

Е. Н. Дорохова
Г. В. Прохорова

ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ

ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ



Москва «Мир» 2001

УДК 543
ББК 24.4
Д69

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В.

Д69 **Задачи и вопросы по аналитической химии.** — М.:
Мир, 2001. — 267 с., ил.

ISBN 5-03-003358-0

Учебное издание соответствует программе по аналитической химии химических факультетов университетов. Содержит решения типовых задач по основным разделам аналитической химии (кислотно-основные реакции, реакции осаждения — растворения, комплексообразования, гравиметрический и титриметрический анализы). Отдельные главы посвящены оценке достоверности результатов анализа и графическим методам описания равновесий. Большое внимание уделено правильному представлению результатов вычислений. Каждому разделу предпослано небольшое теоретическое введение, облегчающее понимание решения задач. В конце каждой главы приведены задачи для самостоятельного решения и контрольные вопросы, которые можно использовать при подготовке к сдаче коллоквиумов.

Для студентов химических факультетов университетов и других химических вузов.

ББК 24.4

Редакция литературы по химии

ISBN 5-03-003358-0

© «Мир», 2001.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия — наука экспериментальная, однако, чтобы в будущем химик-аналитик мог успешно развивать новые направления и самостоятельно решать практические задачи, он должен глубоко усвоить теоретические основы современных методов анализа. Этому несомненно способствует решение задач, касающихся теории и практики различных разделов аналитической химии.

Данная книга предназначена для студентов II курса химических факультетов университетов, изучающих аналитическую химию. Ее не следует рассматривать как сборник задач. Такие сборники имеются, они хорошо известны (Сборник вопросов и задач по аналитической химии /Под ред. В.П.Васильева. — М.: Высшая школа, 1976; Сборник задач по аналитической химии /Под ред. В.Ф.Тороповой. — Казань: Изд-во КГУ, 1978). Основная задача данной книги — детальное обсуждение решения типовых задач, относящихся к важнейшим теоретическим разделам аналитической химии. Каждому такому разделу посвящена отдельная глава. В начале главы приводится краткое теоретическое введение, дается подробный вывод важнейших формул, используемых для расчетов, обсуждаются границы их применимости. Каждое положение иллюстрируется расчетным примером. В конце главы приведены задачи для самостоятельного решения и закрепления знаний, полученных при чтении главы. К подавляющему большинству задач в конце книги даны ответы. Эти же задачи могут быть использованы преподавателями в качестве модельных при составлении контрольных работ. Главы завершаются контрольными вопросами, которые могут быть использованы студентами при самостоятельной подготовке и преподавателями при приеме коллоквиумов.

Любой, даже самый химически грамотный расчет теряет смысл, если при этом не уделялось внимания статистической обработке результатов и значимости цифр, поэтому в книге довольно подробно обсуждаются эти вопросы. Специаль-

ная глава посвящена графическим способам представления равновесий, которые дают наглядную картину даже в весьма сложных случаях и в настоящее время широко используются в научной литературе, поэтому студентам несомненно полезно с ними ознакомиться.

В основу книги положен многолетний опыт коллектива преподавателей кафедры аналитической химии МГУ, возглавляемой академиками И. П. Алимариным и Ю. А. Золотовым. Всем им мы приносим благодарность за повседневную помощь и критические замечания. В процессе написания книги мы неоднократно обращались к лекциям доцента Ф. П. Судакова, которого вспоминаем с большой теплотой и благодарностью. Выражаем благодарность рецензентам книги доценту В. Ф. Захаровой и профессору В. М. Иванову за ценные замечания и пожелания, доценту И. Ф. Долмановой за участие в обсуждении главы, посвященной статистической обработке результатов, доценту Ю. А. Барбалату за помощь в подготовке задач, кандидату хим. наук Т. В. Поленовой за подготовку рукописи. Особую благодарность выражаем научному редактору доценту В. И. Фадеевой за ценные советы и постоянное внимание при подготовке рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

Измеряя какую-либо величину, экспериментатор получает определенный набор цифр, считывая их со шкалы измерительного прибора. При расчетах с помощью калькулятора, вычислительных таблиц или вручную получают произвольное количество цифр в зависимости от возможностей калькулятора, точности таблиц или терпения вычислителя. Сколько же цифр нужно оставить в числе, чтобы оно имело определенный физический смысл? Принято экспериментальные результаты, как и результаты расчетов, выражать только *значащими цифрами*.

Значащие цифры и правила округления

Значащими называются все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных. Следовательно, все результаты следует округлять до первой недостоверной цифры. Определить, какие из экспериментально полученных цифр достоверны и какую цифру следует считать недостоверной, не всегда просто. Для оценки достоверности результатов аналитических определений следует учитывать реальные возможности применяемого метода. В качестве статистических критериев могут служить стандартное отклонение, размах варьирования, доверительный интервал. Если эти сведения отсутствуют, недостоверность принимают равной ± 1 в последней значащей цифре. Есть числа, которые считают абсолютно достоверными. Например, число опытов, число проанализированных проб, число электронов, участвующих в реакции,

и т. п. Более подробно способы оценки значимости цифр, выражающих экспериментальные данные, обсуждаются в гл. 8.

Если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, округление проводят в сторону ближайшего четного числа (по некоторым рекомендациям в сторону ближайшего большего числа). Например, число 17.465 следует округлить до 17.46, если цифра 6 недостоверна.

Рекомендуется округлять конечный результат после выполнения всех арифметических действий.

Нуль в числах может быть значим и незначим. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0.01 содержит одну значащую цифру. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0.508 три значащие цифры.

Нули в конце числа могут быть значимы и незначимы. Нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются значимыми. Например, в числе 200.0 четыре значащие цифры. Нули же в конце целого числа могут означать значащую цифру, а могут просто указывать порядок величины. Например, в числе 200 значащих цифр может быть: одна (цифра 2), две (цифры 2 и 0), три (цифры 2, 0 и 0). Чтобы избежать неопределенности, рекомендуется в таких случаях представить число в нормальном виде, т. е. в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры, на 10^n . Например, если в числе 200 одна значащая цифра, то следует его изобразить как $2 \cdot 10^2$, если две значащие цифры — $2.0 \cdot 10^2$, если три значащие цифры — $2.00 \cdot 10^2$.

Здесь мы будем считать нули в конце числа значащими, а порядок числа указывать, используя написание в нормальном виде.

Округление при арифметических действиях

При проведении любого расчета нужно уметь определить количество значащих цифр в числе, полученном в результате арифметических действий с числами, найденными экспериментально, расчетным путем или взятыми из таблиц.

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим количеством десятичных знаков. Например, при сложении чисел 50.1, 2

и 0.55 значимость определяется недостоверностью числа 2, следовательно, сумму чисел $50.1 + 2 + 0.55 = 52.65$ следует округлять до 53.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему. Например, при сложении чисел $4 \cdot 10^{-5}$; $3.00 \cdot 10^{-2}$ и $1.5 \cdot 10^{-4}$ следует представить их следующим образом: $0.004 \cdot 10^{-2}$; $3.00 \cdot 10^{-2}$ и $0.015 \cdot 10^{-2}$. Пользуясь правилом значимости суммы, получаем

$$0.004 \cdot 10^{-2} + 3.00 \cdot 10^{-2} + 0.015 \cdot 10^{-2} = 3.02 \cdot 10^{-2},$$

поскольку значимость суммы определится значимостью числа $3.00 \cdot 10^{-2}$, имеющего наименьшее число десятичных знаков.

Умножение и деление. Обычно для оценки значимости произведения или частного пользуются следующим правилом: значимость произведения или частного определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, при перемножении чисел 1.5 и 2.35 произведение должно содержать две значащие цифры, т. е. $1.5 \cdot 2.35 = 3.5$ (а не 3.525, как это получается при перемножении вручную или с помощью калькулятора).

Однако это правило иногда приводит к ошибочным выводам. Более строгий подход основан на сравнении относительных недостоверностей сомножителей и произведения (или частного). Относительная недостоверность равна отношению абсолютной недостоверности числа к самому числу. Относительная недостоверность произведения (или частного) равна сумме относительных недостоверностей сомножителей. Пусть, например, нужно найти частное $98 : 87.25$. Относительные недостоверности составляют: $1 : 98 = 1 \cdot 10^{-2}$ и $0.01 : 87.25 = 1 \cdot 10^{-4}$, следовательно, относительная недостоверность частного равна $0.01 + 0.0001 = 1.10^{-2}$. При делении чисел с помощью калькулятора получаем число $1.1232 \dots$. Абсолютная недостоверность частного равна $1.1232 \dots \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, недостоверна вторая цифра после запятой и частное следует округлить до 1.12. Заметим, что, если руководствоваться нестрогим правилом, следует оставить лишь две значащие цифры, т. е. округлить частное до 1.1.

Однако в большинстве случаев можно пользоваться этим правилом без риска сильно ошибиться.

Возведение в степень. При возведении числа в степень относительная недостоверность результата увеличивается в число раз, равное степени. Так, при возведении в квадрат она удваивается.

Извлечение квадратного корня. При извлечении корня также необходимо учитывать относительную недостоверность подкоренного числа. Относительная недостоверность результата извлечения корня вдвое меньше относительной недостоверности подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например, $\sqrt{1.00} = 1.000$, так как относительная недостоверность числа 1.00 равна $1 \cdot 10^{-2}$, а результата извлечения корня 0.005. Следовательно, абсолютная недостоверность результата равна $1.00 \cdot 0.005 = 0.005$. Таким образом, достоверность заключена в третьем знаке после запятой (в четвертой значащей цифре, а не в третьей, как в подкоренном числе).

Логарифмирование. При логарифмировании количество значащих цифр в мантиссе равно количеству цифр, которое содержал нестепенной член числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, так как она указывает лишь на порядок логарифмируемого числа. Например, $\lg 0.1 \cdot 10^{-2} = -3.0$; $\lg 0.10 \cdot 10^{-2} = -3.00$; $\lg 0.1 = -1.0$.

Абсолютная недостоверность логарифма приблизительно в 2.5 раза меньше относительной недостоверности числа под логарифмом. Например, если логарифм известен с точностью $1 \cdot 10^{-3}$, относительная погрешность логарифмируемой величины не меньше чем $2.5 \cdot 10^{-3}$.

При вычислении антилогарифмов чисел количество значащих цифр уменьшается. Например, $\text{ant } \lg 10.23 = 1.7 \cdot 10^{10}$.

ПРИМЕР 1. При приготовлении раствора соли Мора были слиты 10.1 мл насыщенного раствора соли Мора, 2.55 мл концентрированной серной кислоты и 40 мл воды. Каков объем полученного раствора?

Решение. Складываем объемы всех растворов

$$40 + 10.1 + 2.55 = 52.65 \text{ мл}$$

Наименьшее число значащих цифр после запятой имеет число 40, поэтому округляем полученную сумму до целого числа: $V = 53 \text{ мл}$.

ПРИМЕР 2. Представьте в нормальном виде объем колбы емкостью 2000 мл, если точность определения объема 10 мл.

Решение. Погрешность измерения содержится в третьей цифре числа, поэтому последний нуль незначим. Число значащих цифр равно 3, следовательно, в нормальном виде объем колбы следует записать следующим образом: $2.00 \cdot 10^3$ мл или 2.00 л.

ПРИМЕР 3. Какова концентрация хлорид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов растворов $2 \cdot 10^{-5}$ М хлорида натрия, $0.33 \cdot 10^{-4}$ М хлорида калия и $5.0 \cdot 10^{-6}$ М соляной кислоты?

Решение. Сначала преобразуем числа так, чтобы показатели степеней привести к наибольшему:

$$2 \cdot 10^{-5} = 0.2 \cdot 10^{-4}$$

$$0.33 \cdot 10^{-4} = 0.33 \cdot 10^{-4}$$

$$5.0 \cdot 10^{-6} = 0.050 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Итого: } 0.2 \cdot 10^{-4} + 0.33 \cdot 10^{-4} + 0.050 \cdot 10^{-4} = 0.580 \cdot 10^{-4}$$

Число значащих цифр суммы должно определяться числом $0.2 \cdot 10^{-4}$, имеющим наименьшее число значащих десятичных знаков. Поэтому полученную сумму округляем до первой цифры после запятой, т. е. $0.6 \cdot 10^{-4}$. В конечном объеме концентрация хлорид-ионов составляет

$$\frac{0.6 \cdot 10^{-4}}{3} = 0.2 \cdot 10^{-4} \text{М}$$

ПРИМЕР 4. При определении меди в сплаве иодометрическим методом на титрование аликвоты 10.00 мл раствора, полученного растворением навески 0.2000 г в объеме 100.0 мл, израсходовано 8.53 мл 0.0100 М раствора тиосульфата натрия. Вычислите содержание меди в сплаве (эквивалентная масса меди 63.54).

Решение. Содержание меди рассчитывают по формуле:

$$\frac{8.53 \cdot 0.0100 \cdot 63.54 \cdot 100.0}{10.00 \cdot 1000 \cdot 0.2000} \cdot 100 = 27.095\%$$

Наименьшее количество значащих цифр содержится в числе 8.53. поэтому результат округляем до сотых долей процента: 27.10%.

ПРИМЕР 5. Решите следующий численный пример, округлите результат:

$$1.76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0.125}{1.25}$$

Решение. Вычисления производим на калькуляторе или вручную:

$$1.76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0.125}{1.25} = 1.76 \cdot 10^{-6}$$

Вычисляем относительные недостоверности, считая абсолютные недостоверности равными ± 1 в последней значащей цифре

$$0.01 \cdot 10^{-5} : 1.76 \cdot 10^{-5} = 0.006$$

$$0.001 : 0.125 = 0.008$$

$$0.01 : 1.25 = 0.008$$

Находим сумму относительных недостоверностей:

$$0.006 + 0.008 + 0.008 = 0.022$$

Абсолютная недостоверность результата равна

$$0.022 \cdot 1.76 \cdot 10^{-6} = 0.04 \cdot 10^{-6}$$

Таким образом, недостоверность в последней цифре превышает 1 и правильнее округлить результат до $1.8 \cdot 10^{-6}$.

ПРИМЕР 6. Вычислите рН $6.3 \cdot 10^{-5}$ М раствора азотной кислоты.

Решение. При вычислении пользуемся таблицами четырехзначных логарифмов:

$$\text{pH} = -\lg 6.3 \cdot 10^{-5} = 5 - 0.7993 = 4.2007$$

В нестепенном члене логарифмируемого числа содержатся две значащие цифры, поэтому округляем мантиссу до двух цифр: рН 4.20.

ПРИМЕР 7. Какова концентрация хлорид-иона в растворе, если $pCl = 5.12$.

Решение. $[Cl^-] = \text{ant lg } 5.12 = 7.6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

Задачи

1. Сколько значащих цифр содержится в числах 125.4; 0.012; 904; $2 \cdot 10^{-2}$; $3.51 \cdot 10^3$; $3.00 \cdot 10^{-4}$?
2. Сколько значащих цифр содержится в числах 325.45; 0.00015; $1.2 \cdot 10^{-11}$; $1.20 \cdot 10^{-11}$; $0.01500 \cdot 10^{-4}$; 300.0?
3. Представьте в нормальном виде числа 10000 и 1200, учитывая, что недостоверна четвертая значащая цифра.
4. Сколько цифр нужно оставить в результате измерения силы тока 0.00576 А, если точность миллиамперметра $1 \cdot 10^{-6}$ А?
5. Округлите следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 10.13; 1.145; 0.3450; 0.3455.
6. Представьте в нормальном виде объем мерной колбы емкостью 200 мл, если точность измерения объема 1 мл.
7. Найдите суммы (результат округлите):
 - а) $6.75 + 0.443 + 15.28$;
 - б) $0.10 + 0.1 + 10$;
 - в) $1.153 + 2.127 + 3.150$.
8. Найдите разности (результат округлите):
 - а) $9.4514 - 9.0012$;
 - б) $1.1315 - 0.8355$;
 - в) $10.1412 - 10.0$.
9. Найдите суммы (результат округлите):
 - а) $2.0 \cdot 10^{-5} + 0.2 \cdot 10^{-3}$;
 - б) $4.183 \cdot 10^{-2} + 3.1 \cdot 10^{-3} + 5.13 \cdot 10^{-5}$.
10. Какова концентрация бромид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов 0.105 М раствора бромида калия, $1.1 \cdot 10^{-2}$ М раствора бромида кадмия и $2.03 \cdot 10^{-2}$ М бромоводородной кислоты?
11. Сколько граммов меди содержится в растворе, полученном при сливании по 0.5 л растворов $3 \cdot 10^{-5}$ и $4.05 \cdot 10^{-4}$ М сульфата меди?
12. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном смешиванием трех объемов 0.1 М раствора соляной кислоты и одного объема $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора азотной кислоты?
13. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном при смешивании равных объемов $1.0 \cdot 10^{-2}$ М раствора гидроксида натрия и $1.03 \cdot 10^{-3}$ М раствора гидроксида калия?

14. Найдите произведения (результат округлите): а) $5.1 \cdot 12.00$; б) $1.1 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1.25$; в) $0.975 \cdot 1.0$.
15. Вычислите результат: а) $144 : 1250$; б) $1.05 : 97.8$; в) $1 \cdot 10^{-6} : 0.25 \cdot 10^{-4}$.
16. Вычислите результат:
а) $(1.12 + 0.035) \cdot 15.2 + (0.035 - 0.01) \cdot 1.4$;
б) $\frac{(1.145 - 1.140) \cdot 14.81}{18.2}$.
17. Вычислите результат:
а) $\sqrt{0.3^2 + 0.2^2 + 0.1^2}$;
б) $\sqrt{\frac{4.1^2}{1.1} + \frac{1.0^2}{2.05}}$.
18. Каково содержание железа в руде, если на титрование аликвоты 10.00 мл раствора, полученного растворением навески 1.0000 г в 200 мл, израсходовано 8.16 мл 0.05010 М раствора бихромата калия?
19. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, если $K_s^\circ = 1.78 \cdot 10^{-10}$?
20. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра в присутствии $3.1 \cdot 10^{-3}$ М хлорида натрия (электростатическими взаимодействиями и побочными реакциями пренебрегите).
21. Найдите pH 0.01 М раствора азотной кислоты, $1.02 \cdot 10^{-4}$ М раствора соляной кислоты, 0.0010 М раствора гидроксида натрия.
22. Найдите pBr в растворе, полученном при сливании равных объемов $1.01 \cdot 10^{-3}$ М раствора бромиды калия и $2.0 \cdot 10^{-2}$ М раствора бромоводородной кислоты.
23. Найдите pH смеси равных объемов $2.01 \cdot 10^{-5}$ М раствора соляной и $1.1 \cdot 10^{-3}$ М раствора азотной кислоты.
24. Найдите pH воды, если $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$.
25. Какова концентрация ионов водорода в растворе с pH 5,40 ?

Глава 1

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ

В основе многих методов качественного обнаружения и количественного определения лежат химические реакции. В зависимости от условий состояние равновесия реакции характеризуется термодинамической, реальной или условной константой.

Термодинамическая константа

В большинстве случаев химические реакции обратимы. Для их количественного описания можно воспользоваться законом действующих масс. Состояние равновесия обратимой химической реакции



при постоянных температуре и давлении характеризуется константой равновесия

$$K^\circ = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Здесь K° — термодинамическая константа равновесия; a_A , a_B , a_C и a_D — активности исходных веществ А и В и продуктов реакции С и D.

Величина константы равновесия позволяет определить направление реакции и оценить глубину ее протекания. Термодинамические константы равновесия для различных типов химических реакций можно найти в специальных справочниках, а также в большинстве учебников по аналитической химии. Применительно к конкретной химической реакции константа равновесия имеет специальное название, например константа равновесия реакции комплексообразования

называется константой устойчивости, а константа равновесия реакции осаждения — растворения называется произведением растворимости. Выражение для константы равновесия также зависит от типа химической реакции.

Термодинамические (табличные) константы равновесия пригодны для расчетов (например, для вычисления рН раствора или растворимости осадка) при условии, что поведение исходных веществ и продуктов реакции существенно не осложняется электростатическими или конкурирующими химическими взаимодействиями с посторонними ионами. Иначе говоря, эти константы пригодны для расчетов равновесий в идеальных системах.

Концентрационная константа

При расчетах равновесий в реальных системах необходимо учитывать присутствие посторонних веществ и их влияние на поведение исходных веществ и продуктов изучаемой реакции. Это влияние может выразиться и в электростатическом взаимодействии ионов, и в химическом взаимодействии с образованием малодиссоциированных или малорастворимых продуктов. В обоих случаях наблюдается сдвиг равновесия изучаемой реакции. Концентрационная константа выражается через общие концентрации, а не активности исходных веществ и продуктов реакции. В том случае, когда посторонние вещества не вступают в конкурирующие химические реакции, концентрационную константу можно выразить через равновесные концентрации. Для удобства изучения часто концентрационную константу, выраженную через равновесные концентрации, называют реальной константой, а концентрационную константу, выраженную через общие концентрации, — условной константой.

Реальная константа. Состояние равновесия характеризуется реальной (концентрационной) константой

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

если отличия от идеальности обусловлены только электростатическими взаимодействиями А, В, С и D с посторонними ионами.

Активность и равновесная концентрация любого иона функционально связаны между собой простым соотношением. Например, для иона А

$$a_A = \gamma_A [A]$$

Коэффициент пропорциональности γ , называемый коэффициентом активности, характеризует степень отклонения системы от идеальной из-за электростатических взаимодействий ионов, участвующих в изучаемой реакции, с посторонними (или собственными, если их концентрация высока) ионами. В идеальной системе $a_A = [A]$ и коэффициент активности равен единице. Это означает, что электростатические взаимодействия отсутствуют.

Величина коэффициента активности зависит от заряда и ионной силы, создаваемой всеми ионами в растворе:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [i] z_i^2 \quad (1-2)$$

Здесь I — ионная сила; $[i]$ — равновесная концентрация иона; z_i — его заряд.

Коэффициенты активности индивидуальных ионов можно теоретически оценить по формулам Дебая — Хюккеля

$$-\lg \gamma_i = Az_i^2 \sqrt{I}, \quad \text{если } I < 0.01 \quad (1-3)$$

$$-\lg \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad \text{если } I < 0.1 \quad (1-4)$$

Здесь A и B — константы, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для воды при 20°C $A \cong 0.5$ и $B \cong 0.3$); a — расстояние максимального сближения ионов; эти величины обычно приводятся в справочных таблицах. Поскольку колебания в значениях a не слишком сказываются на конечном результате, рекомендуется брать постоянное значение $a = 3 \text{ \AA}$. Следовательно,

$$-\lg \gamma_i = \frac{0.5z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (1-5)$$

Коэффициент активности индивидуального иона нельзя измерить экспериментально, так как нельзя получить раствор, содержащий только положительные или только отрицательные ионы.

Для электролита $A_m B_n$ экспериментально можно определить лишь средний коэффициент активности, который связан с коэффициентами активности индивидуальных ионов γ_A и γ_B соотношениями:

для бинарного электролита AB $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_A \gamma_B}$

для электролита типа $A_m B_n$ $\gamma_{\pm} = \sqrt[m+n]{\gamma_A^m \gamma_B^n}$

Средний коэффициент активности можно рассчитать и теоретически, используя формулы Дебая — Хюккеля

$$-\lg \gamma_{\pm} = Az_A z_B \sqrt{I}, \quad \text{если } I < 0.01$$

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad \text{если } I < 0.1$$

Здесь a , A и B имеют те же значения, что и в формулах (1-3) и (1-4), поэтому

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{0.5z_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (1-6)$$

При низких ионных силах ($I < 0.1$) величины средних коэффициентов активности, рассчитанные по формулам Дебая — Хюккеля и найденные экспериментально, удовлетворительно совпадают. Это говорит о правомочности использования в этих условиях формул (1-3)–(1-4) для расчета величин γ_{\pm} и активности электролитов. Эти же формулы используются и для расчета коэффициентов активности индивидуальных ионов, хотя правильность таких расчетов нельзя проверить экспериментально.

Для более точного расчета коэффициентов активности предложено вводить в формулы Дебая — Хюккеля дополнительные члены. Например, уравнение Дэвиса позволяет вычислить коэффициенты активности электролитов и индивидуальных ионов для ионных сил 0.2 – 0.5 с погрешностью, не превышающей 10%. Уравнение Дэвиса для коэффициента активности индивидуального иона имеет вид:

$$-\lg \gamma_i = \frac{0.5z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.1z^2 I \quad (1-7)$$

а для среднего коэффициента активности электролита $A_m B_n$:

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{0.5z_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.1z_A z_B I$$

Величины коэффициентов активности индивидуальных ионов при различных ионных силах и средние коэффициенты активности для растворов электролитов разной концентрации, рассчитанные по формулам Дебая -- Хюккеля, приводятся в справочниках.

Зная коэффициенты активности, можно оценить активность иона или электролита в растворе. Для облегчения расчетов можно пользоваться следующими допущениями:

1. Коэффициенты активности ионов одинакового заряда независимо от радиуса ионов примерно равны. Поэтому в справочниках иногда приводятся усредненные величины коэффициентов активности для одно-, двух-, трех- и четырехзарядных ионов.

2. Коэффициенты активности нейтральных частиц в разбавленных растворах электролитов полагают равными единице.

3. Очень разбавленные растворы электролитов, например насыщенный раствор малорастворимого электролита, можно считать идеальными.

ПРИМЕР 1. Рассчитайте активности ионов калия и сульфата в 0.10 М растворе сульфата калия.

Решение. Рассчитываем ионную силу, создаваемую ионами калия и сульфата

$$I = \frac{1}{2}([K^+]z_{K^+}^2 + [SO_4^{2-}]z_{SO_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2}(0.20 \cdot 1^2 + 0.10 \cdot 2^2) = 0.3$$

В справочнике находим, что при ионной силе 0.3

$$\gamma_{K^+} = 0.81 \quad \text{и} \quad \gamma_{SO_4^{2-}} = 0.42$$

Поэтому в 0.10 М растворе сульфата калия

$$a_{K^+} = [K^+] \gamma_{K^+} = 0.20 \cdot 0.81 = 0.162$$

$$a_{SO_4^{2-}} = [SO_4^{2-}] \gamma_{SO_4^{2-}} = 0.10 \cdot 0.42 = 0.042$$

ПРИМЕР 2. Рассчитайте средний коэффициент активности для 0.10 М раствора гидроксида натрия и сравните его с экспериментально найденной величиной 0.764.

Решение. Рассчитываем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2}([Na^+]z_{Na^+}^2 + [OH^-]z_{OH^-}^2) = \frac{1}{2}(0.10 \cdot 1^2 + 0.10 \cdot 1^2) = 0.10$$

По формуле Дебая — Хюккеля (1-6) находим γ_{\pm} :

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{0.5z_{Na^+}z_{OH^-}\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{0.5 \cdot \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = 0.120, \text{ т. е. } \gamma_{\pm} = 0.757$$

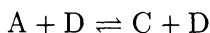
Как видно, в данном случае рассчитанное и экспериментально найденное значения среднего коэффициента активности близки; различие составляет 0.8%.

Часто при расчетах сложных равновесий коэффициенты активности принимают равными единице. Такое допущение оправдано по ряду причин. Во-первых, величины коэффициентов активности, найденные по формулам Дебая — Хюккеля, могут в этих случаях оказаться очень далекими от истинных. Во-вторых, влияние химических факторов на равновесие гораздо больше, чем электростатических сил, поэтому пренебрежение последними при расчетах сложных равновесий не вносит ощутимую погрешность в результаты.

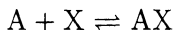
Условная константа. Если посторонние ионы способны вступать с А, В, С или D (см. реакцию 1-1) в конкурирующие реакции с образованием малодиссоциированных или малорастворимых соединений, то состояние равновесия в такой системе следует характеризовать условной константой

$$K' = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}$$

Если наряду с реакцией



протекают конкурирующие реакции



то в растворе кроме А присутствуют АХ, АХ₂ и т. д.

Очевидно, что равновесная концентрация любой формы в зависимости от условий составляет ту или иную часть общей концентрации:

$$[A] = \alpha_A c_A, \quad [AX] = \alpha_{AX} c_A \quad \text{и т. д.}$$

Коэффициент пропорциональности α называют α -коэффициентом (или молярной долей). Он характеризует глубину протекания конкурирующей реакции, например, между А и посторонним веществом, присутствующим в системе.

Поскольку $\alpha_A = \frac{[A]}{c_A}$, то в отсутствие конкурирующей реакции $\alpha_A = 1$, в случае ее протекания $\alpha_A < 1$. Заметим, что иногда удобнее использовать величину $\frac{1}{\alpha}$, называемую коэффициентом конкурирующей реакции. Конкретное выражение α (или $\frac{1}{\alpha}$) зависит от типа конкурирующей реакции (см. примеры).

Расчет реальных и условных констант

Запишем соотношение между a_A , $[A]$ и c_A :

для идеальной системы

$$a_A = [A] = c_A, \quad \text{так как } \gamma_A = 1, \quad \alpha_A = 1$$

для реальной системы

$$a_A = \gamma_A [A] = \gamma_A c_A, \quad \text{если } \gamma_A < 1 \text{ и } \alpha_A = 1$$

$$a_A = \gamma_A [A] = \gamma_A \alpha_A c_A, \quad \text{если } \gamma_A \text{ и } \alpha_A < 1$$

Отсюда вытекают соотношения между термодинамической, реальной и условной константами равновесия

$$K^\circ = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \cdot \frac{\alpha_C^c \alpha_D^d}{\alpha_A^a \alpha_B^b}$$

Зная K° и умея оценить степень отклонения от идеальности (т. е. имея данные для расчета γ и α), можно рассчитать реальную константу, которая в отличие от K° зависит не только от p и T , но и от I , а именно:

$$K = K^\circ \left/ \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \right.$$

или условную константу равновесия, которая зависит от p , T , I и условий протекания конкурирующих реакций:

$$K' = K^\circ \left/ \frac{\alpha_C^c \alpha_D^d}{\alpha_A^a \alpha_B^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \right.$$

ПРИМЕР 3. Термодинамическая константа кислотности азотистой кислоты равна $6.2 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте реальную константу в растворе с ионной силой 0.01.

Решение. В таблицах находим значения коэффициентов активности ионов H^+ и NO_2^- при ионной силе 0.01: $\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{NO}_2^-} = 0.89$. Коэффициент активности молекул азотистой кислоты равен единице.

$$K^\circ = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{NO}_2^-}}{a_{\text{HNO}_2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{NO}_2^-}$$

Отсюда

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{K^\circ}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{NO}_2^-}} = \frac{6.2 \cdot 10^{-4}}{(0.89)^2} = 7.8 \cdot 10^{-4}$$

За счет электростатических взаимодействий диссоциация азотистой кислоты усилилась, однако, как показывает следующий пример, электростатические взаимодействия между ионами не могут в заметной степени повлиять на состояние равновесия в системе.

ПРИМЕР 4. Как изменится рН 0.010 М раствора уксусной кислоты, если в него добавить хлорид калия до конечной концентрации 0.020 М?

