \frac{c_0 v_0 - c_t v}{v_0 + v} + \frac{K_{s, \text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]}. \quad (3.16)$$

Второй член в правой части этого уравнения, равный $[\text{Cl}^-]_{\text{ос}}$, поставим по величине с первым членом, равным $[\text{Cl}^-]_{\text{н}}$, только в непосредственной близости к точке эквивалентности; на остальных участках кривой титрования им можно пренебречь. Приводя уравнение (3.16) к каноническому виду, получаем уравнение второй степени относительно переменной $[\text{Cl}^-]$:

$$[\text{Cl}^-]^2 - \frac{c_0 v_0 - c_t v}{v_0 + v} [\text{Cl}^-] - K_{s, \text{AgCl}} = 0. \quad (3.17)$$

Следовательно, вблизи точки эквивалентности величина $[\text{Cl}^-]$ определяется корнем этого уравнения

$$[\text{Cl}^-] = \frac{c_0 v_0 - c_t v}{2(v_0 + v)} \pm \sqrt{\left(\frac{c_0 v_0 - c_t v}{2(v_0 + v)} \right)^2 + K_{s, \text{AgCl}}}, \quad (3.18)$$

причем выбирается корень с положительным значением радикала дискриминанта. На других участках кривой титрования величину $[\text{Cl}^-]$ целесообразно рассчитывать с помощью упрощенного уравнения (3.14).

В точке эквивалентности величина $[\text{Cl}^-]$ определяется из выражения для $K_{s, \text{AgCl}}$, так как в этот момент титрования $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{s, \text{AgCl}}}$. После точки эквивалентности, когда в растворе появляется избыток ионов Ag^+ , их концентрация определяется выражением, аналогичным уравнению (3.14):

$$[\text{Ag}^+] = \frac{c_t v - c_0 v_0}{v_0 + v} + \frac{K_{s, \text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]}. \quad (3.19)$$

Заменяя в этом уравнении величину $[\text{Ag}^+]$ на выражение $K_{s, \text{AgCl}}/[\text{Cl}^-]$ и решая его относительно $[\text{Cl}^-]$, приходим к уравнению (3.18), в котором теперь радикал дискриминанта необходимо брать с отрицательным знаком. Следовательно, уравнение (3.17) описывает полную кривую титрования. Один из его корней отвечает ветви кривой до точки эквивалентности, а другой – после нее. Оно же определяет и величину $[\text{Cl}^-]$ в точке эквивалентности, в которой $c_0 v_0 = c_t v$.

При значительном избытке титранта практически целесообразно рассчитать сначала концентрацию ионов серебра по уравнению (3.19), пренебрегая в нем последним членом, и перейти затем к концентрации хлорид-ионов с помощью выражения для $K_{s,AgCl}$. Данные по расчету конкретной кривой аргентометрического титрования хлорид-иона приведены в табл. 3 и представлены графически на рис. 4.

Объем титранта v' , отвечающий началу образования осадка типа АВ, находят из уравнения

$$\frac{c_0 v_0}{v_0 + v'} \cdot \frac{c_t v'}{v_0 + v'} = K_s,$$

а степень оттитрованности τ в точке перегиба кривой титрования v_{inf} рассчитывают по уравнению

$$\tau_{inf} = \frac{v_{inf}}{v_e} = \frac{(3c_0 - c_t)c_t^2 - 16K_s \cdot c_t + c_t(c_0 + c_t)\sqrt{c_t^2 - 32K_s}}{c_0(16K_s + 4c_t^2)}.$$

Таблица 3

**Параметры титрования 25 мл раствора 0,1 М NaCl
раствором 0,1 М AgNO₃ ($K_{s,AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$)**

v , мл	$c_t v$, ммоль	$v_0 + v$, мл	$[Cl^-]_{н}$, ммоль/мл	$[Cl^-]_r$, ммоль/мл	pCl
0	0	25,00	0,1	0,1	1,00
10,00	1,00	35,00	$4,28 \cdot 10^{-2}$	$4,28 \cdot 10^{-2}$	1,37
20,00	2,00	45,00	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	1,95
24,00	2,40	49,00	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	2,69
24,90	2,49	49,90	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	3,70
24,99	2,499	49,99	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$2,89 \cdot 10^{-5}$	4,54
25,00	2,50	50,00		$1,33 \cdot 10^{-5}$	4,88
25,01	2,501	50,01		$6,16 \cdot 10^{-6}$	5,21
25,10	2,51	50,10		$8,90 \cdot 10^{-7}$	6,05
26,00	2,60	51,00		$9,08 \cdot 10^{-8}$	7,04
30,00	3,00	55,00		$1,96 \cdot 10^{-8}$	7,71
40,00	4,00	65,00		$7,71 \cdot 10^{-9}$	8,11

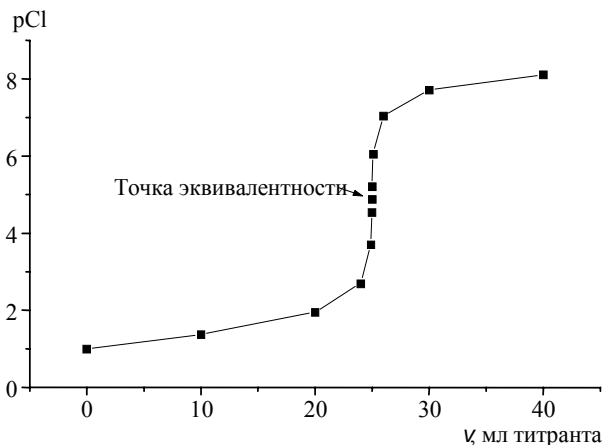


Рис. 4. Кривая титрования 25 мл раствора 0,1 М NaCl раствором 0,1 М AgNO₃

Например, в случае титрования 100 мл раствора $1 \cdot 10^{-4}$ М AgNO₃ раствором $1 \cdot 10^{-3}$ М NaCl на фоне 0,1 М KNO₃ ($K_{s, AgCl} = 3,35 \cdot 10^{-10}$; $v_e = 10$ мл) $v' = 0,34$ мл; $\tau_{inf} = 0,971$. Итак, в точке перегиба кривой титрования, часто отождествляемой с точкой эквивалентности, недотитровано 2,9 % иона Ag⁺.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить растворимость AgCl в воде.
2. Вычислить произведение растворимости PbSO₄, если растворимость этой соли при 20 °С равна 4,1 мг в 100 г воды ($\rho = 1$ г/см³).
3. Вычислить произведение растворимости PbI₂, если растворимость этой соли при 20 °С равна 0,068 г в 100 г воды ($\rho = 1$ г/см³).
4. Вычислить молярную растворимость Ag₃AsO₄ в воде.
5. Выпадет ли осадок SrSO₄, если к 1 мл 0,01 М раствора Sr(NO₃)₂ прибавить равный объем насыщенного раствора CaSO₄?
6. Вычислить молярную растворимость KClO₄ в воде, если его произведение растворимости равно 0,011. (Сначала вычислить величину S без учета влияния ионной силы, затем по полученным данным вычислить I и S с учетом коэффициентов активности ионов.)
7. Вычислить растворимость CaF₂ в 0,1 М растворе NaCl.
8. Рассчитать растворимость MgNH₄PO₄ в 0,1 М растворе NH₄Cl.

9. К раствору, содержащему равные количества ионов бария и кальция, добавили равный объем 0,1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 0,1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Какие соединения выпадут в осадок ?

10. Вычислить произведение растворимости BaCrO_4 , если его растворимость в 0,05 М KCl составляет $3,3 \cdot 10^{-5}$ М.

11. Вычислить растворимость Ag_3PO_4 в 0,05 М NaNO_3 .

12. Сравнить растворимость PbSO_4 в воде с растворимостью в 0,05 М Na_2SO_4 .

13. К 10 мл 0,01 М раствора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ прибавили 10 мл насыщенного раствора CaSO_4 . Образуется ли осадок?

14. Выпадет ли осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, если к 10 мл 0,01 М KCl прибавить 10 мл 1 М $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$?

15. Какое количество сухой соли NaCl нужно прибавить к 1 л 0,1 М раствора AgNO_3 , чтобы остаточная концентрация иона серебра не превышала 10^{-6} М ?

16. Образуется ли осадок гидроксида марганца, если к 100 мл 0,1 М MnCl_2 прибавить 100 мл буферной смеси, содержащей 1 М NH_4OH и 1 М NH_4Cl ?

17. К 100 мл 1 М раствора анилина прибавили 0,5 мл 0,1 М FeSO_4 . Выпадет ли осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (изменением объема раствора пренебречь!)?

18. А) К 50 г осадка $\text{Co}(\text{OH})_2$ прибавили 100 мл 1 М раствора уксусной кислоты. Растворится ли осадок ?

Б) К 100 г $\text{Sn}(\text{OH})_2$ прибавили 250 мл 1 М раствора муравьиной кислоты. Растворится ли осадок ?

В) К 50 г $\text{Zn}(\text{OH})_2$ прибавили 100 мл 1 М раствора бензойной кислоты. Растворится ли осадок?

19. Вычислить растворимость $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в 0,1 М растворе уксусной кислоты.

20. В каком объеме 1 М HCl растворится 150 мг $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$?

21. Какое количество $\text{Ni}(\text{OH})_2$ растворится: а) в 100 мл 0,1 М HCOOH ; б) в 50 мл 0,5 М CH_3COOH ; в) в 250 мл 1 М раствора бензойной кислоты?

22. Вычислить растворимость $\text{Zn}(\text{OH})_2$: а) в 0,5 М NaOH ; б) в 0,5 М NH_4OH ; в) в 0,1 М LiOH .

23. Вычислить молярную растворимость AgCN в 0,1 М растворе уксусной кислоты.

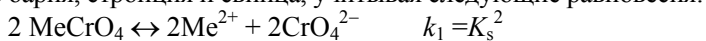
24. Вычислить молярную растворимость виннокислой ртути в 0,1 М растворе HClO_4 .

25. Вычислить молярную растворимость карбоната марганца в 0,1 М растворе HNO_3 .

26. Вычислить растворимость оксалата бария в 0,05 М растворе HCl и сравнить ее с растворимостью оксалата кальция в этих условиях.

27. Какую начальную концентрацию HNO_3 нужно создать, чтобы в 1 л ее растворилось без остатка: а) 0,05 моль BaSO_4 ; б) 0,01 моль BaSeO_3 ?

28. Вычислить растворимость в 0,1 М растворе уксусной кислоты хроматов бария, стронция и свинца, учитывая следующие равновесия:



29. Какой осадок будет выделяться первым при приливании 0,1 М раствора Na_2SO_4 к раствору, содержащему в 1 л 0,05 моль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и 0,1 моль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Какова полнота осаждения иона, выпадающего в первую очередь, к началу совместного осаждения ионов бария и свинца?

30. К 10 мл раствора, содержащего 0,2 М BaCl_2 и 0,02 М SrCl_2 , прилито 10 мл 0,2 М раствора Na_2CO_3 . Какой катион начнет осаждаться первым?

31. Вычислить $p\text{Bg}$ в точке эквивалентности при титровании раствора KBg раствором AgNO_3 .

32. Вычислить $p\text{Cl}$ в точке эквивалентности при титровании раствора NaCl раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Вычислить $p\text{Cl}$ в момент титрования, когда к 25 мл раствора 0,1 М NaCl прилит избыток в 0,5 мл 0,05 М $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

33. Сколько миллилитров 0,05 М AgNO_3 нужно прилить к 25 мл 0,02 М KCl , чтобы было $p\text{Cl} = 4$?

34. Рассчитать объем титранта, отвечающий началу образования осадка, и степень оттитрованности аналита при титровании 20 мл раствора $2,5 \cdot 10^{-3}$ М KIO_3 раствором 0,05 М AgNO_3 , если $K_{\text{s,AgIO}_3} = 5 \cdot 10^{-8}$.

35. Рассчитать и построить кривую титрования 25 мл 0,1 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ раствором 0,1 М H_2SO_4 .

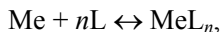
Глава 4

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В АНАЛИЗЕ

4.1. Образование и устойчивость комплексных соединений

Комплексные соединения, или просто *комплексы*, – это сложные частицы, образуемые более простыми частицами (ионами, молекулами) и способные к самостоятельному существованию. В комплексном соединении обычно имеется центральный атом или ион, называемый *комплексообразователем*. Вокруг него координируются другие частицы, называемые *лигандами*. *Координационное число* показывает, сколько лигандов непосредственно связано с комплексообразователем.

Комплексные соединения используют в химическом анализе для обнаружения и количественного определения ионов, маскирования мешающих ионов, растворения и выделения осадков и в других целях. Если комплексообразователь Me (обычно это ион металла) образует с лигандом L комплекс MeL_n по реакции

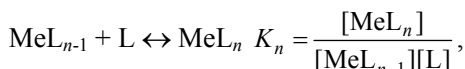
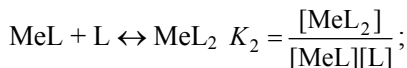
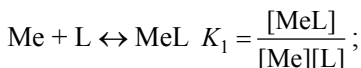


то, согласно ЗДМ, константа ее равновесия

$$K = \frac{[MeL_n]}{[Me][L]^n}.$$

называется *константой устойчивости* или *константой комплексообразования*.