Решение. Уксусная кислота слабая, поэтому в отсутствие постороннего электролита ионную силу можно принять равной нулю. Это дает право для вычисления рН воспользоваться термодинамической константой кислотности.

$$\begin{aligned} a_{\text{H}^+} &= \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \\ &= \sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-2}} = 4.18 \cdot 10^{-4} \\ \text{pH} &= 3.38 \end{aligned}$$

Для расчета рН после добавления хлорида калия необходимо вычислить реальную константу кислотности уксусной кислоты

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\circ}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

Вычисляем ионную силу, создаваемую ионами калия и хлорида:

$$I = \frac{1}{2}(0.020 \cdot 1^2 + 0.020 \cdot 1^2) = 0.020$$

При ионной силе 0.020 $\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0.87$. Поэтому

$$K = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{(0.87)^2} = 2.31 \cdot 10^{-5}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \\ &= \sqrt{2.31 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-2}} = 4.80 \cdot 10^{-4} \text{М} \\ \text{pH} &= 3.32 \end{aligned}$$

Итак, увеличение ионной силы от нуля до 0.020 вызвало изменение рН раствора уксусной кислоты всего на 0.06 единиц рН.

Замечание. В некоторых учебниках можно встретить следующие символы: K^T , K^p , K^y вместо соответственно K° , K и K' , f вместо γ и μ вместо I .

Общий подход к решению равновесий

Довольно часто возникает необходимость рассчитывать:

- 1) активность иона по известной равновесной концентрации и по активности — равновесную концентрацию иона;
- 2) равновесные концентрации ионов или молекул по известной общей (аналитической) концентрации и общую концентрацию вещества по заданной равновесной концентрации.

Для выполнения этих расчетов используют математический аппарат, основанный на уравнении Льюиса и Дебая — Хюккеля, условия материального баланса и электронейтральности.

Условие материального баланса. Суть условия материального баланса состоит в том, что при протекании реакции в изолированной системе число атомов данного типа остается неизменным во времени.

ПРИМЕР 5. Напишите уравнение материального баланса для раствора щавелевой кислоты.

Решение. В результате диссоциации щавелевой кислоты в растворе существуют ионы HC_2O_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, H^+ и молекулы $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Общая концентрация щавелевой кислоты есть сумма равновесных концентраций всех частиц (ионов, молекул), содержащих атомы С и О (обозначим в этом случае концентрацию символом $c_{\text{C}_2\text{O}_4}$), или же всех частиц, содержащих Н (c_{H}). Тогда уравнение материального баланса можно записать так:

$$c_{\text{C}_2\text{O}_4} = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

или

$$c_{\text{H}} = [\text{H}^+] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

(концентрация молекул $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ удвоена, поскольку щавелевая кислота содержит два атома водорода)

Условие электронейтральности. Условие электронейтральности означает, что в единице объема сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных зарядов, т. е. в общем виде

$$\sum_{i=0}^n [i]z_i = 0$$

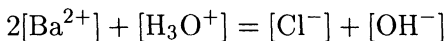
ПРИМЕР 6. Составьте уравнение электронейтральности для водного раствора нитрата калия.

Решение. В водном растворе нитрата калия имеются ионы K^+ , NO_3^- и ионы H_3O^+ и OH^- , образующиеся при диссоциации воды. Уравнение электронейтральности поэтому следует записать так:

$$[\text{K}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

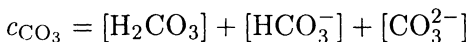
ПРИМЕР 7. Составьте уравнение электронейтральности для водного раствора хлорида бария.

Решение. Здесь следует учесть, что в растворе присутствуют одно- и двухзарядные ионы. Это приводит к необходимости удвоения концентрации двухзарядного иона для соблюдения баланса зарядов, поскольку при диссоциации хлорида бария хлорид-ионов образуется в два раза больше, чем ионов бария. Итак,



ПРИМЕР 8. Рассчитайте равновесную концентрацию карбонат-иона в $1.25 \cdot 10^{-3}$ М растворе угольной кислоты при рН 6.00.

Решение. Запишем уравнение материального баланса для раствора угольной кислоты:



Выразим равновесные концентрации гидрокарбонат-иона и угольной кислоты через искомую концентрацию карбонат-иона, воспользовавшись для этого выражениями для констант кислотности угольной кислоты, и подставим в уравнение материального баланса

$$\begin{aligned} c_{\text{CO}_3} &= [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\text{HCO}_3^-}^a} + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a K_{\text{HCO}_3^-}^a} = \\ &= [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HCO}_3^-}^a} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{HCO}_3^-}^a K_{\text{HCO}_3^-}^a} \right) \end{aligned}$$

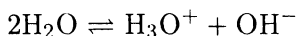
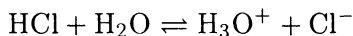
Отсюда

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}] &= \frac{c_{\text{CO}_3} K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a K_{\text{HCO}_3^-}^a}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a + K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a K_{\text{HCO}_3^-}^a} = \\ &= \frac{1.25 \cdot 10^{-3} \cdot 4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 5.0 \cdot 10^{-11}}{(1.0 \cdot 10^{-6})^2 + 1.0 \cdot 10^{-6} \cdot 4.5 \cdot 10^{-7} + 4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 5.0 \cdot 10^{-11}} = \\ &= 1.9 \cdot 10^{-8} \text{ М} \end{aligned}$$

Существует два способа решения задачи при установлении в растворе более чем одного равновесия.

Первый способ предполагает следующий ход решения: после написания всех возможных для данной системы химических реакций, уравнений материального баланса и электронейтральности устанавливаются, соответствует ли число неизвестных величин в уравнениях числу независимых уравнений. Если да, то решение системы уравнений затруднений вызвать не должно. И противном случае однозначное решение получить невозможно. Надо сократить число неизвестных, сделав ряд допущений. После получения приближенного решения рекомендуется проверить правомочность сделанных допущений.

По второму способу следует выделить доминирующее равновесие и уравнение материального баланса составить только с учетом этого равновесия. Например, при вычислении рН раствора соляной кислоты нужно написать два уравнения:



В не очень разбавленных растворах доминирует первое равновесие, поскольку диссоциацией воды можно пренебречь.

В данном пособии используется, как правило, второй способ.

Задачи

1. Рассчитайте средний коэффициент активности иодида натрия в 0.20 М растворе и сравните с экспериментальной величиной 0.751.
2. Рассчитайте средний коэффициент активности хлорида кальция в 0.01 М растворе и сравните с экспериментальной величиной 0.518.
3. Рассчитайте средний коэффициент активности хлорида алюминия в 0.10 М растворе и сравните с экспериментальной величиной 0.340.
4. Рассчитайте коэффициент активности хлорид-иона в 0.02 М растворе хлорида кальция и сравните с табличным значением.
5. Рассчитайте активность иона водорода в 0.010 М растворе соляной кислоты.
6. Рассчитайте активность иона водорода в 0.010 М растворе соляной кислоты в присутствии 0.05 М сульфата натрия.

7. Рассчитайте равновесную концентрацию и активность ацетат-иона в 0.100 М растворе уксусной кислоты в присутствии 0.050 М хлорида натрия.
8. Рассчитайте реальную константу диссоциации уксусной кислоты в 0.100 М растворе хлорида калия.
9. Рассчитайте реальную константу диссоциации уксусной кислоты в 0.100 М растворе сульфата калия.
10. Рассчитайте реальную константу диссоциации щавелевой кислоты по первой ступени в присутствии 0.010 М хлорида калия.
11. Выведите формулу зависимости величины реальной константы диссоциации от ионной силы для:
 - а) одноосновной кислоты;
 - б) двухосновной кислоты.
12. Напишите уравнения электронейтральности для водных растворов:
 - а) сульфата калия;
 - б) хлорида кальция;
 - в) гидроксида кальция;
 - г) хлорида железа (III);
 - д) серной кислоты.
13. Напишите уравнения электронейтральности для:
 - а) разбавленного водного раствора соляной кислоты;
 - б) концентрированной соляной кислоты;
 - в) смеси водных растворов хлорида кальция и хлорида калия;
 - г) смеси водных растворов ацетата натрия и уксусной кислоты.
14. Рассчитайте равновесную концентрацию гидрокарбонат-иона в 0.10 М растворе карбоната аммония при рН 9.00.
15. Рассчитайте равновесную концентрацию сульфид-иона в 0.10 М растворе сульфида аммония при рН 7.00.
16. Рассчитайте общую концентрацию оксалата натрия, обеспечивающую равновесную концентрацию оксалат-иона $1.0 \cdot 10^{-3}$ М при рН 4.00.
17. Рассчитайте общую концентрацию карбоната аммония, обеспечивающую при рН 5.00 равновесную концентрацию гидрокарбонат-иона $1.0 \cdot 10^{-2}$ М.
18. При каком рН равновесная концентрация сульфид-иона в 0.100 М растворе сульфида аммония равна 0.010 М?

Контрольные вопросы

1. Что такое идеальная система? Назовите основные причины отклонения реальной системы от идеальной.
2. Напишите конкретное выражение и дайте названия и обозначения для констант равновесия: а) кислотно-основной реак-

ции; б) реакции осаждения — растворения; в) реакции комплексообразования.

3. Что такое активность? Как связаны активность иона и его равновесная концентрация? Что такое ионная сила?
4. Что такое средний коэффициент активности электролита?
5. Что такое коэффициент активности индивидуального иона? Как он связан со средним коэффициентом активности электролита?
6. Запишите формулы Дебая — Хюккеля для расчета среднего коэффициента активности электролита в зависимости от ионной силы.
7. Запишите формулы Дебая — Хюккеля для расчета коэффициентов активности индивидуальных ионов в зависимости от ионной силы.
8. Как влияет заряд иона на величину коэффициента активности?
9. Какие допущения можно сделать при оценке коэффициентов активности индивидуальных ионов?
10. Что такое термодинамическая константа равновесия? Какие факторы влияют на ее величину?
11. Что такое реальная (концентрационная) константа равновесия? Какие факторы на нее влияют?
12. Как связаны термодинамическая и реальная константы равновесия?
13. Что такое условная константа равновесия? Какие факторы влияют на ее величину?
14. Как связаны термодинамическая и условная константы равновесия?
15. Как связаны реальная и условная константы равновесия?
16. Как связаны равновесная и общая концентрации?
17. Что такое α -коэффициент (молярная доля)? Что он характеризует? Какие факторы влияют на его величину?
18. Назовите возможные типы конкурирующих реакций, если основной реакцией является: а) кислотно-основная; б) осаждения — растворения; в) окисления — восстановления; г) комплексообразования.
19. Что такое коэффициент конкурирующей реакции? Что он характеризует? От чего зависит его конкретное выражение?
20. Как рассчитать коэффициент для конкурирующей реакции комплексообразования, кислотно-основной реакции?
21. Как рассчитать равновесные концентрации компонентов системы в заданных условиях?
22. В чем суть условия материального баланса? Сформулируйте принцип решения уравнения материального баланса.
23. В чем суть условия электронейтральности?

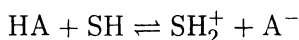
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ

Кислотно-основные реакции играют важную роль в различных областях химии. Направление и глубина протекания многих реакции, используемых в аналитической химии, зависит от величины рН. Наибольшее признание из всех известных теорий кислот и оснований получила протолитическая теория Брэнстеда и Лоури.

Основные положения теории кислот и оснований

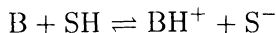
Кислотно-основные реакции осуществляются за счет переноса протона от кислоты к основанию. Иначе говоря, кислота является донором, а основание акцептором протонов. Существуют также вещества, способные как отдавать, так и принимать протоны; они называются амфолитами. Кислотами могут быть молекулы (HCl, HCN), катионы (NH_4^+ , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), анионы (HCO_3^- , H_2PO_4^-). Основания также могут быть нейтральными (NH_3 , $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), положительно заряженными ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$) и отрицательно заряженными (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HS^-). Амфолитами могут быть и заряженные (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$) и нейтральные (H_2O , NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH) частицы.

Вследствие малого размера протон обладает высокой поляризующей способностью и не может существовать в растворах в свободном виде. Поэтому реакцию диссоциации кислоты HA следует записывать так:



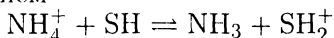
Здесь SH --- растворитель, проявляющий свойства основания (акцептор протонов).

Аналогично можно записать и реакцию диссоциации основания В:

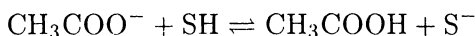


Здесь растворитель проявляет свойства донора протонов, т. е. кислоты.

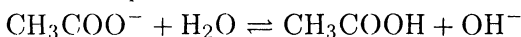
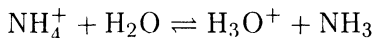
Диссоциация заряженной кислоты, например NH_4^+ , описывается уравнением



Аналогично для заряженного основания, например CH_3COO^- , следует записать



Нетрудно видеть, что если растворителем является вода, то эти реакции



в рамках теории Аррениуса называются реакциями гидролиза. Следовательно, гидролиз есть частный случай кислотно-основного равновесия и представляет собой реакцию диссоциации заряженных кислот и оснований в воде.

Константу взаимодействия кислоты HA с растворителем SH

$$K_{HA,SH}^a = \frac{a_{SH_2^+} a_{A^-}}{a_{HA}}$$

называют константой диссоциации кислоты HA (константой кислотности). В достаточно разбавленных растворах $a_{SH_2^+}$ — постоянная величина и практически не отличается от активности чистого растворителя, поэтому она включается в величину константы равновесия.

Аналогично константу равновесия реакции взаимодействия основания В с растворителем SH

$$K_{B,SH}^b = \frac{a_{BH^+} a_{S^-}}{a_B}$$

называют константой диссоциации основания (константой основности).

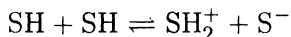
Легко видеть, что $K_{\text{HA,SH}}^a$ и $K_{\text{B,SH}}^b$ являются произведением двух гипотетических констант — «собственной» константы диссоциации кислоты HA (или основания B) и константы диссоциации растворителя SH по основному или кислотному типу соответственно:

$$K_{\text{HA,SH}}^a = K_{\text{HA}}^a K_{\text{SH}}^b$$

$$K_{\text{B,SH}}^b = K_{\text{B}}^b K_{\text{SH}}^a$$

Совершенно очевидно, что сила кислоты или основания в значительной степени зависит от кислотно-основных свойств растворителя. Чем более сильным основанием является растворитель, тем в большей степени диссоциируют в нем кислоты и тем в меньшей степени — основания. Наоборот, растворители с ярко выраженными кислотными свойствами усиливают диссоциацию оснований и подавляют диссоциацию кислот. Если при этом по «собственной» силе рассматриваемые кислоты (или основания) не слишком различаются, то растворитель с достаточно выраженными кислотными свойствами (протогенный) нивелирует эти различия у этих растворенных в нем оснований, но отчетливо дифференцирует кислоты. Наоборот, растворитель с хорошо выраженными основными свойствами (протофильный) нивелирует силу таких кислот и дифференцирует основания. В любом растворителе самой сильной кислотой является сольватированный протон — ион лиония, а самым сильным основанием — ион литата. Так, в водном растворе самой сильной кислотой является ион гидроксония H_3O^+ (H_9O_4^+), а самым сильным основанием — гидроксид-ион OH^- . В жидком аммиаке самая сильная кислота — ион аммония NH_4^+ , а самое сильное основание — амид-ион NH_2^- .

Большинство растворителей способно проявлять и кислотные, и основные свойства, т. е. являются амфотерными (амфипротными). К ним относятся вода, низшие спирты, жидкий аммиак, безводные муравьиная и уксусная кислоты и т. п. Для амфотерных растворителей характерна реакция автопротолиза



константа равновесия которой

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

называется константой автопротолиза.

Несложно вывести очень полезное для расчетов уравнение, связывающее константу диссоциации кислоты HA , константу диссоциации сопряженного основания¹ и константу автопротолиза растворителя SH :

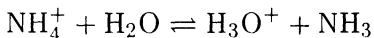
$$K_{\text{SH}} = K_{\text{HA},\text{SH}}^a \cdot K_{\text{A}^-, \text{SH}}^b \quad (2-1)$$

Это уравнение даст возможность, располагая одной из констант сопряженной кислотно-основной пары, которая есть в справочных таблицах, рассчитать другую, которой в справочниках может и не быть.

Надо помнить, что в таблицах значения K_{HA}^a и K_{B}^b даются применительно к определенному растворителю. Если индекс у константы опущен, то следует понимать, что растворителем является вода.

ПРИМЕР 1. Чему равна константа кислотности иона аммония?

Решение. Реакцию диссоциации кислоты NH_4^+ в воде



характеризует

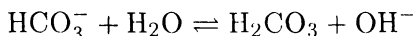
$$K_{\text{NH}_4^+}^a = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_3}^b}$$

Значения K_w и $K_{\text{NH}_3}^b$ равны $1.0 \cdot 10^{-14}$ и $1.76 \cdot 10^{-5}$ соответственно.

$$K_{\text{NH}_4^+}^a = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.76 \cdot 10^{-5}} = 5.68 \cdot 10^{-10}$$

ПРИМЕР 2. Чему равна константа основности гидрокарбонат-иона?

Решение. Согласно уравнению реакции диссоциации

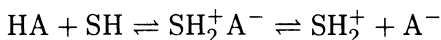


¹ В современных справочных таблицах приводятся только величины K_{HA}^a .

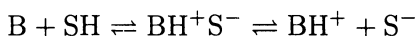
сопряженной кислотой для иона HCO_3^- является угольная кислота. Поэтому по формуле (2-1):

$$K_{\text{HCO}_3^-}^b = \frac{K_w}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{4.5 \cdot 10^{-7}} = 2.2 \cdot 10^{-8}$$

Диэлектрическая проницаемость растворителя также влияет на величину константы диссоциации кислоты и основания. Поскольку работа по разделению зарядов обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости, то в полярных растворителях термины «диссоциация» и «ионизация» равнозначны. Это означает, что в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (например, в воде) диссоциация проходит практически нацело и стадию образования ионной пары $\text{SH}_2^+ \text{A}^-$ или $\text{BH}^+ \text{S}^-$ согласно уравнениям



или



можно не рассматривать. В растворителях с малой диэлектрической проницаемостью реакцией образования ионных пар пренебречь нельзя, и суммарная константа диссоциации является функцией константы ионизации (для стадии образования ионной пары) и константы диссоциации образовавшейся ионной пары. Поэтому с понижением диэлектрической проницаемости растворителя сила кислоты или основания уменьшается.

В меньшей степени диэлектрическая проницаемость сказывается на величинах констант диссоциации заряженных кислот и оснований. Это связано с тем, что не нужно совершать работу по разделению зарядов:



или



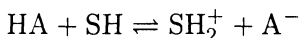
Расчет рН растворов кислот и оснований

Кислотно-основные реакции — частный случай равновесия в гомогенной системе, поэтому расчеты равновесных концентраций компонентов реакции основаны на использовании закона действующих масс и условия материального баланса.

При вычислении рН следует помнить, что характеристика логарифма не является значащей цифрой и указывает лишь на порядок логарифмируемого числа; количество значащих цифр мантиссы должно быть равно количеству цифр исходного числа. Например, для раствора, содержащего $3.5 \cdot 10^{-2}$ М ионов водорода, $\text{pH} = -\lg 3.5 \cdot 10^{-2} = 1.46$.

Обычно значение рН округляют не менее чем до второго знака после запятой. Большой точности в большинстве случаев нельзя достигнуть, поскольку величины констант диссоциации кислот и оснований, как правило, имеют погрешность во втором знаке после запятой. Поэтому для раствора, содержащего $5.34 \cdot 10^{-6}$ М ионов водорода, $\text{pH} = -\lg 5.34 \cdot 10^{-6} = 5.27$ (а не 5.272).

Расчет рН растворов сильных кислот и оснований. Запишем реакцию диссоциации сильной кислоты



Для того, чтобы расчетные формулы не были громоздкими, будем везде (кроме уравнений реакций) вместо SH_2^+ (или H_3O^+ в водных растворах) писать H^+ , помня, что в растворе протон существует в сольватированном состоянии. Здесь и в дальнейших расчетах для простоты полагаем коэффициенты активности равными единице. Поэтому в растворе сильной кислоты

$$a_{\text{H}^+} \cong [\text{H}^+] = c_{\text{HA}} \quad \text{и} \quad \text{pH} = -\lg c_{\text{HA}} \quad (2-2)$$

ПРИМЕР 3. Рассчитайте рН 0.001 М раствора соляной кислоты.

Решение. Для раствора сильной кислоты

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HA}} = 0.001 \text{ М} \\ \text{pH} = 3.00$$

По аналогии с раствором сильной кислоты для раствора сильного основания В

$$a_{\text{OH}^-} \cong [\text{OH}^-] = c_{\text{B}}; \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{c_{\text{B}}} \\ \text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - \text{p}c_{\text{B}} \quad (2-3)$$

ПРИМЕР 4. Рассчитайте рН 0.001 М раствора гидроксида натрия.

Решение. Поскольку имеем раствор сильного основания, то

$$\begin{aligned}[\text{OH}^-] &= c_{\text{NaOH}} = 0.001 \text{ М} \\ [\text{H}^+] &= \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ М} \\ \text{рН} &= 11.00\end{aligned}$$

Подобные расчеты можно проводить лишь в том случае, если в растворе нет других источников протонов или ими можно пренебречь. Так, в достаточно концентрированных растворах кислот ($c \geq 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$) протонами, образующимися при диссоциации воды, можно пренебречь, в менее же концентрированных растворах диссоциацию воды следует учитывать.

При вычислении рН диссоциацию растворителя учитывают с помощью уравнения электронейтральности.

ПРИМЕР 5. Рассчитайте рН $1.0 \cdot 10^{-8} \text{ М}$ раствора соляной кислоты.

Решение. Запишем уравнение электронейтральности

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

где концентрация протонов H^+ — это сумма протонов, образующихся при диссоциации соляной кислоты и при диссоциации воды, что и выражается первым и вторым слагаемым в правой части.

Соляная кислота — сильная кислота, поэтому $[\text{Cl}^-] = c_{\text{HCl}}$.

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

$$[\text{H}^+]^2 - c_{\text{HCl}}[\text{H}^+] - K_w = 0$$

$$[\text{H}^+]^2 - 1.0 \cdot 10^{-8}[\text{H}^+] - 1.0 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \cdot 10^{-8} + \sqrt{1.0 \cdot 10^{-16} + 4 \cdot 1.0 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1.05 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

$$\text{рН} = 6.98$$

Без учета диссоциации воды получили бы ошибочный результат $\text{pH} = 8.00$.

Расчет pH растворов слабых кислот. Если степень диссоциации кислоты мала ($h < 5\%$), то можно полагать, что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты равна ее общей концентрации. Тогда

$$K_{\text{HA}}^a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HA}}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}}^a c_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{HA}}^a + \text{p}c_{\text{HA}}) \quad (2-4)$$

Если $h > 5\%$, необходимо учитывать, что $[\text{HA}] \neq c_{\text{HA}}$ и поэтому

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_{\text{HA}}^a + \sqrt{(K_{\text{HA}}^a)^2 + 4K_{\text{HA}}^a c_{\text{HA}}}}{2} \quad (2-5)$$

ПРИМЕР 6. Рассчитайте pH 0.10 М раствора уксусной кислоты.

Решение. Поскольку в 0.10 М растворе уксусной кислоты степень диссоциации CH_3COOH $h < 5\%$ (табличные данные), то в хорошем приближении

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.10 \text{ М}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} =$$

$$= \sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}} = 1.32 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 2.88$$

ПРИМЕР 7. Рассчитайте pH 0.10 М раствора фосфорной кислоты.

Решение. Поскольку константы диссоциации фосфорной кислоты по стадиям значительно различаются ($7.08 \cdot 10^{-3}$; $6.17 \cdot 10^{-8}$; $4.68 \cdot 10^{-13}$), то можно пренебречь диссоциацией по второй и третьей стадиям.

Оценим степень диссоциации фосфорной кислоты при концентрации 0.10 М:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_3\text{PO}_4}^a}{c_{\text{H}_3\text{PO}_4}}} \cdot 100 = \sqrt{\frac{7.08 \cdot 10^{-3}}{1.0 \cdot 10^{-1}}} \cdot 100 \cong 27\%$$

Следовательно, $[\text{H}_3\text{PO}_4] \neq c_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ и по формуле (2-5)

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{-K_{\text{H}_3\text{PO}_4}^a + \sqrt{(K_{\text{H}_3\text{PO}_4}^a)^2 + 4K_{\text{H}_3\text{PO}_3}^a c_{\text{H}_3\text{PO}_4}}}{2} = \\ &= \frac{-7.08 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(7.08 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 7.08 \cdot 10^{-3} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}}}{2} = \\ &= 2.33 \cdot 10^{-2} \text{ М} \\ \text{рН} &= 1.63 \end{aligned}$$

В разбавленных растворах ($c \leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$) кислот с $K_{\text{HA}}^a < 1 \cdot 10^{-6}$ диссоциацией растворителя пренебрегать нельзя. Запишем уравнение электронейтральности

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

Выразим $[\text{A}^-]$ и $[\text{OH}^-]$ через K_{HA}^a и K_w соответственно

$$\begin{aligned} [\text{A}^-] &= \frac{K_{\text{HA}}^a c_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]} \\ [\text{OH}^-] &= \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \end{aligned}$$

и подставим в уравнение электронейтральности

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{HA}}^a c_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Решим это уравнение относительно H^+ :

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^2 &= K_{\text{HA}}^a c_{\text{HA}} + K_w \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{\text{HA}}^a c_{\text{HA}} + K_w} \end{aligned} \quad (2-6)$$

ПРИМЕР 8. Рассчитайте рН $1,0 \cdot 10^{-4}$ М раствора фенола.

Решение. В данном случае диссоциацией воды пренебрегать нельзя, поскольку имеем разбавленный раствор очень слабой кислоты ($K^a = 1,0 \cdot 10^{-10}$). Поэтому по формуле (2-6)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} + 1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,41 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

$$\text{рН} = 6,85$$

Расчет рН растворов слабых оснований. Если степень диссоциации основания в растворе менее 5%, можно считать, что равновесная концентрация недиссоциированного основания равна общей концентрации. Поэтому

$$[\text{B}^-] = \sqrt{K_{\text{B}}^b c_{\text{B}}}, \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{\text{B}}^b c_{\text{B}}}} \quad (2-7)$$

$$\text{рН} = \text{р}K_w - \frac{\text{р}K_{\text{B}}^b}{2} - \frac{\text{р}c_{\text{B}}}{2}$$

Для более сильных оснований (степень диссоциации $> 5\%$) допущение о равенстве равновесной концентрации недиссоциированного основания и общей концентрации неправомерно, и вычисления следует проводить по формулам:

$$[\text{B}^-] = \frac{-K_{\text{B}}^b + \sqrt{(K_{\text{B}}^b)^2 + 4K_{\text{B}}^b c_{\text{B}}}}{2}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{2K_w}{-K_{\text{B}}^b + \sqrt{(K_{\text{B}}^b)^2 + 4K_{\text{B}}^b c_{\text{B}}}} \quad (2-8)$$

ПРИМЕР 9. Рассчитайте рН 0,1 М раствора аммиака.

Решение. Степень диссоциации аммиака в $1,0 \cdot 10^{-1}$ М водном растворе меньше 5% (по табличным данным $h = 1,3\%$). Следовательно,

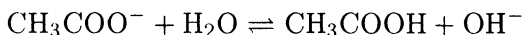
$$[\text{NH}_3] \cong c_{\text{NH}_3} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ М}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{\text{NH}_3}^b c_{\text{NH}_3}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}}} = 7,52 \cdot 10^{-12} \text{ М}$$

$$\text{рН} = 11,12$$

ПРИМЕР 10. Рассчитайте рН 0.10 М раствора ацетата натрия.

Решение. Константы основности ацетат-иона



в справочных таблицах нет, рассчитаем ее по уравнению (2-1)

$$K_{\text{CH}_3\text{COO}}^b = \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.75 \cdot 10^{-5}} = 5.71 \cdot 10^{-10}$$

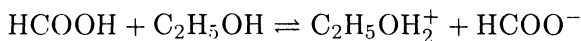
Величина константы диссоциации указывает на то, что ацетат-ион — очень слабое основание. В таких случаях, строго говоря, следует учитывать диссоциацию воды. Но поскольку по условию задачи концентрация раствора достаточно велика, диссоциацией воды можно пренебречь и для расчета использовать формулу (2-7):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COO}}^b \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}} = \\ &= \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{5.71 \cdot 10^{-10} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}}} = 1.32 \cdot 10^{-9} \text{ М} \\ \text{рН} &= 8.83 \end{aligned}$$

Расчет рН неводных растворов кислот и оснований. Математический аппарат, используемый для расчета рН водных растворов кислот и оснований, пригоден для расчета рН кислот и оснований в любом растворителе. Для этого следует из справочных таблиц взять значение константы автопротолиза соответствующего растворителя и значение константы диссоциации кислоты (основания) в данном растворителе.

ПРИМЕР 11. Рассчитайте рН $1.0 \cdot 10^{-3}$ М раствора муравьиной кислоты в этиловом спирте.

Решение. Запишем реакцию диссоциации муравьиной кислоты в этиловом спирте:



Находим в таблицах значение $K_{\text{HCOOH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^a$:

$$K_{\text{HCOOH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 7.08 \cdot 10^{-10}$$

Оценим степень диссоциации муравьиной кислоты в этиловом спирте:

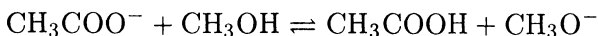
$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{HCOOH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^a}{c_{\text{HCOOH}}}} \cdot 100 = \sqrt{\frac{7.08 \cdot 10^{-10}}{1.0 \cdot 10^{-3}}} \cdot 100 \cong 0.1\%$$

Так как кислота слабая, по формуле (2-4)

$$\begin{aligned} [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] &= \sqrt{K_{\text{HCOOH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^a c_{\text{HCOOH}}} = \\ &= \sqrt{7.08 \cdot 10^{-10} \cdot 1.0 \cdot 10^{-3}} = 8.41 \cdot 10^{-7} \text{ M} \\ \text{pH} &= -\lg[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] = 6.08 \end{aligned}$$

ПРИМЕР 12. Вычислите pH 0.010 M раствора ацетата натрия в метиловом спирте.

Решение. Запишем реакцию диссоциации ацетат-иона в метиловом спирте



Константа автопротолиза метилового спирта

$$K_{\text{CH}_3\text{OH}} = [\text{CH}_3\text{OH}_2^+][\text{CH}_3\text{O}^-] = 2.0 \cdot 10^{-17}$$

Рассчитаем $K_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{CH}_3\text{OH}}^b$, найдя в таблицах значение $K_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{CH}_3\text{OH}}^a = 2.0 \cdot 10^{-10}$.

$$K_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{CH}_3\text{OH}}^b = \frac{2.0 \cdot 10^{-17}}{2.0 \cdot 10^{-10}} = 1.0 \cdot 10^{-7}$$

Оценим степень диссоциации

$$h = \sqrt{\frac{1.0 \cdot 10^{-7}}{1.0 \cdot 10^{-2}}} \cdot 100 \cong 0.3\%$$

Для вычисления концентрации CH_3O^- , следовательно, можно воспользоваться формулой (2-7):

$$[\text{CH}_3\text{O}^-] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{CH}_3\text{OH}}^b c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \\ = \sqrt{1.0 \cdot 10^{-7} \cdot 1.0 \cdot 10^{-2}} = 3.16 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{CH}_3\text{OH}} - \lg[\text{CH}_3\text{O}^-] = 16.70 - 4.50 = 12.20$$

ПРИМЕР 13. Найдите интервал изменения рН при переходе от $1.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ раствора сильной кислоты к $1.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ раствору сильного основания в воде и в этиловом спирте.

Решение. Константа автопротолиза воды $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$ (25°C). Для $1.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ раствора сильной кислоты

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1.0 \cdot 10^{-2} = 2.00$$

Для $1.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ раствора сильного основания

$$\text{pH} = -\lg \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.0 \cdot 10^{-2}} = 12.0$$

$$\Delta \text{pH} = 10.00$$

Константа автопротолиза этилового спирта $K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1.0 \cdot 10^{-19}$. Для $1.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ раствора сильной кислоты в этиловом спирте

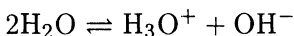
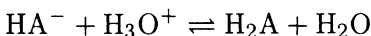
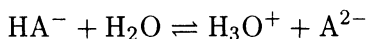
$$\text{pH} = -\lg[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] = -\lg 1.0 \cdot 10^{-2} = 2.00$$

Для $1.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ раствора сильного основания в этиловом спирте

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - \text{p}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = -\lg \frac{1.0 \cdot 10^{-19}}{1.0 \cdot 10^{-2}} = 17.00$$

$$\Delta \text{pH} = 15.00$$

Расчет рН растворов амфолитов. В водном растворе амфолита HA^- устанавливаются равновесия:



Как видно, $[\text{H}_3\text{O}^+] \neq [\text{A}^{2-}]$, поскольку часть ионов водорода связана в H_2A . Поэтому (с учетом диссоциации воды)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] + [\text{OH}^-]$$

Подстановка $[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{A}^{2-}]$ и $[\text{OH}^-]$, выраженных через $K_{\text{H}_2\text{A}}^a$, $K_{\text{HA}^-}^a$ и K_w дает:

$$[\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{\text{H}_2\text{A}}^a} = \frac{K_{\text{HA}^-}^a[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

После преобразования получаем

$$[\text{H}^+]^2(K_{\text{H}_2\text{A}}^a + [\text{HA}^-]) = K_{\text{H}_2\text{A}}^a(K_{\text{HA}^-}^a[\text{HA}^-] + K_w)$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{A}}^a(K_{\text{HA}^-}^a[\text{HA}^-] + K_w)}{K_{\text{H}_2\text{A}}^a + [\text{HA}^-]}} \quad (2-9)$$

Применительно к конкретным случаям формулу (2-9) можно упростить.

1. Если $K_{\text{H}_2\text{A}}^a$ и $K_{\text{HA}^-}^a$ не слишком близки, то можно полагать, что $[\text{H}_2\text{A}]$ и $[\text{A}^{2-}] \ll [\text{HA}^-]$ и $[\text{HA}^-] = c_{\text{HA}^-}$. Тогда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{A}}^a(K_{\text{HA}^-}^a c_{\text{HA}^-} + K_w)}{K_{\text{H}_2\text{A}}^a + c_{\text{HA}^-}}} \quad (2-10)$$

2. Если $c_{\text{HA}^-} \gg K_{\text{H}_2\text{A}}^a$, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{A}}^a(K_{\text{HA}^-}^a c_{\text{HA}^-} + K_w)}{c_{\text{HA}^-}}} \quad (2-11)$$

3. Если $K_{\text{HA}^-}^a \gg K_w$, т. е. можно пренебречь $[\text{OH}^-]$, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}^-}^a c_{\text{HA}^-}}{K_{\text{H}_2\text{A}}^a + c_{\text{HA}^-}}} \quad (2-12)$$

4. Если $c_{\text{HA}^-} \gg K_{\text{H}_2\text{A}}^a$ и $K_{\text{HA}^-}^a c_{\text{HA}^-} \gg K_w$, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}^-}^a} \quad (2-13)$$

ПРИМЕР 14. Рассчитайте рН 0.10 М раствора гидрокарбоната натрия.

Решение. В справочных таблицах находим

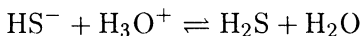
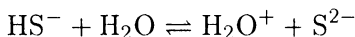
$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a = 4.5 \cdot 10^{-7}; \quad K_{\text{HCO}_3^-}^a = 5.0 \cdot 10^{-11}$$

Поскольку $c_{\text{HCO}_3^-} \gg K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a$ и $K_{\text{HCO}_3^-}^a c_{\text{HCO}_3^-} \gg K_w$, то концентрацию ионов водорода в 0.10 М растворе гидрокарбоната натрия находим по формуле (2-13):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a K_{\text{HCO}_3^-}^a} = \\ &= \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 5.0 \cdot 10^{-11}} = 4.7 \cdot 10^{-9} \text{ М} \\ \text{рН} &= 8.32 \end{aligned}$$

ПРИМЕР 15. Рассчитайте рН 0.010 М раствора гидросульфида натрия.

Решение. В растворе гидросульфида натрия устанавливаются равновесия:

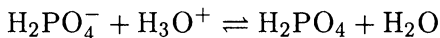
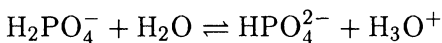


Находим константы кислотности: $K_{\text{H}_2\text{S}}^a = 1.0 \cdot 10^{-7}$ и $K_{\text{HS}^-}^a = 1.3 \cdot 10^{-13}$. Итак, $c_{\text{HS}^-} \gg K_{\text{H}_2\text{S}}^a = 1.0 \cdot 10^{-7}$, но поскольку раствор разбавленный и $K_{\text{HS}^-}^a c_{\text{HS}^-} < K_w$, то диссоциацией воды пренебречь нельзя и расчет необходимо провести по формуле (2-11):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{S}}^a (K_{\text{HS}^-}^a c_{\text{HS}^-} + K_w)}{c_{\text{HS}^-}}} = \\ &= \sqrt{\frac{1.0 \cdot 10^{-7} (1.3 \cdot 10^{-13} \cdot 1.0 \cdot 10^{-2} + 1.0 \cdot 10^{-14})}{1.0 \cdot 10^{-2}}} = 3.3 \cdot 10^{-9} \text{ М} \\ \text{рН} &= 8.47 \end{aligned}$$

ПРИМЕР 16. Рассчитайте рН $5.0 \cdot 10^{-3}$ М раствора дигидрофосфата натрия.

Решение. Равновесия в растворе дигидрофосфата натрия



описываются константами кислотности $6.17 \cdot 10^{-8}$ и $7.08 \cdot 10^{-3}$ соответственно.

По условию задачи $K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^a \gg K_w$, но $c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ сопоставима с $K_{\text{H}_3\text{PO}_4}^a$, поэтому расчет концентрации ионов водорода следует провести по формуле (2-12):

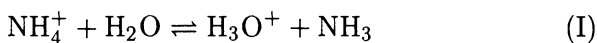
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_3\text{PO}_4}^a K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^a c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{K_{\text{H}_3\text{PO}_4}^a + c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}} =$$

$$= \sqrt{\frac{7.08 \cdot 10^{-3} \cdot 6.17 \cdot 10^{-8} \cdot 5.0 \cdot 10^{-3}}{7.08 \cdot 10^{-3} + 5.0 \cdot 10^{-3}}} = 1.34 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

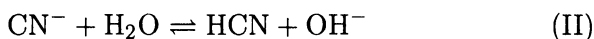
$$\text{pH} = 4.88$$

ПРИМЕР 17. Рассчитайте рН 0.10 М раствора цианида аммония.

Решение. В растворе цианида аммония содержится донор протонов ион аммония:



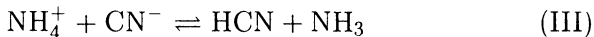
и акцептор протонов цианид ион:



Следовательно, цианид аммония является амфолитом и для расчета рН можно использовать формулу (2-9). Так как концентрация иона аммония высока, то $K_{\text{NH}_4^+}^a [\text{NH}_4^+] \gg K_w$ и

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{HCN}}^a K_{\text{NH}_4^+}^a [\text{NH}_4^+]}{K_{\text{HCN}}^a + [\text{CN}^-]}}$$

Кислота NH_4^+ и основание CN^- в растворе могут реагировать



Константа равновесия этой реакции равна:

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCN}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{NH}_4^+}^a}{K_{\text{HCN}}^a} = \frac{5.68 \cdot 10^{-10}}{6.50 \cdot 10^{-10}} = 0.87$$

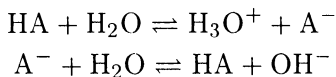
Величина константы указывает на то, что образующиеся в результате реакции (III) NH_3 и HCN подавляют реакции (I) и (II). Следовательно, равновесные концентрации ионов аммония и цианида равны, так как цианид аммония содержит равные количества этих ионов. И, наконец, с учетом, что $K_{\text{HCN}}^a \ll [\text{CN}^-]$, запишем:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{\text{HCN}}^a K_{\text{NH}_4^+}^a} = \\ &= \sqrt{6.50 \cdot 10^{-10} \cdot 5.68 \cdot 10^{-10}} = 6.08 \cdot 10^{-10} \text{M} \\ \text{pH} &= 9.22 \end{aligned}$$

В растворах солей, состоящих из катион-кислоты и многоосновного основания, устанавливаются несколько равновесий. Следует пренебречь равновесием с наименьшим K^a . Например, в растворе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ величину рН определяет ион H_2AsO_4^- , поскольку $K_{\text{NH}_4^+}^a \ll K_{\text{H}_3\text{AsO}_4}^a$ и $K_{\text{NH}_4^+}^a \ll K_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}^a$. Поэтому при расчете $[\text{H}_3\text{O}^+]$ используют формулу (2-13)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_3\text{AsO}_4}^a K_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}^a}$$

Расчет рН буферных растворов. Буферный раствор используют для поддержания постоянного значения рН. Он состоит из смеси слабой кислоты HA и сопряженного основания A^- . В буферном растворе сосуществуют равновесия:



подавляющие друг друга при достаточно высоких c_{HA} и c_{A^-} ; поэтому можно считать, что $[\text{HA}] = c_{\text{HA}}$ и $[\text{A}^-] = c_{\text{A}^-}$. Используя выражение для K_{HA}^a и пренебрегая вкладом $[\text{H}_3\text{O}^+]$ за счет диссоциации воды, получаем

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HA}}^a \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \quad (2-14)$$

То же выражение можно получить, используя константу второго равновесия.

ПРИМЕР 18. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0.10 М уксусной кислоты и 0.10 М ацетата натрия.

Решение. Здесь выполняются все условия, позволяющие применить формулу (2-14) (уксусная кислота — слабая кислота, концентрации кислоты и сопряженного основания достаточно высоки). Поэтому

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = \\ &= 1.75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1.0 \cdot 10^{-1}}{1.0 \cdot 10^{-1}} = 1.75 \cdot 10^{-5} \text{ М} \\ \text{pH} &= 4.76 \end{aligned}$$

ПРИМЕР 19. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0.10 М аммиака и 0.20 М хлорида аммония.

Решение. По формуле (2-14) находим

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_{\text{NH}_4^+}^a \frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{NH}_4^+}}{K_{\text{NH}_3}^b c_{\text{NH}_3}} = \\ &= \frac{1.0 \cdot 10^{-14} \cdot 2.0 \cdot 10^{-1}}{1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}} = 1.13 \cdot 10^{-9} \text{ М} \\ \text{pH} &= 8.96 \end{aligned}$$

Важной характеристикой буферного раствора является буферная емкость. Добавление сильного основания (кислоты)

к буферному раствору его рН может изменяться при изменении концентрации кислоты НА и сопряженного основания A^- . Поэтому буферную емкость принято представлять в виде

$$\pi = \frac{dc_{\text{осн}}}{d\text{рН}} \quad (2-16)$$

если к буферному раствору добавляется сильное основание, и

$$\pi = -\frac{dc_{\text{кисл}}}{d\text{рН}}$$

если к буферному раствору добавляется сильная кислота.

Запишем уравнение материального баланса для смеси одноосновной кислоты НА и сопряженного основания A^- :

$$[\text{НА}] + [A^-] = c_{\text{буф}}$$

Выразим $[\text{НА}]$ через $K_{\text{НА}}^a$ и подставим в уравнение материального баланса. Найдём $[A^-]$:

$$[A^-] = \frac{cK_{\text{НА}}^a}{K_{\text{НА}}^a + [H^+]} \quad (2-17)$$

Дифференцируя уравнение (2-17) по $d\text{рН}$ с учетом, что $dc_{\text{осн}} = [A^-]$, получаем

$$\frac{dc_{\text{осн}}}{d\text{рН}} = 2.303 \frac{cK_{\text{НА}}^a [H^+]}{(K_{\text{НА}}^a + [H^+])^2} \quad (2-18)$$

Нетрудно видеть, что при $\text{рН} = \text{р}K_{\text{НА}}^a$, т. е. $c_{\text{НА}} = c_{A^-}$, достигается максимальная буферная емкость.

Можно показать¹, что

$$\pi = 2.303 \frac{c_{\text{НА}} c_{A^-}}{c_{\text{НА}} + c_{A^-}} \quad (2-19)$$

Формулы (2-18) и (2-19) вытекают одна из другой, если вспомнить, что $[\text{НА}] = \alpha_{\text{НА}} c_{\text{НА}}$ и $[A^-] = \alpha_{A^-} c_{A^-}$, а также выражения для $\alpha_{\text{НА}}$ и α_{A^-} .

¹ Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1987, с. 67.

Для сильно разбавленных буферных растворов следует учесть вклад диссоциации воды. В этом случае уравнение (2-19) усложняется:

$$\frac{dc_{\text{осн}}}{d\text{pH}} = 2.303 \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] + \frac{cK_{\text{HA}}^a[\text{H}^+]}{(K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+])^2} \right) \quad (2-20)$$

Здесь первые два слагаемые описывают буферное действие воды, третье — буферное действие кислоты и сопряженного основания.

ПРИМЕР 20. Рассчитайте, как изменится рН, если к 1.0 л буферного раствора, состоящего из 0.010 М уксусной кислоты и 0.010 М ацетата натрия, добавить $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль соляной кислоты.

Решение. Рассчитываем рН буферного раствора до добавления соляной кислоты:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HA}}^a \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} = 1.75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1.0 \cdot 10^{-2}}{1.0 \cdot 10^{-2}} = 1.75 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 4.75$$

Общая концентрация буферного раствора равна

$$c = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.010 + 0.010 = 0.020 \text{ М}$$

Для такого достаточно концентрированного буферного раствора буферную емкость следует рассчитывать по формуле (2-18):

$$\pi = 2.303 \frac{2.0 \cdot 10^{-2} \cdot 1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 1.75 \cdot 10^{-5}}{(1.75 \cdot 10^{-5} + 1.75 \cdot 10^{-5})^2} = 1.15 \cdot 10^{-2}$$

Расчет по формуле (2-19) дает тот же результат:

$$\pi = 2.303 \frac{1.0 \cdot 10^{-2} \cdot 1.0 \cdot 10^{-2}}{1.0 \cdot 10^{-2} + 1.0 \cdot 10^{-2}} = 1.15 \cdot 10^{-2}$$

Рассчитываем изменение рН

$$\Delta \text{pH} = \frac{\Delta c_{\text{HCl}}}{\pi} = -\frac{1.0 \cdot 10^{-3}}{1.15 \cdot 10^{-2}} = -0.087$$

Таким образом, после добавления соляной кислоты рН буферного раствора составит

$$\text{pH} = 4.75 - 0.087 = 4.66$$

Эту задачу можно решить, не прибегая к расчету буферной емкости, а найдя количества компонентов буферной смеси до и после прибавления HCl. В исходном растворе

$$n(\text{HA}) = cV = 1.0 \cdot 10^{-2} \cdot 1.0 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

$$n(\text{A}^-) = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

После добавления $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль HCl

$$n(\text{HA}) = 1.0 \cdot 10^{-2} + 1.0 \cdot 10^{-3} = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

$$n(\text{A}^-) = 1.0 \cdot 10^{-2} - 1.0 \cdot 10^{-3} = 0.9 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

По формуле (2-14) находим

$$[\text{H}^+] = 1.75 \cdot 10^{-5} \frac{1.10 \cdot 10^{-2}}{0.90 \cdot 10^{-2}} = 2.13 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.66$$

ПРИМЕР 21. Выведите выражение для максимальной буферной емкости раствора с общей концентрацией компонентов c .

Решение. Найдем условия, при которых буферная емкость максимальна. Для этого продифференцируем выражение (2-18) по рН и приравняем производную нулю

$$\frac{d\pi}{d\text{pH}} = \frac{d^2[\text{A}^-]}{d(\text{pH})^2} = -2.303 \cdot 2.303 \times \\ \times \frac{K_{\text{HA}}^a c[\text{H}^+] \{K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]^2 - 2(K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]^2) K_{\text{HA}}^a c[\text{H}^+]\}}{(K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+])^4} = 0$$

Отсюда $[\text{H}^+] = K_{\text{HA}}^a$ и, следовательно, $c_{\text{HA}} = c_{\text{A}^-}$. Используя формулы (2-19) и (2-21), получаем, что

$$\pi_{\text{макс}} = 2.303 \frac{c}{4} = 0.58 c$$

Расчет рН смесей кислот или оснований. Пусть в растворе содержатся две кислоты HA_1 и HA_2 . Если одна кислота намного сильнее другой, то почти всегда присутствием более слабой кислоты можно пренебречь, так как ее диссоциация подавлена. В противном случае необходимо учитывать диссоциацию обеих кислот.

Если HA_1 и HA_2 не слишком слабые кислоты, то пренебрегая автопротолизом воды, уравнение электронейтральности можно записать в виде:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-]$$

Найдем равновесные концентрации A_1^- и A_2^- из выражений для констант диссоциации HA_1 и HA_2 :

$$[\text{A}_1^-] = \frac{K_1^a [\text{HA}_1]}{[\text{H}^+]}; \quad [\text{A}_2^-] = \frac{K_2^a [\text{HA}_2]}{[\text{H}^+]}$$

Подставим полученные выражения в уравнение электронейтральности

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1^a [\text{HA}_1]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2^a [\text{HA}_2]}{[\text{H}^+]}$$

После преобразования получаем

$$[\text{H}^+]^2 = K_1^a [\text{HA}_1] + K_2^a [\text{HA}_2]$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1^a [\text{HA}_1] + K_2^a [\text{HA}_2]}$$

Если степень диссоциации кислот не превышает 5%, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1^a c_1 + K_2^a c_2}$$

Для смеси из n кислот

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1^a c_1 + K_2^a c_2 + \dots + K_n^a c_n} \quad (2-20)$$

Аналогично для смеси одноосновных оснований

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{\frac{c_1}{K_1^a} + \frac{c_2}{K_2^a}}} \quad (2-21)$$

где K_1^a и K_2^a — константы диссоциации сопряженных кислот.

На практике чаще, пожалуй, встречаются ситуации, когда одна (одно) из присутствующих в смеси кислот (оснований) подавляет диссоциацию других и поэтому для расчета рН можно учесть диссоциацию только этой кислоты (этого основания), а диссоциацией остальных пренебречь. Но могут встретиться и другие ситуации.

ПРИМЕР 22. Рассчитайте рН смеси, в которой общие концентрации бензойной и аминокислот равны соответственно 0.200 и 0.020 М.

Решение. Хотя величины констант диссоциации бензойной ($K^a = 1.62 \cdot 10^{-6}$, обозначим K_1) и аминокислот ($K^a = 1.10 \cdot 10^{-5}$, обозначим K_2) кислот различаются почти на два порядка, из-за довольно большого различия концентраций кислот здесь необходимо учесть диссоциацию обеих кислот. Поэтому по формуле (2-20) находим

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_1 c_1 + K_2 c_2} = \\ &= \sqrt{1.62 \cdot 10^{-6} \cdot 2.00 \cdot 10^{-1} + 1.10 \cdot 10^{-5} \cdot 2.0 \cdot 10^{-2}} = \\ &= 7.35 \cdot 10^{-4} \text{ М} \\ \text{рН} &= 3.13 \end{aligned}$$

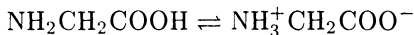
Задачи

- Рассчитайте рН:
 - 0.01 М раствора уксусной кислоты;
 - 0.20 М раствора бензойной кислоты;
 - 1.00 М раствора муравьиной кислоты;
 - 0.01 М раствора муравьиной кислоты.
- Рассчитайте рН:
 - 0.10 М раствора сернистой кислоты;
 - 0.10 М раствора мышьяковой кислоты;
 - 0.0010 М раствора мышьяковистой кислоты;
 - 0.010 М раствора пероксида водорода.
- Рассчитайте рН 0.20 М раствора хлорида аммония.
- Рассчитайте рН 0.10 М раствора нитрата метиламмония.
- Рассчитайте рН 0.10 М раствора хлорида анилина.
- Рассчитайте рН насыщенного водного раствора углекислого газа, если его растворимость при 20°C составляет 2.2 г/л.
- Рассчитайте рН раствора, содержащего 3 г/л борной кислоты.

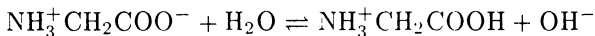
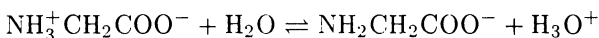
8. Рассчитайте pH 0.0100 М водных растворов:
 - а) фосфорной кислоты;
 - б) дигидрофосфата натрия;
 - в) гидрофосфата натрия;
 - г) фосфата натрия.
9. Рассчитайте равновесные концентрации иона гидроксония, гидротартрата и тартрата в 0.10 М растворе винной кислоты.
10. Рассчитайте концентрацию уксусной кислоты в винном уксусе (pH 2.80), полагая, что кислотность определяется только уксусной кислотой.
11. Имеется образец лимонного сока с pH 2,00. Рассчитайте общую концентрацию лимонной кислоты, полагая, что только она создает кислотность сока.
12. Рассчитайте pH раствора 0.020 М раствора ацетата натрия.
13. Рассчитайте pH 0.2 М раствора пиридина.
14. Рассчитайте pH 0.02 М раствора диэтиламина.
15. Рассчитайте pH 1.0 М раствора мочевины.
16. Рассчитайте pH 0.10 М раствора гидроксида бария.
17. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0.2000 г гидразина в 100 мл воды.
18. Рассчитайте pH раствора, содержащего 5.0 г/л гидроксиламина.
19. Рассчитайте pH $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора гидроксида кальция.
20. Рассчитайте pH 0.010 М раствора гидрокарбоната натрия.
21. Рассчитайте pH 0.010 М раствора цианида аммония.
22. Рассчитайте pH 1 М раствора сульфида аммония.
23. Рассчитайте pH 0.050 М раствора гидрофосфата натрия.
24. Рассчитайте pH 0.20 М раствора дигидрофосфата натрия.
25. Рассчитайте pH 0.10 М раствора гидроарсената натрия.
26. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0.1 М уксусной кислоты и 0.2 М ацетата натрия.
27. Каков состав аммиачного буфера, способного поддержать pH 9.25 ± 0.05 при добавлении к 1 л этого буферного раствора 25 ммоль NaOH или HCl?
28. Рассчитайте, как изменится pH, если к 100.0 мл 0.10 М аммиачного буферного раствора добавить 10.0 мл 0.10 М соляной кислоты.
29. Рассчитайте соотношение молярных концентраций кислоты и сопряженного основания в аммиачном буферном растворе с pH 9.00.
30. Как изменится pH 0.2 М раствора тетрабората натрия при добавлении к 250 мл этого буферного раствора: а) 100 ммоль HCl; б) 50 ммоль NaOH?

Указание. Раствор тетрабората натрия представляет собой смесь кислоты и сопряженного основания: $B_4O_7^{2-} + 5H_2O \rightleftharpoons 2H_3BO_3 + 2H_2BO_3^-$.

31. Рассчитайте, сколько граммов твердого гидроксида натрия нужно добавить к 100.0 мл 0.10 М хлорида аммония, чтобы полученный буферный раствор имел рН 9.75? Чему равна буферная емкость этого раствора?
32. Рассчитайте рН раствора, приготовленного из:
- 200.0 мл 0.010 М фосфата натрия и 100.0 мл 0.020 М гидрофосфата натрия;
 - 200.0 мл 0.020 М гидрофосфата натрия и 100.0 мл 0.020 М дигидрофосфата натрия;
 - 200.0 мл 0.020 М дигидрофосфата натрия и 100.0 мл 0.10 М фосфорной кислоты.
33. Рассчитайте буферную емкость растворов, указанных в задаче 32.
34. Рассчитайте соотношение молярных концентраций гидрофосфата натрия и дигидрофосфата натрия в буферном растворе с рН 7.20.
35. Опишите приготовление 2.0 л буферного раствора с рН 5.00 из 0.10 М раствора уксусной кислоты и 0.20 М раствора аммиака.
36. Сколько граммов твердого ацетата натрия надо добавить к 100.0 мл 0.10 М раствора уксусной кислоты, чтобы повысить рН до 4.75.
37. Напишите реакции автопротолиза:
- жидкого аммиака;
 - безводной муравьиной кислоты;
 - ледяной уксусной кислоты;
 - этилового спирта;
 - концентрированной серной кислоты.
- Расположите указанные растворители в ряд в порядке убывания кислотных свойств.
38. Чему равна константа автопротолиза воды при 90°C, если концентрация иона гидроксония в воде при этих условиях $7.25 \cdot 10^{-7}$ М?
39. Рассчитайте рН 1.00 М раствора соляной кислоты в этаноле.
40. Рассчитайте концентрацию иона NH_2^- в жидком аммиаке при -50°C.
41. Рассчитайте рН раствора глицина.
- Указание.* Аминокислоты в растворах существуют в виде цвиттер-ионов, например для глицина



Поскольку устанавливаются равновесия:



то глицин можно рассматривать как амфолит.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте основные положения теории Аррениуса.
2. Дайте определение кислоты и основания по теории Брэнстеда и Лоури.
3. Что такое кислотно-основная реакция? Что такое кислотно-основная полуреакция?
4. Приведите примеры положительно и отрицательно заряженных кислот. Приведите примеры положительно и отрицательно заряженных оснований.
5. Что такое амфолит? Приведите примеры.
6. Какие свойства растворителя влияют на проявление кислотно-основных свойств веществ?
7. Дайте определение протогенных, протофильных, амфипротных и инертных растворителей. Приведите примеры.
8. Что такое реакция автопротолиза? Что такое константа автопротолиза? Что такое ионы лиата и лиония?
9. Что принято выбирать в качестве стандартной кислоты (основания) при оценке силы оснований (кислот)?
10. Что такое сопряженная кислотно-основная пара? Приведите примеры.
11. Как связаны между собой константы диссоциации кислоты и сопряженного основания?
12. Что такое нивелирующий эффект растворителя?
13. Что такое дифференцирующий эффект растворителя? Какие растворители способны дифференцировать кислоты?
14. Какие факторы влияют на величину ионного произведения воды?
15. Что имеют в виду, когда говорят о рН неводного раствора? Из чего состоит буферный раствор?
16. Что такое буферная емкость? Какие факторы влияют на величину буферной емкости?
17. Дайте определение реакции гидролиза с позиций теории Брэнстеда и Лоури.

РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

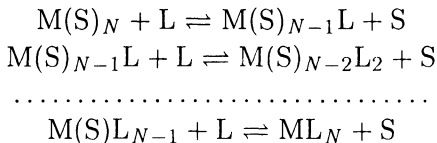
По-видимому, ни один из типов химических реакций не используется в аналитической химии так широко, как комплексообразование. Реакции комплексообразования и кислотно-основные принято рассматривать как самостоятельные типы реакций, хотя принципиального различия между ними нет. Деление это чисто условное и скорее для удобства изучения, чем в силу существенных различий. Поэтому в подходе к расчетам равновесий в растворах комплексных соединений и кислотно-основных сопряженных пар много общего.

Способы выражения констант устойчивости комплексных соединений

Реакцию комплексообразования в растворе можно определить как реакцию взаимодействия между ионом металла и лигандом. Образование комплексного соединения по этой реакции хорошо описывается с позиций электронной теории кислот и оснований Льюиса. Согласно этой теории при образовании координационной связи акцептор электронов (кислота Льюиса) взаимодействует с донором электронов (основанием Льюиса). Комплексное соединение как самостоятельная структурная единица способно существовать как в твердом виде, так и в растворе, хотя в растворе оно в той или иной степени диссоциирует.

Ионы металлов в растворах координируют молекулы растворителя, поэтому реакцию образования моноядерного комплексного соединения в растворе следует представлять как последовательное замещение молекул растворителя во вну-

тренней координационной сфере на молекулы или ионы лиганда



Реакция замещения молекул растворителя и других лигандов во внутренней координационной сфере может протекать с различной скоростью, в связи с этим различают лабильные (при высокой скорости замещения) и инертные (при малой скорости замещения) комплексные соединения.

Константа равновесия каждого из этих уравнений называется ступенчатой (или последовательной) константой устойчивости комплексного соединения. Как и в случае кислотно-основной реакции, константа устойчивости комплексного соединения зависит от природы растворителя, поскольку основной вклад в величину константы устойчивости вносит энтальпийный фактор, характеризующий разрыв связи M-S и образование связи M-L.

В аналитической практике растворителем обычно является вода. Если изучают разбавленные растворы, то можно считать, что активность воды в них близка к единице. Тогда для простоты при записи уравнений реакций координированные молекулы воды опускают и выражения для ступенчатых термодинамических констант устойчивости записывают следующим образом:

$$\begin{aligned} K_1^\circ &= \frac{a_{ML}}{a_M a_L} \\ K_2^\circ &= \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L} \\ &\dots\dots\dots \\ K_N^\circ &= \frac{a_{ML_N}}{a_{ML_{N-1}} a_L} \end{aligned}$$

Заметим, что довольно часто константы устойчивости называют константами образования комплексных соединений.

Если ионная сила не равна нулю, равновесия в растворах комплексных соединений следует характеризовать реальными константами устойчивости, например

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1^\circ \frac{\gamma_{ML}}{\gamma_M \gamma_L}$$

Очень часто в справочных таблицах приводятся именно реальные константы устойчивости, определенные при конкретном значении ионной силы.

Для расчетов удобны общие константы устойчивости β_i :

$$\begin{aligned}\beta_1 &= \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} = K_1 \\ \beta_2 &= \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}][\text{L}]^2} = K_1 K_2 \\ &\dots\dots\dots \\ \beta_N &= \frac{[\text{ML}_N]}{[\text{M}][\text{L}]^N} = K_1 K_2 \dots K_N\end{aligned}$$

При необходимости учета конкурирующих реакций с участием комплексообразователя или лиганда равновесие в растворе комплексных соединений следует характеризовать условными константами устойчивости:

$$\begin{aligned}\beta'_1 &= \frac{[\text{ML}]}{c_M c_L} = \beta_1^\circ \alpha_M \alpha_L \gamma_M \gamma_L \cong \beta_1^\circ \alpha_M \alpha_L \\ &\dots\dots\dots \\ \beta'_N &= \frac{[\text{ML}_N]}{c_M c_L^N} = \beta_N^\circ \alpha_M \alpha_L^N \gamma_M \gamma_L^N \cong \beta_N^\circ \alpha_M \alpha_L^N\end{aligned}$$

ПРИМЕР 1. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексоната кальция CaY^{2-} при рН 5.00 (ионная сила 0.1), если константа устойчивости CaY^{2-} при ионной силе 0.1 равна $5.0 \cdot 10^{10}$.