Процесс образования и диссоциации комплексных соединений протекает ступенчато:



где K_1, K_2, \dots, K_n – ступенчатые константы устойчивости, связанные с суммарными константами комплексообразования соотношениями

$$\beta_1 = K_1 = \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}][\text{L}]} ;$$

$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[\text{MeL}_2]}{[\text{Me}][\text{L}]^2} ;$$

.....

$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{Me}][\text{L}]^n} .$$

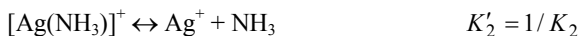
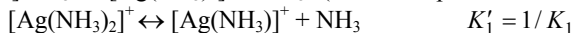
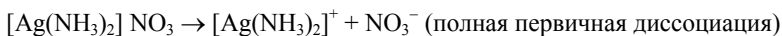
Ступенчатость процесса комплексообразования осложняет расчет равновесий. Однако в большинстве случаев можно сделать ряд разумных допущений, которые, значительно упрощая расчет, составляют его вполне приемлемым для предсказания условий аналитических определений.

4.2. Расчет равновесий в растворах комплексных соединений

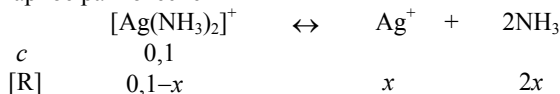
В аналитической практике расчет равновесий образования комплексных соединений важен для обоснования и разработки методов обнаружения, определения и разделения элементов, а также для маскирования ионов, мешающих решению этих задач, и растворения малорастворимых соединений.

Пример. Рассчитать равновесные концентрации частиц в 0,1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$.

Решение. Запишем систему равновесий в растворе данного комплекса:



Для двух последних реакций ступенчатой диссоциации комплекса имеем суммарное равновесие



константа которого (обратная суммарная константа устойчивости)

$$\beta' = \frac{4x^3}{0,1-x} = \frac{1}{K_1 \cdot K_2} = \frac{1}{\beta}.$$

По справочным данным $\lg \beta = 7,23$. Следовательно, $\beta' = 10^{-7,23} = \approx 5,9 \cdot 10^{-8}$. Поскольку $0,1/\beta \gg 400$, то допустима аппроксимация $0,1-x \approx$

$\approx 0,1$. Тогда $x = \sqrt[3]{\frac{\beta' \cdot 0,1}{4}} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ и равновесные концентрации частиц равны

$$[\text{Ag}^+] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}; [\text{NH}_3] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}; [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx 0,1 \text{ М}.$$

Равновесия в растворах комплексных соединений можно также рассчитывать, базирuясь на *молярных долях* отдельных комплексов, зависящих от концентрации свободного лиганда. Молярная доля отдельного комплекса представляет собой отношение концентрации этого комплекса к суммарной концентрации комплексообразователя. В литературе это отношение называется также *степенью образования данного комплекса*.

Суммарная концентрация комплексообразователя c_{Me} складывается из концентраций отдельных комплексов следующим образом:

$$c_{\text{Me}} = [\text{Me}] + [\text{MeL}] + [\text{MeL}_2] + \dots + [\text{MeL}_n].$$

Заменяя концентрации комплексов выражениями из суммарных констант устойчивости, имеем

$$\begin{aligned} c_{\text{Me}} &= [\text{Me}] + \beta_1 [\text{Me}][\text{L}] + \beta_2 [\text{Me}][\text{L}]^2 + \dots + \beta_n [\text{Me}][\text{L}]^n = \\ &= [\text{Me}] \left(1 + \sum_i^n \beta_i [\text{L}]^i \right). \end{aligned}$$

Формулы для вычисления молярных долей получают делением концентрации соответствующего комплекса, выраженной из сум-

$$\alpha_{\text{CdCl}^+} = 0,02 \cdot 21 \cdot 1 = 0,042;$$

$$\alpha_{\text{CdCl}_2} = 0,02 \cdot 166 \cdot 1 = 0,332;$$

$$\alpha_{\text{CdCl}_3^-} = 0,02 \cdot 204 \cdot 1 = 0,408;$$

$$\alpha_{\text{CdCl}_4^{2-}} = 0,02 \cdot 71,5 \cdot 1 = 0,143.$$

Умножая общую концентрацию кадмия в растворе ($c_{\text{Cd}} = 0,01 \text{ M}$) на молярные доли частиц, находим их равновесные концентрации: $[\text{Cd}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{CdCl}^+] = 4,08 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{CdCl}_2] = 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{CdCl}_3^-] = 4,08 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{CdCl}_4^{2-}] = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

4.3. Маскирование ионов

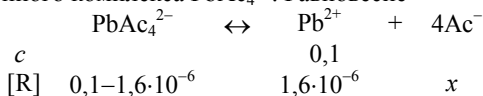
При решении задачи маскирования мешающих анализу ионов может возникнуть необходимость рассчитать концентрацию лиганда, при которой концентрация свободного иона металла не превышает заданный уровень.

Пример. Вычислить концентрацию ацетата натрия, достаточную для маскирования иона Pb^{2+} в 0,1 M растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при осаждении иона Ba^{2+} в форме BaSO_4 действием 0,1 M раствора Na_2SO_4 . Объем раствора 1 л; избыток осадителя 0,01 M; для комплекса PbAc_4^{2-} суммарная константа устойчивости $\beta = 1,25 \cdot 10^2$.

Решение. Вычисляем концентрацию свободных ионов Pb^{2+} , отвечающую началу образования твердой фазы в растворе, содержащем 0,01 M Na_2SO_4 :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{\text{s, PbSO}_4}}{0,01} = \frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{0,01} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}.$$

Рассчитываем теперь равновесную концентрацию ацетат-иона в растворе насыщенного комплекса PbAc_4^{2-} . Равновесие



характеризуется обратной константой устойчивости комплекса

$$\frac{1}{\beta} = \frac{x^4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-6}}{0,1 - 1,6 \cdot 10^{-6}} \cong \frac{x^4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 8 \cdot 10^{-3},$$

откуда

$$x = [\text{Ac}^-] = 4 \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{-4}}{1,6 \cdot 10^{-6}}} = 4,7 \text{ М.}$$

Кроме того, на образование 0,1 моль PbAc_4^{2-} требуется 0,4 моль Ac^- . Поэтому начальная концентрация ацетат-иона должна быть $c_{\text{Ac}^-} = 4,7 + 0,4 = 5,1 \text{ М.}$

4.4. Обнаружение ионов

При обнаружении ионов путем образования окрашенных комплексов рассчитывают концентрацию лиганда, при которой образуется достаточное количество окрашенной формы иона. Если обе формы иона (простая и комплексная) окрашены, то изменение окраски становится заметным, когда 1/10 часть всех простых ионов связывается в комплексные. Окраска простых ионов будет практически не видна, когда 9/10 всех ионов свяжется в комплекс.

Пример. Какую концентрацию KSCN нужно создать в растворе, чтобы открыть ион Co^{2+} в виде окрашенного комплекса $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ из 0,1 М раствора CoSO_4 (Суммарная константа устойчивости комплекса $\beta = 1,8 \cdot 10^2$; протолитом тиоцианат-иона пренебречь.)

Решение. Константа равновесия



является константой устойчивости комплекса

$$\beta = \frac{0,09}{x^4 \cdot 0,01} = 1,8 \cdot 10^2,$$

откуда

$$x = [\text{SCN}^-] = 4 \sqrt{\frac{0,09}{0,01 \cdot 1,8 \cdot 10^2}} = 0,47 \text{ М.}$$

Для образования 0,09 моль $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ требуется 0,36 моль SCN^- . Поэтому исходная концентрация KSCN должна быть $0,47 + 0,36 = 0,83 \text{ М.}$

4.5. Растворение осадков

Процесс растворения осадков, основанный на образовании комплексных соединений, можно представить следующими реакциями:

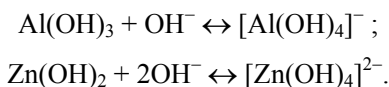


Представление процесса растворения суммарной реакцией справедливо при следующих допущениях:

1. Концентрация свободных ионов металла очень мала по сравнению с концентрацией комплексных ионов.

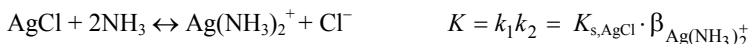
2. В процессе ступенчатого комплексобразования образуется комплекс MeL_p , характеризующийся наибольшей прочностью.

Процесс растворения амфотерных гидроксидов и малорастворимых солей, содержащих катионы амфотерных металлов, в щелочах связан с образованием гидроксокомплексов, например:



Пример 1. Какую концентрацию аммиака нужно создать, чтобы в 100 мл этого раствора растворилось 29 мг AgCl ?

Решение. Процесс растворения AgCl в растворе NH_3 можно представить суммой двух реакций



При растворении 29 мг AgCl в 100 мл раствора NH_3 равновесные концентрации ионов будут равны $[\text{Ag(NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{0,029 \cdot 10}{143,3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

Примем за x начальную концентрацию раствора NH_3 . Тогда равновесная концентрация NH_3 в результате растворения AgCl будет равна $[\text{NH}_3] = x - 4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, а константа равновесия реакции растворения запишется в виде

$$K = \frac{(2 \cdot 10^{-3})^2}{(x - 4 \cdot 10^{-3})^2} = 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,7 \cdot 10^7 = 3,06 \cdot 10^{-3}.$$

Извлекая квадратный корень из левой и правой частей этого уравнения и определяя x , получаем $x = c_{\text{NH}_3} = 4,0 \cdot 10^{-2}$ М.

Пример 2. Вычислить молярную растворимость гидроксида алюминия в 0,1 М растворе NaOH.

Р е ш е н и е . Полнота протекания реакции растворения



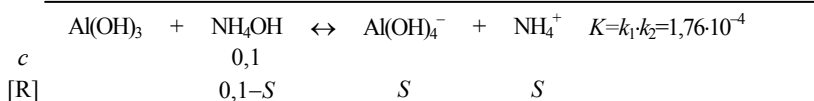
характеризуется константой равновесия

$$K = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{S}{0,1-S} = 10,$$

откуда $S = 0,09$ М. Задачу можно решить также способом, описанным в следующем разделе главы.

Пример 3. Вычислить молярную растворимость гидроксида алюминия в 0,1 М растворе NH_3 .

Р е ш е н и е . Запишем схему реакции растворения в виде



Константа равновесия реакции растворения $K = \frac{S^2}{0,1-S} = 1,76 \cdot 10^{-4}$. По-

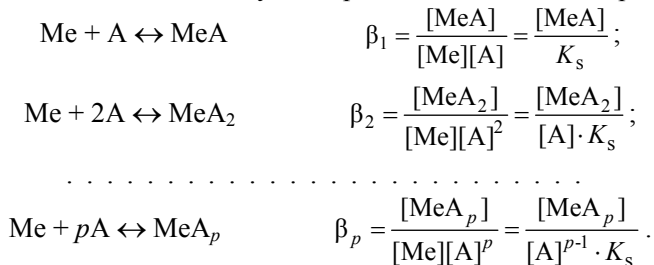
скольку $\frac{c_{\text{NH}_3}}{K} = \frac{0,1}{1,76 \cdot 10^{-4}} > 400$, то растворимость Al(OH)_3 в 0,1 М рас-

творе NH_3 равна $S \cong \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5}} = 4,17 \cdot 10^{-3}$ М, что приблизительно в 20 раз меньше растворимости Al(OH)_3 в 0,1 М растворе NaOH (см. предыдущий пример).

4.6. Растворимость осадка в избытке осадителя-комплексанта

Комплексообразующими свойствами по отношению к катиону осадка может обладать его собственный анион. При большом избытке аниона-осадителя это приводит к увеличению растворимости осадка вследствие образования растворимых комплексных соединений. Например, $\text{AgCl} + 3\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl}_4^{3-}$. В избытке осадителя растворяются главным образом бинарные осадки состава 1 : 1.

При взаимодействии осадка MeA с осадителем-комплексантом A возможно возникновение следующих равновесий комплексообразования:



Равновесную концентрацию недиссоциированных молекул MeA в растворе называют *собственной растворимостью* осадка S° . Как видно из выражения для β_1 , $S^\circ = \beta_1 \cdot K_s$. Если температура и ионная сила раствора неизменны, то величина S° также постоянна. Согласно условию материального баланса, растворимость осадка будет складываться из равновесных концентраций всех частиц, содержащих катион осадка, т.е.

$$S_{\text{MeA}} = [\text{Me}] + [\text{MeA}] + [\text{MeA}_2] + \dots + [\text{MeA}_p]. \quad (4.1)$$

Выразив концентрации частиц в этом уравнении через ступенчатые суммарные константы устойчивости β_i и произведение растворимости осадка, получим

$$S_{\text{MeA}} = \frac{K_s}{[\text{A}]} + \beta_1 K_s + \beta_2 K_s [\text{A}] + \dots + \beta_p K_s [\text{A}]^{p-1}, \quad (4.2)$$

или в компактной форме

$$S_{\text{MeA}} = K_s \sum_0^p \beta_i [\text{A}]^{i-1} \quad (4.3)$$

(при $i = 0$ константа $\beta_0 = 1$).

Растворимость осадка MeA_n рассчитывают по аналогичной формуле

$$S_{\text{MeA}_n} = K_{s, \text{MeA}_n} \sum_0^p \beta_i [\text{A}]^{i-n}. \quad (4.4)$$

Растворимость осадка еще более сложного состава (Me_mA_n) можно вычислить по формуле

$$S_{\text{Me}_m\text{A}_n} = K_{s, \text{Me}_m\text{A}_n} \sum_0^p \beta_i [\text{A}]^{i-n/m} + S^\circ, \quad (4.5)$$

причем в большинстве случаев собственной растворимостью осадка S° допустимо пренебречь ввиду ее малости по сравнению со вкладом других частиц в общую растворимость осадка. (При $m = 1$ собственная растворимость S° является одним из слагаемых под знаком суммы.)

Для практических целей важно создать условия, обеспечивающие минимальную растворимость осадка в избытке комплексанта-осадителя. Она наблюдается в тот момент, когда уменьшение растворимости осадка под воздействием одноименного иона уравнивается увеличением его растворимости за счет процесса комплексообразования. Кривая растворимости осадка (рис. 5) показывает, что минимальная растворимость осадка наблюдается при строго определенной концентрации осадителя ($c_{\text{опт}}$) в тот момент, когда кривая проходит через точку минимума. Эту минимальную растворимость можно найти, если продифференцировать уравнение (4.5) по концентрации осадителя и приравнять полученное выражение к нулю.

Тогда оптимальная концентрация осадителя $[\text{A}^-]_{\text{опт}}$, обеспечивающая минимальную растворимость осадка типа Me_nA_m , находится решением уравнения

$$\frac{d}{d[\text{A}^-]} \sum_0^p \beta_i [\text{A}^-]^{i-n/m} = 0. \quad (4.6)$$

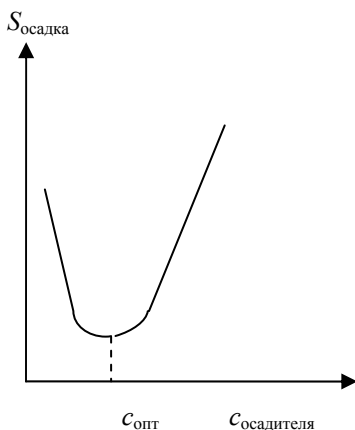


Рис. 5. Зависимость растворимости осадка от избыточной концентрации осадителя-комплексанта

Например, если осадок MeA растворяется в избытке аниона-осадителя с образованием комплексов состава не выше MeA_2 , то, согласно (4.3), его растворимость будет равна

$$S_{\text{MeA}} = K_s \sum_0^p \beta_i [\text{A}^-]^{i-1} = \\ = K_s ([\text{A}^-]^{-1} + \beta_1 + \beta_2 [\text{A}^-]).$$

Затем, согласно уравнению (4.6), находим оптимальную концентрацию аниона-осадителя, при которой растворимость осадка MeA будет минимальной:

$$\frac{d}{d[\text{A}^-]} ([\text{A}^-]^{-1} + \beta_1 + \beta_2 [\text{A}^-]) = -[\text{A}^-]^{-2} + \beta_2 = 0, \quad (4.7)$$

откуда $[\text{A}^-]_{\text{опт}} = 1/\sqrt{\beta_2}$. Тогда минимальная растворимость осадка MeA при оптимальной концентрации выразится уравнением

$$S_{\text{MeA}} = K_s (\sqrt{\beta_2} + \beta_1 + \sqrt{\beta_2}) = K_s (\beta_1 + 2\sqrt{\beta_2}). \quad (4.8)$$

По формуле (4.4) можно рассчитать также растворимость осадков амфотерных гидроксидов в избытке щелочи:

$$S_{\text{Me(OH)}_n} = K_s \sum_0^p \beta_i [\text{OH}^-]^{i-n},$$

где β_i – суммарные ступенчатые константы устойчивости образующихся гидроксокомплексов металла.

Пример 1. Рассчитать растворимость осадка AgCl в растворе, содержащем 0,1 М HCl .

Решение. Для ионной силы раствора $I = 0,1$ М в справочной литературе находим $\gamma_{\text{Ag}^+} = 0,75$; $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,76$. Величина $K_{\text{s,AgCl}}^\circ = 1,78 \cdot 10^{-10}$. Следовательно, в условиях задачи реальная величина $K_{\text{s,AgCl}} =$

$= \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,75 \cdot 0,76} = 3,13 \cdot 10^{-10}$. Для хлоридных комплексов серебра (AgCl , AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-}) при $I = 0,1$ М по уравнению (1.7) находим $\beta_1 = 6,54 \cdot 10^2$; $\beta_2 = 6,54 \cdot 10^4$; $\beta_3 = 1,1 \cdot 10^5$; $\beta_4 = 5,6 \cdot 10^5$. Согласно уравнению (4.3), $S_{\text{AgCl}} = K_s \sum_0^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^{i-1}$. Принимая, что $[\text{Cl}^-] \cong 0,1$ М, получаем $S_{\text{AgCl}} = 2,8 \cdot 10^{-6}$ М.

Пример 2. Найти минимальную растворимость осадка AgCl в его насыщенном растворе, содержащем избыток хлороводородной кислоты.

Решение. Сопоставление констант устойчивости хлоридных комплексов серебра дает основание предположить, что повышенная растворимость осадка обуславливается в основном образованием комплекса AgCl_2^- . Поэтому в первом приближении минимальную растворимость осадка AgCl можно определить, пренебрегая вкладом в нее частиц AgCl_3^{2-} и AgCl_4^{3-} . Тогда, согласно уравнениям (4.7) и (4.8),

$$[\text{Cl}^-]_{\text{опт}} = 1/\sqrt{\beta_2} = 1/\sqrt{1,1 \cdot 10^5} = 3,01 \cdot 10^{-3} \text{ М};$$

$$S_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10} \left(1,1 \cdot 10^3 + 2\sqrt{1,1 \cdot 10^5} \right) = 3,14 \cdot 10^{-7} \text{ М}.$$

4.7. Расчет кривых титрования

Методы титрования, основанные на реакциях образования растворимых комплексных соединений, называют *комплексометрическими*. В *меркуриметрии* используют свойство ртути(II) образовывать комплексы с галогенид- и псевдогалогенид-ионами, которые (главным образом хлорид-ионы) и являются определяемыми объектами. Во *фторидометрии* и *цианидометрии* используют способность ряда ионов металлов образовывать прочные комплексы с фторид- и цианид-ионами. Во всех этих случаях титранты являются моодентатными. Многоступенчатый характер процессов комплексообразования с их участием негативно сказывается на величине и четкости скачков кривых титрования. Значительно более эффективными комплексантами являются полидентатные лиганды. Они образуют прочные внутрикомплексные соединения (*хелаты*) с пониженным средним лигандным числом. При достаточно высокой дентатности лиганды реагируют с ионами металлов в отношении 1 : 1.

Титриметрические методы анализа, основанные на образовании растворимых хелатов, называют *хелатометрическими*. Из них наиболее широкое применение нашло титрование растворами комплексонов – *комплексометрия*.

Кривые комплексометрического титрования характеризуют изменение концентрации титруемого иона металла в логарифмическом масштабе ($pMe = -\lg [Me^{m+}]$) как функции объема добавленного титранта. Рассмотрим расчет кривой комплексометрического титрования на примере титрования 50 мл 0,1 М раствора $MgSO_4$ 0,1 М раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, H_4Y) при pH 9 ($pK_{MgY^{2-}} = 8,69$).

1. В начальной точке титрования величина $pMg = -\lg c_0 = -\lg 0,1 = 1$.

2. Пусть прилито 10 мл титранта. До точки эквивалентности можно пренебречь обратимостью реакции титрования, т.е. диссоциацией образовавшегося комплекса. При этом величина $[Mg^{2+}] = \frac{c_0 v_0 - c_t v}{v_0 + v} = \frac{0,1 \cdot 50 - 0,1 \cdot 10}{60} = 0,066 \text{ М}$; $pMg = -\lg 0,066 = 1,18$.

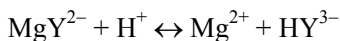
3. Прилито 25 мл титранта. Величина $[Mg^{2+}] = \frac{0,1 \cdot 50 - 0,1 \cdot 25}{75} = 0,033 \text{ М}$; $pMg = -\lg 0,033 = 1,48$.

4. Прилито 40, 45, 49 и 49,9 мл титранта. Аналогичным образом получаем величину pMg , равную соответственно 1,95; 2,28; 3,00 и 4,00.

5. Прилито 50 мл титранта. В точке эквивалентности величину $[Mg^{2+}]$ рассчитывают с учетом диссоциации комплекса при pH 9. ЭДТА будет находиться в такой среде преимущественно в форме

HY^{3-} (константа диссоциации $K_{HY^{3-}} = \frac{[H^+][Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} = 10^{-10,26}$), и рав-

новесную систему в точке эквивалентности можно представить следующей схемой:



Константа равновесия суммарной реакции

$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{HY}^{3-}]}{[\text{MgY}^{2-}][\text{H}^+]} = k_1 \cdot k_2 = 10^{-8,69} \cdot 10^{10,26} = 10^{1,56} = 36,3. \quad (4.9)$$

В данной точке $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{HY}^{3-}] = x$; $[\text{MgY}^{2-}] = c_0/2 - x = 0,05 - x$; $[\text{H}^+] = 10^{-9}$. Подставляя эти величины в выражение (4.9), получаем

$$\text{уравнение } \frac{x^2}{10^{-9}(0,05 - x)} = 36,3. \text{ Пренебрегая величиной } x \text{ по срав-}$$

нению с 0,05, имеем $x^2 = 0,05 \cdot 36,3 \cdot 10^{-9}$, откуда $x = 4,2 \cdot 10^{-5}$ М. Следовательно, в точке эквивалентности $\text{pMg} = -\lg x = 4,38$.

6. Прилито 50,1 мл титранта, т.е. в растворе имеется избыток титранта в форме частицы HY^{3-} , концентрация которой без учета диссоциации комплекса $[\text{MgY}^{2-}]$ равна $0,1 \cdot 0,1/100,1 = 1 \cdot 10^{-4}$ М. Положим, что в данной точке титрования $[\text{Mg}^{2+}] = x$. Тогда равновесные концентрации частиц HY^{3-} , MgY^{2-} и H^+ будут равны $[\text{HY}^{3-}] = = 1 \cdot 10^{-4} + x$; $[\text{MgY}^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 50}{101,1} - x = 0,05 - x$; $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-9}$. Подстав-

$$\text{ляя их в выражение (4.9), получаем уравнение } \frac{x(10^{-4} + x)}{10^{-9}(0,05 - x)} = 36,3,$$

приводящееся к виду $x^2 + 10^{-4}x - 1,815 \cdot 10^{-9} = 0$. Решая его, находим $x = [\text{Mg}^{2+}] = 1,57 \cdot 10^{-5}$ М. Следовательно, $\text{pMg} = -\lg (1,57 \cdot 10^{-5}) = 4,80$.

7. Прилито 55 мл титранта, т.е. избыток комплексона (в форме частицы HY^{3-}) в концентрации $5 \cdot 0,1/105 = 4,76 \cdot 10^{-3}$ М. Полагая опять $[\text{Mg}^{2+}] = x$, имеем $[\text{HY}^{3-}] = 4,76 \cdot 10^{-3} + x$; $[\text{MgY}^{2-}] = = \frac{0,1 \cdot 50}{105} - x = 0,0476 - x$; $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-9}$. Подставляя эти величины в

$$\text{выражение (4.9), получаем уравнение вида } \frac{x(4,76 \cdot 10^{-3} + x)}{10^{-9}(0,0476 - x)} = 36,3.$$

Значительный избыток титранта подавляет диссоциацию комплексона, поэтому величиной x можно пренебречь в обеих скобках этого уравнения. В результате находим $x = [\text{Mg}^{2+}] = 3,63 \cdot 10^{-7}$ М; $\text{pMg} = 6,44$.