Решение. При расчете условной константы устойчивости комплекса при рН 5.00 необходимо учесть протекание конкурирующей кислотно-основной реакции с участием Y^{4-} . Для этого рассчитаем $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ при рН 5.00:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Y}^{4-}} &= \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3 K_1 + [\text{H}^+]^2 K_1 K_2 + [\text{H}^+] K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 K_3 K_4} = \\ &= 3.5 \cdot 10^{-7}\end{aligned}$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 — константы кислотности этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Условная константа устойчивости CaY^{2-} связана с константой устойчивости при ионной силе 0.1 следующим образом:

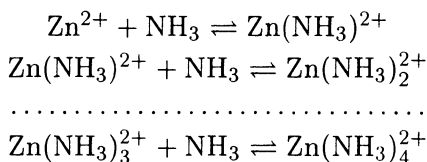
$$\beta' = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]c_Y} = 5.0 \cdot 10^{10} \alpha_{Y^{4-}}$$

Отсюда условная константа устойчивости комплексоната кальция при pH 5.00 равна

$$\beta' = 5.0 \cdot 10^{10} \cdot 3.5 \cdot 10^{-7} = 1.8 \cdot 10^4$$

ПРИМЕР 2. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексоната цинка при равновесной концентрации аммиака 0.01 М. Табличное значение константы устойчивости ($I = 0.1$) $3.2 \cdot 10^{16}$.

Решение. В данном случае при вычислении условной константы устойчивости необходимо учесть протекание конкурирующих реакций с участием и аниона Y^{4-} , и иона цинка:



Находим pH 0.01 М раствора аммиака:

$$\text{pH} = -\lg \frac{K_w}{\sqrt{K_{\text{NH}_3} c_{\text{NH}_3}}} = -\lg \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-2}}} = 10.60$$

Для расчета $\alpha_{Y^{4-}}$ при pH 10.60 можно воспользоваться упрощенной формулой (см. предыдущий пример):

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_4}{[\text{H}^+] + K_4} = \frac{5.5 \cdot 10^{-11}}{2.5 \cdot 10^{-11} + 5.5 \cdot 10^{-11}} = 0.69$$

В 0.01 М растворе аммиака

$$c_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}](1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4)$$

Отсюда, принимая $[\text{NH}_3] = 0.01 \text{ M}$, находим:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn}^{2+}} &= \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c_{\text{Zn}}} = \\ &= \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4} = \\ &= \frac{1}{1 + 1.51 \cdot 10^2 \cdot 1 \cdot 10^{-2} + 2.69 \cdot 10^4 \cdot 1 \cdot 10^{-4} + 5.50 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 10^{-6} + 2.51 \cdot 10^9 \cdot 1 \cdot 10^{-8}} = \\ &= \frac{1}{1 + 1.51 + 2.69 + 5.50 + 25.1} = \frac{1}{35.8} = 2.8 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

Условная константа устойчивости ZnY^{2-} в 0.01 М растворе аммиака равна:

$$\begin{aligned} \beta' &= \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{c_{\text{Zn}} c_{\text{Y}}} = \\ &= 3.2 \cdot 10^{16} \alpha_{\text{Zn}^{2+}} \alpha_{\text{Y}^{4-}} = 3.2 \cdot 10^{16} \cdot 2.8 \cdot 10^{-2} \cdot 0.69 = 6.2 \cdot 10^{14} \end{aligned}$$

Функция образования

Важной характеристикой реакции комплексообразования является функция образования (среднее лигандное число). Функция образования \bar{n} — это среднее число лигандов, приходящееся на один центральный ион металла при определенном значении равновесной концентрации свободного лиганда.

Если равновесная концентрация свободного лиганда известна (определяется потенциометрическим, спектрофотометрическим и другими методами), то

$$\bar{n} = \frac{c_{\text{L}} - [\text{L}]}{c_{\text{M}}} \quad (3-1)$$

Запишем уравнения материального баланса по металлу и по лиганду

$$c_{\text{M}} = [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots + [\text{ML}_N] = \sum_{i=0}^N [\text{ML}_i]$$

$$c_{\text{L}} = [\text{L}] + [\text{ML}] + 2[\text{ML}_2] + \dots + N[\text{ML}_N] = [\text{L}] + \sum_{i=1}^N i[\text{ML}_i]$$

Тогда

$$\bar{n} = \frac{[\text{ML}] + 2[\text{ML}_2] + \dots + N[\text{ML}_N]}{[\text{M}] + [\text{ML}] + \dots + [\text{ML}_N]} = \frac{\sum_{i=1}^N i \beta_i [\text{L}]^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i [\text{L}]^i}$$

ПРИМЕР 3. При изучении комплексообразования меди(II) с гидразидом изоникотиновой кислоты (изониазид) полярографическим методом найдено, что при $c_{\text{Cu}} = 2.00 \cdot 10^{-4}$ М равновесная концентрация свободного лиганда составляет:

- 1) $[L] = 9.02 \cdot 10^{-3}$ М, если $c_L = 9.67 \cdot 10^{-3}$ М;
- 2) $[L] = 15.00 \cdot 10^{-3}$ М, если $c_L = 15.75 \cdot 10^{-3}$ М;
- 3) $[L] = 25.00 \cdot 10^{-3}$ М, если $c_L = 25.80 \cdot 10^{-3}$ М.

Рассчитайте среднее число лигандов (функцию образования) и объясните полученные результаты.

Решение. Рассчитываем по экспериментальным данным:

$$1) \bar{n} = \frac{c_{L1} - [L]_1}{c_{\text{Cu}}} = \frac{(9.67 - 9.02) \cdot 10^{-3}}{2.00 \cdot 10^{-4}} = 3.25$$

$$2) \bar{n} = \frac{c_{L2} - [L]_2}{c_{\text{Cu}}} = \frac{(15.75 - 15.00) \cdot 10^{-3}}{2.00 \cdot 10^{-4}} = 3.75$$

$$3) \bar{n} = \frac{c_{L3} - [L]_3}{c_{\text{Cu}}} = \frac{(25.80 - 25.00) \cdot 10^{-3}}{2.00 \cdot 10^{-4}} = 4.00$$

Видно, что даже при самой низкой концентрации изониазида в растворе присутствует заметная доля комплекса, содержащего четыре лиганда ($\bar{n} > 3$).

Степень образования комплекса и расчет равновесных концентраций

Если известны константы устойчивости комплексных соединений и равновесные концентрации свободного лиганда, можно рассчитать степень образования комплексного соединения в растворе (молярную долю):

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{c_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \dots + \beta_N[L]^N}$$

$$\alpha_1 = \frac{[ML]}{c_M} = \beta_1[L]\alpha_0$$

.....

$$\alpha_N = \frac{[MN_N]}{c_M} = \beta_N[N][L]^N\alpha_0$$

или в общем случае

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{c_M} = \frac{\beta_i [L]^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i} \quad (3-2)$$

ПРИМЕР 4. Рассчитайте степень образования $HgCl_3^-$, если известно, что равновесная концентрация хлорид-иона в растворе равна $1 \cdot 10^{-2}$ М (определена экспериментально).

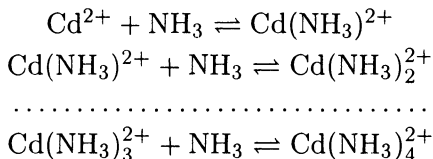
Решение.

$$\begin{aligned} \alpha_3 &= \frac{[HgCl_3^-]}{c_{Hg}} = \frac{\beta_3 [Cl^-]^3}{1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3 + \beta_4 [Cl^-]^4} = \\ &= \frac{1.18 \cdot 10^{14} (1 \cdot 10^{-2})^3}{1 + 5.5 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 10^{-2} + 1.66 \cdot 10^{13} (1 \cdot 10^{-2})^2 + 1.18 \cdot 10^{14} (1 \cdot 10^{-2})^3 + 1.66 \cdot 10^{16} (1 \cdot 10^{-2})^4} = \\ &= 0.0607 \end{aligned}$$

$$\alpha_3 = 6.07\%$$

ПРИМЕР 5. Какой комплекс преобладает в растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-2}$ М кадмия(II) и 1 М аммиака?

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



Из справочных таблиц: $\beta_1 = 3.24 \cdot 10^2$; $\beta_2 = 2.95 \cdot 10^4$; $\beta_3 = 5.89 \cdot 10^5$; $\beta_4 = 3.63 \cdot 10^6$. Учитывая, что $c_{NH_3} \gg c_{Cd}$, полагаем $[NH_3] = c_{NH_3} = 1$ М. Рассчитаем α_0 :

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[Cd^{2+}]}{c_{Cd}} = \frac{1}{1 + \beta_1 [NH_3] + \dots + \beta_4 [NH_3]^4} = \\ &= \frac{1}{1 + 3.24 \cdot 10^2 + 2.95 \cdot 10^4 \cdot 1^2 + 5.89 \cdot 10^5 \cdot 1^3 + 3.63 \cdot 10^6 \cdot 1^4} = 2.35 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

и далее по формуле (3-2)

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}]}{c_{\text{Cd}}} = \beta_1[\text{NH}_3]\alpha_0 = \\ &= 3.24 \cdot 10^2 \cdot 1 \cdot 2.35 \cdot 10^{-7} = 8 \cdot 10^{-5} \\ \alpha_1 &= 8 \cdot 10^{-3}\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\alpha_2 &= \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{c_{\text{Cd}}} = \beta_2[\text{NH}_3]^2\alpha_0 = \\ &= 2.95 \cdot 10^4 \cdot 1^2 \cdot 2.35 \cdot 10^{-7} = 7 \cdot 10^{-3} \\ \alpha_2 &= 0.7\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\alpha_3 &= \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{c_{\text{Cd}}} = \beta_3[\text{NH}_3]^3\alpha_0 = \\ &= 5.89 \cdot 10^5 \cdot 1^3 \cdot 2.35 \cdot 10^{-7} = 0.140 \\ \alpha_3 &= 14.0\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\alpha_4 &= \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{c_{\text{Cd}}} = \beta_4[\text{NH}_3]^4\alpha_0 = \\ &= 3.63 \cdot 10^6 \cdot 1^4 \cdot 2.35 \cdot 10^{-7} = 0.853 \\ \alpha_4 &= 85.3\%\end{aligned}$$

Расчет равновесных концентраций любых частиц в растворах комплексных соединений можно провести, используя уравнение материального баланса, а также функцию образования и степень образования. Часто ступенчатые константы устойчивости близки, и поэтому расчет равновесных концентраций бывает затруднительным. Для упрощения расчетов прибегают к ряду допущений:

1. При большом избытке лиганда можно полагать, что равновесная концентрация свободного лиганда равна его исходной концентрации.

2. При избытке металла можно полагать, что доминирующим является монолигандный комплекс.

3. В разбавленных растворах малоустойчивых комплексных соединений в отсутствие больших избытков лиганда маловероятно присоединение более чем одного-двух лигандов.

ПРИМЕР 6. Рассчитайте равновесную концентрацию $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ в 0.01 М растворе нитрата серебра, содержащем 2 М аммиака.

Решение. Запишем уравнение материального баланса для раствора, содержащего серебро(I) и аммиак:

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

По таблицам находим:

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 2.09 \cdot 10^3$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.62 \cdot 10^7$$

Выразив $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ через константы устойчивости β_1 и β_2 , преобразуем уравнение материального баланса следующим образом:

$$\begin{aligned} c_{\text{Ag}} &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{\beta_1[\text{NH}_3]} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + \beta_2 \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}{\beta_1} = \\ &= [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \left(\frac{1}{\beta_1[\text{NH}_3]} + 1 + \frac{\beta_2}{\beta_1}[\text{NH}_3] \right) \end{aligned}$$

Итак, неизвестна только концентрация $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \frac{c_{\text{Ag}}}{1 + \frac{1}{\beta_1[\text{NH}_3]} + \frac{\beta_2}{\beta_1}[\text{NH}_3]}$$

Поскольку $c_{\text{NH}_3} \gg c_{\text{Ag}}$, то можно считать, что $[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} = 2 \text{ М}$.

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \frac{2.09 \cdot 10^3 \cdot 1.0 \cdot 10^{-2} \cdot 2}{1 + 2.09 \cdot 10^3 \cdot 2 + 1.62 \cdot 10^7 \cdot 4} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

ПРИМЕР 7. Рассчитайте равновесные концентрации всех частиц в 0.010 М растворе хлорида кадмия (образованием гидроксокомплексов пренебречь).

Решение. В растворе хлорида кадмия существуют следующие равновесия:



Запишем уравнения материального баланса по кадмию и по хлорид-иону

$$c_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdCl}^+] + [\text{CdCl}_2]$$

$$c_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + [\text{CdCl}^+] + 2[\text{CdCl}_2]$$

Поскольку имеем разбавленный раствор малоустойчивого комплексного соединения ($\beta_1 = 112$), образованием частиц, содержащих более одного лиганда, пренебрегаем. Это позволяет упростить уравнения материального баланса:

$$c_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdCl}^+]$$

$$c_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + [\text{CdCl}^+]$$

или

$$c_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}] + \beta_1 [\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]$$

$$c_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + [\beta_1 [\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]]$$

Из последнего уравнения найдем равновесную концентрацию иона кадмия:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{c_{\text{Cl}} - [\text{Cl}^-]}{\beta_1 [\text{Cl}^-]}$$

и подставим в уравнение материального баланса по кадмию

$$c_{\text{Cd}} = \frac{c_{\text{Cl}} - [\text{Cl}^-]}{\beta_1 [\text{Cl}^-]} + c_{\text{Cl}} - [\text{Cl}^-]$$

Рассчитываем равновесную концентрацию хлорид-иона:

$$112[\text{Cl}^-]^2 - 0.12[\text{Cl}^-] - 0.02 = 0$$

$$[\text{Cl}^-] = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

Теперь из уравнения материального баланса по хлорид-иону находим равновесную концентрацию иона кадмия:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{c_{\text{Cl}^-} - [\text{Cl}^-]}{\beta_1[\text{Cl}^-]} = \frac{2.0 \cdot 10^{-2} - 1.4 \cdot 10^{-2}}{112 \cdot 1.4 \cdot 10^{-2}} = 3.8 \cdot 10^{-3}$$

И, наконец, получаем значение равновесной концентрации CdCl^+ :

$$[\text{CdCl}^+] = \beta_1[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-] = 112 \cdot 3.8 \cdot 10^{-3} \cdot 1.4 \cdot 10^{-2} = 6.0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Эту задачу можно решать иначе. Если известны c_{M} и c_{L} , то для расчета равновесных концентраций всех частиц можно воспользоваться функцией образования (формула 3-1):

$$\bar{n} = \frac{c_{\text{L}} - [\text{L}]}{c_{\text{M}}} = \frac{\sum_{i=1}^n i\beta_i[\text{L}]^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i[\text{L}]^i}$$

После преобразования получаем:

$$\frac{[\text{L}]}{c_{\text{M}}} = \frac{c_{\text{L}}}{c_{\text{M}}} - \bar{n} = 2 - \frac{\sum_{i=1}^n i\beta_i[\text{L}]^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i[\text{L}]^i}$$

Пренебрегая существованием ионов CdCl_3^- и CdCl_4^{2-} , находим:

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{c_{\text{Cd}}} = 2 - \frac{\beta_1[\text{Cl}^-] + 2\beta_2[\text{Cl}^-]^2}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2}$$

Отсюда

$$\beta_2[\text{Cl}^-]^3 + \beta_1[\text{Cl}^-]^2 + (1 - \beta_1 c_{\text{Cd}})[\text{Cl}^-] - 2c_{\text{Cd}} = 0$$

Поскольку первое слагаемое мало в сравнении с остальными, решаем квадратное уравнение

$$112[\text{Cl}^-]^2 - 0.12[\text{Cl}^-] - 0.02 = 0; \quad [\text{Cl}^-] = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

Зная $[\text{Cl}^-]$, несложно рассчитать равновесные концентрации остальных частиц.

ПРИМЕР 8. Рассчитайте равновесную концентрацию хлорид-иона в 0.01 М растворе нитрата кадмия в присутствии 0.01 М соляной кислоты.

Решение. Принимая во внимание, что $c_{\text{Cd}} = c_{\text{Cl}}$, а ступенчатые константы устойчивости CdCl^+ и CdCl_2 заметно отличаются (112 и 3.55 соответственно), пренебрегаем существованием CdCl_2 , полагая, что доминирующей формой в растворе является CdCl^+ .

Следовательно, упрощенные уравнения материального баланса можно записать так:

$$c_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdCl}^+]$$

$$c_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + [\text{CdCl}^+]$$

или после преобразования

$$c_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}] + \beta_1[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]$$

$$c_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]$$

Находим из последнего выражения равновесную концентрацию иона кадмия:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{c_{\text{Cl}} - [\text{Cl}^-]}{\beta_1[\text{Cl}^-]}$$

и подставляем в уравнение материального баланса по кадмию. Далее, сделав преобразования, как в предыдущем примере, получаем квадратное уравнение по равновесной концентрации хлорид-иона:

$$\beta_1[\text{Cl}^-]^2 + [\text{Cl}^-] - c_{\text{Cl}} = 0$$

Подставив числовые значения и решив уравнение

$$112[\text{Cl}^-]^2 + 0.12[\text{Cl}^-] - 0.01 = 0$$

находим $[\text{Cl}^-] = 9 \cdot 10^{-3}$ М.

ПРИМЕР 9. В 2 М растворе роданида калия содержится $1 \cdot 10^{-1}$ М $\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}$. Какую концентрацию фторид-иона необходимо создать, чтобы концентрация $\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}$ понизилась до $1 \cdot 10^{-5}$ М?

Решение. Реакция $\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-} + 5\text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}_5^{-2} + 5\text{NCS}^-$ характеризуется константой равновесия

$$K_p = \frac{[\text{FeF}_5^{2-}][\text{NCS}^-]^5}{[\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}][\text{F}^-]^5}$$

В справочных таблицах находим

$$\beta_{\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}} = \frac{[\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{NCS}^-]^5} = 1.7 \cdot 10^4$$

$$\beta_{\text{FeF}_5^{2-}} = \frac{[\text{FeF}_5^{2-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^5} = 1.26 \cdot 10^{16}$$

Нетрудно видеть, что

$$K_p = \frac{[\text{FeF}_5^{2-}][\text{NCS}^-]^5}{[\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}][\text{F}^-]^5} = \frac{\beta_{\text{FeF}_5^{2-}}}{\beta_{\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}}} = \frac{1.26 \cdot 10^{16}}{1.7 \cdot 10^4} = 7.4 \cdot 10^{11}$$

Находим искомую величину $[\text{F}^-]$:

$$[\text{F}^-] = \sqrt[5]{\frac{[\text{FeF}_5^{2-}][\text{NCS}^-]^5}{K_p[\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}]}} = \sqrt[5]{\frac{1 \cdot 10^{-1} \cdot 2^5}{7.4 \cdot 10^{11} \cdot 1 \cdot 10^{-5}}} = 5.3 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

ПРИМЕР 10. Рассчитайте концентрацию несвязанного в комплекс кадмия(II) в растворе, полученном при сливании 50.0 мл 0.200 М раствора аммиака и 50.0 мл 0.0200 М раствора сульфата кадмия.

Решение. Общая концентрация аммиака значительно выше общей концентрации кадмия, поэтому уравнения материального баланса можно записать в упрощенном виде, полагая, что преобладает $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

Запишем уравнения материального баланса по кадмию и по аммиаку

$$c_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \frac{50.0 \cdot 0.0200}{100.0} = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

$$c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + 4[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \frac{50.0 \cdot 0.200}{100.0} = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{M}$$

Из первого найдем

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = c_{\text{Cd}} - [\text{Cd}^{2+}]$$

а из второго

$$[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} - 4[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

Далее,

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= c_{\text{NH}_3} - 4(c_{\text{Cd}} - [\text{Cd}^{2+}]) = \\ &= 1.0 \cdot 10^{-1} - 4(1.0 \cdot 10^{-2} - [\text{Cd}^{2+}]) = 6.0 \cdot 10^{-2} + 4[\text{Cd}^{2+}] \end{aligned}$$

Подставляя найденные значения $[\text{NH}_3]$ и $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ в выражение для β_4 , получаем

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{1.0 \cdot 10^{-2} - [\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}](6.0 \cdot 10^{-2} + 4[\text{Cd}^{2+}])^4}$$

Упростим уравнение: поскольку концентрация аммиака довольно высокая, а комплекс устойчив, можно полагать, что концентрация несвязанного в комплекс кадмия мала. Поэтому

$$\begin{aligned} \beta_4 &= \frac{1.0 \cdot 10^{-2}}{[\text{Cd}^{2+}](6.0 \cdot 10^{-2})^4} = 3.63 \cdot 10^6 \\ [\text{Cd}^{2+}] &= 2.1 \cdot 10^{-4} \text{M} \end{aligned}$$

Рассмотрим другое возможное решение этой задачи. Поскольку $c_{\text{NH}_3} > c_{\text{Cd}}$, то полагаем, что преобладает $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и его равновесная концентрация равна общей концентрации кадмия

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cong 1.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

Для нахождения равновесной концентрации свободного аммиака воспользуемся выражением для среднего лигандного числа

$$\bar{n} = \frac{c_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_3]}{c_{\text{Cd}}} \cong 4$$

$$[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} - 4c_{\text{Cd}} = 1.0 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 1.0 \cdot 10^{-2} = 6.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

Подставим найденные величины в выражение для β_4 :

$$\beta_4 = \frac{1.0 \cdot 10^{-2}}{[\text{Cd}^{2+}](6.0 \cdot 10^{-2})^4} = 3.63 \cdot 10^6$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{1.0 \cdot 10^{-2}}{(6.0 \cdot 10^{-2})^4 \cdot 3.63 \cdot 10^6} = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

Задачи

1. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексоната кальция при pH 3.00.
2. Рассчитайте условную константу устойчивости $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-3}$ М тиосульфата натрия.
3. Рассчитайте условную константу устойчивости $\text{FeH}_2\text{PO}_4^-$ при pH 5.00.
4. Рассчитайте условную константу устойчивости FeF_5^{2-} при pH 1.00.
5. Рассчитайте равновесную концентрацию $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ в 0.01 М растворе нитрата серебра в присутствии 2 М аммиака.
6. Сколько молей гидроксида натрия необходимо добавить к 0.01 М раствору нитрата свинца, чтобы концентрация ионов свинца понизилась до $1 \cdot 10^{-5}$ М за счет образования $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$?
7. Сколько миллилитров 2 М раствора аммиака необходимо прибавить к 200 мл 0.05 М раствора нитрата серебра, чтобы концентрация иона серебра понизилась до $1 \cdot 10^{-5}$ М?
8. Рассчитайте равновесную концентрацию иона кобальта(II) в 0.100 М растворе хлорида кобальта(II), содержащем 2 М аммиака.
9. Рассчитайте равновесную концентрацию $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ в $1.0 \cdot 10^{-2}$ М растворе сульфата меди(II) в присутствии 1 М аммиака.
10. Рассчитайте равновесную концентрацию FeF_2^{2+} в 0.100 М растворе хлорида железа (III) в присутствии 1 М фторида аммония.
11. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов меди(I) в растворе, полученном при прибавлении избытка цианида калия (2 М) к $1.0 \cdot 10^{-2}$ М раствору меди(II).
12. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов ртути(II) в $1.0 \cdot 10^{-2}$ М растворе нитрата ртути(II) в присутствии 1 М иодида калия.
13. Рассчитайте степень образования HgI_3^- и HgI_4^{2-} в растворе с равновесной концентрацией иодид-иона 0.100 М.
14. Рассчитайте степень образования FeF_5^{2-} по условиям задачи 10.
15. Рассчитайте степень образования $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ по условиям задачи 11.
16. Выпадет ли осадок сульфида кадмия, если через раствор, содержащий $1.0 \cdot 10^{-2}$ М кадмия и 1 М соляной кислоты, пропустить сероводород до насыщения?
17. Рассчитайте, при какой концентрации хлорид-ионов не выпадет осадок сульфида кадмия при насыщении сероводородом раствора с pH 1.00 содержащего $1.0 \cdot 10^{-2}$ М кадмия.

18. Выпадет ли осадок сульфида меди, если через раствор, содержащий $1.0 \cdot 10^{-2}$ М сульфата меди и 1 М цианида калия (рН 9.00), пропустить до насыщения сероводород?
19. Выпадет ли осадок иодида серебра, если к раствору, содержащему $1.0 \cdot 10^{-2}$ М нитрата серебра и 1 М аммиака, прибавить иодид калия до конечной концентрации $1.0 \cdot 10^{-2}$ М?
20. К 0.01 М раствору нитрата серебра добавили столько аммиака, что его избыток составляет 0.01 М. При какой концентрации бромид-иона выпадет осадок бромида серебра?
21. Рассчитайте растворимость фосфата свинца в $1.0 \cdot 10^{-3}$ М гидроксиде натрия.
22. Рассчитайте растворимость сульфида ртути(II) в 1 М иодиде калия при рН 7.00 и при рН 0.00.

Контрольные вопросы

1. Что такое комплексное соединение?
2. Какие факторы влияют на устойчивость комплексных соединений?
3. Какие принципы могут быть положены в основу классификации комплексных соединений?
4. Назовите основные типы комплексных соединений.
5. Что такое ионный ассоциат? Приведите примеры.
6. Приведите примеры внутри- и внешнесферных комплексных соединений.
7. Что такое однороднолигандные и разнолигандные комплексы? Приведите примеры.
8. Что называется полиядерными комплексными соединениями? Приведите примеры гомо- и гетерополиядерных комплексных соединений.
9. Как влияет электронная конфигурация центрального атома на стереохимию комплексного соединения? Приведите примеры.
10. Что такое координационное число? Что такое максимальное и характеристическое координационное число?
11. Чем определяется дентатность лиганда? Приведите примеры моно- и полидентатных лигандов.
12. Что такое хелат? В чем заключается сущность хелатного эффекта?
13. Что называется внутриккомплексным соединением? Приведите примеры.
14. Приведите примеры координационно-насыщенных и координационно-ненасыщенных комплексных соединений.
15. Какие равновесия имеют место в растворах комплексных соединений? Как можно охарактеризовать эти равновесия?

16. Что такое ступенчатые и общие константы устойчивости комплексного соединения?
17. Что такое среднее лигандное число и что оно характеризует?
18. Выведите формулу для расчета равновесной концентрации комплекса при заданных концентрациях комплексообразователя и лиганда.
19. Выведите формулу для расчета степени образования (молярной доли) промежуточного комплекса.
20. Как изменяются величины ступенчатых констант устойчивости по мере присоединения лигандов? В каких случаях наблюдается аномальная зависимость?
21. Чем характеризуется кинетическая устойчивость комплексных соединений? Приведите примеры лабильных и инертных комплексных соединений.
22. Как влияют реакции комплексообразования на величину электродного потенциала?
23. Выведите формулу для расчета стандартного потенциала полуреакции, в которой окисленная форма связана в комплексное соединение.
24. Выведите формулу для расчета стандартного потенциала полуреакции, в которой восстановленная форма связана в комплексное соединение.
25. Как можно стабилизировать соединения с неустойчивыми степенями окисления элемента? Покажите это на примерах кобальта(III) и меди(I).
26. Дайте теоретическое обоснование (проиллюстрируйте расчетом) возможности использования комплексных соединений для избирательного растворения и осаждения малорастворимых соединений.
27. Какие свойства комплексных соединений имеют наиболее важное значение для обнаружения и разделения ионов?
28. Приведите примеры использования реакции комплексообразования для растворения:
 - а) сульфидов ртути, кадмия, сурьмы и олова;
 - б) сульфатов бария и свинца;
 - в) хлоридов серебра и ртути(I);
 - г) фосфатов цинка, никеля, кобальта и алюминия.
29. Дайте теоретическое обоснование:
 - а) фосфатно-аммиачной схемы анализа катионов;
 - б) аммиачной схемы анализа катионов;
 - в) схемы разделения катионов подгрупп меди и мышьяка в виде тиосолей;
 - г) схемы разделения меди, висмута и кадмия глицерино-щелочным методом;
 - д) схемы разделения хлоридов свинца, серебра и ртути(I).

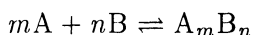
30. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для разделения ионов:
- а) кальция и стронция;
 - б) кальция и магния;
 - в) никеля и кобальта;
 - г) алюминия и железа;
 - д) меди и кадмия;
 - е) серебра и ртути;
 - ж) сурьмы и мышьяка;
 - з) олова и мышьяка;
 - и) сурьмы и олова;
 - к) свинца и бария.
31. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для маскирования мешающих ионов при обнаружении ионов кобальта, никеля, алюминия, кадмия и сурьмы.
32. Приведите примеры использования комплексных соединений при определении элементов.
33. Приведите примеры использования комплексообразования для изменения кислотно-основных свойств соединений.

РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ — РАСТВОРЕНИЯ

Реакции осаждения — растворения, представляющие собой один из видов гетерогенного равновесия, широко используются и в качественном, и в количественном анализе.

Произведение растворимости

Константа равновесия реакции осаждения — растворения



называется произведением растворимости K_s°

$$K_s^\circ = a_A^m a_B^n$$

K_s° — термодинамическая константа, зависящая от температуры, давления и природы растворителя. Как и другие термодинамические константы, K_s° можно использовать для расчетов растворимости только при ионной силе, равной нулю.

Константа равновесия реакции осаждения — растворения, выраженная через равновесные концентрации, называется реальным произведением растворимости (K_s). Эта величина в отличие от термодинамического произведения растворимости K_s° зависит не только от температуры, давления и природы растворителя, но и от ионной силы. Термодинамическое и реальное произведение растворимости связаны соотношением:

$$K_s = [A]^m [B]^n = \frac{a_A^m a_B^n}{\gamma_A^m \gamma_B^n} = \frac{K_s^\circ}{\gamma_A^m \gamma_B^n}$$

Если ионы осадка в растворе вступают в конкурирующие реакции (кислотно-основные, комплексообразования), то равновесие между осадком и раствором характеризуется условным произведением растворимости (K'_s), выражаемым через

общие концентрации. Условное произведение растворимости является функцией температуры, давления, природы растворителя, ионной силы, природы образующихся в результате конкурирующей реакции соединений и является константой только при неизменности названных факторов. Условное произведение растворимости связано с реальным и термодинамическим произведением растворимости следующими соотношениями:

$$K'_s = c_A^m c_B^n = \frac{[A]^m [B]^n}{\alpha_A^m \alpha_B^n} = \frac{K_s}{\alpha_A^m \alpha_B^n}$$

$$K'_s = \frac{K_s^\circ}{a_A^m \alpha_B^n \gamma_A^m \gamma_B^n}$$

Располагая величинами произведений растворимости, можно рассчитать растворимость осадка в заданных условиях, а также найти условия осаждения или растворения данного соединения.