8. Прилито 60 мл титранта, т.е. его избыток составляет $0,1 \cdot 10/110 = 9,09 \cdot 10^{-3}$ М. Равновесные концентрации частиц равны

$$[\text{HY}^{3-}] = 9,09 \cdot 10^{-3} + x; [\text{MgY}^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 50}{110} - x = 0,0455 - x; [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-9}.$$

Их подстановка в выражение (4.9) приводит с учетом малости величины x в алгебраических суммах к уравнению $\frac{9,09 \cdot 10^{-3} x}{4,55 \cdot 10^{-11}} = 36,3$,

откуда $x = [\text{Mg}^{2+}] = 1,65 \cdot 10^{-7}$ М. Тем самым, в данной точке титрования $\text{pMg} = 6,78$. График рассчитанной кривой титрования представлен на рис. 6.

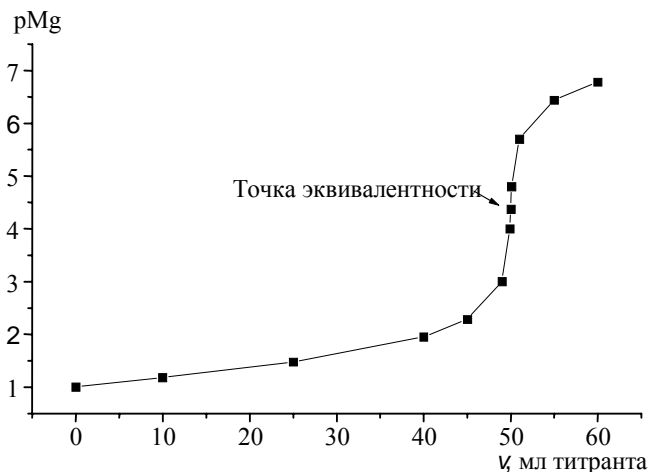


Рис. 6. Кривая титрования 50 мл раствора 0,1 М MgSO_4 0,1 М раствором ЭДТА

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить концентрацию фторида натрия, необходимую для маскирования иона Fe^{3+} при определении иона Co^{2+} в виде комплекса $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$, если $c_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = 0,02$ М; $c_{\text{Co}(\text{NO}_3)_3} = 0,1$ М; $c_{\text{KSCN}} = 1,2$ М.
2. Вычислить растворимость AgI в 0,1 М растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
3. Какую концентрацию оксалата аммония нужно создать, чтобы в 250 мл этого раствора растворился фосфат алюминия массой 121 мг?
4. Вычислить начальную концентрацию аммиака, необходимую для полного растворения в 1 л раствора 0,01 моль оксалата кадмия.

5. Вычислить начальную концентрацию раствора ацетата аммония, в 100 мл которого полностью растворится 32,3 мг PbCrO_4 .

6. Сколько граммов оксалата серебра может раствориться в 2 мл 2 М раствора аммиака? (Учесть протолиз сульфид-иона.)

7. Будет ли осаждаться PbSO_4 , если к 0,1 М раствору $\text{K}_2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ прилить насыщенный раствор CaSO_4 ?

8. Разрушится ли комплекс, если к 0,5 л 0,01 М раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ прилить равный объем 0,01 М раствора Na_2S ?

9. Сколько миллиграммов AgSCN может раствориться в 2 мл 6°М раствора NH_3 ?

10. Выпадет ли осадок FeS из раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, если этот раствор насытить сероводородом?

11. Сколько граммов CdS растворится в 50 мл 2 М раствора NaCN ?

12. К 14,3 мг AgCl прибавлено 20 мл 0,2 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Растворится ли осадок хлорида серебра?

13. Рассчитать растворимость осадка $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в его насыщенном растворе, содержащем 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

14. Вычислить растворимость осадка AgBr в его насыщенном растворе, содержащем 0,1 М NaBr .

15. Вычислить оптимальную избыточную концентрацию иодид-ионов, при которой наблюдается наименьшая растворимость осадка AgI . Найти растворимость осадка при этих условиях.

16. Вычислить pMe в точке эквивалентности при титровании 50 мл 0,05 М NiSO_4 раствором 0,05 М ЭДТА при pH 5 и 9.

17. Рассчитать величину скачка кривой титрования 50 мл раствора 0,01 М Ca^{2+} раствором 0,01 М ЭДТА при pH 10 для следующих добавок титранта, (мл): 49,9; 50,0; 50,1; 51,0.

18. Вычислить pMe в точке эквивалентности при титровании раствора 0,01 М Fe^{3+} раствором 0,01 М ЭДТА при pH 2.

19. Вычислить величину $[\text{Zn}^{2+}]$ на следующих этапах титрования: а) в точке эквивалентности; б) после добавления 0,1 мл избытка титранта при pH 6. Титруют 10 мл раствора 0,05 М Zn^{2+} раствором 0,05 М ЭДТА.

Глава 5

РАВНОВЕСИЯ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

5.1. Константа равновесия

В качественном химическом анализе реакции окисления-восстановления (редокс-реакции) применяют для открытия ионов ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$; $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^0$ и т.д.), растворения металлов, сплавов, сульфидов и др., для отделения некоторых ионов. Расчет равновесий редокс-реакций позволяет выбрать нужный реактив и условия его применения в анализе. Методы расчета основаны на знании констант равновесия реакций окисления-восстановления.

Процесс превращения окисленной формы элемента в восстановленную форму может быть представлен в виде



где символом Ox обозначены элементарные окислители (атомы, молекулы, ионы), которые присоединяют электроны и восстанавливаются, а символом Red – восстановители, которые отдают электроны и окисляются. Как видно, окислители и восстановители взаимосвязаны. Они образуют *окислительно-восстановительные пары (редокс-пары)*, в которых Ox *окисленная*, а Red – *восстановленная формы*.

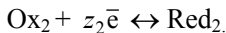
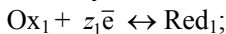
Превращение $\text{Ox} + z\bar{e} \leftrightarrow \text{Red}$ называют *окислительно-восстановительной полуреакцией*, константу равновесия которой можно записать следующим образом:

$$K_r = \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}} \cdot a_{\bar{e}}^z}$$

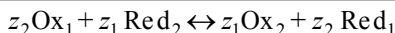
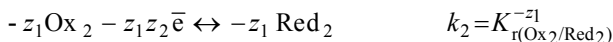
или

$$K_r = \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}][\bar{e}]^z}.$$

В редокс-реакции принимают участие две редокс-пары:



Количество отданных и присоединенных электронов должно быть одинаково, поэтому уравнение первой полуреакции умножают на z_2 , а второй полуреакции – на $-z_1$, после чего их складывают:



Связь константы равновесия редокс-реакции K с константами полуреакций

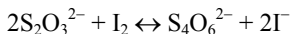
$$K_{\text{r}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)} = \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1][\bar{e}]^{z_1}}; \quad K_{\text{r}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)} = \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2][\bar{e}]^{z_2}}$$

дается уравнением

$$K = \frac{[\text{Red}_1]^{z_2} [\text{Ox}_2]^{z_1}}{[\text{Ox}_1]^{z_2} [\text{Red}_2]^{z_1}} = K_{\text{r}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}^{z_2} \cdot K_{\text{r}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)}^{-z_1}.$$

Пример. Вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \leftrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$.

Решение. Данную реакцию можно записать в виде суммы двух полуреакций



константа равновесия которой равна

$$K = k_1 k_2 = \frac{K_{\text{r}(\text{I}_2/2\text{I}^-)}}{K_{\text{r}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}} = \frac{10^{17,83}}{10^5} = 10^{12,83}.$$

5.2. Окислительно-восстановительный потенциал

Количественной характеристикой силы окислителя или восстановителя является *окислительно-восстановительный потенциал* E . Чем больше E , тем больше сила окисленной формы и меньше сила восстановленной формы полуреакций.

Потенциал, измеренный относительно потенциала стандартного водородного электрода (принятого равным нулю) при выполнении условий $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = a_{\text{H}^+} = 1 \text{ M}$, называется *стандартным потенциалом* и обозначается символом E° . Он связан с константой K_r редокс-перехода (5.1) уравнением

$$\lg K_r = \frac{zE^\circ}{0,059}.$$

Константа равновесия редокс-реакции зависит от стандартных потенциалов редокс-пар, участвующих в реакции, согласно уравнению

$$\lg K = \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)z_1z_2}{0,059}.$$

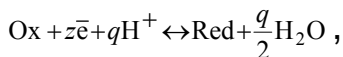
В нестандартных условиях потенциал E зависит от активностей окисленной и восстановленной форм элемента и выражается *уравнением Нернста*

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К; F – постоянная Фарадея, равная 96490 Кл/моль. Вместо натурального логарифма удобнее пользоваться десятичным. Целесообразно также вычислить величину $2,303 RT/F$. При стандартной температуре 25 °С получают 0,059. Поэтому уравнение Нернста обычно записывают так:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Если в редокс-переходе участвуют ионы водорода или гидроксила, то потенциал E будет зависеть и от их концентрации в растворе. В случае редокс-перехода



величина E равна

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{\text{Ox}} \cdot a_{\text{H}^+}^q}{a_{\text{Red}}} . \quad (5.2)$$

При $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = a_{\text{H}^+} = 1$ М величина $E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$.

Если в качестве полуэлемента используется электрод из металла, погруженный в раствор, содержащий одноименные ионы, например медный электрод в растворе CuSO_4 , то потенциал пары $\text{Me}^{z+} + z\bar{e} \leftrightarrow \text{Me}$ будет равен

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{Me}^{z+}} .$$

Помимо pH раствора на величину потенциала оказывает влияние ионная сила раствора. С учетом обоих факторов уравнение Нернста удобно представить в виде

$$E = E^{\circ'} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} ,$$

где

$$E^{\circ'} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} - \frac{0,059q}{z} \text{pH}$$

– формальный (реальный) потенциал, являющийся константой только при постоянных температуре, ионной силе и pH среды (q – показатель степени, в которой концентрация ионов H^+ входит в уравнение редокс-перехода).

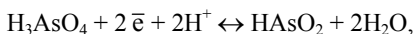
Если в растворе одна из форм связана в комплекс или малорастворимое соединение, то потенциал системы также изменится, поскольку концентрация иона в свободном состоянии уменьшится. В таком случае постоянство концентраций частиц, реагирующих с компонентами редокс-пар с образованием комплексных соединений, – это дополнительное условие для того, чтобы формальный потенциал являлся константой.

Для редокс-перехода $\text{Me}^{z+} + z\bar{e} \leftrightarrow \text{Me}$ зависимость электродного потенциала от концентрации иона металла с учетом ионной силы и pH раствора имеет вид

$$E = E^{\circ'} + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{z+}] .$$

Пример 1. Вычислить потенциал пары $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$ при pH 3 и $c(\text{H}_3\text{AsO}_4) = c(\text{HAsO}_2)$.

Решение. Для полуреакции

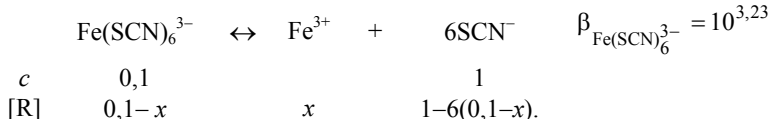


используя уравнение (5.2) в концентрационной форме, получаем

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]} = 0,56 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = 0,38 \text{ В.}$$

Пример 2. Вычислить потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в присутствии NH_4SCN , если $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe}^{2+}) = 0,1 \text{ М}$; $c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 1 \text{ М}$.

Решение. Вычисляем концентрацию не связанного в роданидный комплекс иона Fe^{3+} , используя равновесие для насыщенного комплекса



Константа данного равновесия является обратной константе устойчивости комплекса, т.е.

$$K = 1/\beta_{\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}} = \frac{x[1 - 6(0,1 - x)]^6}{0,1 - x} = 10^{-3,23}.$$

Примем, что $(0,1 - x) \cong 0,1$. Тогда $K = \frac{x \cdot 0,4^6}{0,1} = 10^{-3,23}$, откуда $x = [\text{Fe}^{3+}] = 0,0144 \text{ М}$. Таким образом,

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,0144}{0,1} = 0,72 \text{ В.}$$

Окислительные свойства железа (III) в присутствии роданида ослабляются, а восстановительные свойства железа (II), наоборот, усиливаются.

5.3. Растворение металлов в кислотах

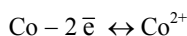
Растворение металлов и сплавов в кислотах является окислительно-восстановительным процессом, включающим в себя полуреакцию восстановления иона водорода $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2$, если металл отдает легче электроны, чем водород, т.е. если стандартный потенциал пары Me^{2+}/Me меньше нуля. В противном случае растворение металла в кислородсодержащей кислоте сопровождается выделением продуктов восстановления кислоты.

5.3.1. Растворение в сильных кислотах

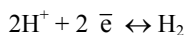
Растворение металла в сильной кислоте сопровождается выделением водорода.

Пример 1. Вычислить растворимость кобальта в 1 М растворе HCl .

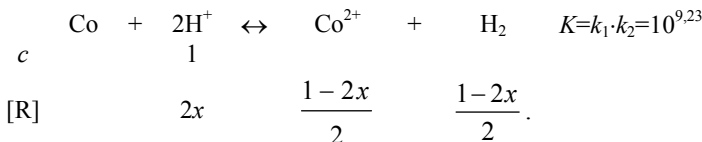
Решение. Процесс растворения можно представить следующей схемой:



$$k_1 = \frac{1}{K_{\text{r}(\text{Co}^{2+}/\text{Co})}} = \frac{1}{10^{-9,23}}$$



$$k_2 = K_{\text{r}(2\text{H}^+/\text{H}_2)} = 1$$



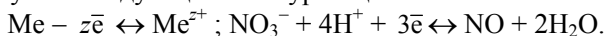
Согласно ЗДМ, $K = \frac{(0,5-x)^2}{4x^2} = 10^{9,23}$, или $\sqrt{K} = \frac{0,5-x}{2x} = 10^{4,61}$.

Допущение $0,5 - x \cong 0,5$ приводит к уравнению $0,5 = 10^{4,61} \cdot 2x$, откуда $x = 6 \cdot 10^{-6}$. Так как $2x = 1,2 \cdot 10^{-5} \ll 1$, то $[\text{H}_2] \approx 0,5$ М. Однако растворимость водорода в воде составляет всего $8 \cdot 10^{-4}$ М. Следовательно, при растворении металла будет выделяться водород. Поэтому расчет нужно повторить, задавая равновесную концентрацию водорода на уровне $8 \cdot 10^{-4}$ М. Тогда будем иметь

$$\frac{(0,5-x) \cdot 8 \cdot 10^{-4}}{4x^2} = 10^{9,23},$$

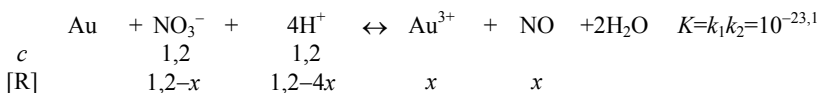
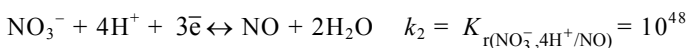
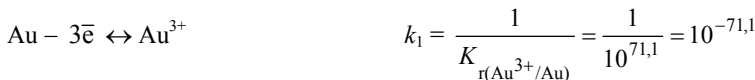
откуда $2x = [\text{H}^+] = 4,8 \cdot 10^{-7}$ М, т.е. кислота практически полностью прореагирует с кобальтом.

Процесс растворения металлов в разбавленной азотной кислоте характеризуется следующими полуреакциями:



Пример 2. Вычислить растворимость металлического золота в 1,2 М HNO_3 .

Решение. Константа равновесия реакции растворения золота в азотной кислоте очень мала ($K \ll 1$). Процесс растворения можно представить системой равновесий



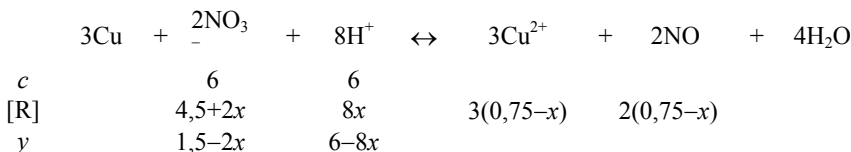
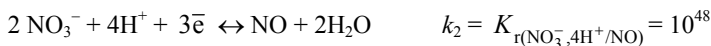
Константа равновесия реакции растворения

$$K = \frac{x^2}{(1,2-x) \cdot 4^4 (0,3-x)^4} = 10^{-23,1}.$$

Поскольку $c/K \gg 400$, то, пренебрегая величиной x в разностях чисел, находим, что растворимость золота в 1,2 М HNO_3 равна $x = [\text{Au}^{3+}] = \approx 4 \cdot 10^{-12}$ М.

Пример 3. Вычислить растворимость металлической меди в 6 М растворе HNO_3 .

Решение. Медь хорошо растворяется в концентрированной азотной кислоте (константа равновесия реакции растворения $K \gg 1$). Вычисляем равновесный состав системы, используя полный алгоритм, описанный в разд. 1.4 (расчет равновесных концентраций $[\text{R}]$ и убыли исходных концентраций y):



Константа реакции растворения

$$K = k_1^3 k_2^2 = \frac{3^3 2^2 (0,75-x)^5}{8^8 x^8 (4,5+2x)^2} = 10^{61,5}.$$

Пренебрегая в алгебраических суммах величинами x и $2x$, получаем $K = \frac{3^3 \cdot 2^2 (0,5)^5}{8^8 \cdot x^8 (4,5)^2} = 10^{61,5}$, откуда $x = 2,1 \cdot 10^{-9}$ М. Расчет, однако, следует

повторить, задав растворимость NO в воде: $S = [\text{NO}] = 2,1 \cdot 10^{-3}$ М.

Из приведенного примера видно, что медь реагирует практически со всей прибавленной кислотой, и растворимость ее можно принять равной 2,25 М.

5.3.2. Растворение в слабых кислотах

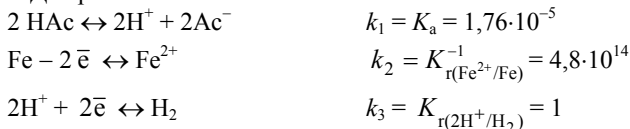
При растворении металлов в слабых кислотах необходимо учитывать ионизацию кислоты. Процесс растворения можно записать следующим образом:



Равновесные концентрации частиц рассчитывают так же, как при растворении металлов в сильных кислотах.

Пример. Вычислить растворимость железа в 0,5 М растворе уксусной кислоты, принимая во внимание растворимость водорода в воде (S), равную $8 \cdot 10^{-4}$ М.

Решение. Для равновесной системы



	Fe	+	2HAc	\leftrightarrow	Fe ²⁺	+	2Ac ⁻	+	H ₂	$K = k_1^2 k_2 k_3 = 1,5 \cdot 10^5$
c			0,5							
[R]			2x		$\frac{0,5-2x}{2}$		$\frac{0,5-2x}{x}$		$8 \cdot 10^{-4}$	

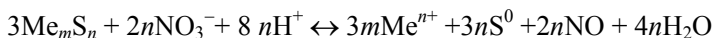
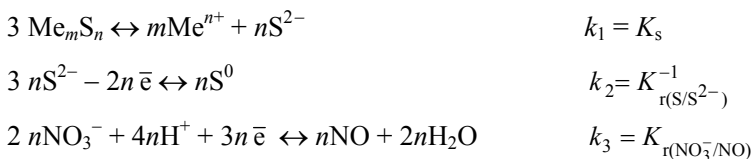
константа равновесия, согласно ЗДМ, равна

$$K = \frac{(0,5 - 2x)^3 \cdot S_{\text{H}_2}}{8x^2} = 1,5 \cdot 10^5.$$

В предположении, что $(0,5 - 2x) \cong 0,5$, получаем $x = 9 \cdot 10^{-6}$, $[\text{HAc}] = 2x = \cong 1,8 \cdot 10^{-5}$ М. Тем самым, уксусная кислота практически полностью прореагировала с железом и, следовательно, растворимость железа составляет $\sim 0,25$ М.

5.4. Растворение сульфидов металлов

Процесс растворения сульфидов металлов в азотной кислоте можно представить в виде следующей системы равновесий:



Константа равновесия реакции растворения

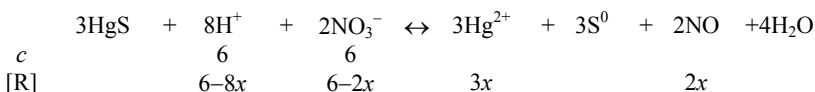
$$K = k_1^3 k_2^3 k_3^2 = \frac{K_s^3 K_{\text{r}(\text{NO}_3^-/\text{NO})}^2}{K_{\text{r}(\text{S}/\text{S}^{2-})}^3}.$$

Если $K \gg 1$, то за неизвестное (x) принимают остаточную концентрацию ионов водорода, умноженную на $8n$. Равновесные концентрации остальных реагентов выражают через x , а их начальные концентрации – как указано в разд.1.4. Затем с помощью константы K рассчитывают x аналогично тому, как это делается при растворении металлов в азотной кислоте.

Если $K \ll 1$, то за неизвестное принимают концентрацию иона металла, умноженную на $3m$. В остальном поступают так же, как при растворении металлов в HNO_3 , принимая во внимание, что величина $[\text{NO}]$ может быть меньше реальной растворимости NO в воде.

Пример. Вычислить растворимость HgS в 6 М азотной кислоте.

Решение. Описываем систему равновесий для данной задачи ($m = n = 1$):



Константа равновесия реакции растворения

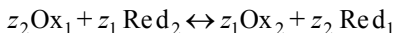
$$K = K_{\text{s,HgS}}^3 \cdot K_{\text{r}(\text{S}/\text{S}^{2-})}^{-3} \cdot K_{\text{r}(\text{NO}_3^-/\text{NO})}^2 = (10^{-53,4})^3 \cdot (10^{16,95})^{-3} \cdot (10^{48})^2 = 10^{-13,35}.$$

Согласно ЗДМ, $K = \frac{(3x)^3 (2x)^2}{8^8 (0,75 - x)^8 \cdot 2^2 (3 - x)^2} = 10^{-13,35}$. Поскольку $K \ll 1$, то

можно пренебречь величиной x в алгебраических суммах, что приводит к значению $x = 3,0 \cdot 10^{-2}$. Тогда растворимость сульфида ртути равна $S_{\text{HgS}} = [\text{Hg}^{2+}] = 3x = 0,09$ М. Однако поскольку величина $[\text{NO}] = 2x = 6 \cdot 10^{-2}$ М больше реальной растворимости оксида азота в воде ($2,1 \cdot 10^{-3}$ М), то расчет следует повторить, принимая, что $[\text{NO}] = 2,1 \cdot 10^{-3}$ М.

5.5. Направление окислительно-восстановительных реакций

Направление реакций окисления-восстановления определяется величинами окислительно-восстановительных потенциалов, зависящими от природы редокс-пар, участвующих в реакции, и условий проведения эксперимента (рН среды, явлений образования комплексов и осадков в системе). Окислительно-восстановительная реакция



всегда протекает в том направлении, для которого разность между стандартными потенциалами пары, включающей окислитель, и пары, включающей восстановитель, больше нуля. То есть при $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^\circ_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} > 0$ реакция будет протекать слева направо, а при $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^\circ_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} < 0$ – справа налево. Равновесие в системе наступит при $\Delta E = 0$.

С учетом соотношения концентраций компонентов редокс-пар задача определения направления реакции решается сопоставлением их потенциалов:

$E_1 > E_2$ – реакция протекает слева направо;

$E_1 < E_2$ – реакция протекает справа налево;

$E_1 = E_2$ – в системе устанавливается равновесие.

Все же неравенство $E_1 \neq E_2$, следовательно, и направление реакции определяются главным образом знаком разности стандартных потенциалов ΔE° .

На направление реакции указывает также величина константы равновесия. Рассмотрим на конкретных примерах влияние условий эксперимента на направление окислительно-восстановительных реакций.

5.5.1. Влияние комплексообразования

Потенциал редокс-пары, например $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}$, в отсутствие комплексантов равен

$$E_{\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}} = E^\circ_{\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}} + 0,0591 \lg \frac{a_{\text{Me}^{3+}}}{a_{\text{Me}^{2+}}}.$$

При взаимодействии иона Me^{3+} с лигандом L^- по реакции $\text{Me}^{3+} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{MeL}^{2+}$ активность иона Me^{3+} снижается и становится равной $a_{\text{Me}^{3+}} = \frac{a_{\text{MeL}^{2+}}}{a_{\text{L}^-} \cdot K_{\text{MeL}^{2+}}}$. Подставляя последнюю в уравнение Нернста, получаем

$$E_{\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}} = E_{\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{MeL}^{2+}}}{a_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{L}^-} \cdot K_{\text{MeL}^{2+}}} = \\ = E_{\text{MeL}^{2+}/\text{Me}^{2+}}^{\circ'} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{MeL}^{2+}}}{a_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{L}^-}},$$

где $E_{\text{MeL}^{2+}/\text{Me}^{2+}}^{\circ'} = E_{\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}}^{\circ} - 0,059 \lg K_{\text{MeL}^{2+}}$ – стандартный потенциал пары $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}$ в реальных условиях, учитывающих фактор закомплексованности иона Me^{3+} (формальный потенциал).

Из выражения для расчета $E_{\text{MeL}^{2+}/\text{Me}^{2+}}^{\circ'}$ видно, что стандартный потенциал изменяется тем больше, чем прочнее комплекс. В рассматриваемом случае происходит уменьшение потенциала, т.е. окислительной способности пары. В реакцию взаимодействия с одним и тем же комплексантом может вступать как окисленная, так и восстановленная форма металлической пары. Однако в большинстве случаев окисленная форма образует более прочный комплекс. При этом реальный потенциал меньше стандартного потенциала E° , который фигурирует в справочных руководствах.