Расчет растворимости

Растворимость s малорастворимого электролита, выраженная в молях вещества в 1 л раствора, связана с произведением растворимости:

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{K_{s(A_m B_n)}}{m^m n^n}} \quad (4-1)$$

Следует помнить, что если:

1) ионную силу можно принять равной нулю и протеканием конкурирующих реакций пренебречь, то растворимость осадка вычисляют по величине K_s° ;

2) влиянием ионной силы пренебречь нельзя (имеем дело с заметно растворимым соединением в присутствии посторонних электролитов), но конкурирующие реакции отсутствуют, растворимость вычисляют по величине K_s ;

3) конкурирующими реакциями пренебречь нельзя, растворимость вычисляют по величине K'_s .

Обычно изменение растворимости осадка из-за конкурирующих реакций значительно больше, чем из-за электростатических взаимодействий ионов, поэтому при расчете растворимости осадка в условиях протекания конкурирующих ре-

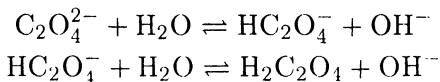
акций без особых погрешностей коэффициенты активности часто можно принять равными единице

$$K'_s \cong \frac{K_s^c}{\alpha_A^m \alpha_B^n}$$

Формула (4-1) пригодна лишь в том случае, когда расход реагента, вступающего в конкурирующую реакцию, невелик. Это условие выполняется при расчете растворимости в забуференных растворах или в присутствии большого избытка этого реагента.

ПРИМЕР 1. Какова растворимость оксалата кальция, если $K_s^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2.29 \cdot 10^{-9}$?

Решение. $K_s^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4)$ — малая величина, поэтому можно принять ионную силу, создаваемую собственными ионами осадка, равной нулю. Конкурирующими реакциями



также можно пренебречь, поскольку $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и HC_2O_4^- являются весьма слабыми основаниями. Итак, $\gamma_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 1$, $\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1$. Поэтому

$$s = c_{\text{Ca}} = c_{\text{C}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = a_{\text{Ca}^{2+}} = a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

$$s = \sqrt{K_s^\circ} = \sqrt{2.29 \cdot 10^{-9}} = 4.78 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

ПРИМЕР 2. Рассчитайте растворимость оксалата кальция в 0.01 M растворе нитрата калия.

Решение. Ионную силу нельзя принять равной нулю, так как концентрация ионов постороннего электролита достаточно высока. Как и в предыдущем примере, конкурирующими реакциями можно пренебречь. Итак, $\gamma \neq 1$, $\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1$. Ионная сила, создаваемая ионами калия и нитрата, составляет

$$I = \frac{1}{2}(c_{\text{K}^+} z_{\text{K}^+}^2 + c_{\text{NO}_3^-} z_{\text{NO}_3^-}^2) = \frac{1}{2}(0.01 \cdot 1^2 + 0.01 \cdot 1^2) = 0.01$$

По таблицам находим при $I = 0.01$ $\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 0.63$.
Вычисляем K_s при $I = 0.01$:

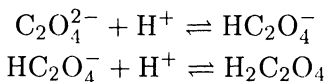
$$K_s = \frac{K_s^\circ}{\gamma^2} = \frac{2.29 \cdot 10^{-9}}{(0.63)^2} = 5.77 \cdot 10^{-9}$$

$$s_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \sqrt{K_s} = \sqrt{5.77 \cdot 10^{-9}} = 7.6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

Увеличение растворимости оксалата кальция по сравнению с предыдущим примером обусловлено электростатическими взаимодействиями ионов кальция и оксалата с ионами нитрата и калия.

ПРИМЕР 3. Рассчитайте растворимость оксалата кальция при рН 3.00.

Решение. Поскольку среда кислая, необходимо учесть кислотно-основные реакции с участием оксалат-иона



Следовательно,

$$s = c_{\text{C}_2\text{O}_4} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

Находим α -коэффициент для оксалат-иона при рН 3.00:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} &= \frac{K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^a K_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}^a}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^a + K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^a K_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}^a} = \\ &= \frac{5.62 \cdot 10^{-2} \cdot 5.89 \cdot 10^{-5}}{(1 \cdot 10^{-3})^2 + 5.62 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-3} + 5.62 \cdot 10^{-2} \cdot 5.89 \cdot 10^{-5}} = 0.06 \end{aligned}$$

Принимая коэффициенты активности ионов кальция и оксалата равными единице, находим:

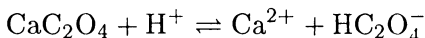
$$K'_s = \frac{K_s^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4)}{\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} = \frac{2.29 \cdot 10^{-9}}{0.06} = 4 \cdot 10^{-8}$$

$$s_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \sqrt{K'_s} = \sqrt{4 \cdot 10^{-8}} = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Сравним результат с полученным в примерах 1 и 2. Видно, что вклад конкурирующей химической (кислотно-основной) реакции (пример 3) оказал более существенное влияние, чем вклад ионной силы (электростатических взаимодействий, пример 2). Таким образом, допущение, что коэффициенты активности можно принять равными единице в данном примере вполне правомочно.

ПРИМЕР 4. Рассчитайте растворимость оксалата кальция в $1 \cdot 10^{-3}$ М соляной кислоте.

Решение. Пренебрегая образованием $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ввиду большого различия констант кислотности $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, реакцию, протекающую при растворении осадка, можно представить в виде:



Находим константу равновесия этой реакции

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]} \cong \frac{K_s^\circ}{K_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}^a} = \frac{2.29 \cdot 10^{-9}}{5.89 \cdot 10^{-5}} = 3.89 \cdot 10^{-5}$$

Очевидно, что

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = s \\ [\text{H}^+] &= c_{\text{HCl}} - s \end{aligned}$$

Подставляя найденные соотношения в выражение для константы равновесия, получаем

$$\begin{aligned} K &= \frac{s^2}{c_{\text{HCl}} - s} \\ s^2 + Ks - K &= 0 \\ s^2 + 3.89 \cdot 10^{-5}s - 3.89 \cdot 10^{-5} &= 0 \\ s &= 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ М} \end{aligned}$$

ПРИМЕР 5. Рассчитайте растворимость сульфата бария в 0.10 М растворе сульфата натрия.

Решение. Необходимо учесть, что растворимость сульфата бария уменьшается из-за присутствия одноименного иона и в то же время повышается из-за увеличения ионной силы.

Находим ионную силу, создаваемую ионами натрия и сульфата:

$$I = \frac{1}{2}(2.0 \cdot 10^{-1} \cdot 1^2 + 1.0 \cdot 10^{-1} \cdot 2^2) = 0.30$$

По таблицам $\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.42$. $K_s(\text{BaSO}_4)$ при ионной силе 0.30 составляет

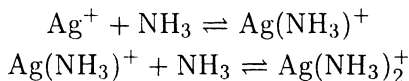
$$K_s(\text{BaSO}_4) = \frac{1.0 \cdot 10^{-10}}{(0.42)^2} = 5.7 \cdot 10^{-10}$$

поэтому растворимость сульфата бария в 0.10 М растворе сульфата натрия равна

$$s = \frac{5.7 \cdot 10^{-10}}{1.0 \cdot 10^{-1}} = 5.7 \cdot 10^{-9} \text{ М}$$

ПРИМЕР 6. Рассчитайте растворимость иодида серебра в растворе с концентрацией аммиака 1 М.

Решение. При расчете растворимости необходимо использовать K'_s , так как протекают конкурирующие реакции комплексообразования



Находим α_{Ag^+} :

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+]}{c_{\text{Ag}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2}$$

Поскольку $c_{\text{NH}_3} \gg c_{\text{Ag}}$, принимаем $[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} = 1 \text{ М}$ и

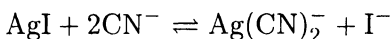
$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{1 + 2.09 \cdot 10^3 \cdot 1 + 1.62 \cdot 10^7 \cdot 1^2} = 6 \cdot 10^{-8}$$

$$K'_s(\text{AgI}) = \frac{K_s^\circ}{\alpha_{\text{Ag}^+}} = \frac{9.98 \cdot 10^{-17}}{6 \cdot 10^{-8}} = 1.7 \cdot 10^{-9}$$

$$s = \sqrt{K'_s} = \sqrt{1.7 \cdot 10^{-9}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

ПРИМЕР 7. Рассчитайте растворимость иодида серебра в 0.01 М растворе цианида калия.

Решение. Нельзя считать, что равновесная концентрация цианид-иона равна исходной. Судя по константам устойчивости в растворе доминирует комплекс $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Пренебрегая присутствием других комплексных форм, запишем реакцию растворения



и выражение для константы равновесия

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{I}^-]}{[\text{CN}^-]^2} \cong K_s^\circ \beta_2 = 9.98 \cdot 10^{-17} \cdot 7.08 \cdot 10^{19} = 7.07 \cdot 10^3$$

Подставляя в выражение для константы равновесия соотношения

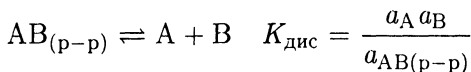
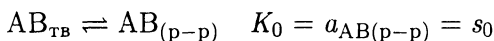
$$\begin{aligned} [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] &= [\text{I}^-] = s \\ [\text{CN}^-] &= 0.01 - s \end{aligned}$$

получаем

$$\begin{aligned} \frac{s^2}{(0.01 - s)^2} &= 7.07 \cdot 10^3 \\ s^2 - 0.1s + 2.5 \cdot 10^{-5} &= 0 \\ s &= 5 \cdot 10^{-5} \text{ М} \end{aligned}$$

Расчет растворимости по формуле (4-1) правомерен лишь для соединений с ионной кристаллической решеткой т. е для сильных электролитов (BaSO_4 , MgNH_4PO_4 , $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ и др.).

В насыщенных растворах малорастворимых слабых электролитов (органические кислоты, комплексы, ионные ассоциаты) устанавливаются равновесия:



и растворимость определяется суммой молекулярной и ионной составляющих:

$$s = K_0 + \sqrt{K_s} \tag{4-2}$$

Значение K_0 можно вычислить по формулам:

$$K_0 = \frac{K_s^\circ}{K^a} \quad (\text{для органических кислот}) \quad (4-3)$$

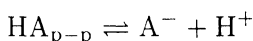
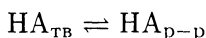
$$K_0 = K_s^\circ \beta \quad (\text{для комплексов}) \quad (4-4)$$

Если $K_0 \leq 20K_s^\circ$, вкладом s_0 можно пренебречь. Полезно помнить, что s_0 не зависит от присутствия одноименного иона.

ПРИМЕР 8. Рассчитайте растворимость бензойной кислоты:

а) в воде, б) в 0.1 М соляной кислоте.

Решение. В насыщенном водном растворе C_6H_5COOH (обозначим НА) устанавливаются равновесия



Поэтому

$$s = [НА_{р-р}] + [A^-] = K_0 + \sqrt{K_s^\circ}$$

Принимая коэффициенты активности равными единице, находим

$$\begin{aligned} s &= \frac{K_s^\circ}{K_{C_6H_5COOH}^a} + \sqrt{K_s^\circ} = \frac{1.43 \cdot 10^{-6}}{6.1 \cdot 10^{-5}} + (1.43 \cdot 10^{-6})^{\frac{1}{2}} = \\ &= 2.34 \cdot 10^{-2} + 1.20 \cdot 10^{-3} = 2.46 \cdot 10^{-2} \text{ М} \end{aligned}$$

Как видно, основной вклад вносит молекулярная растворимость.

В присутствии одноименного иона (H^+)

$$s = K_0 + \frac{K_s^\circ}{[H^+]} = 2.34 \cdot 10^{-2} + \frac{1.43 \cdot 10^{-6}}{0.1} = 2.34 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

Расчет условий растворения и осаждения осадков

Из постоянства произведения концентраций ионов в насыщенном растворе в заданных условиях вытекают два следствия, позволяющие рассчитать условия осаждения (растворения) осадка.

Увеличение в растворе концентрации одного из ионов осадка, приводит к уменьшению концентрации в растворе других ионов, поэтому растворимость соединения $A_m B_n$ в присутствии одноименного иона (например, В) равна

$$s_{A_m B_n} = \sqrt[m]{\frac{K_s(A_m B_n)}{m^m [B]^n}}$$

Если произведение концентраций ионов в растворе меньше произведения растворимости, осадок растворяется, и, наоборот, осадок выпадает, если произведение концентраций ионов превышает произведение растворимости.

Это позволяет решать практически важные задачи: находить условия количественного осаждения малорастворимого соединения, условия начала образования осадка или условия, при которых осадок не выпадает.

ПРИМЕР 9. Рассчитайте рН начала осаждения гидроксида магния из 0.010 М раствора хлорида магния.

Решение. Осадок начнет осаждаться, когда величина $[Mg^{2+}][OH^-]^2$ превысит значение $K_{s(Mg(OH)_2)}$.

Для упрощения расчетов примем $\gamma_{Mg^{2+}}$ и γ_{OH^-} равными единице. Тогда

$$K_{s(Mg(OH)_2)} \cong K_{s(Mg(OH)_2)}^\circ = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{s(Mg(OH)_2)}^\circ}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.12 \cdot 10^{-1}}{1.0 \cdot 10^{-2}}} = 3.35 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 9.52$$

ПРИМЕР 10. Рассчитайте рН количественного осаждения карбоната бария 0.5 М раствором карбоната аммония.

Решение. Условие количественного осаждения — снижение концентрации осаждаемого иона в растворе до $1 \cdot 10^{-6}$ М. Таким образом, задача сводится к отысканию условий, при которых равновесная концентрация карбонат-иона в растворе удовлетворяет величине произведения растворимости.

Принимая коэффициенты активности равными единице, рассчитаем равновесную концентрацию карбонат-иона, необходимую для полного осаждения:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s(\text{BaSO}_4)}{1 \cdot 10^{-6}} = 5.13 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Равновесная концентрация карбонат-иона связана с общей концентрацией карбоната аммония соотношением:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} c_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$$

где $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$ – коэффициент, зависящий от рН

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a K_{\text{HCO}_3^-}^a}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a + K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a K_{\text{HCO}_3^-}^a}$$

По условиям задачи

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-1}} = 1 \cdot 10^{-2}$$

Таким образом,

$$1 \cdot 10^{-2} = \frac{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11}}{[\text{H}^+]^2 + 4.5 \cdot 10^{-7} [\text{H}^+] + 22.5 \cdot 10^{-16}}$$

$$[\text{H}^+]^2 + 4.5 \cdot 10^{-7} [\text{H}^+] + 22.3 \cdot 10^{-16} = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-4.5 \cdot 10^{-7} \pm \sqrt{20.25 \cdot 10^{-14} + 0.89 \cdot 10^{-14}}}{2} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ М}$$

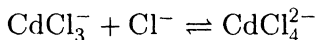
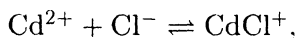
$$\text{pH} = 8.30$$

ПРИМЕР 11. Выпадет ли осадок сульфида кадмия, если через раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ М кадмия и 1 М соляной кислоты, пропустить до насыщения сероводород ($c_{\text{H}_2\text{S}} = 0.1$ М)?

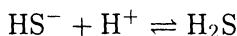
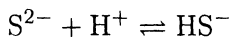
Решение. Запишем условие образования осадка сульфида кадмия

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_s(\text{CdS})$$

Поскольку в вышеуказанных условиях осаждения протекают конкурирующие реакции и с участием иона кадмия



и с участием сульфид-иона



то при $I \simeq 0$ условие образования осадка надо записать так:

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} c_{\text{Cd}} \alpha_{\text{S}^{2-}} c_s > K_s^\circ(\text{CdS})$$

Запишем уравнение материального баланса

$$c_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdCl}^+] + [\text{CdCl}_2] + [\text{CdCl}_3^-] + [\text{CdCl}_4^{2-}]$$

или

$$c_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}](1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4)$$

По таблицам находим $\beta_1 = 1.12 \cdot 10^2$, $\beta_2 = 3.98 \cdot 10^2$, $\beta_3 = 2.51 \cdot 10^2$, $\beta_4 = 7.94 \cdot 10^2$. Находим $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ и $\alpha_{\text{S}^{2-}}$ в 1 М HCl:

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{c_{\text{Cd}}} =$$

$$= \frac{1}{1 + 1.12 \cdot 10^2 \cdot 1 + 3.98 \cdot 10^2 \cdot 1^2 + 2.51 \cdot 10^2 \cdot 1^3 + 7.94 \cdot 10^2 \cdot 1^4} =$$

$$= \frac{1}{1 + 112 + 398 + 251 + 794} = 6.4 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{S}}^a K_{\text{HS}^-}^a}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{\text{H}_2\text{S}}^a + K_{\text{H}_2\text{S}}^a K_{\text{HS}^-}^a} =$$

$$= \frac{1.0 \cdot 10^{-7} \cdot 1.3 \cdot 10^{-13}}{1 + 1.0 \cdot 10^{-7} + 1.3 \cdot 10^{-20}} = 1.3 \cdot 10^{-20}$$

Следовательно,

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 6.4 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1.3 \cdot 10^{-20} \cdot 1 \cdot 10^{-1} = 8 \cdot 10^{-28}$$

Поскольку найденная величина меньше, чем $K_s^\circ(\text{CdS}) = 7.94 \cdot 10^{-27}$, осадок не выпадает.

ПРИМЕР 12. К 0.01 М раствору нитрата серебра добавили столько аммиака, что его избыток составляет 0.01 М. При какой минимальной концентрации хлорид-иона выпадет осадок хлорида серебра?

Решение. Запишем условие образования осадка

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_s^\circ(\text{AgCl})$$

Далее необходимо рассчитать равновесную концентрацию ионов серебра. Для этого запишем уравнение материального баланса

$$\begin{aligned} c_{\text{Ag}} &= [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \\ &= [\text{Ag}^+](1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2) \end{aligned}$$

Поскольку $\beta_1 = 2.09 \cdot 10^3$, $\beta_2 = 1.62 \cdot 10^7$, то

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{c_{\text{Ag}}}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2} = \\ &= \frac{0.01}{1 + 2.09 \cdot 10^3 \cdot 0.01 + 1.62 \cdot 10^7 \cdot (0.01)^2} = 0.6 \cdot 10^{-5} \text{ М} \end{aligned}$$

Следовательно, для образования осадка необходимо, чтобы равновесная концентрация хлорид-иона была равна

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1.78 \cdot 10^{-10}}{0.6 \cdot 10^{-5}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

Задачи

1. Рассчитайте растворимость хромата серебра:
 - а) при ионной силе, равной нулю;
 - б) в 0.010 М растворе нитрата калия.
2. Рассчитайте растворимость фосфата цинка:
 - а) при ионной силе, равной нулю;
 - б) в 0.05 М растворе хлорида калия;
 - в) в 0.05 М растворе хлорида аммония.

3. Рассчитайте растворимость гидроксида магния:
 - а) при ионной силе, равной нулю;
 - б) в 0.05 М растворе хлорида калия;
 - в) в 0.05 М растворе хлорида аммония.
4. Рассчитайте растворимость хромата бария:
 - а) при ионной силе, равной нулю;
 - б) при pH 4.0 (образованием $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ пренебречь).
5. Выпадет ли осадок сульфата стронция, если к 1 мл 0.010 М раствора нитрата стронция добавить равный объем насыщенного раствора сульфата кальция?
6. Рассчитайте pH полного осаждения оксалата кальция 0.100 М раствором оксалата аммония.
7. Рассчитайте pH полного осаждения гидроксида магния.
8. Рассчитайте растворимость MgNH_4PO_4 в 0.10 М растворе хлорида аммония.
9. Можно ли разделить магний и железо(III) осаждением в виде гидроксидов из раствора, содержащего по 0.010 М хлорида железа(III) и магния?
10. Почему фосфат кальция растворяется в 0.1 М уксусной кислоте, а фосфат железа(III) не растворяется?

Контрольные вопросы

1. Выведите формулу произведения растворимости.
2. Что называется термодинамическим произведением растворимости? От каких факторов зависит его величина?
3. Как влияет одноименный ион на растворимость осадка? Изобразите эту зависимость графически.
4. Почему при выделении осадка следует избегать большого избытка осадителя?
5. Как влияют электролиты на растворимость осадка?
6. Что называется реальным произведением растворимости? В каких условиях реальное произведение растворимости является константой?
7. Как влияют конкурирующие химические реакции на растворимость осадка?
8. Перечислите основные конкурирующие химические реакции, влияющие на растворимость осадка.
9. Что называется условным произведением растворимости? От каких факторов зависит его величина?
10. Выведите формулу для расчета растворимости соединения A_mB_n .

11. В каких случаях по величинам произведений растворимости можно сравнивать растворимость малорастворимых соединений?
12. Сформулируйте условия образования и растворения осадка.
13. Как влияет температура на растворимость осадка?
14. Почему растворимость в одних случаях с повышением температуры увеличивается, а в других уменьшается?
15. Каковы причины растворимости малорастворимых соединений:
а) в кислотах; б) в щелочах?
16. Как рассчитать константу равновесия реакции растворения малорастворимого соединения в кислоте?
17. Сформулируйте условия превращения менее малорастворимого соединения в более растворимое.
18. Что такое фракционное осаждение? Приведите примеры.
19. Сравните влияние электростатических взаимодействий ионов и конкурирующих химических реакций на растворимость осадков.
20. Растворяется ли $MgNH_4PO_4$ в кислотах? Какие продукты образуются в зависимости от силы кислоты?
21. Как перевести сульфаты катионов II группы в карбонаты?
22. Почему в уксуснокислой среде из смеси катионов бария, стронция и кальция в осадок выпадает только хромат бария? Как добиться полноты осаждения хромата бария?
23. Почему при действии бихромата калия на раствор соли бария выпадает хромат бария?
24. Почему хромат бария растворяется в уксусной кислоте при нагревании? В чем можно растворить хромат стронция? Как зависит состав раствора от силы кислоты?
25. В чем растворяется хромат стронция? Как зависит состав раствора от силы кислоты?

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Для характеристики окислительно-восстановительных процессов в отличие от других типов химических реакций чаще используют не константу равновесия, а другую фундаментальную величину — стандартный электродный потенциал.

Стандартный электродный потенциал и константа равновесия реакции окисления — восстановления

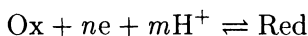
Для обратимой окислительно-восстановительной полуреакции $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ зависимость окислительно-восстановительного потенциала E от активностей окисленной (Ox) и восстановленной (Red) форм выражается уравнением Нернста:

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

где $E_{Ox/Red}^{\circ}$ — стандартный электродный потенциал. При 20°C

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0.058}{n} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Если в окислительно-восстановительной полуреакции участвуют ионы водорода, то в уравнение Нернста входит активность ионов водорода:

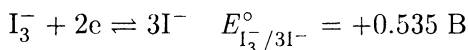
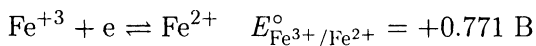


$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox} a_{H^{+}}^m}{a_{Red}}$$

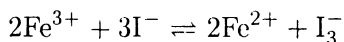
Окислительно-восстановительная реакция является сочетанием двух полуреакций. Для определения направления реакции необходимо найти разность стандартных потенциалов этих полуреакций. Если разность — положительное число, то это указывает на протекание реакции слева направо. При этом необходимо помнить, что обе полуреакции должны быть записаны в форме восстановления. Согласно соглашению о знаках электродных потенциалов (Стокгольм, 1953) термин «электродный потенциал» относится исключительно к полуреакциям, записанным в форме восстановления. Вычитая одну полуреакцию из другой, составляют уравнение полной окислительно-восстановительной реакции. Разность стандартных потенциалов находят, не изменяя знаков потенциалов, приведенных в таблицах, если последние составлены в соответствии с соглашением о знаках электродных потенциалов.

ПРИМЕР 1. Определите, в каком направлении пойдет реакция между железом(III) и иодидом калия?

Решение. Записываем уравнения соответствующих полуреакций и находим по таблицам значения стандартных потенциалов:



Записываем полную окислительно-восстановительную реакцию, вычитая второе уравнение из первого:

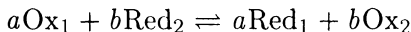


Разность потенциалов составляет

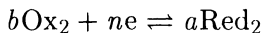
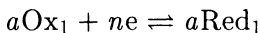
$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{I}_3^{-}/3\text{I}^{-}}^{\circ} = 0.771 - 0.535 = +0.236 \text{ В}$$

Положительная разность потенциалов указывает на протекание реакции в направлении окисления иодид-иона железом(III). К тому же выводу приходим, вычитая первую полуреакцию из второй, поскольку в этом случае разность потенциалов будет отрицательной.

Глубина протекания реакции определяется константой равновесия. Реакцию окисления — восстановления



можно представить в виде двух полуреакций



Запишем для каждой полуреакции уравнение Нернста

$$E_1 = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\circ + \frac{0.058}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}^a}{a_{\text{Red}_1}^a}$$

$$E_2 = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^\circ + \frac{0.058}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}^b}{a_{\text{Red}_2}^b}$$

При равновесии $E_1 = E_2$, поэтому

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\circ + \frac{0.058}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}^a}{a_{\text{Red}_1}^a} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^\circ + \frac{0.058}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}^b}{a_{\text{Red}_2}^b}$$

После преобразования получаем:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\circ - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^\circ = \frac{0.058}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}^b a_{\text{Red}_1}^a}{a_{\text{Red}_2}^b a_{\text{Ox}_1}^a}$$

Под знаком логарифма стоит выражение для константы равновесия реакции окисления — восстановления, поэтому

$$\lg K_p^\circ = \frac{n(E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\circ - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^\circ)}{0.058} \quad (5-1)$$

Здесь n — общее число электронов, участвующих в реакции окисления — восстановления.

ПРИМЕР 2. Рассчитайте термодинамическую константу равновесия реакции между железом (III) и иодидом калия.

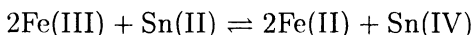
Решение. Величины стандартных потенциалов обеих полуреакций даны в предыдущем примере. Подставляем их в формулу (5-1):

$$\lg K_p^\circ = \frac{\Delta E^\circ \cdot 2}{0.058} = \frac{(0.771 - 0.535) \cdot 2}{0.058} = 8.10$$

$$K_p^\circ = 1.2 \cdot 10^8$$

ПРИМЕР 3. Рассчитайте равновесные концентрации железа(III), железа(II), олова(II) и олова(IV) в растворе после установления равновесия реакции между 0.1 М раствором FeCl_3 и 0.1 М раствором SnCl_2 , приняв ионную силу равной нулю.

Решение. Рассчитываем константу равновесия реакции



из величин стандартных потенциалов полуреакций:

$$\lg K_p^\circ = \frac{(E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^\circ - E_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}}^\circ) \cdot 2}{0.058} = \frac{(0.771 - 0.15) \cdot 2}{0.058} = 21$$

$$K_p^\circ = 1 \cdot 10^{21}$$

Большая величина константы позволяет считать, что реакция прошла практически полностью. Судя по стехиометрии, в реакцию вступило 0.1 М железа(III) и 0.05 М олова(II). Поэтому равновесная концентрация железа(II) равна исходной концентрации железа(III), концентрация олова(II) – избыточной концентрации хлорида олова(II), т.е. 0.05 М, а концентрация олова(IV) – концентрации олова(II), вступившего в реакцию: $[\text{Fe(II)}] = 0.1 \text{ М}$; $[\text{Sn(II)}] = 0.05 \text{ М}$; $[\text{Sn(IV)}] = 0.05 \text{ М}$.

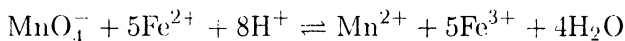
$$K_p^\circ = \frac{[\text{Fe(II)}]^2[\text{Sn(IV)}]}{[\text{Fe(III)}]^2[\text{Sn(II)}]} = \frac{0.1^2 \cdot 0.05}{[\text{Fe(III)}] \cdot 0.05}$$

Отсюда

$$[\text{Fe(III)}] = \sqrt{\frac{0.01^2}{1 \cdot 10^{21}}} = 3.2 \cdot 10^{-11} \text{ М}$$

ПРИМЕР 4. Рассчитайте равновесную концентрацию железа(II) в растворе после установления равновесия реакции между 0.01 М раствором перманганата калия и 0.05 М раствором сульфата железа(II) в 0.18 М соляной кислоте без учета ионной силы.

Решение. Рассчитаем константу равновесия реакции



используя табличные значения стандартных потенциалов

$$\lg K_p^\circ = \frac{(E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ)n}{0.058} = \frac{(1.51 - 0.77) \cdot 5}{0.058} = 63.8$$

$$K_p^\circ = 1 \cdot 10^{64}$$

Константа равновесия велика, поэтому можно считать, что $[\text{Fe}^{3+}] = 0.05 \text{ М}$; $[\text{Mn}^{2+}] = 0.01 \text{ М}$; $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ М}$.

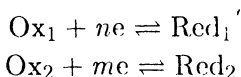
$$K_p^\circ = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8} = \frac{0.01(0.05)^5}{x(5x)^5(0.10)^8} = 1 \cdot 10^{64}$$

$$x = \sqrt[6]{4.16 \cdot 10^{-52}} = 2.7 \cdot 10^{-9}, \quad [\text{Fe}^{2+}] = 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ М}$$

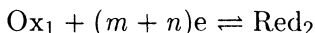
Вычисление стандартных потенциалов полуреакций

Если стандартный потенциал данной окислительно-восстановительной полуреакции в таблицах отсутствует, а полуреакцию можно представить как сочетание двух или более реакций с известными константами, то можно вычислить на основе табличных данных стандартный потенциал рассматриваемой реакции.

Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием двух полуреакций. Если стандартные потенциалы полуреакций



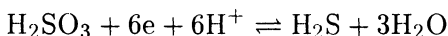
известны (E_1° и E_2° соответственно) стандартный потенциал полуреакции



можно рассчитать по формуле

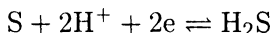
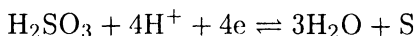
$$E_3^\circ = \frac{nE_1^\circ + mE_2^\circ}{m + n} \quad (5-2)$$

ПРИМЕР 5. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции

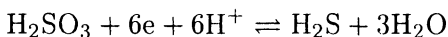


из величин стандартных потенциалов $E_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^\circ = 0.14 \text{ В}$ и $E_{\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}}^\circ = +0.45 \text{ В}$.

Решение. Запишем полуреакции, для которых по условию задачи известны стандартные потенциалы:



Суммирование этих уравнений дает полуреакцию

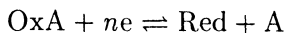


стандартный потенциал которой требуется рассчитать. По формуле (5-2) находим

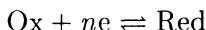
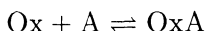
$$E_{\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}}^\circ = \frac{2E_1^\circ + 4E_2^\circ}{6} = \frac{2 \cdot 0.14 + 4 \cdot 0.45}{6} = 0.35 \text{ В}$$

Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием полуреакции окисления (восстановления) и реакции осаждения. Довольно часто встречаются случаи, когда окисленная или восстановленная форма или одновременно и та и другая являются малорастворимыми соединениями.

Пусть окисленная форма в полуреакции представляет собой малорастворимое соединение. Тогда полуреакцию



можно записать в виде двух уравнений



Найдем в справочных таблицах константу равновесия реакции образования малорастворимого соединения OxA ($K_{s(\text{OxA})}^\circ$) и стандартный потенциал полуреакции $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$

$$K_{s(\text{OxA})}^\circ = a_{\text{Ox}} a_{\text{A}}$$

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Выразим a_{Ox} из $K_{s(\text{OxA})}^\circ$:

$$a_{\text{Ox}} = \frac{K_{s(\text{OxA})}^\circ}{a_{\text{A}}}$$

и подставим в уравнение Нернста

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{s(\text{OxA})}^\circ}{a_{\text{Red}} a_{\text{A}}} = \\ &= E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K_{s(\text{OxA})}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{\text{Red}} a_{\text{A}}} \end{aligned}$$

При $a_{\text{Red}} = a_{\text{A}} = 1$

$$E_{\text{OxA/Red}}^\circ = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K_{s(\text{OxA})}^\circ \quad (5-3)$$

Аналогичным образом можно вывести формулу для расчета стандартного потенциала полуреакции, в которой малорастворимое соединение — восстановленная форма

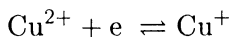
$$E = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{K_{s(\text{OxA})}^\circ} \quad (5-4)$$

ПРИМЕР 6. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции

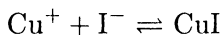


если $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = +0.16 \text{ В}$; $K_{s(\text{CuI})}^\circ = 1.1 \cdot 10^{-12}$.

Решение. Полу реакцию $\text{Cu}^{2+} + e + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{CuI}$ можно представить как сочетание полу реакции



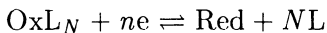
и реакции осаждения



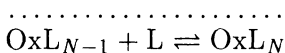
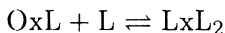
По формуле (5-4) находим

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^{\circ} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + 0.058 \lg \frac{1}{K_{s(\text{CuI})}^{\circ}} = \\ &= 0.16 + 0.058 \lg \frac{1}{1.1 \cdot 10^{-12}} = 0.85 \text{ В} \end{aligned}$$

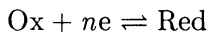
Расчет стандартного потенциала полу реакции, получаемой сочетанием полу реакции окисления (восстановления) и реакции комплексообразования. Если окисленная форма связана в комплексное соединение, то полу реакцию



можно представить как сочетание реакций комплексообразования



и полу реакции



Для простоты примем, что в условиях протекания реакции создан большой избыток лиганда, т. е. $c_L \gg c_{\text{Ox}}$. В этом случае можно считать, что образуется только OxL_N . Найдем в справочных таблицах константу устойчивости комплекса OxL_N (β_N) и стандартный потенциал полу реакции $E_{\text{Ox}/\text{Red}}^{\circ}$

$$\beta_N^{\circ} = \frac{a_{\text{OxL}_N}}{a_{\text{Ox}} a_L^N}$$

$$E = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Запишем выражение для a_{Ox} :

$$a_{Ox} = \frac{a_{OxL_N}}{\beta_N^\circ a_L^N}$$

и подставим в уравнение Нернста

$$\begin{aligned} E &= E_{Ox/Red}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OxL_N}}{\beta_N^\circ a_L^N a_{Red}} = \\ &= E_{Ox/Red}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\beta_N^\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OxL_N}}{a_L^N a_{Red}} \end{aligned}$$

При условии, что $a_{OxL_N} = a_L = a_{Red} = 1$, первые два слагаемых определяют стандартный потенциал пары OxL_N/Red :

$$E_{OxL_N/Red}^\circ = E_{Ox/Red}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\beta_N^\circ} \quad (5-5)$$

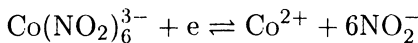
Несложно показать, что, если в комплекс связана восстановленная форма, то

$$E_{Ox/RedL_p}^\circ = E_{Ox/Red}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \beta_p^\circ \quad (5-6)$$

И наконец, если обе формы связаны в комплексные соединения, то

$$E_{OxL_N/RedL_p}^\circ = E_{Ox/Red}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta_p^\circ}{\beta_N^\circ} \quad (5-7)$$

ПРИМЕР 7. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции

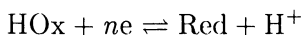


из величин $E_{Co^{3+}/Co^{2+}}^\circ = +1.8$ В и $\beta_6^\circ = 1 \cdot 10^{22}$.

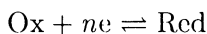
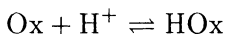
Решение. Поскольку в комплекс связана окисленная форма, то стандартный потенциал полуреакции, указанный в условии, находим по формуле (5-5):

$$\begin{aligned} E_{Co(NO_2)_6^{3-}/Co^{2+}}^\circ &= E_{Co^{3+}/Co^{2+}}^\circ + 0.058 \lg \frac{1}{\beta_{Co(NO_2)_6^{3-}}^\circ} = \\ &= 1.81 + 0.058 \lg \frac{1}{1 \cdot 10^{22}} = +0.53 \text{ В} \end{aligned}$$

Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием полуреакции окисления (восстановления) и реакции протонирования. Окисленная и восстановленная форма часто являются слабыми основаниями или кислотами, поэтому наряду с реакцией окисления — восстановления протекают реакции протонирования и депротонирования. Пусть окисленная форма участвует в кислотно-основной реакции. Тогда полуреакцию



можно представить сочетанием реакций протонирования и восстановления



Равновесие первой реакции характеризуется константой кислотности HOx:

$$K_{\text{HOx}}^a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HOx}}}{a_{\text{Ox}}}$$

Выразим a_{Ox} из константы кислотности

$$a_{\text{Ox}} = \frac{K_{\text{HOx}}^a a_{\text{HOx}}}{a_{\text{H}^+}}$$

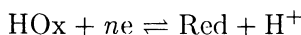
и подставим в уравнение Нернста для полуреакции $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{\text{HOx}}^a a_{\text{HOx}}}{a_{\text{H}^+} a_{\text{Red}}} = \\ &= E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{HOx}}^a + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{HOx}}}{a_{\text{H}^+} a_{\text{Red}}} \end{aligned}$$

Если активности всех участников реакции равны единице, последнее слагаемое равно нулю и

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{HOx}}^a$$

Оба слагаемых являются константами; их сумма и есть стандартный потенциал полуреакции



Итак,

$$E_{\text{HOx/Red}}^{\circ} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{HOx}}^a \quad (5-8)$$

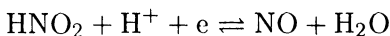
Аналогичным образом можно вывести выражение для расчета стандартного потенциала полуреакции, в которой протонируется восстановленная форма

$$E_{\text{Ox/HRed}}^{\circ} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{K_{\text{HRed}}^a} \quad (5-9)$$

И, наконец, если протонируется и окисленная, и восстановленная формы, то

$$E_{\text{HOx/HRed}}^{\circ} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{\text{HOx}}^a}{K_{\text{HRed}}^a} \quad (5-10)$$

ПРИМЕР 8. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции

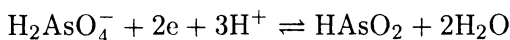


из величин $E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^{\circ} = 1.202 \text{ В}$ и $K_{\text{HNO}_2}^a = 6.2 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Протонируется окисленная форма, поэтому используем формулу (5-8)

$$\begin{aligned} E_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^{\circ} &= E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^{\circ} + 0.58 \lg K_{\text{HNO}_2}^a = \\ &= 1.202 + 0.058 \lg 6.2 \cdot 10^{-4} = 1.02 \text{ В} \end{aligned}$$

ПРИМЕР 9. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



из величин $E_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-}^{\circ} = 0.609 \text{ В}$, $K_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}^a = 1.15 \cdot 10^{-7}$ и

$$K_{\text{HAsO}_2}^a = 5.0 \cdot 10^{-10}.$$

Решение. Протонируется и окисленная, и восстановленная формы, поэтому используем формулу (5-10)

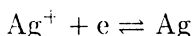
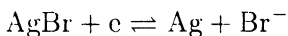
$$\begin{aligned} E_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2}^{\circ} &= E_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-}^{\circ} + \frac{0.058}{2} \lg \frac{K_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}^a}{K_{\text{HAsO}_2}^a} = \\ &= 0.609 + 0.029 \lg \frac{1.15 \cdot 10^{-7}}{5.0 \cdot 10^{-10}} = 0.68 \text{ В} \end{aligned}$$

Расчет произведений растворимости и констант устойчивости комплексов по величинам стандартных потенциалов

Знание величин стандартных потенциалов полуреакций с участием малорастворимых или комплексных соединений позволяет решить и обратную задачу -- рассчитать произведение растворимости или константу устойчивости комплексного соединения.

ПРИМЕР 10. Рассчитайте произведение растворимости бромида серебра из величин стандартных потенциалов систем AgBr/Ag и Ag^+/Ag .

Решение. Запишем уравнения полуреакций



и найдем в таблицах величины соответствующих стандартных потенциалов $E_{\text{AgBr}/\text{Ag}}^\circ = +0.071$ В и $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0.799$ В. Поскольку

$$E_{\text{AgBr}/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.058 \lg K_{s(\text{AgBr})}^\circ$$

$$\text{то} \quad \lg K_{s(\text{AgBr})}^\circ = \frac{E_{\text{AgBr}/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ}{0.058} = \frac{0.071 - 0.799}{0.058} = -12.550$$

$$K_{s(\text{AgBr})}^\circ = 2.8 \cdot 10^{-13}$$

ПРИМЕР 11. Рассчитайте константу устойчивости комплекса CdL_4^{2-} , если известно, что стандартные потенциалы полуреакций $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$ и $\text{CdL}_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{L}^-$ равны -0.403 В и -0.958 В соответственно.

Решение. Для полуреакции $\text{CdL}_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{L}^-$ стандартный потенциал можно выразить через E° полуреакции $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$ и константу устойчивости β_4° комплекса CdL_4^{2-} :

$$E_{\text{CdL}_4^{2-}/\text{Cd}}^\circ = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ + \frac{0.058}{2} \lg \frac{1}{\beta_4^\circ}$$

Отсюда

$$-0.958 = -0.403 + \frac{0.058}{2} \lg \frac{1}{\beta_4^\circ}$$

$$\lg \beta_4^\circ = \frac{0.555}{0.029} = 19.14$$

$$\beta_4^\circ = 1.4 \cdot 10^{19}$$

Формальный потенциал

Стандартные потенциалы пригодны для расчетов равновесий в системах, когда можно пренебречь электростатическими взаимодействиями и конкурирующими химическими реакциями с участием окисленной или восстановленной формы. Для уменьшения погрешностей в расчетах, проводимых для реальных условий, используются формальные потенциалы.

Формальным потенциалом принято называть потенциал полуреакции при условии, что концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 М, а концентрации посторонних электролитов известны. В ряде учебников и таблицах наряду с величинами стандартных потенциалов для многих окислительно-восстановительных систем приводятся значения формальных потенциалов и указываются условия, в которых они измерены, т. е. состав и концентрация электролита.

ПРИМЕР 12. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами железа(III) и олова(II) в 1 М растворе соляной кислоты при 20°C. В этих условиях

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ'}(1 \text{ M HCl}) = 0.70 \text{ В,}$$

$$E_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}}^{\circ'}(1 \text{ M HCl}) = 0.14 \text{ В.}$$

Решение. По формуле (5-1) находим

$$\lg K' = \frac{\Delta E^{\circ'} n}{0.058} = \frac{(0.700 - 0.14) \cdot 2}{0.058} = 19.31$$

$$K' = 2.05 \cdot 10^{19}$$

Сравним полученный результат с величиной константы равновесия, рассчитанной по величинам стандартных потенциалов $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} = 0.771 \text{ В}$ и $E_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}}^{\circ} = 0.154 \text{ В}$.

$$\lg K^{\circ} = \frac{(0.771 - 0.154) \cdot 2}{0.058} = 21.28$$

$$K^{\circ} = 1.91 \cdot 10^{21}$$

В присутствии соляной кислоты константа равновесия уменьшается почти на два порядка. Это объясняется протеканием реакций комплексообразования ионов железа и олова с хлорид-ионами, а также увеличением ионной силы. Величина константы равновесия, рассчитанная по формальным потенциалам, дает более достоверные сведения о протекании реакции в данных конкретных условиях.

Формальный потенциал в отличие от стандартного зависит от ионной силы раствора, а также от природы и концентрации посторонних электролитов. Если константы конкурирующих равновесий и концентрации посторонних электролитов известны, а ионная сила не слишком высока и ее влиянием можно пренебречь, то из величины стандартного потенциала полуреакции можно рассчитать формальный потенциал и использовать его в дальнейших расчетах. При этом надо проявлять осторожность, так как неучет какого-либо равновесия в системе может привести к большим погрешностям. Рассмотрим несколько несложных и практически важных случаев.

Расчет формального потенциала полуреакции, протекающей в условиях комплексообразования с окисленной или восстановленной формой. Пусть окисленная форма участвует в реакции комплексообразования и условия таковы, что доминирует комплекс известного состава, например OxL_m . Константа устойчивости комплекса известна:

$$\beta_m^{\circ} = \frac{a_{\text{OxL}_m}}{a_{\text{Ox}} a_{\text{L}}^m}$$

Для полуреакции $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ напомним уравнение Нернста

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

и преобразуем его, используя известные соотношения между активностью и концентрацией,

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}} \alpha_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{[\text{Red}]}$$

Поскольку

$$\alpha_{\text{Ox}} = \frac{[\text{Ox}]}{c_{\text{Ox}}} = \frac{[\text{OxL}_m] \gamma_{\text{OxL}_m}}{\beta_m^{\circ} [\text{L}]^m \gamma_{\text{L}}^m c_{\text{Ox}} \gamma_{\text{Ox}}}$$

то после несложных преобразований получаем

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\beta_m^{\circ}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{L}]^m} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{OxL}_m} \gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{L}}^m \gamma_{\text{Red}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}]}$$

Слагаемым, включающим коэффициенты активности, обычно можно пренебречь. Если $[\text{OxL}_m] = [\text{Red}] = 1 \text{ M}$ и известна $[\text{L}]$, то формальный потенциал полуреакции $\text{OxL}_m + ne \rightleftharpoons \text{Red} + mL$ определяется формулой:

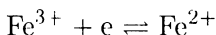
$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^{\circ'} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\beta_m^{\circ}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{L}]^m} \quad (5-11)$$

Аналогично для полуреакции, в которой в комплекс связана восстановленная форма, формальный потенциал определяется формулой:

$$E_{\text{Ox/RedL}_m}^{\circ'} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \beta_m^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{L}]^m \quad (5-12)$$

Зная константу устойчивости комплекса и концентрацию лиганда, можно вычислить величину формального потенциала. И наоборот, измеряя потенциал при разных концентрациях лиганда, можно определить константу устойчивости комплекса.

ПРИМЕР 13. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции



в 2 M растворе фторида аммония в условиях доминирования комплекса FeF_5^{2-} .

Решение. Для расчета формального потенциала воспользуемся уравнением (5-11):

$$E'_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}(2 \text{ M NH}_4\text{F}) = \\ = E^\circ_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} + 0.058 \lg \frac{1}{\beta_5} + 0.058 \lg \frac{1}{[\text{F}^-]^5}$$

Комплекс FeF_5^{2-} доминирует в растворе только при большом избытке фторид-иона, следовательно, можно приравнять равновесную концентрацию фторид-ионов к общей концентрации фторида аммония. Тогда

$$E'_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.77 + 0.058 \lg \frac{1}{1.28 \cdot 10^{16}} + 0.058 \lg \frac{1}{2^5} = -0.21 \text{ В}$$

Расчет формального потенциала полуреакции, протекающей с участием ионов водорода. Для полуреакции $\text{Ox} + ne + m\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Red}$ запишем уравнение Нернста

$$E = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} a_{\text{H}^+}^m$$

и преобразуем его

$$E = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+}^m + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

При $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$

$$E = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+}^m$$

Отсюда

$$E'_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} - 0.058 \frac{m}{n} \text{pH}$$

где $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$ — потенциал полуреакции при pH 0.00.

ПРИМЕР 14. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ при pH 1.00.

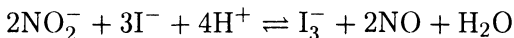
Решение. При pH 0.0 $E^\circ_{\text{NO}_2^-, 2\text{H}^+/\text{NO}} = 1.202 \text{ В}$. Рассчитываем

E' полуреакции при pH 1.00 по формуле (5-13):

$$E'_{\text{NO}_2^-, 2\text{H}^+/\text{NO}} = E^\circ_{\text{NO}_2^-, 2\text{H}^+/\text{NO}} - 0.058 \frac{m}{n} \text{pH} = \\ = 1.202 - 2 \cdot 0.058 \cdot 1.00 = 1.09 \text{ В}$$

ПРИМЕР 15. При каком рН константа равновесия реакции между нитрит-ионом и иодид-ионом принимает значение больше 10?

Решение. Для реакции



запишем выражение константы равновесия через формальный потенциал полуреакции:

$$\lg K_p = \frac{2(E'_{\text{NO}_2^-, 2\text{H}^+/\text{NO}} - E^\circ_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-})}{0.058}$$

Поскольку

$$E'_{\text{NO}_2^-, 2\text{H}^+/\text{NO}} = E^\circ_{\text{NO}_2^-, 2\text{H}^+/\text{NO}} - 0.058 \frac{m}{n} \text{pH} = 1.202 - 0.116 \text{pH}$$

то

$$\lg K_p = \frac{\Delta E^\circ \cdot 2}{0.058} = \frac{(1.202 - 0.116 \text{pH} - 0.535) \cdot 2}{0.058}$$

Следовательно,

$$1 < \frac{(0.667 - 0.116 \text{pH}) \cdot 2}{0.058}$$

$$\text{pH} < 5.50$$

Расчет э.д.с. электрохимической ячейки. Электрохимическая ячейка (цепь) состоит из пары электродов, погруженных в раствор электролита. Электрод, на котором происходит восстановление, называют катодом, окисление — анодом. Разность потенциалов катода $E_{\text{к}}$ и анода $E_{\text{а}}$ определяет э.д.с. электрохимической ячейки $E_{\text{яч}}$:

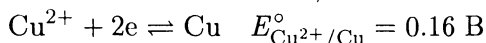
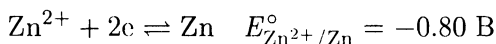
$$E_{\text{яч}} = \text{э.д.с} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$$

Если э.д.с > 0 , полуреакция восстановления протекает самопроизвольно, такая электрохимическая цепь (ячейка) называется гальваническим элементом. Если э.д.с < 0 , для протекания химической реакции требуется внешний источник энергии, и такую ячейку (цепь) называют электролитической.

Схематически электрохимические ячейки принято записывать слева направо так: анод, граница раздела фаз (вертикальная черта), электролит, солевой мостик (двойная черта), электролит, граница раздела фаз (вертикальная черта), катод.

ПРИМЕР 16. Запишите схематически ячейку, состоящую из цинкового электрода, погруженного в 0.1 М $ZnSO_4$, и медного электрода, погруженного в 0.1 М $CuSO_4$. Рассчитайте э.д.с. этой ячейки.

Решение. Согласно значениям E° для полуреакций:



самопроизвольно протекает полуреакция восстановления Cu^{2+} . Следовательно, цинковый электрод -- анод, медный -- катод. Схема предложенной в условии ячейки:



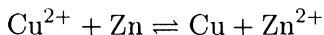
Рассчитаем потенциалы анода и катода, приняв ионную силу, равной нулю.

$$\begin{aligned} E_a &= E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{0.058}{2} \lg a_{Zn^{2+}} = \\ &= -0.80 + \frac{0.058}{2} \lg 1 \cdot 10^{-1} = -0.83 \text{ В} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_k &= E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ + \frac{0.058}{2} \lg a_{Cu^{2+}} = \\ &= 0.16 + \frac{0.058}{2} \lg 1 \cdot 10^{-1} = 0.13 \text{ В} \end{aligned}$$

$$\text{э.д.с.} = E_k - E_a = 0.13 - (-0.83) = 0.96 \text{ В}$$

Следовательно, ячейка является гальваническим элементом (источником тока): в ней самопроизвольно протекает химическая реакция:



Задачи

1. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{AgI} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$ из величины E° полуреакции $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$.
2. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$ из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$.
3. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Ag}_2\text{S} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$ из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$.
4. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$ из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{AlF}_6^{3-} + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 6\text{F}^-$.
5. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$ из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$.
6. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
7. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3e \rightleftharpoons \text{Bi} + 3\text{OH}^-$ из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}$.
8. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$ из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Cd}(\text{NH}_4)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{NH}_3$.
9. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.
10. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Cu}^{2+} + e + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}$ из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$.
11. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ из величин стандартных потенциалов полуреакций $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ и $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$.
12. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$.
13. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $2\text{HNO}_2 + 6e + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ из величины E° полуреакции $2\text{NO}_2^- + 6e + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.
14. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ из величины E° полуреакции $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$.

15. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ из величины E° полуреакции $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
16. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + 4\text{CN}^-$ в 2 М растворе цианида калия.
17. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ в 1 М растворе цианида калия.
18. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ при: а) рН 5; б) рН 7.00; в) рН 10.00.
19. Определите направление и рассчитайте константу равновесия реакции между арсенитом натрия и иодом в смеси 0.01 М угольной кислоты и 0.02 М гидрокарбоната натрия.
20. Определите направление и рассчитайте константу равновесия реакции между хлоридом олова(II) и хлоридом железа(III) в отсутствие и присутствии 1 М фторида натрия.
21. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами железа(II) и церия(IV) в 1 М растворе серной кислоты.
22. Может ли железо(III) окислить иодид-ион в 1 М растворе фторида натрия?
23. Может ли железо(II) восстановить серебро(I) в 1 М растворе хлорида натрия?
24. Можно ли с помощью олова(II) восстановить: а) Br_2 до Br^- ; б) Fe(III) до Fe(II) ; в) Fe(III) до Fe(0) ?
25. Напишите окислительно-восстановительные полуреакции, потенциалы которых ограничивают возможности хранения водных растворов сильных окислителей и восстановителей.
26. Чем можно объяснить тот факт, что раствор бихромата калия устойчив бесконечно долго, хотя $E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1.31 \text{ В}$, а $E^\circ_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1.22 \text{ В}$?
27. Рассчитайте э.д.с. ячейки и укажите, является ли она гальваническим элементом или электролитической ячейкой:
 - а) $\text{Pt}|\text{VO}^{2+}(0.25 \text{ М}), \text{V}^{3+}(0.10 \text{ М}), \text{H}^+(1 \cdot 10^{-3} \text{ М})|| \text{Ti}^{3+}(0.10 \text{ М}), \text{Ti}^+(0.05 \text{ М})|\text{Pt}$;
 - б) $\text{Cu}|\text{CuI}(\text{нас.}), \text{KI}(0.01 \text{ М})||\text{KI}(0.20 \text{ М}), \text{CuI}(\text{нас.})|\text{Cu}$.
28. В каких условиях можно разделить медь(II) и кадмий(II) с помощью металлического железа?
29. До какого состояния восстанавливается железо(III) металлическим алюминием в подкисленном растворе?
30. Почему пероксид водорода не может окислить хром(III) в кислой среде до хрома(VI)?

Контрольные вопросы

1. Что такое окислительно-восстановительная полуреакция?
2. Что такое реакция окисления — восстановления?
3. Что называется электродным потенциалом?
4. Как определяется знак электродного потенциала в соответствии с рекомендациями ИЮПАК?
5. Что такое стандартный электродный потенциал?
6. Что такое обратимая окислительно-восстановительная система?
7. Приведите примеры обратимых окислительно-восстановительных систем.
8. Как можно определить электродный потенциал обратимой окислительно-восстановительной системы?
9. Сформулируйте правила записи гальванического элемента.
10. Напишите уравнение Нернста и поясните значения всех входящих в него величин.
11. Что такое формальный потенциал?
12. Как влияет ионная сила на величину электродного потенциала? Покажите, как связаны стандартный и формальный потенциалы.
13. Как влияют конкурирующие реакции комплексообразования или осаждения с окисленной (восстановленной) формой на величину потенциала?
14. Как оценить изменение потенциала за счет связывания окисленной (восстановленной) формы в комплекс?
15. Как оценить влияние на потенциал связывания окисленной или восстановленной формы в малорастворимое соединение?
16. Как влияет рН среды на величину потенциала? Выведите формулу зависимости потенциала от рН для полуреакции, протекающей с участием ионов водорода или гидроксида.
17. Как определить направление реакции окисления — восстановления и полноту ее протекания?
18. Выведите формулу для расчета константы равновесия реакции окисления — восстановления.
19. Как можно изменить направление реакции окисления — восстановления?
20. Приведите примеры использования окислительно-восстановительных реакций для растворения малорастворимых соединений.
21. Назовите основные окислители и восстановители, используемые для разделения и обнаружения ионов. Напишите соответствующие полуреакции.
22. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода в зависимости от рН? Напишите соответствующие полуреакции.

23. В каких условиях проводят окисление с помощью персульфата аммония? Напишите реакции, объясняющие роль катализатора, и объясните необходимость проведения реакции в кислой среде.
24. В каких условиях следует проводить реакцию образования надхромовой кислоты?
25. Почему нельзя проводить реакцию обнаружения цинка с помощью сероводорода в растворе, содержащем хромат-ионы?
26. Почему избыток хлорид-ионов мешает обнаружению иона марганца по реакции образования перманганата?
27. Почему не удастся обнаружить ион марганца(II) действием окислителя на концентрированные растворы солей марганца(II)?
28. В каких условиях надо проводить реакцию обнаружения иона кобальта(II) с помощью нитрита калия?
29. Приведите примеры использования реакций окисления — восстановления для разделения ионов: а) меди и кадмия; б) висмута и сурьмы.
30. Напишите реакции взаимодействия бромид- и иодид-ионов с хлорной водой и объясните, в какой последовательности они протекают.
31. Напишите реакции окисления — восстановления, пригодные для удаления нитрит-иона из раствора.
32. В каких условиях нитрат-ион можно восстановить до: а) аммиака; б) нитрит-иона?
33. Чем можно избирательно восстановить марганец(VII) в присутствии хрома(VI) и ванадия(V)?

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Гравиметрическое определение состоит из ряда этапов: отбор пробы для анализа, растворение пробы, получение осаждаемой формы, фильтрование и промывание осадка, высушивание или прокаливание до получения постоянной массы гравиметрической формы и взвешивание ее, вычисление результатов определения. На некоторых этапах необходимы расчеты. Так, следует рассчитать величину навески пробы и количество осадителя, потери осадка при промывании и объем промывной жидкости, вычислить результат с определенной степенью точности и провести статистическую обработку результатов, вывести, если необходимо, формулу анализируемого соединения. Некоторые из этих вычислений носят приближенный характер, например расчет величины навески и количества осадителя или объема промывной жидкости, другие же требуют высокой точности.

Расчет величины навески

Величина навески анализируемого вещества зависит от массовой доли определяемого компонента, массы осаждаемой и гравиметрической форм, чувствительности весов и содержания определяемого компонента в гравиметрической форме. Известны формулы, связывающие все перечисленные факторы и позволяющие при заданной погрешности взвешивания рассчитать величину навески для нескольких параллельных определений. Для применения этих формул необходимы некоторые предварительные статистические оценки.

При выполнении одного определения рассчитать величину навески можно достаточно просто по формуле

$$g = \frac{mF}{p} \cdot 100$$

где g — искомая навеска (в граммах); m — масса (в граммах) гравиметрической формы; p — массовая доля (в процентах) определяемого компонента; F — гравиметрический фактор.

Масса гравиметрической формы определяется, с одной стороны, погрешностью весов, с другой стороны, оптимальной массой осаждаемой формы. Погрешность обычных аналитических весов составляет $1 \cdot 10^{-4}$ г. Поскольку относительная погрешность гравиметрического определения не должна превышать 0.1%, погрешность взвешивания должна составлять не более 0.1% от минимальной массы гравиметрической формы. Отсюда

$$m \geq \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 \quad \text{т. е. } m \geq 0.1 \text{ г}$$

Оптимальная масса осаждаемой формы зависит от размеров воронки для фильтрования и тигля для высушивания или прокаливания осадка. В зависимости от структуры осадка она может колебаться в следующих интервалах (в граммах):

аморфный ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и т. п.)	0.07 — 0.1
кристаллический, легкий (CaCO_3 и т. п.)	0.1 — 0.15
кристаллический, тяжелый (BaSO_4 и т. п.)	0.2 — 0.4
кристаллический, очень тяжелый (PbSO_4 , AgCl и т. п.)	до 0.5

Эти примерные критерии служат основанием для оценки массы гравиметрической формы.

ПРИМЕР 1. Какую навеску стали, содержащей около 5% никеля, следует взять для определения никеля в виде диметилглиоксимата?

Решение. Диметилглиоксимат никеля — скрытокристаллический осадок, внешне напоминающий аморфный. Поэтому в расчете используем оптимальную массу осаждаемой формы, равную 0.1 г. Гравиметрическая и осаждаемая форма в данном случае совпадают, поэтому принимаем $m = 0.1$ г. Найдя в справочнике гравиметрический фактор, рассчитываем навеску:

$$g = \frac{1 \cdot 10^{-1} \cdot 0.2032}{5} \cdot 100 \cong 0.4 \text{ г}$$

ПРИМЕР 2. Какую навеску руды, содержащую около 20% железа, нужно взять для определения железа в виде оксида железа?

Решение. Осаждаемой формой при определении является гидрат оксида железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, относящийся к аморфным осадкам. Примем массу осаждаемой формы равной 0.1 г. Масса гравиметрической формы меньше вследствие потери воды при прокаливании. Однако минимальная масса гравиметрической формы должна быть не менее 0.1 г, поэтому полагаем $m = 0.1$ г. F находим по таблицам.

$$g = \frac{1 \cdot 10^{-1} \cdot 0.6994}{20} \cdot 100 \cong 0.3 \text{ г}$$

ПРИМЕР 3. Рассчитайте навеску почвы для определения влажности, если предположительно влажность не превышает 8%.

Решение. Минимальная потеря массы при высушивании не должна быть меньше 0.1 г, что составляет 8% навески, следовательно

$$g \geq \frac{0.1}{8} \cdot 100 \geq 1.2 \text{ г}$$

Расчет количества осадителя

Принято считать осаждение практически полным, если количество осаждаемой формы, остающейся в растворе, не превышает погрешность взвешивания ($1 \cdot 10^{-4}$ г). Для более полного выделения осаждаемого иона добавляют избыток осадителя по сравнению с рассчитанным по стехиометрии реакции.

Если осадитель летучий, то рекомендуется использовать 2-3-кратный избыток, в случае же нелетучего осадителя ограничиваются введением 30–50%-ного избытка.

ПРИМЕР 4. Сколько миллилитров 5%-ного раствора нитрата серебра необходимо для количественного осаждения хлорида серебра из 200 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора соляной кислоты?