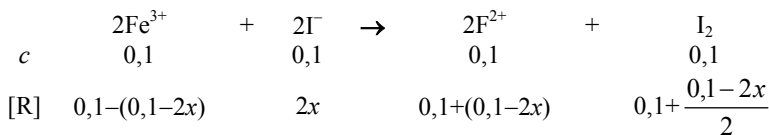
Пример 1. Определить направление реакции $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ при $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{I}^-) = c(\text{I}_2) = 0,1$ М. Рассчитать равновесные концентрации.

Решение. Согласно уравнению Нернста,

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg 1 = 0,78 \text{ В}; \\ E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,1^2} = 0,57 \text{ В}.$$

$$\text{Константа равновесия реакции } K = \frac{K_{\text{r}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^2}{K_{\text{r}(\text{I}_2/2\text{I}^-)}} = \frac{(10^{12,86})^2}{10^{17,83}} = 10^{7,89}.$$

Реакция пойдет в направлении



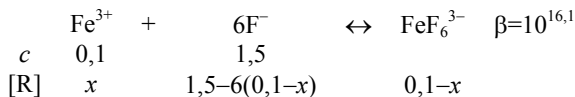
Согласно ЗДМ, константа равновесия реакции

$$K = \frac{2^2 (0,1-x)^2 (0,15-x)}{2^2 \cdot x^2 \cdot 2^2 \cdot x^2} = 10^{7,89}.$$

Так как $K \gg 1$, то $x \ll 0,1$. Пренебрегая величиной x в алгебраических суммах, приходим к простому уравнению $1,5 \cdot 10^{-3} = 10^{7,89} \cdot 4x^4$, откуда $x = 1,5 \cdot 10^{-3}$. Следовательно, $[\text{I}^-] = [\text{Fe}^{3+}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ М}$; $[\text{I}_2] = 0,15 \text{ М}$.

Пример 2. Определить направление приведенной выше реакции (пример 1) в присутствии 1,5 М NaF.

Р е ш е н и е .



Подставляя равновесные концентрации в уравнение для суммарной константы устойчивости фторидного комплекса железа, имеем

$$\beta = \frac{0,1-x}{x[1,5-6(0,1-x)]^6} \cong \frac{0,1}{0,9^6 \cdot x} = 10^{16,1}. \text{ Решая это уравнение, находим}$$

$x = [\text{Fe}^{3+}] = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ М}$. Поскольку по условиям задачи $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,1 \text{ М}$, то, согласно уравнению Нернста,

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{1,5 \cdot 10^{-17}}{0,1} = -0,16 \text{ В},$$

что меньше 0,54 В. Стало быть, в присутствии 1,5 М NaF реакция с участием редокс-пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{I}_2/2\text{I}^-$ пойдет в направлении $2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^-$.

Пример 3. Рассчитать редокс-потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в системе, содержащей 0,01 М FeCl_2 и 0,001 М FeCl_3 : а) в отсутствие посторонних веществ; б) в присутствии 0,01 М ЭДТА. Образованием хлоридных комплексов пренебречь. Сделать вывод о влиянии комплексообразования на величину потенциала.

Решение. В предположении, что в отсутствие посторонних комплексантов обе соли в растворе диссоциируют полностью, потенциал системы равен

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{0,001}{0,01} = 0,712 \text{ В}$$

В присутствии ЭДТА в комплекс связываются как ионы Fe^{3+} , так и ионы Fe^{2+} :



Для расчета редокс-потенциала системы необходимо предварительно вычислить молярные доли ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , не связанных в комплекс с ЭДТА. Согласно формуле (см. разд. 2.4),

$$\alpha_{\text{Me}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{L}]^i}$$

для комплексов простейшего состава FeY^{-} и FeY^{2-} молярные доли

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{1}{1 + \beta_{\text{FeY}^{-}} [\text{Y}^{4-}]} = \frac{1}{1 + 1,26 \cdot 10^{25} \cdot 0,01} = 7,94 \cdot 10^{-24};$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_{\text{FeY}^{2-}} [\text{Y}^{4-}]} = \frac{1}{1 + 2,14 \cdot 10^{14} \cdot 0,01} = 4,67 \cdot 10^{-13}.$$

Так как $[\text{Fe}^{3+}] = \alpha_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c(\text{Fe}^{3+})$ и $[\text{Fe}^{2+}] = \alpha_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c(\text{Fe}^{2+})$, то редокс-потенциал системы в присутствии 0,01 М ЭДТА будет равен

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{0,001 \cdot 7,94 \cdot 10^{-24}}{0,01 \cdot 4,67 \cdot 10^{-13}} = 0,018 \text{ В.}$$

Следовательно, за счет образования ионами трехвалентного железа более прочного комплекса величина редокс-потенциала падает.

5.5.2. Влияние концентрации ионов водорода

Пример. Определить направление реакции и равновесные концентрации в системе H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , H^{+} , I_2 , I^{-} , если $c(\text{H}_3\text{AsO}_4) = c(\text{H}_3\text{AsO}_3) = c(\text{I}^{-}) = c(\text{I}_2) = 0,1 \text{ М}$; $c(\text{H}^{+}) = 10 \text{ М}$.

Решение. В системе протекают редокс-переходы:

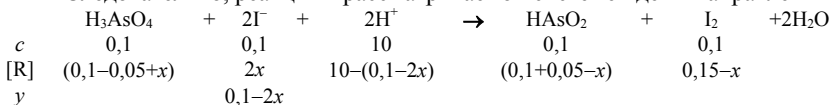


Согласно уравнению Нернста,

$$E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2} = 0,56 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]} = 0,62 \text{ В};$$

$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,1^2} = 0,57 \text{ В}.$$

Следовательно, реакция в рассматриваемой системе идет в направлении:



Константа равновесия реакции

$$K = K_{\text{r}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2)} K_{\text{r}(\text{I}_2/2\text{I}^-)}^{-1} = 10^{19,02} \cdot 10^{-17,83} = 15,5.$$

Согласно ЗДМ, $K = \frac{(0,15-x)^2}{(10+2x)^2(2x)^2(0,05+x)} \cong \frac{0,15^2}{10^2 \cdot 4x^2 \cdot 0,05} = 15,5.$

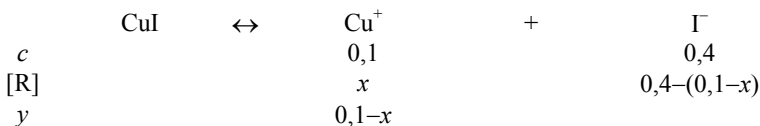
Отсюда находим $x = 0,0085$. Тогда $[\text{I}^-] = 0,017 \text{ М}$; $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 0,059 \text{ М}$; $[\text{H}_3\text{AsO}_3] = [\text{I}_2] = 0,141 \text{ М}$; $[\text{H}^+] \cong 10 \text{ М}$.

5.5.3. Влияние фактора образования малорастворимого соединения

Потенциал системы может существенно измениться, если одна из форм редокс-пары образует малорастворимое соединение с каким-либо ионом раствора электролита. Например, потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ возрастает в присутствии иодид- или роданид-ионов, так как образуются малорастворимые соединения CuI и CuSCN .

Пример 1. Определить направление реакции $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \leftrightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$, если $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Cu}^+) = c(\text{I}_2) = 0,1 \text{ М}$; $c(\text{I}^-) = 0,4 \text{ М}$.

Решение. В соответствии с уравнением Нернста для редокс-пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ потенциал реакционной системы будет определяться растворимостью CuI ($K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$), поскольку иодид-ион взят в избытке по отношению к иону одновалентной меди. Рассчитываем равновесную концентрацию иона Cu^+ в системе

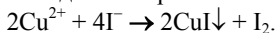


Согласно ЗДМ, $K_{s,CuI} = x(0,4 - (0,1 - x)) \cong 0,3x = 1,1 \cdot 10^{-12}$. Отсюда следует $x = [Cu^+] = 3,6 \cdot 10^{-12}$ М. Теперь вычисляем потенциалы редокс-пар:

$$E_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,159 + 0,059 \lg \frac{0,1}{3,6 \cdot 10^{-12}} = 0,73 \text{ В};$$

$$E_{I_2/2I^-} = 0,54 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,3^2} = 0,54 \text{ В}.$$

Следовательно, реакция пойдет в направлении



Информацию о влиянии процессов образования комплексных и малорастворимых соединений, pH среды и ионной силы раствора на окислительно-восстановительные свойства различных пар можно получить из справочной литературы. Например, для пары Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,771$ В) присутствие цианид-ионов существенно ослабляет ее окислительные свойства ($E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\circ'} = 0,364$ В) вследствие образования более прочного цианидного комплекса Fe^{3+} по сравнению с Fe^{2+} . Однако присутствие 1,10-фенантролина значительно повышает окислительные свойства данной пары ($E_{Fe(C_{12}H_8N_2)^{3+}/Fe(C_{12}H_8N_2)^{2+}}^{\circ'} = 1,01$ В) за счет большего снижения активности иона Fe^{2+} . Аналогично можно показать, что стандартный потенциал пары Cu^{2+}/Cu^+ ($E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{\circ} = 0,159$ В) в присутствии иодид-ионов может существенно увеличиться за счет образования малорастворимого соединения CuI ($K_{s,CuI} = 1,2 \cdot 10^{-12}$, $E_{Cu^{2+}/CuI}^{\circ'} = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{\circ} - 0,059 \lg K_{s,CuI} = 0,159 + 0,059 \cdot 11,92 = 0,862$ В). Зная стандартные редокс-потенциалы в реальных условиях, можно оценить константу устойчивости комплекса, произведение растворимости малорастворимого соединения или pH среды.

Пример 2. Рассчитать K_s бромида меди (I), если $E_{Cu^{2+}/CuBr}^{\circ'} = 0,64$ В.

Решение. Стандартный потенциал пары $Cu^{2+}/CuBr$ в реальных условиях равен

$$E_{Cu^{2+}/CuBr}^{\circ'} = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{\circ} - 0,059 \lg K_{s,CuBr} = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{\circ} + 0,059 \text{ p}K_{s,CuBr}, \text{ откуда}$$

$$\text{p}K_{s,CuBr} = \frac{E_{Cu^{2+}/CuBr}^{\circ'} - E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{\circ}}{0,059} = \frac{0,64 - 0,159}{0,059} = 8,15;$$

$$K_{s,CuBr} = 7,0 \cdot 10^{-9}.$$

Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар, рассчитанные с учетом влияния на них ионной силы и pH среды, а также побочных взаимодействий компонентов пар с посторонними (или вспомогательными) частицами в растворе, являются *формальными* (реальными) потенциалами. Они являются константами только при постоянных температуре, ионной силе, pH среды и концентрациях частиц, реагирующих с компонентами пар с образованием комплексных или малорастворимых соединений.

5.6. Расчет кривых титрования

Кривые титрования, рассмотренные в предыдущих разделах, изображали зависимость отрицательного логарифма концентрации титруемой частицы (р-функции) от объема добавленного рабочего раствора. Они позволяли подобрать индикатор конечной точки титрования, чувствительный к изменению концентрации определяемого вещества или реагента. В большинстве случаев индикаторы окислительно-восстановительного титрования сами по себе являются окислителями или восстановителями, чувствительными скорее к изменению редокс-потенциала системы, а не к изменению концентрации одного из реагентов. Поэтому при построении кривой окислительно-восстановительного титрования на оси ординат откладывают потенциал системы, а не р-функцию реагирующего вещества.

В процессе титрования непрерывно изменяются концентрации исходных компонентов и продуктов реакции. В связи с этим изменяется и величина редокс-потенциала системы. Пусть в реакции титрования участвуют компоненты обратимых редокс-пар $Ox_1 + z_1 e^- \leftrightarrow Red_1$ и $Ox_2 + {}^{\circ}z_2 e^- \leftrightarrow Red_2$ со стандартными потенциалами E_1° и E_2° соответственно, причем форма Ox_2 выступает в качестве окислителя формы Red_1 ($E_2^{\circ} > E_1^{\circ}$). Тогда реакция титрования запишется в виде



При этом любая из форм Ox_2 и Red_1 может быть как определяемым веществом, так и реагентом.

В состоянии равновесия потенциалы редокс-пар

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}; \quad (5.3)$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \quad (5.4)$$

равны ($E_1 = E_2$) и, следовательно,

$$E_1^\circ + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E_2^\circ + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}.$$

Поэтому для вычисления равновесного потенциала в какой-либо точке титрования можно использовать концентрационное соотношение компонентов как пары Ox_1/Red_1 , так и пары Ox_2/Red_2 . До точки эквивалентности расчет удобнее вести по паре Ox_1/Red_1 , содержащей определяемый компонент. Его концентрация равна $c_0(1 - \tau)$, где степень оттитрованности $\tau = v/v_e$ (при условии равенства концентраций определяемого вещества и рабочего раствора) или $\tau = \frac{cv}{c_0 v_0}$. Концентрация второго компонента равна $c_0 \tau$. После точ-

ки эквивалентности ($\tau > 1$) потенциал лучше вычислять по редокс-паре Ox_2/Red_2 , содержащей реагент. Если через c^* обозначить концентрацию второго компонента этой пары, то концентрация реагента будет равна $c^*(\tau - 1)$.

Таким образом, для вычисления равновесного потенциала получаются следующие формулы:

$$0 < \tau < 1; E = E_1^\circ + -\frac{0,059}{z_1} \lg \frac{\tau}{1 - \tau}; \quad (5.5)$$

$$\tau > 1; E = E_2^\circ + \frac{0,059}{z_2} \lg(\tau - 1) \quad (5.6)$$

в случае оксидиметрических титрований (определение восстановителей) и формулы

$$0 < \tau < 1; E = E_2^\circ + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{1 - \tau}{\tau}; \quad (5.7)$$

$$\tau > 1; E = E_1^\circ + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{1}{\tau - 1}, \quad (5.8)$$

если проводится редуциметрическое титрование (определение окислителей).

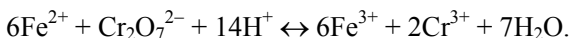
Для вычисления потенциала в точке эквивалентности умножим уравнения (5.3) и (5.4) соответственно на z_1 и z_2 и сложим. Имея в виду, что в точке эквивалентности $E_1 = E_2$, получим

$$(z_1 + z_2)E = z_1 E_1^\circ + z_2 E_2^\circ + 0,059 \lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}. \quad (5.9)$$

По условиям стехиометричности в точке эквивалентности справедливы следующие соотношения: $[\text{Ox}_2]/[\text{Red}_1] = z_1/z_2$; $[\text{Ox}_1]/[\text{Red}_2] = =^\circ z_2/z_1$. Следовательно, последний член в уравнении (5.9) равен нулю и потенциал в точке эквивалентности E_e рассчитывается по формуле

$$E_e = \frac{z_1 E_1^\circ + z_2 E_2^\circ}{z_1 + z_2}. \quad (5.10)$$

Если в реакции титрования принимают участие ионы водорода или гидроксила, то при расчете равновесного потенциала необходимо учитывать pH среды. Например, при титровании раствора соли Мора раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ протекает реакция

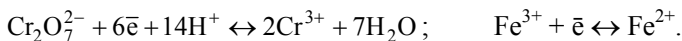


В каждый момент титрования в растворе будут находиться две редокс-пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, так что для расчета нернстовского потенциала будем иметь два уравнения:

$$E = E_1^\circ + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}; \quad (5.11)$$

$$E = E_2^\circ + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]},$$

где $E_1^\circ = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^\circ$ и $E_2^\circ = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$ – стандартные потенциалы редокс-пар хрома и железа:



Уравнение (5.11) можно представить в виде

$$E = E_1^{\circ'} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2},$$

где $E_1' = E_1^\circ - 14\text{pH}$ – формальный потенциал редокс-пары хрома. Этот потенциал и следует использовать в расчетах, однако при условии, что величина pH раствора сохраняется в процессе титрования неизменной.

Пример. Рассчитать потенциал системы, возникающий при добавлении к 25 мл 0,05 М раствора железа (II) следующих объемов 0,05 М раствора церия (IV): 0; 5; 25; 26 мл. В расчетах использовать стандартные потенциалы $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74 \text{ В}$.

Решение. В начальной точке титрования ($v = 0$; $\tau = 0$) раствор не содержит ионов церия. Вследствие окисления железа (II) кислородом воздуха в растворе присутствует небольшое количество железа (III). Однако не зная его содержания, невозможно рассчитать исходную величину потенциала.

После добавления 5,00 мл титранта степень оттитрованности железа (II) $\tau = v/v_e = 5,00/25,00 = 0,2$. Согласно уравнению (5.5), $E = 0,77 + +0,059 \lg (0,2/0,8) = 0,73 \text{ В}$. В точке эквивалентности, согласно уравнению (5.10), $E_e = (1,74 + 0,77)/2 = 1,26 \text{ В}$. После добавления 26,00 мл раствора Ce^{4+} величина $\tau = 26,00/25,00 = 1,04$, и, согласно уравнению (5.6), $E = 1,74 + 0,059 \lg(1,04 - 1) = 1,74 - 0,08 = 1,66 \text{ В}$.

Как и в случае кривых титрования, описываемых р-функцией, кривые окислительно-восстановительного титрования имеют сигмоидальную форму. В случае редоксметрических титрований точка эквивалентности расположена в центре скачка потенциала, если число электронов, принимаемых одной молекулой окислителя, равно числу электронов, отдаваемых одной молекулой восстановителя [как в рассмотренном примере титрования железа (II) церием (IV)]. Во всех других случаях точка эквивалентности смещена относительно центра скачка (точки перегиба кривой титрования) в сторону потенциала той пары, редокс-переход которой происходит с участием большего числа электронов.

Стоит отметить, что из уравнений (5.5)–(5.8) и (5.10) только последнее учитывает обратимость реакции титрования. Остальные уравнения справедливы при условии, что реакция протекает со 100 % -ным выходом. По этой причине вблизи точки эквивалентности, где обратимость реакции максимальна, использование уравнений (5.5)–(5.8) может приводить к ощутимым систематическим погрешностям в рассчитанных значениях потенциала, вследствие че-

го ветви кривой титрования не будут состыкованы в точке эквивалентности. Для более корректных расчетов следует использовать точное уравнение кривой титрования.

В случае титрования восстановителя Red_2 окислителем Ox_1 и наоборот по реакции $z_1\text{Red}_2 + z_2\text{Ox}_1 \leftrightarrow z_2\text{Red}_1 + z_1\text{Ox}_2$ точную величину τ рассчитывают соответственно по формулам (выкладки мы опускаем)

$$\tau_{\text{Red}} = \frac{1 + 10^{z_1(E - E_1^\circ)/0,059}}{1 + 10^{z_2(E_2^\circ - E)/0,059}}; \quad (5.12)$$

$$\tau_{\text{Ox}} = \frac{1 + 10^{z_2(E_2^\circ - E)/0,059}}{1 + 10^{z_1(E - E_1^\circ)/0,059}}. \quad (5.13)$$

Данные уравнения, не связанные с необходимостью разграничения кривой титрования на участки до и после точки эквивалентности, дают возможность легкого расчета любых значений $\tau > 0$ при заданном E . Однако в практических целях более важно знать величину E при заданном τ . Поскольку функция $\tau = \tau(E)$, согласно уравнениям (5.12) и (5.13), не может быть выражена в явном отношении E виде, решение задачи требует отыскания корня этих уравнений каким-либо приближенным методом.

Отметим, что уравнения (5.12) и (5.13) описывают также кривые окислительно-восстановительного титрования с электрохимическим генерированием титранта (кулонометрическое титрование). При этом степень оттитрованности $\tau = Q/Q_e$, где Q и Q_e – количества электричества, Кл, затраченные на генерирование титранта в текущей точке титрования и точке эквивалентности соответственно.

5.7. Расчет индикаторных погрешностей

Индикаторы редоксиметрии чувствительны к потенциалу системы и изменяют свою окраску в зависимости от его величины. Они сами по себе являются окислителями или восстановителями, интервал перехода окраски которых ограничивается значениями $E_{\text{Ind}}^{\circ'} \pm \frac{0,059}{z}$. Теоретически середина интервала перехода индикатора соответствует значению его формального потенциала $E_{\text{Ind}}^{\circ'}$. В таблицах индикаторов приведены значения $E_{\text{Ind}}^{\circ'}$ индикаторов при определенной кислотности.

Индикаторную погрешность редоксиметрического титрования вычисляют, используя формулу Нернста и зная формальный потенциал титруемой редокс-пары и величину E'_{Ind} . Например, если титруют Fe(II) раствором Ce(IV) в 1 М H₂SO₄ с дифениламином в качестве индикатора, то потенциал перехода его окраски $E'_{\text{Ind}} = 0,76$ В. Между тем потенциал в точке эквивалентности

$$E_e = \frac{E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E'_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}}{2} = \frac{0,77 + 1,44}{2} = 1,105 \text{ В.}$$

Следовательно, в конечной точке титрования раствор будет недотитрован и возникнет отрицательная погрешность.

Для определения погрешности титрования необходимо рассчитать τ из уравнений (5.5)–(5.8) или, что проще, из уравнений (5.12), (5.13), подставляя в них вместо равновесного потенциала E потенциал перехода окраски индикатора, а вместо стандартных потенциалов редокс-пар E_1° , E_2° – их формальные потенциалы. Тогда погрешность титрования составит: $\Delta = (1-\tau) \cdot 100\%$, если $\tau < 1$, но $\Delta = (\tau - 1) \cdot 100\%$, если $\tau > 1$.

Пример. Рассчитать погрешность титрования Fe(II) раствором Ce(IV) в среде 1 М H₂SO₄ ($E'_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,44$ В; $E'_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77$ В), если используют индикаторы с потенциалом перехода окраски 1,60 и 1,0 В.

Решение. Согласно уравнению (5.10), в точке эквивалентности $E_e = \frac{1,74 + 0,77}{2} = 1,255$ В. При использовании индикатора с $E'_{\text{Ind}} = 1,60$ В степень оттитрованности достигнет, согласно уравнению (5.12), величины

$$\tau = \frac{1 + 10^{(1,60 - 1,74)/0,059}}{1 + 10^{(0,77 - 1,60)/0,059}} = 1,0042.$$

Следовательно, результат титрования будет завышен на 0,42 %.

При использовании индикатора с $E'_{\text{Ind}} = 1,0$ В степень оттитрованности железа (II)

$$\tau = \frac{1 + 10^{(1,0 - 1,74)/0,059}}{1 + 10^{(0,77 - 1,0)/0,059}} = 0,9999,$$

и тогда погрешность $\Delta = -0,01\%$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить растворимость сурьмы в 1 л 0,3 М HClO_4 .
2. Сколько граммов металлического олова растворится в 1 л 0,2 М HClO_4 ?
3. Рассчитать равновесные концентрации ионов в растворе, полученном смешиванием по 25 мл 0,1 М растворов FeSO_4 и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.
4. К 10 мг CaC_2O_4 прибавлено 10 мл раствора, содержащего 20 мг KMnO_4 и 96 мг H_2SO_4 . Растворится ли осадок и будет ли выделяться газ при растворении?
5. Будет ли окисляться иодид-ион до свободного иода, если смешать по 100 мл 0,1 М растворов KI и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в присутствии 0,3 М KSCN ?
6. Будет ли выделяться газообразный оксид азота, если к 20 мл 0,5 М HNO_3 прибавить 30 мг CuS ?
7. Вычислить растворимость металлического свинца в 0,2 М HCOOH .
8. Рассчитать равновесные концентрации частиц при восстановлении мышьяковой кислоты до мышьяковистой раствором соли двухвалентного железа, если $c_{\text{H}^+} = 2 \text{ М}$; $c_{\text{Fe}^{2+}} = 0,2 \text{ М}$; $c_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 0,001 \text{ М}$.
9. Какую начальную концентрацию HNO_3 нужно создать, чтобы в 15 мл ее полностью растворилось 37,2 мг HgS ?
10. Изменится ли направление тока в цепи, если к раствору, содержащему 0,1 М AgNO_3 (в который погружена серебряная проволока, соединенная со стандартным водородным электродом), прибавить:
 - а) NH_3 , концентрация которого в момент равновесия составит 0,1 М;
 - б) NaCl , аналогичная концентрация которого будет также равна 0,1 М?
11. Вычислить равновесные концентрации при окислении 0,1 М Mn^{2+} до MnO_4^- действием PbO_2 при pH 1.
12. Вычислить массу серы, выпадающей из 3 мл 0,02 М раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, насыщенного сероводородом ($[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ М}$; pH 4,3).
13. Вычислить величину формального потенциала редокс-пары Ag^+/Ag в 5 М растворе NH_3 и оценить влияние комплексообразования на восстановительную способность Ag .
14. Вычислить значение формального потенциала для редокс-пары $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ при pH 6 и ионной силе $I = 0,1 \text{ М}$.

15. Сравнить редокс-потенциал пары $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ в 0,01 М растворе ЭДТА ($\beta_{\text{VY}^-} = 1 \cdot 10^{24}$; $\beta_{\text{VY}^{2-}} = 5 \cdot 10^{12}$) и в воде, если в обоих случаях концентрации ионов ванадия составляют: $c(\text{VO}_2^+) = 10^{-5} \text{ М}$; $c(\text{VO}^{2+}) = 0,0005 \text{ М}$.

16. Вычислить константу равновесия и оценить направление протекания реакции с учетом указанных условий:

а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$; pH 10, $[\text{I}^-] = 0,1 \text{ М}$;

б) $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; pH 1,0;

в) $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$; pH 1,6.

17. Вычислить потенциал в точке эквивалентности при титровании железа (II) раствором перманганата при pH 0.

18. Вычислить потенциал в точке титрования, когда прилито 25°мл 0,1 М рабочего раствора церия (IV) к 50 мл 0,1 М FeSO_4 .