Решение. Рассчитываем стехиометрическое количество нитрата серебра по реакции $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{HNO}_3$. В 200 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора соляной кислоты содержится 0.073 г HCl, поэтому

$$m_{\text{AgNO}_3} = \frac{(\text{мол. масса AgNO}_3)}{(\text{мол. масса HCl})} \cdot m_{\text{HCl}} = \frac{179 \cdot 0.073}{36.5} \cong 0.36 \text{ г}$$

Учитывая приближенный характер расчетов, принимаем плотность 5%-ного раствора нитрата серебра равной единице и находим

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{0.36}{5} \cdot 100 = 7.2 \text{ мл}$$

Поскольку нитрат серебра — нелетучее вещество, для количественного осаждения хлорид-ионов следует взять 30%-ный избыток осадителя. Следовательно,

$$V_{\text{AgNO}_3} = 7.2 + 2.0 = 9.2 \cong 9 \text{ мл}$$

ПРИМЕР 5. Какой объем 0.1 М раствора соляной кислоты необходим для количественного осаждения хлорида серебра из 200 мл раствора, содержащего 10 мг нитрата серебра?

Решение. Вычисляем необходимое количество соляной кислоты по стехиометрии реакции осаждения

$$m_{\text{HCl}} = \frac{(\text{мол. масса HCl})}{(\text{мол. масса AgNO}_3)} \cdot m_{\text{AgNO}_3} = \frac{36.5 \cdot 10^{-1}}{170} \cong 0.02 \text{ г}$$

Принимаем плотность 0.1 М раствора соляной кислоты равной единице, поэтому

$$V_{\text{HCl}} = \frac{0.02 \cdot 1000}{3.65} \cong 6 \text{ мл}$$

Поскольку соляная кислота летучая, для полного осаждения ионов серебра можно взять ее в 2 раза больше, т.е. 12 мл.

ПРИМЕР 6. Какой объем 2%-ного раствора 8-гидроксихинолина, взятого с 10%-ным избытком, необходим для полного

осаждения 8-гидроксихинолината магния из 100 мл раствора, содержащего 50 мг хлорида магния?

Решение. По уравнению реакции $\text{MgCl}_2 + 2\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 + 2\text{HCl}$ рассчитываем необходимое количество 8-гидроксихинолина (Ох):

$$m_{\text{Ох}} = \frac{2(\text{мол. масса Ох}) \cdot m_{\text{MgCl}_2}}{(\text{мол. масса MgCl}_2)} = \frac{2 \cdot 145 \cdot 5.0 \cdot 10^{-2}}{95} = 0.15 \text{ г}$$

Принимая плотность раствора 8-гидроксихинолина равной единице, находим необходимый объем осадителя:

$$V_{\text{Ох}} = \frac{0.15 \cdot 100}{2} = 7.5 \text{ мл}$$

По условию необходим 10%-ный избыток осадителя:

$$V_{\text{Ох}} = 7.5 + 0.8 = 8.3 \text{ мл}$$

ПРИМЕР 7. Сколько граммов свинца будет потеряно за счет растворимости сульфата свинца при осаждении из 100 мл $1.00 \cdot 10^{-3}$ М раствора нитрата свинца эквивалентным и полуторакратным избытком серной кислоты?

Решение. Реакция осаждения свинца: $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$. Для приближенного расчета воспользуемся термодинамическим произведением растворимости. Пренебрежем изменением объема раствора при осаждении и реакцией образования гидросульфат-ионов. При добавлении эквивалентного количества серной кислоты

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_s^\circ(\text{PbSO}_4)} = \sqrt{1.6 \cdot 10^{-8}} = 1.26 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Это соответствует содержанию свинца в 100 мл раствора:

$$m_{\text{Pb}^{2+}} = 1.26 \cdot 10^{-4} \cdot 0.100 \cdot 207.2 = 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

В присутствии избытка осадителя

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_s^\circ(\text{PbSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

Условие полуторакратного избытка серной кислоты означает, что концентрация сульфат-иона в растворе равна $2.5 \cdot 10^{-3}$ М. Следовательно,

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1.6 \cdot 10^{-8}}{2.5 \cdot 10^{-3}} = 6.4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

или в пересчете на 100 мл раствора

$$m_{\text{Pb}^{2+}} = 6.4 \cdot 10^{-6} \cdot 0.100 \cdot 207.2 = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

ПРИМЕР 8. При каком значении рН осаждение оксалата кальция 0.1 М раствором оксалата аммония происходит количественно?

Решение. Осаждение можно считать количественным, если содержание кальция в растворе не будет превышать погрешности взвешивания, т.е. $1 \cdot 10^{-4}$ г (или $2.5 \cdot 10^{-6}$ М). Пренебрегая влиянием ионной силы на растворимость осадка, рассчитаем равновесную концентрацию оксалат-иона, необходимую для количественного осаждения кальция:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_s^{\circ}(\text{CaC}_2\text{O}_4)}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2.3 \cdot 10^{-9}}{2.5 \cdot 10^{-6}} = 0.92 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

В то же время $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} c_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}$, отсюда

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{0.92 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-1}} = 1 \cdot 10^{-2}$$

Напишем выражение для α -коэффициента:

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^a K_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}^a}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^a + K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^a K_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}^a}$$

После подстановки численных значений и преобразования получаем:

$$9 \cdot 10^{-3} [\text{H}^+]^2 + 50.58 \cdot 10^{-5} [\text{H}^+] - 33.1 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}; \quad \text{рН} = 4.30$$

Расчет объема промывной жидкости

Для освобождения осадка от адсорбированных примесей применяют промывание. Кристаллические осадки с низкой растворимостью можно промывать водой. Осадки, заметно растворимые в воде, промывают растворами электролитов, содержащих одноименный с осадком ион. Аморфные осадки следует промывать разбавленными растворами летучих электролитов, предотвращающих пептизацию осадка.

Существует два приема промывания осадка: промывание на фильтре и промывание декантацией. Первый способ рекомендуется для очистки объемистых аморфных осадков, второй — для кристаллических. И в том и в другом случае очистка от примесей более эффективна, если разделить промывную жидкость на несколько небольших порций, которые добавляют последовательно после практически полного стекания каждой предыдущей порции с осадка на фильтре (при первом способе промывания) или сливания жидкости с осадка (при втором способе). Концентрация примесей c_n , остающихся в осадке после n -ого промывания, выражается формулой

$$c_n = c_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V} \right)^n$$

где c_0 — концентрация примесей в исходном растворе; V — объем одной порции промывной жидкости; V_0 — объем жидкости, удерживаемой осадком. Зная c_0 , можно вычислить массу примесей в осадке

$$m_n = c_n V_0 \text{ (моль)}$$

или

$$m_n = c_n V_0 \text{ (мол. масса примеси, г)}$$

Теоретически рассчитанное количество примеси несколько меньше действительно остающегося в осадке, так как примеси удерживаются осадком и вследствие окклюзии.

Использовать большой объем промывной жидкости нельзя, поскольку потери за счет растворимости могут превысить погрешность взвешивания. Можно рассчитать потери при промывании за счет растворимости осадка, исходя из произведения растворимости и состава промывной жидкости.

ПРИМЕР 9. Сравните количество примесей, оставшихся в осадке, при промывании сульфата бария 100 мл воды порциями по 10 мл и по 20 мл, если объем удерживаемой воды равен 1 мл, а концентрация примесей в исходном растворе составляет $1 \cdot 10^{-2}$ М.

Решение. Находим концентрацию примесей, оставшихся в осадке после десятикратного промывания

$$c_{10} = \left(\frac{1}{1+10} \right)^{10} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ М}$$

и пятикратного промывания осадка

$$c_5 = \left(\frac{1}{1+20} \right)^5 \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ М}$$

Промывание десятью порциями, меньшими по объему, эффективнее, чем промывание пятью порциями большего объема.

ПРИМЕР 10. Сколько граммов кальция будет потеряно при промывании моногидрата оксалата кальция 0.2 л воды и таким же объемом 0.1%-ного раствора оксалата аммония?

Решение. Осадок частично растворяется в промывной жидкости, поэтому задача сводится к расчету растворимости осадка в воде и в присутствии одноименного иона. Пренебрегаем влиянием ионной силы и протеканием конкурирующих химических реакций (см. пример 14). Если осадок промывают водой, то

$$s = \sqrt{K_s^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \sqrt{2.99 \cdot 10^{-9}} = 5.46 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

Если промывают раствором оксалата аммония, то

$$s = \frac{K_s^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{2.99 \cdot 10^{-9}}{7 \cdot 10^{-3}} = 4.2 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

С учетом объема промывной жидкости потери из-за растворимости при промывании водой составляют

$$m_s = 5.46 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-1} \cdot 40.08 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

при промывании раствором оксалата аммония

$$m_s = 4.2 \cdot 10^{-7} \cdot 2 \cdot 10^{-1} \cdot 40.08 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ г}$$

ПРИМЕР 11. Рассчитайте потери осадка гидроксида железа (в граммах) при промывании 0.2 л аммиачного буферного раствора (0.125 М аммиак и 1.25 М хлорид аммония).

Решение. Задача сводится к расчету растворимости гидроксида железа при данной концентрации гидроксид-ионов. Вычисляем концентрацию гидроксид-ионов при заданных концентрациях компонентов буферного раствора:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_3}^b \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+}} = 1.76 \cdot 10^{-5} \frac{0.125}{1.25} = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

Находим растворимость гидроксида железа (принимая коэффициенты активности равными единице):

$$s = \frac{K_s^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{2.88 \cdot 10^{-27}}{(1.8 \cdot 10^{-6})^3} = 4.9 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

С учетом объема промывной жидкости рассчитываем потерю осадка

$$\begin{aligned} m &= 4.9 \cdot 10^{-10} \cdot 0.2 \cdot (\text{мол. масса Fe}(\text{OH})_3) = \\ &= 4.9 \cdot 10^{-10} \cdot 0.2 \cdot 106.8 = 1 \cdot 10^{-8} \text{ г} \end{aligned}$$

ПРИМЕР 12. Какое максимальное количество воды можно использовать для промывания осадка сульфата бария массой 1 г?

Решение. Погрешность гравиметрического определения не должна превышать 0.1%; таким образом, потеря осадка должна быть не более $1 \cdot 10^{-4}$ г или $4 \cdot 10^{-6}$ М. Рассчитываем растворимость сульфата бария в воде (принимая коэффициенты активности равными единице)

$$s = \sqrt{K_s^\circ(\text{BaSO}_4)} = \sqrt{1.05 \cdot 10^{-10}} \cong 1.02 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

Следовательно, объем воды для промывания не может быть больше, чем

$$V = \frac{4 \cdot 10^{-6}}{1.02 \cdot 10^{-5}} = 0.4 \text{ л}$$

Обработка результатов гравиметрического анализа

Гравиметрически можно определять содержание одного или нескольких компонентов в анализируемом образце, можно провести и полный элементный анализ химического соединения. Данные гравиметрического элементного анализа могут служить и для установления формулы соединения.

Вычисление массовой доли определяемого компонента. Содержание X определяемого компонента в анализируемом образце рассчитывают по формуле

$$X, \% = \frac{\text{масса гравиметр. формы} \cdot F \cdot 100}{\text{масса навески}}$$

Здесь F — гравиметрический фактор, который отражает содержание определяемого компонента в гравиметрической форме и выражается формулой

$$F = \frac{a \cdot (\text{мол. масса определяемого компонента})}{b \cdot (\text{мол. масса гравиметр. формы})}$$

где a и b — стехиометрические коэффициенты при определяемом элементе в гравиметрической форме и определяемом компоненте соответственно. В некоторых случаях химические соединения, в числителе и знаменателе в этой формуле даже не связаны через общий элемент. Так бывает при определении элементов косвенными методами. Однако, зная стехиометрические соотношения между соединениями, можно найти гравиметрический фактор.

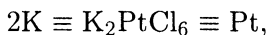
ПРИМЕР 13. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении магния в виде фосфата магния-аммония.

Решение. Гравиметрической формой в данном случае служит пирофосфат магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, т. е. $a = 2$, $b = 1$ и

$$F = \frac{2 \cdot (\text{мол. масса Mg})}{(\text{мол. масса Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 24.30}{222.55} = 0.2184$$

ПРИМЕР 14. Вычислите гравиметрический фактор при определении калия по схеме: $\text{K} \rightarrow \text{K}_2\text{PtCl}_6 \rightarrow \text{Pt}$.

Решение. Находим стехиометрические соотношения между соединениями схемы:



$$F = \frac{2 \cdot (\text{мол. масса K})}{(\text{мол. масса Pt})} = \frac{2 \cdot 39.098}{195.09} = 0.4008$$

ПРИМЕР 15. Каково содержание оксида кальция в известняке, если при определении кальция из навески 0.4000 г получено 0.4340 г сульфата кальция?

Решение. Находим гравиметрический фактор

$$F = \frac{(\text{мол. масса CaO})}{(\text{мол. масса CaSO}_4)} = \frac{56.08}{136.14} = 0.4119$$

и рассчитываем содержание CaO в известняке:

$$p_{\text{CaO}} = \frac{0.4340 \cdot 0.4119}{0.4000} \cdot 100 = 44.69\%$$

Если два компонента в анализируемой смеси образуют малорастворимые соединения с осадителем, то процентное содержание каждого из компонентов можно рассчитать, зная навеску смеси и массу осадка.

Обозначив компоненты смеси X и Y , а соответствующие гравиметрические формы PX и PY , составляем систему уравнений:

$$\begin{aligned} m_X + m_Y &= m_1 \\ m_{\text{PX}} + m_{\text{PY}} &= m_2 \end{aligned}$$

Выразив массы PX и PY через массы X и Y и соответствующие гравиметрические факторы и подставив найденные выражения во второе уравнение, получаем

$$m_X \cdot \frac{(\text{мол. масса } PX)}{(\text{мол. масса } X)} + m_Y \cdot \frac{(\text{мол. масса } PY)}{(\text{мол. масса } Y)} = m_2$$

или

$$\frac{m_X}{F_X} + \frac{m_Y}{F_Y} = m_2$$

Решая полученное уравнение совместно с первым, несложно найти m_X и m_Y .

ПРИМЕР 16. При добавлении нитрата серебра к навеске 0.2000 г смеси этилхлорида и этилбромиды получено 0.4023 г осадка. Рассчитайте процентное содержание обоих соединений в смеси.

Решение. При добавлении нитрата серебра к смеси этилхлорида и этилбромиды выпадает смесь хлорида и бромиды серебра. Составим систему уравнений, обозначив C_2H_5Cl через X и C_2H_5Br через Y :

$$m_X + m_Y = 0.2000$$

$$m_{AgCl} + m_{AgBr} = 0.4023$$

Выразим m_{AgCl} и m_{AgBr} через массы X и Y и соответствующие гравиметрические факторы

$$\begin{aligned} m_X \cdot \frac{(\text{мол. масса } AgCl)}{(\text{мол. масса } X)} + m_Y \cdot \frac{(\text{мол. масса } AgBr)}{(\text{мол. масса } Y)} &= \\ &= m_X \cdot 2.2215 + m_Y \cdot 1.7232 = 0.4023 \end{aligned}$$

Выразим m_X из первого уравнения

$$m_X = 0.2000 - m_Y$$

и подставим во второе уравнение

$$2.2215 \cdot m_X + 1.7232(0.2000 - m_X) = 0.4023$$

Преобразуя, получаем

$$0.4983X + 0.3425 = 0.4023$$

$$X = 0.1200 \text{ г}$$

Отсюда

$$X = \frac{0.1200 \cdot 100}{0.2000} = 60.00\%$$

$$Y = 0.2000 - 0.1200 = 0.0800 \text{ г}$$

$$Y = 40.00\%$$

Вывод формулы анализируемого соединения. Для установления формулы химического соединения по данным элементного (например, элементы А, В, С) анализа следует найти количественное соотношение между атомами по формуле

$$\frac{a}{(\text{мол. масса А})} : \frac{b}{(\text{мол. масса В})} : \frac{c}{(\text{мол. масса С})}$$

где a , b и c — массовые доли А, В и С, найденные в результате химического анализа соединения. Полученную дробную пропорцию приводит к целочисленному виду.

ПРИМЕР 17. При анализе оксида фосфора получены следующие результаты: Р 43.6%, О 56.4%. Выведите формулу соединения.

Решение. Находим отношение числа атомов в молекуле оксида фосфора P_xO_y

$$x : y = \frac{43.6}{30.97} : \frac{56.4}{16.00} = 1.4 : 3.5$$

Разделив оба числа на меньшее из них, получаем

$$x : y = 1 : 2.5 \quad \text{или} \quad x : y = 2 : 5$$

Следовательно, формула анализируемого соединения P_2O_5 .

Задачи

- Найдите гравиметрические факторы при определении компонентов, приведенных в левом столбце, если гравиметрической формой служили соединения, представленные в правом столбце:

а) V_2O_3	$\text{K}[\text{BF}_4]$;
б) Ag	Ag_2CrO_4 ;
в) $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	$(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$;
г) $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$;
д) MoO_3	$\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3$;
е) Al	Al_2O_3 ;
ж) FeO	Fe_2O_3 ;
з) Al_2O_3	$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$;
и) NiO	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$;
к) K_2O	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.
- Выразите гравиметрические факторы при определении следующих компонентов (гравиметрической формой во всех случаях служит сульфат бария): Ba^{2+} , SO_4^{2-} , S, BaO, H_2SO_4 , SO_2 , BaSO_4 .
- Выразите гравиметрические факторы при определении P_2O_5 , если гравиметрической формой служили следующие соединения: $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$; $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- Выразите гравиметрический фактор при определении фосфора по схеме $\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \rightarrow \text{PbMoO}_4$.
- Рассчитайте гравиметрический фактор при определении фторид-иона по схеме $\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$.
- Выразите гравиметрические факторы при определении следующих компонентов (гравиметрической формой служил Fe_2O_3): Fe, FeO, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Fe_2O_3 .
- Выразите гравиметрические факторы при определении Ca, если в качестве гравиметрической формы использованы следующие соединения: CaO, CaSO_4 , CaCO_3 , CaC_2O_4 .
- Какую навеску зерна следует взять для определения влажности, если допустимое содержание влаги в зерне составляет 4%?
- Рассчитайте навеску медного купороса для определения кристаллизационной воды.
- Какие навески суперфосфата надо взять для определения кальция с последующим взвешиванием в виде сульфата кальция и фосфора в виде фосфата магния-аммония с прокаливанием до пирофосфата магния?
- Какие навески известняка надо взять для определения кальция в виде моногидрата оксалата кальция с использованием в качестве гравиметрической формы: а) оксида кальция; б) сульфата кальция?

12. Достаточно ли 5 г мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при определении кристаллизационной воды для выполнения трех параллельных анализов, если содержание примесей обычно не превышает 7%?
13. Можно ли гравиметрически определить кремний в стали? (Содержание кремния в сталях не превышает 0.1%.)
14. Какую навеску латуни нужно взять для определения олова в виде диоксида? (Содержание олова в латунях не превышает 6%.)
15. Какую навеску типографского сплава следует взять для определения свинца в виде PbSO_4 , при его содержании в интервале 70–80%?
16. Рассчитайте навеску бронзы, содержащей около 80% меди, для определения меди электрогравиметрическим методом.
17. Сколько граммов листьев нужно взять для определения зольности, если обычно масса остатка после сжигания не выше 0.1% массы образца?
18. Сколько миллилитров минеральной воды, содержащей 0.5 г/л сульфата натрия, необходимо для выполнения трех параллельных гравиметрических определений сульфата в виде сульфата бария?
19. Сколько раз нужно промыть водой порциями по 10 мл осадок сульфата бария, полученный из 0.025 М раствора хлорида бария при добавлении 100%-ного избытка серной кислоты, чтобы концентрация примесей, остающихся в осадке, не превышала $7.5 \cdot 10^{-7}$ М? (Объем воды, остающейся в осадке, примите равным 1 мл.)
20. Сколько граммов сульфата свинца будет потеряно при промывании 200 мл: а) воды; б) 0.001 М раствора серной кислоты?
21. Можно ли для промывания осадка фосфата магния-аммония использовать 200 мл воды?
22. Какова должна быть концентрация раствора соляной кислоты, используемого для промывания осадка хлорида серебра?
23. Рассчитайте погрешность (в %) при определении цинка в виде фосфата цинка-аммония за счет потерь при промывании водой, если масса осадка 0.5 г и объем воды для промывания 250 мл.
24. Какова потеря никеля при промывании осадка диметилглиоксимата никеля водой объемом 0.5 л?
25. Сколько граммов примесей останется в осадке гидроксидов железа и алюминия при промывании его декантацией сначала тремя порциями по 10 мл, а затем двумя порциями по 15 мл, если примесей в растворе было 2 г в 100 мл, а объем удерживаемой осадком жидкости 3 мл?
26. Каким минимальным объемом воды (порциями по 5 мл) можно отмыть осадок сульфата свинца от нитрата калия, адсорбированного осадком из 0.1 М раствора нитрата калия?

27. Какой максимальный объем воды можно использовать при промывании осадка хромата бария?
28. Какой максимальный объем 0.01%-ного раствора соляной кислоты можно использовать для промывания AgCl ?
29. Рассчитайте содержание железа в руде, если из навески руды 0.7020 г получено 0.4344 г Fe_2O_3 ?
30. Рассчитайте содержание меди в сплаве, если после электролиза раствора, полученного растворением навески сплава 0.4000 г, получено 0.1235 г чистой меди?
31. Для определения диоксида кремния в природном силикате была взята навеска силиката 0.5050 г. Масса тигля с прокаленным диоксидом кремния была 8.7360 г, а после обработки плавиковой кислотой и прокаливания она составила 8 4350 г. Рассчитайте содержание диоксида кремния в силикате.
32. Установите формулу соединения, если получены следующие результаты элементного анализа: Fe 63.64%, S 36.36%.
33. Выведите формулу соединения на основании следующих результатов анализа: Na_2SO_4 44.09%, H_2O 55.91%.
34. После прокаливания навески доломита 0.3680 г получена смесь оксидов магния и кальция массой 0.1830 г. Рассчитайте содержание оксида магния и оксида кальция в образце?

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные операции в гравиметрическом анализе в порядке их выполнения.
2. Назовите основные способы отбора пробы из гомогенных жидкостей, газов и твердых веществ.
3. Что такое представительная проба?
4. Какие существуют способы сокращения пробы?
5. Назовите основные формы нахождения воды в твердых веществах.
6. Как влияют температура и влажность на содержание кристаллизационной, адсорбированной, сорбированной и окклюзированной воды в твердых веществах?
7. Как влияет степень измельчения образца на содержание влаги?
8. Зачем и как высушивают анализируемый образец?
9. Назовите основные способы определения воды.
10. Перечислите основные способы перевода пробы в растворенное состояние.
11. Чем отличается спекание от сплавления? В каких случаях выгодно провести спекание?
12. Какие факторы влияют на величину навески анализируемого вещества?
13. Приведите формулу для расчета величины навески.

14. Назовите примерный интервал допустимой величины навески в зависимости от структуры осадка.
15. Назовите основные способы гравиметрических определений.
16. В чем заключается сущность методов отгонки (прямого и косвенного) и метода осаждения?
17. Перечислите важнейшие органические и неорганические осадители.
18. В чем заключаются преимущества органических осадителей перед неорганическими?
19. Чем обусловлена избирательность органических реагентов? Какими способами можно повысить избирательность?
20. Сформулируйте основные положения теории аналогий взаимодействия неорганических и органических реагентов с ионами металлов.
21. В каком случае осаждение считается практически полным?
22. Как рассчитывают необходимое количество осадителя?
23. Зачем применяют избыток осадителя? Как влияют свойства осадителя на величину избытка осадителя?
24. Перечислите основные требования, предъявляемые к осаждаемой форме.
25. От каких индивидуальных свойств осаждаемого соединения зависит структура осадка?
26. Что такое относительное пересыщение?
27. Как условия осаждения влияют на структуру осадка?
28. Что такое инкубационный период? Чем определяется его продолжительность?
29. Что такое микропересыщение?
30. Как зависит растворимость осадка от размеров частиц?
31. Каким образом можно получить монодисперсные осадки?
32. Какова роль разбавления, перемешивания, регулирования температуры, скорости добавления осадителя при выделении кристаллических и аморфных осадков?
33. Сформулируйте условия аналитического выделения кристаллических осадков.
34. Сформулируйте условия аналитического выделения аморфных осадков.
35. Объясните роль кислотности в процессе образования осадка.
36. В чем заключается сущность метода возникающих реагентов? В чем его преимущества перед классическими методами осаждения?
37. Приведите примеры осаждения из гомогенного раствора: а) регулированием рН среды; б) регулированием концентрации осаждаемого иона; в) путем синтеза осадителя в растворе из компонентов.
38. В чем заключается процесс старения осадка?

39. Охарактеризуйте процессы термического старения и остальдовского созревания. Какова их роль при старении осадков различной структуры?
40. Какова цель промывания осадка? Какие приемы промывания осадка существуют?
41. В чем преимущества промывания осадка декантацией по сравнению с промыванием на фильтре?
42. Приведите формулу зависимости остаточной концентрации примесей в осадке от числа промываний осадка.
43. Как рассчитать необходимое и достаточное число промываний осадка?
44. Как рассчитать потери определяемого вещества при промывании осадка?
45. Чем руководствуются при выборе фильтра?
46. Чем руководствуются при выборе промывной жидкости для промывания аморфных и кристаллических осадков?
47. Чем вызывается прохождение осадка через фильтр при длительном промывании водой? Как это предотвратить?
48. Что такое коллоидная частица? Изобразите схематически коллоидные частицы: а) сульфида мышьяка(III); б) гидроксида железа(III); в) кремниевой кислоты; г) иодида серебра.
49. Чем обусловлена устойчивость коллоидных систем?
50. Что такое лиофильные и лиофобные коллоидные системы? Каковы различия в их свойствах (чувствительность к коагуляции, вязкость, содержание воды в продукте высушивания)?
51. Что такое порог коагуляции? Чем он определяется?
52. Что такое пептизация?
53. Перечислите основные причины загрязнения осадка.
54. Чем соосаждение отличается от совместного и последующего осаждения?
55. Каковы причины адсорбции ионов на поверхности осадка? Какие ионы адсорбируются осадком в первую очередь?
56. Сформулируйте правила адсорбции Панета — Фаянса — Гана.
57. Какие факторы влияют на количество адсорбированных осадком примесей?
58. Дайте графическое изображение зависимости количества адсорбированных примесей от площади поверхности осадка и концентрации примеси в растворе.
59. Как влияет порядок сливания растворов на предпочтительную адсорбцию катионов или анионов?
60. Что такое окклюзия? Как влияет скорость добавления осадителя на количество окклюдированных осадком примесей?
61. Что такое изоморфизм? Каковы условия изоморфного замещения иона (пары ионов) в кристаллической решетке? Приведите примеры.

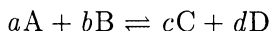
-
62. Что такое коллектор?
 63. Приведите примеры использования неорганических и органических коллекторов для концентрирования микропримесей.
 64. Перечислите способы уменьшения соосаждения.
 65. Как используется явление обменной адсорбции для повышения чистоты осадка?
 66. Что такое переосаждение? Как очистить осадок от окклюдированных примесей?
 67. Что такое последующие осаждение? Приведите примеры.
 68. Какие требования предъявляются к гравиметрической форме?
 69. Что такое гравиметрический фактор?

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

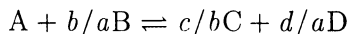
Способы выражения концентраций

В титриметрии концентрации титранта и титруемого вещества выражают в молях эквивалентов вещества в одном кубическом дециметре или, что то же, одном литре раствора.

Эквивалентом называют условную частицу вещества равноценную в данной реакции одному иону водорода или одному электрону (или какой-нибудь другой частице). Например, в реакции



которую можно переписать в виде



условная частица b/aB , равноценная одной частице A , является эквивалентом вещества B в данной реакции.

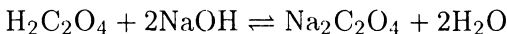
Множитель b/a называют фактором эквивалентности вещества B и обозначают $f_{\text{ЭКВ}}(B)$. Эквивалент можно обозначить как $f_{\text{ЭКВ}}(B)B$. Молярную концентрацию эквивалента обозначают латинской буквой « c » с указанием эквивалента (обычно в скобках). Например,

$$c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ M} \text{ или } c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0.05 \text{ M}$$

Не запрещено использовать и нормальные концентрации, но, учитывая, что эквиваленты различаются для разных реакций данного вещества, следует указывать (в скобках) фактор эквивалентности. Например, 0.1 н. KMnO_4 ($f_{\text{ЭКВ}} = 1/5$).

Молярная масса эквивалента (размерность ее $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$) равна молярной массе вещества, умноженной на $f_{\text{ЭКВ}}$. Напомним, что молярная масса вещества численно равна сумме относительных молярных масс атомов, входящих в его состав.

ПРИМЕР 1. Укажите фактор эквивалентности щавелевой кислоты в реакции



Найдите молярную массу эквивалента щавелевой кислоты. Как надо записать концентрацию раствора, содержащего 0.20 моль эквивалентов щавелевой кислоты в 0.50 л раствора.

Решение. В данной реакции одна молекула $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равноценна двум ионам водорода, следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2$, а эквивалент щавелевой кислоты есть $1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

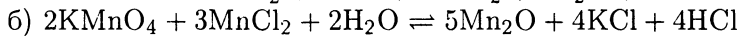
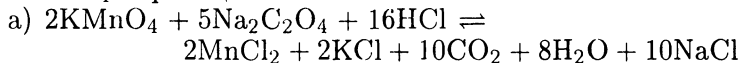
Раствор содержит 0.40 моль эквивалентов щавелевой кислоты в 1 л раствора, следовательно,

$$c(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.40 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \quad \text{или} \quad 0.40 \text{ M}$$

Другие приемлемые формы записи

$$0.40 \text{ M}(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \quad \text{или} \quad 0.40 \text{ н.}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(f_{\text{экв}} = 1/2)$$

ПРИМЕР 2. Укажите факторы эквивалентности и эквиваленты KMnO_4 в реакциях:



Представьте форму записи концентрации растворов, содержащих 0.05 моль эквивалентов в 1 л раствора.

Решение. а) В полуреакции восстановления участвуют 5 электронов, следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$, а эквивалент перманганата $1/5 \text{KMnO}_4$.