19. Вычислить потенциал в точке эквивалентности и в момент, когда прилит избыток в 0,1 мл рабочего раствора 0,1 М 1/5 KMnO_4 к 100 мл раствора 0,1 М 1/2 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при $[\text{H}^+] = 1 \text{ М}$.

20. Вычислить потенциал в момент титрования, когда прилито 10 мл раствора 0,1 М 1/2 I_2 к 25 мл 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

21. Вычислить потенциал в момент титрования, когда к 50 мл раствора 0,1 М Fe^{2+} прилито 35 мл раствора 0,1 М 1/6 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии 2 М H_3PO_4 и 1 М H_2SO_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Основы аналитической химии*: В 2 кн. /Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 1999.
2. *Аналитическая химия. Проблемы и подходы*: В 2 т. / Пер. с англ.; Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмара. – М.: Мир: ООО «Издательство АСТ», 2004.
3. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2 ч. – М.: Высш. шк., 1989.
4. *Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.* Аналитическая химия: В 2 кн. – М.: Химия, 1990.
5. *Аналитическая химия* /Под ред. Л.Н. Быковой. М.: МГТУ им. А.Н.°Косыгина, 2002.
6. *Янсон Э.Ю.* Теоретические основы аналитической химии. 2-е изд., перераб. – М.: Высш. шк., 1987.
7. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии: В 2 т. / Пер. с англ.; Под ред Ю.А. Золотова. – М.: Мир, 1979.
8. *Кунце У., Шведт Г.* Основы качественного и количественного анализа / Пер. с нем. – М.: Мир, 1997.
9. *Основы аналитической химии: Вопросы и задачи* / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 2002.
10. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир, 1979.
11. *Коренман Я.И., Суханов П.Т.* Задачник по аналитической химии. Физико-химические методы анализа. – Воронеж, 2004.
12. *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.* Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1999.
13. *Костромин А.М.* Сборник задач по аналитической химии. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1987.

-
14. *Васильев В.П., Калинина В.Е., Кочергина Л.А., Куракин А.Н.* Сборник вопросов и задач по аналитической химии. – М.: Высш. шк., 1976.
 15. *Воскресенский А.Г., Солодкин И.С., Семиколенов Г.Ф.* Сборник задач и упражнений по аналитической химии. – М.: Просвещение, 1985.
 16. *Вилиткевич А.Г., Титова Г.И.* Ионные равновесия в растворах: Учеб. пособие по аналитической химии для студентов биолого-химического факультета. – Хабаровск: Изд-во ХГПУ, 2001.
 17. *Булатов М.И.* Расчеты равновесий в аналитической химии. – Л.: Химия, 1984.
 18. *Лайтинен Г.А., Харрис В.* Химический анализ / Пер. с англ.; Под ред. Ю.А. Клячко. – М.: Химия, 1979.
 19. *Батлер Дж.* Ионные равновесия / Пер. с англ.; Под ред. А.А. Пендина. – Л.: Химия, 1973.
 20. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии: 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989.
 21. *Химия: Справ. изд.* / В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак и др.; Пер. с нем. – М.: Химия, 1989.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Константы ионизации некоторых кислот и оснований

К и с л о т ы				
Название		Формула	K_a	pK_a
Азотистая		HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Бензойная		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Винная	K_1	$(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
	K_2		$4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Муравьиная		HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Пероксид водорода		H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Роданистоводородная		HSCN	≈ 10	≈ -1
Серная	K_2	H_2SO_4	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сероводородная	K_1	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	K_2		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильная		HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Угольная	K_1	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная		CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,01 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфорная (орто)	K_1	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
	K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	K_3		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Фтороводородная		HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Щавелевая	K_1	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	K_2		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
4-Аминобензойная		$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
Пропионовая		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87

Продолжение

Основания

Название	Формула	K_b	pK_b
Аммиака раствор	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Гидразин	$N_2H_4 + H_2O$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин	$NH_2OH + H_2O$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Лития гидроксид	$LiOH$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17

**II. Произведения растворимости
некоторых малорастворимых соединений**

Формула соединения	K_s	pK_s	Формула соединения	K_s	pK_s
Ag_3AsO_4	$1 \cdot 10^{-22}$	22	$Fe(OH)_2$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	15,15
$AgCN$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	15,784	$Fe(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	37,2
$AgCl$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75	$KClO_4$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89	$Mg(OH)_2$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	11,15
$Al(OH)_3$	$3,2 \cdot 10^{-34}$	33,5	$MnCO_3$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	10,74
$BaCO_3$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40	$Mn(OH)_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	12,72
BaC_2O_4	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96	$Ni(OH)_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	14,89
$BaCrO_4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93	$PbCrO_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97	PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$	8,98
$BaSeO_4$	$5 \cdot 10^{-8}$	7,30	$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
$CaCO_3$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42	$Sn(OH)_2$	$6,3 \cdot 10^{-27}$	26,20
CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64	$SrCO_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40	SrC_2O_4	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,80
$CaSO_4$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6	$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,49
$Co(OH)_2$	$6,3 \cdot 10^{-15}$	14,20	$SrCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	4,44
$Cr(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,20	$ZnCO_3$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	10,84
$Cu(OH)_2$	$8,3 \cdot 10^{-20}$	19,8	$Zn(OH)_2$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	16,86

III. КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Центральный ион	Комплексный ион	β	$\lg\beta$
Ag^+	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,7 \cdot 10^7$	7,23
	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$7,1 \cdot 10^{19}$	19,85
	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2,9 \cdot 10^{13}$	13,46
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$2,0 \cdot 10^{16}$	16,3
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$3,6 \cdot 10^6$	6,56
	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{17}$	17,11
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	0,5	-0,3
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	$4,3 \cdot 10^4$	4,63
	$\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$	$1,7 \cdot 10^4$	3,23
	FeF_6^{3-}	$1,26 \cdot 10^{16}$	16,1
Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$7,9 \cdot 10^{36}$	36,9
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$	$1,25 \cdot 10^2$	2,1

IV. Логарифмы констант равновесия редокс-переходов

Элемент	Уравнение редокс-перехода	$\lg K_r$
Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}^0$	13,34
As	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	19,02
Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Bi}^0$	11,7
C	$2\text{CO}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-6,8
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cd}^0$	-13,41
Ce	$\text{Ce}^{4+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$	26,2
Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Co}^0$	-9,23
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\bar{e} + 14\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	136
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}^0$	1,50
	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}^+$	2,79
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^0$	-14,68
	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	12,86
H	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0,00
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Hg}^0$	23,5

Продолжение

Элемент	Уравнение редокс-перехода	$\lg K_r$
I	$I_2 + 2 \bar{e} \leftrightarrow 2I^-$	17,83
Mn	$MnO_4^- + 5 \bar{e} + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	127
N	$NO_3^- + \bar{e} + 2H^+ \leftrightarrow NO_2 + H_2O$	13,5
	$NO_3^- + 3 \bar{e} + 4H^+ \leftrightarrow NO + 2H_2O$	48
Pb	$Pb^{2+} + 2 \bar{e} \leftrightarrow Pb^0$	-4,2
	$PbO_2 + 2 \bar{e} + 4H^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	48,59
S	$S + 2 \bar{e} \leftrightarrow S^{2-}$	-16,95
Sb	$Sb^{3+} + 3 \bar{e} \leftrightarrow Sb^0$	10,2
Sn	$Sn^{2+} + 2 \bar{e} \leftrightarrow Sn^0$	-4,54

V. Показатели титрования некоторых индикаторов

Индикатор	pT
Метиловый оранжевый	4,0
Бромкрезоловый зеленый	4,9
Метиловый красный	5,5
Лакмус	7,0
Бромтимоловый синий	7,0
Фенолфталеин	9,0
Нитрамин	12
Метиловый оранжевый + индигокармин	4,1
Бромкрезоловый синий + метиловый красный	5,1
Нейтральный красный + метиленовый синий	7,0
Фенолфталеин + α -нафтолфталеин	8,9
Тимолфталеин	10,0

VI. Молярная растворимость некоторых газов в воде при 20 °C

Газ	H ₂	CO ₂	NO	H ₂ S	SO ₂
Растворимость	$8 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,11	1,62

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Основные обозначения и сокращения	5
Глава 1. Общие расчеты химических равновесий	7
1.1. Способы выражения концентрации растворов.....	7
1.2. Закон действия масс	9
1.3. Уравнения материального баланса и электронейтральности	15
1.4. Практика решения прямых задач моделирования химических равновесий.....	16
Задачи для самостоятельного решения.....	21
Глава 2. Кислотно-основные (протолитические) равновесия	23
2.1. Протолитическая теория кислот и оснований	23
2.2. Ионное произведение воды, водородный и гидроксильный показатели	24
2.3. Одноосновные кислоты и однокислотные основания	25
2.3.1. Расчет концентрации ионов водорода.....	25
2.3.2. Полный расчет равновесия	28
2.4. Диссоциация слабой кислоты (основания) в присутствии сильного электролита	29
2.5. Многопротонные кислоты	32
2.6. Расчет концентраций компонентов протолитического равновесия при заданном значении pH.....	32
2.7. Расчет pH смесей кислот или оснований	35
2.8. Расчет pH растворов амфолитов.....	36
2.9. Влияние природы растворителя на силу кислот и оснований.....	40
2.10. Буферные растворы	44
2.11. Расчет кривых титрования	53

2.11.1. Титрование сильной кислоты сильным основанием (и наоборот).....	53
2.11.2. Титрование слабой кислоты сильным основанием.....	57
2.11.3. Титрование слабого основания сильной кислотой.....	61
2.11.4. Титрование многопротонных кислот.....	63
2.11.5. Титрование сопряженных оснований многопротонных кислот.....	64
2.11.6. Титрование смеси сильной и слабой кислот, смеси сильного и слабого оснований.....	70
2.12. Расчет индикаторных погрешностей.....	71
2.12.1. Титрование сильной кислоты сильным основанием.....	71
2.12.2. Титрование слабых кислот сильными основаниями и слабых оснований сильными кислотами.....	73
Задачи для самостоятельного решения.....	76
Глава 3. Равновесия в гетерогенных системах.....	80
3.1. Произведение растворимости и его применение для решения задач аналитической химии.....	80
3.2. Влияние pH раствора на процессы осаждения и растворения гидроксидов.....	83
3.3. Влияние протолиза ионов осадка на его растворимость.....	87
3.4. Растворение солей слабых кислот в кислых средах.....	90
3.5. Дробное (избирательное) осаждение.....	94
3.6. Расчет кривых титрования.....	97
Задачи для самостоятельного решения.....	100
Глава 4. Комплексные соединения в анализе.....	103
4.1. Образование и устойчивость комплексных соединений.....	103
4.2. Расчет равновесий в растворах комплексных соединений.....	104
4.3. Маскирование ионов.....	107
4.4. Обнаружение ионов.....	108
4.5. Растворение осадков.....	109
4.6. Растворимость осадка в избытке осадителя-комплексанта.....	111
4.7. Расчет кривых титрования.....	114
Задачи для самостоятельного решения.....	117
Глава 5. Равновесия в реакциях окисления-восстановления.....	119
5.1. Константа равновесия.....	119
5.2. Окислительно-восстановительный потенциал.....	121
5.3. Растворение металлов в кислотах.....	123
5.3.1. Растворение в сильных кислотах.....	123
5.3.2. Растворение в слабых кислотах.....	126
5.4. Растворение сульфидов металлов.....	126
5.5. Направление окислительно-восстановительных реакций.....	128

5.5.1. Влияние комплексообразования.....	128
5.5.2. Влияние концентрации ионов водорода	131
5.5.3. Влияние фактора образования малорастворимого соединения.....	132
5.6. Расчет кривых титрования	134
5.7. Расчет индикаторных погрешностей.....	138
Задачи для самостоятельного решения	140
Список литературы	142
Приложения	144
I. Константы ионизации некоторых кислот и оснований	144
II. Произведения растворимости некоторых малорастворимых соединений	145
III. Константы устойчивости некоторых комплексных ионов	146
IV. Логарифмы констант равновесия редокс-переходов	146
V. Показатели титрования некоторых индикаторов	147
VI. Молярная растворимость некоторых газов в воде при 20 °C	147

Учебное издание

МАРЬЯНОВ Борис Михайлович

РАСЧЕЫ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ

Пособие по аналитической химии

Редактор *Е.В. Лукина*
Оригинал-макет *Д.М. Кижнер*

Лицензия ИД № 04617 от 24.04.01. Подписано в печать 05.02.06.
Формат 60х 84¹ / 16. Бумага офсетная № 1. Гарнитура «Таймс». Печать офсетная.
Печ. л. 9,50; уч.-изд. л. 9,34. Тираж 500. Заказ №.

ОАО «Издательство ТГУ», 634029, г. Томск, ул. Никитина, 4
ОАО «Асиновская типография», г. Асино, ул. Проектная, 22