б) $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$ и эквивалент его $1/3 \text{KMnO}_4$, поскольку в полуреакции восстановления KMnO_4 участвуют 3 электрона. Соответствующие концентрации растворов можно обозначить следующим образом:

$$c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0.05 \text{ M} \quad (\text{или моль} \cdot \text{л}^{-1})$$

$$c(1/3 \text{KMnO}_4) = 0.05 \text{ M} \quad (\text{или моль} \cdot \text{л}^{-1})$$

или

$$0.05 \text{ н. KMnO}_4(f_{\text{экв}} = 1/5) \quad \text{и} \quad 0.05 \text{ н. KMnO}_4(f_{\text{экв}} = 1/3)$$

Кривые титрования

При титровании расходуется количество реагента, эквивалентное количеству титруемого вещества. Отсюда вытекает необходимость обнаружения момента окончания реакции, т. е. точки эквивалентности. Способы обнаружения конца титрования разнообразны: визуальные (индикаторные и безындикаторные), физико-химические, физические. Для выбора метода обнаружения конца титрования, выбора индикатора и оценки погрешности титрования полезны кривые титрования. Кривые титрования представляют собой графическое изображение зависимости какого-либо параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества или титранта, от состава раствора в процессе титрования. Такими параметрами могут служить рН, потенциал, электропроводность и т. д. Для расчета этих параметров пользуются выражениями констант равновесия соответствующих химических реакций, протекающих между титруемым веществом и титрантом. При расчетах часто делают некоторые допущения, не оказывающие заметного влияния на конечный результат. Например, можно пренебречь изменением объема раствора в процессе титрования, принять ионную силу равной нулю, не вводить температурные поправки.

Можно выделить два способа построения кривых титрования. Первый основан на расчете переменного (изменяющегося) параметра при изменении состава раствора в отдельные моменты титрования. Для этого используют формулы, связывающие переменный параметр с концентрацией титруемого вещества или титранта. Второй способ предполагает вывод и использование общего уравнения кривой титрования.

Первый способ более прост и полезен при ознакомлении с принципом построения кривых, так как при этом фиксируется внимание на составе раствора в различные моменты титрования. Второй является более общим, он удобен при расчете кривых с привлечением ЭВМ.

Если для построения кривых титрования не используется общее уравнение, то необходимо провести четыре типа расчетов, соответствующих различным участкам кривой:

- 1) до начала титрования;
- 2) до точки эквивалентности (область буферных растворов);
- 3) в точке эквивалентности;
- 4) за точкой эквивалентности.

По оси абсцисс откладывают либо объем титранта (в миллилитрах), либо степень оттитрованности, т. е. долю оттитрованного вещества.

Степень оттитрованности f выражается отношением количества добавленного титранта к исходному количеству титруемого вещества:

$$f = \frac{c_T V_T}{c_0 V_0}$$

Здесь c_T и c_0 — концентрации (моль эквивалентов в литре) растворов титранта и титруемого вещества соответственно; V_0 — исходный объем титруемого вещества; V_T — добавленный объем титранта.

Величину f можно выразить в процентах. Очевидно, что в начале титрования $f = 0$, до точки эквивалентности $f < 1$ ($< 100\%$), за точкой эквивалентности $f > 1$ ($> 100\%$).

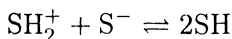
По оси ординат откладывают либо переменный параметр (можно величину, пропорциональную ему), либо логарифм переменного параметра. В первом случае получается линейная кривая титрования, во втором — логарифмическая.

Линейная кривая титрования выражается двумя прямолинейными участками, пересекающимися в точке эквивалентности. Такие кривые нашли применение для определения точки эквивалентности с помощью физико-химических методов, когда переменным параметром является какое-либо физическое свойство, пропорциональное концентрации. Для выбора индикатора и определения погрешности титрования более удобны логарифмические кривые титрования.

Логарифмическая кривая титрования представляет собой S-образную кривую, на которой имеются области плавного и резкого изменения логарифма переменного параметра. Резкое изменение наблюдается вблизи точки эквивалентности; эта область называется скачком титрования. Границы скачка оценивают исходя из заданной точности титрования.

Построение кривых титрования кислот и оснований

Метод кислотно-основного титрования основан на протолитических реакциях



и в частности для водных растворов



Метод применим для определения концентрации кислот (соляная, уксусная и т. п.), оснований (гидроксид натрия, карбонат натрия, аммиак и т. п.), амфолитов (гидрокарбонат натрия, дигидрофосфат натрия и т. п.).

Изменяющимся параметром при построении кривых титрования служит величина рН раствора. Для расчета рН используют формулы, приведенные в гл. 2.

Вычисление концентрации ионов водорода обычно проводят с точностью до двух значащих цифр. Такая точность вполне достаточна для выбора индикатора и оценки индикаторных погрешностей титрования. Поэтому даже если концентрация ионов водорода может быть вычислена с большей точностью, значения рН можно округлять до второго знака после запятой.

Титрование одноосновных кислот

Рассмотрим способы вычисления рН в моменты титрования, соответствующие различным участкам кривой титрования.

До начала титрования. Раствор содержит только титруемую кислоту; рН раствора до начала титрования рассчитывают по исходной концентрации кислоты, используя в зависимости от силы кислоты формулы (2-2), (2-4) или (2-5). Если в таблицах нет константы кислотности, но имеется константа основности сопряженного основания, расчет проводят, используя и формулу (2-1).

Итак, при титровании

сильной кислоты

$$[\text{H}^+] = c_0$$

слабой кислоты, если $h < 5\%$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}}^a c_0}$$

слабой кислоты, если $h > 5\%$

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_{\text{HA}}^a \pm \sqrt{(K_{\text{HA}}^a)^2 + 4K_{\text{HA}}^a c_0}}{2}$$

До точки эквивалентности. Раствор представляет собой смесь неоттитрованной кислоты и сопряженного основания. Выбор формулы, используемой для расчета рН, зависит от силы титруемой кислоты.

а) При титровании *сильной кислоты* рН рассчитывают по концентрации неоттитрованной кислоты, поскольку сопряженное основание слишком слабо, чтобы оказать влияние на кислотно-основное равновесие, поэтому

$$[\text{H}^+] = \frac{c_0 V_0 - c_T V_T}{V_0 + V_T} = \frac{(1-f)c_0 V_0}{V_0 + V_T}$$

Если $c_0 = c_T$, то

$$[\text{H}^+] = \frac{c_0(V_0 - V_T)}{V_0 + V_T}$$

Без учета изменения объема раствора в процессе титрования

$$[\text{H}^+] = \frac{c_0 V_0 - c_T V_T}{V_0} = \frac{C_0 V_0}{V_0} - \frac{c_T V_T}{V_0} = c_0 - f c_T$$

Если $c_0 = c_T$, то

$$[\text{H}^+] = c_0(1-f)$$

или, если величина f выражена в процентах,

$$[\text{H}^+] = \frac{c_0(100-f)}{100}$$

б) При титровании *слабой кислоты* образующиеся растворы представляют собой буферные смеси. Расчет рН в этом случае следует проводить по формуле (2-14):

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HA}}^a \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} = K_{\text{HA}}^a \frac{c_0 V_0 - c_T V_T}{c_T V_T} = K_{\text{HA}}^a \frac{1-f}{f}$$

или

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HA}}^a \cdot \frac{100-f}{f}$$

Как видно, в этой области кривой титрования рН не зависит от разбавления раствора.

Следует заметить, что допущения, сделанные при выводе формулы (2-14), вблизи точки эквивалентности оказываются неприемлемыми и для расчета рН необходимо использовать более сложные формулы¹.

¹ Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. — М.: Мир, 1975. С. 174.

В точке эквивалентности. Раствор содержит только основание A^- в количестве, равном исходному количеству титруемой кислоты.

а) При титровании *сильной кислоты* образуется очень слабое сопряженное основание, поэтому рН раствора определяется кислотно-основными свойствами растворителя и рассчитывается по величине константы автопротолиза растворителя:

$$[H^+] = \sqrt{K_{SH}}$$

б) При титровании *слабой кислоты* образуется сопряженное основание с более ярко выраженными основными свойствами, чем у растворителя, поэтому рН раствора определяется концентрацией основания и рассчитывается по формуле (2-7).

$$[OH^-] = \sqrt{K_{A^-}^b \cdot c_{A^-}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{HA}^a} \cdot c_{A^-}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{HA}^a} \frac{c_0 V_0}{V_0 + V_T}} \quad \text{и} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{HA}^a (V_0 + V_T)}{c_0 V_0}}$$

Если $c_0 = c_T$, то

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w c_0}{K_{HA}^a \cdot 2}} \quad \text{и} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{HA}^a \cdot 2}{c_0}}$$

Без учета изменения объема раствора при титровании

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{\sqrt{K_{A^-}^b \cdot c_0}} = \sqrt{\frac{K_w K_{HA}^a}{c_0}}$$

За точкой эквивалентности. Раствор представляет собой смесь слабого и сильного оснований. Более сильное основание подавляет диссоциацию слабого основания, и поэтому рН раствора определяется избытком добавленного титранта.

$$[OH^-] = \frac{c_T V_T - c_0 V_0}{V_0 + V_T} \quad \text{и} \quad [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

Если $c_0 = c_T$, то

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_0(V_T - V_0)}{V_0 + V_T} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w(V_0 + V_T)}{c_0(V_T - V_0)}$$

Без учета изменения объема раствора при титровании

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_T V_T - c_0 V_0}{V_0} = \frac{c_T V_0}{V_0} - c_0 = f c_T - c_0$$

Если $c_0 = c_T$, то

$$[\text{OH}^-] = c_0(1 - f) \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{c_0(f - 1)}$$

или, если f выражена в процентах

$$[\text{H}^+] = \frac{100 \cdot K_w}{c_0(f - 100)}$$

На кривых титрования одноосновных кислот наблюдается один скачок. На величину скачка титрования влияет ряд факторов. Обсудим эти факторы.

Концентрация кислоты. Чем ниже концентрация титруемой кислоты, тем меньше скачок титрования.

Температура. Величина константы автопротолиза воды, входящей в формулы для расчета рН, зависит от температуры: с повышением температуры константа автопротолиза заметно увеличивается. Поэтому с повышением температуры рН воды, а также водных растворов оснований уменьшается. Это приводит к смещению точки эквивалентности к меньшим значениям рН и в результате скачок титрования уменьшается. При изменении температуры рН растворов кислот и буферных смесей изменяется в меньшей степени.

Природа титруемой кислоты. Чем слабее кислота, тем выше рН растворов в начале титрования и в области буферного действия и тем сильнее образующееся сопряженное основание. Отсюда ясно, что с уменьшением силы кислоты начальная ветвь кривой титрования и точка эквивалентности

смещаются к более высоким значениям рН. За точкой эквивалентности кривая остается без изменений, поэтому скачок титрования уменьшается.

При каком минимальном значении константы диссоциации кислоты возможно обнаружение точки эквивалентности с помощью кислотно-основных индикаторов? Величина скачка не должна быть меньше интервала перехода окраски индикатора, обычно лежащего в пределах $pK_{\text{инд}}^a \pm 1$. Следовательно, необходимо выполнение условия $K_{\text{HA}}^a c_0 > 10^{-10} - 10^{-11}$. Это очевидно, если вспомнить, что $[H^+]_{\text{т.э.}} = \sqrt{K_{\text{HA}}^a c_0}$, а при добавлении 1% избытка основания рН раствора изменяется до 10–11. Действительно, например, при титровании кислоты с $K_{\text{HA}}^a = 10^{-8}$ в точке эквивалентности образуется сопряженное основание с $K_{\text{A}^-}^b = 10^{-6}$. Следовательно, при исходной концентрации кислоты 10^{-2} М в точке эквивалентности рН составляет:

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{\text{A}^-}^b c_0}} \cong \frac{1 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{1 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}} \cong 1 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 10$$

Это означает, что титровать можно кислоты с $K_{\text{HA}}^a > 10^{-8}$ при исходной концентрации кислоты в растворе $> 10^{-2}$ М.

ПРИМЕР 3. Постройте кривую титрования 100.0 мл 0.1000 М раствора соляной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия.

Решение. По условию $c_0 = c_{\text{T}} = 0.1000$ М, $V_0 = 100.0$ мл.

До начала титрования.

$$[H^+] = c_0 = 0.1000 \text{ М}$$

$$\text{pH} = 1.00$$

До точки эквивалентности

$$[H^+] = c_0 \frac{V_0 - V_{\text{T}}}{V_0 + V_{\text{T}}}$$

Например, при добавлении 50.0 мл раствора гидроксида натрия

$$[\text{H}^+] = 0.1000 \frac{100.0 - 50.0}{100.0 + 50.0} = 3.3 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

$$\text{pH} = 1.48$$

В точке эквивалентности

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1.0 \cdot 10^{-14}} = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{M}$$

$$\text{pH} = 7.00$$

За точкой эквивалентности

$$[\text{OH}^-] = c_0 \frac{V_T - V_0}{V_T + V_0}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Например, при добавлении 101.0 мл раствора гидроксида натрия

$$[\text{OH}^-] = 0.1000 \frac{101.0 - 100.0}{101.0 + 100.0} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{pOH} = 3.30$$

$$\text{pH} = 14.00 - 3.30 = 10.70$$

Результаты вычислений приведены в табл. 7-1. По данным табл. 7-1 строим кривую титрования (рис. 7-1).

Пренебрежение в вычислениях изменением объема раствора в процессе титрования дает погрешность в десятых долях pH. Например, если добавлено 50% гидроксида натрия, то

$$[\text{H}^+] = 0.1000 \frac{100.0 - 50.0}{100.0} = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

$$\text{pH} = 1.30$$

При учете изменения объема, pH составляет 1.48 (см. табл. 7-1). В данном случае это не важно: скачок титрования большой и кривая, построенная без учета изменения объема раствора, не приведет к затруднению выбора индикатора.

Таблица 7-1.

Значения pH при титровании 0.1000 М раствора соляной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия

$f, \%$	Не оттитровано HCl, %	Избыток NaOH, %	pH-определяющий компонент	Формула расчета $[H^+]$	pH
0	100.0	-	HCl	$[H^+] = c_0$	1.00
50.0	50.0	-	»	$[H^+] = c_0 \frac{V_0 - V_T}{V_0 + V_T}$	1.48
90.0	10.0	-	»	»	2.28
99.0	1.0	-	»	»	3.30
99.9	0.1	-	»	»	4.30
100.0	-	-	H ₂ O	$[H^+] = \sqrt{K_w}$	7.00
100.1	-	0.1	NaOH	$[H^+] = \frac{K_w(V_0 + V_T)}{c_0(V_T - V_0)}$	9.70
101.0	-	1.0	»	»	10.70
110.0	-	10.0	»	»	11.67

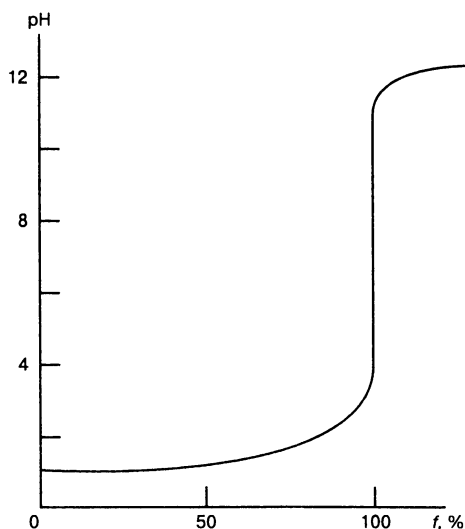


Рис. 7-1.

Кривая титрования 0.1000 М раствора соляной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия.

ПРИМЕР 4. Постройте кривую титрования 100.0 мл 0.1000 М раствора уксусной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия.

Решение. Титруем слабую кислоту ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a = 1.75 \cdot 10^{-5}$). По условию $c_0 = c_T = 0.1000 \text{ М}$, $V_0 = 100.0 \text{ мл}$.

До начала титрования

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a c_0} = \sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1000} = 1.32 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 2.88$$

До точки эквивалентности. В любой момент титрования в растворе существует буферная смесь, состоящая из неоттитрованной уксусной кислоты и образовавшегося ацетата натрия. Поскольку pH буферной смеси практически не зависит от разбавления, расчет проводим без учета изменения объема раствора:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a \frac{100 - f}{f}$$

Например, при добавлении 50.0 мл гидроксида натрия ($f = 50\%$)

$$[\text{H}^+] = 1.75 \cdot 10^{-5} \frac{100 - 50}{50} = 1.75 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 4.76$$

В точке эквивалентности. В растворе находится слабое основание (ацетат-ион) и

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a \cdot 2}{c_0}} = \sqrt{\frac{1.0 \cdot 10^{-14} \cdot 1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 2}{0.1000}} = 1.9 \cdot 10^{-9} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 8.72$$

За точкой эквивалентности. Величина pH раствора определяется только избытком добавленного титранта, так как ацетат-ион является слабым основанием. Расчет pH проводится, как предыдущем примере. Результаты расчета приведены в табл. 7-2. По данным табл. 7-2 строим кривую титрования (рис. 7-2).

Таблица 7-2.

Значения pH при титровании 0.1000 М раствора уксусной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия

f, %	Состав раствора, %		pH- определяющие компоненты	Формула расчета [H ⁺]	pH
	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻			
0	100.0	—	CH ₃ COOH	$[H^+] = \sqrt{K_{CH_3COOH}^a c_0}$	2.88
50.0	50.0	50.0	CH ₃ COOH и CH ₃ COO ⁻	$[H^+] = K_{CH_3COOH}^a \frac{100-f}{f}$	5.06
90.0	10.0	90.0	То же	То же	5.76
99.0	1.0	99.0	»	»	6.76
100.0	—	100.0	CH ₃ COO ⁻	$[H^+] = \sqrt{\frac{2K_w K_{CH_3COOH}^a}{c_0}}$	8.72
101.0	—	100.0 + 1.0 NaOH	NaOH	$[H^+] = \frac{K_w (V_0 + V_T)}{c_0 (V_T - V_0)}$	10.70
110.0	—	100.0 + 10.0 NaOH	»	»	11.67

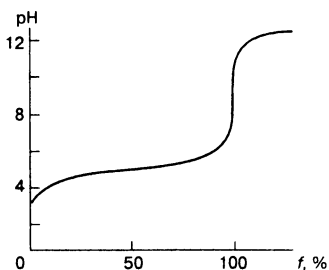


Рис. 7-2.

Кривая титрования 0.1000 М раствора уксусной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия.

Титрование многоосновных кислот

Число скачков, наблюдаемых на кривых титрования многоосновных кислот, зависит от абсолютного значения ступенчатых констант кислотности, а также от их соотношения. Напомним, что одноосновная кислота с $K_{HA}^a < 10^{-8}$ оттитрована

быть не может. Это условие справедливо и для многоосновных кислот, растворы которых можно рассматривать как смеси одноосновных кислот. Для кислот H_nA , имеющих константы кислотности больше 10^{-8} , число скачков титрования зависит от соотношения констант. Если соотношение $\leq 10^2 - 10^3$, то на кривой титрования наблюдается один скачок, соответствующий оттитровыванию сразу всех протонов многоосновной кислоты. Это происходит потому, что в растворе нет кислоты, способной подавить диссоциацию остальных. Правда, при соотношении констант порядка 10^3 на кривой титрования в области первого скачка наблюдается слабо выраженный перегиб, но не столь резкий, чтобы можно было провести постадийное титрование. Например, для щавелевой кислоты (K^a $5.62 \cdot 10^{-2}$ и $5.89 \cdot 10^{-5}$ соответственно) на кривой титрования наблюдается только один хорошо выраженный скачок, соответствующий титрованию обоих протонов и пригодный для количественного определения. Отчетливо выраженные скачки титрования, соответствующие постадийному титрованию протонов многоосновной кислоты, наблюдаются только, если $\Delta pK^a \geq 4$.

Рассмотрим построение кривой титрования двухосновной кислоты при условии, что $\Delta pK_a > 4$.

До начала титрования. Раствор содержит только кислоту H_2A . Поскольку различие в величинах констант диссоциации большое, можно пренебречь диссоциацией по второй стадии и титруемый раствор рассматривать как раствор одноосновной кислоты. В зависимости от силы кислоты рН следует рассчитывать по формуле (2-4) или (2-5).

До точки эквивалентности. Раствор представляет собой смесь неоттитрованной кислоты H_2A и сопряженного основания HA^- , т. е. буферную смесь. Расчет рН следует проводить по формуле (2-14), если титруют не слишком разбавленный раствор.

В первой точке эквивалентности. В растворе находится основание HA^- , образовавшееся в результате титрования кислоты H_2A . Поскольку HA^- — амфолит, то для расчета рН следует взять подходящую для конкретного случая (в зависимости от величин K_{HA}^a , $K_{HA^-}^a$ и c_{HA^-}) одну из формул (2-9)—(2-13).

За первой точкой эквивалентности. Раствор представляет собой смесь неоттитрованной кислоты HA^- и образующегося в результате титрования сопряженного основания A^{2-} , т. е. буферную смесь. Для расчета pH вновь пригодна формула (2-14).

Во второй точке эквивалентности. Раствор содержит основание A^{2-} , обычно достаточно сильное, чтобы можно было пренебречь диссоциацией его по второй стадии. Поэтому расчет pH можно провести по формуле (2-7) или (2-8).

За второй точкой эквивалентности. В растворе находится смесь слабого основания A^{2-} и сильного основания — титранта. Поскольку именно последний определяет pH раствора, расчет проводят по формуле (2-3).

ПРИМЕР 5. Постройте кривую титрования 100.0 мл 0.1000 М раствора сернистой кислоты ($1/2 \text{H}_2\text{SO}_3$) 0.1000 М раствором гидроксида натрия.

Решение. На кривой титрования сернистой кислоты будут наблюдаться два четких скачка титрования, поскольку обе константы достаточно велики.

$$K_{\text{H}_2\text{SO}_3}^a = 1.3 \cdot 10^{-2}, \quad K_{\text{HSO}_3^-}^a = 6.8 \cdot 10^{-8}$$

и соотношение констант $> 10^4$ ($\Delta pK^a > 4$).

До начала титрования. Степень диссоциации сернистой кислоты по первой стадии равна почти 36%, поэтому для расчета pH используется формула (2-5):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{-K_{\text{H}_2\text{SO}_3}^a + \sqrt{(K_{\text{H}_2\text{SO}_3}^a)^2 + 4K_{\text{H}_2\text{SO}_3}^a c_0}}{2} = \\ &= \frac{-1.3 \cdot 10^{-2} + \sqrt{(1.3 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 1.3 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1000}}{2} = 3.0 \cdot 10^{-2} \text{M} \\ \text{pH} &= 1.52 \end{aligned}$$

До первой точки эквивалентности.

$$[\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{SO}_3}^a \frac{c_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{c_{\text{HSO}_3^-}} = K_{\text{H}_2\text{SO}_3}^a \frac{100 - f}{f}$$

Например, при добавлении 25.0 мл раствора гидроксида натрия ($f = 50\%$):

$$[\text{H}^+] = 1.3 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{100 - 50}{50} = 1.3 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

$$\text{pH} = 1.89$$

В первой точке эквивалентности. $f = 100\%$, т.е. в растворе содержится только гидросульфит ион в концентрации в 1.5 раза меньшей, чем исходная концентрация сернистой кислоты (за счет разбавления раствора при титровании). Строго говоря, для расчета pH следует использовать формулу (2-12), так как $K_{\text{HSO}_3^-}^a \gg K_w$, но $c_{\text{HSO}_3^-}$ сопоставима с величиной $K_{\text{H}_2\text{SO}_3}^a$:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{SO}_3}^a K_{\text{HSO}_3^-}^a c_{\text{HSO}_3^-}}{K_{\text{H}_2\text{SO}_3}^a + c_{\text{HSO}_3^-}}} = \\ &= \sqrt{\frac{1.3 \cdot 10^{-2} \cdot 6.8 \cdot 10^{-8} \cdot 6.7 \cdot 10^{-2}}{1.3 \cdot 10^{-2} + 6.7 \cdot 10^{-2}}} = 2.62 \cdot 10^{-5} \text{M} \\ \text{pH} &= 4.58 \end{aligned}$$

В данном случае практически тот же результат получается при использовании формулы (2-13), пригодной при условии, когда $K_{\text{HSO}_3^-}^a c_{\text{HSO}_3^-} > K_w$ и $c_{\text{HSO}_3^-} > K_{\text{H}_2\text{SO}_3}^a$:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{\text{H}_2\text{SO}_3}^a K_{\text{HSO}_3^-}^a} = \sqrt{1.3 \cdot 10^{-2} \cdot 6.8 \cdot 10^{-8}} = 2.97 \cdot 10^{-5} \text{M} \\ \text{pH} &= 4.53 \end{aligned}$$

За первой точкой эквивалентности.

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HSO}_3^-}^a \frac{c_{\text{HSO}_3^-}}{c_{\text{SO}_3^{2-}}} = 6.8 \cdot 10^{-8} \frac{200 - f}{f - 100}$$

Например, при добавлении 75.0 мл титранта ($f = 150\%$):

$$[\text{H}^+] = 6.8 \cdot 10^{-8} \frac{200 - 150}{50} = 6.8 \cdot 10^{-8} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 7.20$$

Во второй точке эквивалентности. $f = 200\%$, т.е. в растворе содержится только сульфит-ион с концентрацией в два раза меньшей, чем исходная концентрация сернистой кислоты, поэтому

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{\text{HSO}_3^-}^a \cdot 2}{c_0}} = \sqrt{\frac{1.0 \cdot 10^{-14} \cdot 6.8 \cdot 10^{-8} \cdot 2}{0.1000}} = 1.17 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 9.93$$

За второй точкой эквивалентности. Величина pH определяется избытком титранта

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_0(V_T - V_0)}{V_T + V_0}$$

Результаты вычислений приведены в табл. 7-3. По данным табл. 7-3 построена кривая титрования (рис. 7-3).

Титрование одноосновных оснований

Рассмотрим способы вычисления pH в моменты титрования, соответствующие различным участкам кривой титрования.

До начала титрования. Раствор содержит только титруемое основание; pH раствора рассчитывают по исходной концентрации основания, используя в зависимости от силы основания формулы (2-3), (2-7) или (2-8). При титровании сильного основания

$$[\text{OH}^-] = c_0, \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{c_0}$$

При титровании слабого основания

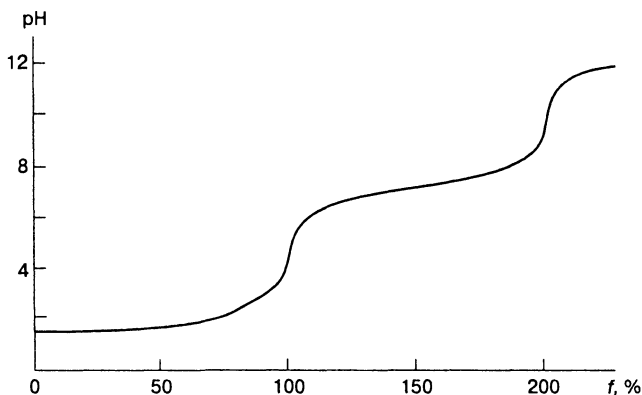
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B^b c_0}, \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_B^b c_0}}, \quad \text{если } h < 5\%$$

Таблица 7-3.

Значения pH при титровании 0.1000 М $1/2 \text{H}_2\text{SO}_3$ 0.1000 М раствором гидроксида натрия

$f, \%$	Состав раствора. %	pH-определяющие компоненты	pH
0	H_2SO_3 (100)	H_2SO_3	1.52
50	H_2SO_3 (50) и HSO_3^- (50)	H_2SO_3 и HSO_3^-	1.89
90	H_2SO_3 (10) и HSO_3^- (90)	»	2.84
99	H_2SO_3 (1) и HSO_3^- (99)	»	3.89
100	HSO_3^- (100)	HSO_3^-	4.58
101	HSO_3^- (99) и SO_3^{2-} (1)	HSO_3^- и SO_3^{2-}	5.21
110	HSO_3^- (90) и SO_3^{2-} (10)	»	6.25
150	HSO_3^- (50) и SO_3^{2-} (50)	»	7.20
190	HSO_3^- (10) и SO_3^{2-} (90)	»	8.17
200	SO_3^{2-} (200)	SO_3^{2-}	9.93
201	SO_3^{2-} (200) и NaOH (1)	NaOH	10.70
210	SO_3^{2-} (200) и NaOH (10)	»	11.70

Рис. 7-3.
Кривая титрования 0.1000 М раствора сернистой кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия.



и

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_B^b \pm \sqrt{(K_B^b)^2 + 4K_B^b c_0}}{2}, \quad \text{если } h > 5\%$$

До точки эквивалентности. Растворы представляют собой смесь неоттитрованного основания и сопряженной кислоты.

а) При титровании сильного основания рН рассчитывают по концентрации неоттитрованного основания, поскольку сопряженная кислота слишком слабая и не оказывает влияние на кислотно-основное равновесие:

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_0 V_0 - c_T V_T}{V_0 + V_T} = \frac{(1-f)c_0 V_0}{V_0 + V_T}$$

Если $c_0 = c_T$, то

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_0(V_0 - V_T)}{V_0 + V_T}$$

Без учета изменения объема в процессе титрования

$$[\text{OH}^-] = c_0 - fc_T$$

Если $c_0 = c_T$, то

$$[\text{OH}^-] = c_0(1-f)$$

или, если f выражена в процентах,

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_0(100-f)}{100}$$

б) При титровании слабого основания образующиеся растворы представляют собой буферные смеси. Расчет рН проводят по формуле (2-14):

$$[\text{H}^+] = K_{\text{ВН}^+}^a \frac{c_{\text{ВН}^+}}{c_{\text{В}}} = K_{\text{ВН}^+}^a \frac{f}{1-f}$$

или

$$[\text{H}^+] = K_{\text{ВН}^+}^a \frac{100-f}{f}$$

Как и в случае построения кривых титрования слабых кислот, вблизи точки эквивалентности необходимо пользоваться более сложными формулами.

В точке эквивалентности. Раствор содержит только слабую кислоту ВН^+ в количестве, равном исходному количеству титруемого основания.

а) При титровании сильного основания образуется очень слабая сопряженная кислота, поэтому рН раствора определяется кислотно-основными свойствами растворителя. Для водных растворов

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w}$$

б) При титровании слабого основания образуется сопряженная кислота, рН раствора рассчитывают по формуле (2-4):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{ВН}^+}^a c_{\text{ВН}^+}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{B}}^b} c_{\text{ВН}^+}} = \sqrt{\frac{K_w c_0}{K_{\text{B}}^b (V_0 + V_{\text{T}})}}$$

Если $c_0 = c_{\text{T}}$, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w c_0}{K_{\text{B}}^b \cdot 2}}$$

За точкой эквивалентности. Раствор представляет собой смесь слабой и сильной (титранта) кислот. Величина рН раствора определяется избытком добавленного титранта, поскольку он подавляет диссоциацию слабой кислоты:

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{T}} V_{\text{T}} - c_0 V_0}{V_{\text{T}} + V_0}$$

Если $c_0 = c_{\text{T}}$, то

$$[\text{H}^+] = \frac{c_0 (V_{\text{T}} - V_0)}{V_{\text{T}} + V_0}$$

Без учета изменения объема в процессе титрования

$$[\text{H}^+] = f c_{\text{T}} - c_0$$

Если $c_0 = c_{\text{T}}$, то

$$[\text{H}^+] = c_0 (f - 1)$$

или, если f выражена в процентах,

$$[\text{H}^+] = c_0 \frac{f - 100}{100}$$

На кривых титрования одноосновных оснований наблюдается один скачок, величина которого зависит от тех же факторов, что и при титровании одноосновных кислот.

ПРИМЕР 6. Постройте кривую титрования 100.0 мл 0.1000 М раствора аммиака 0.1000 М раствором соляной кислоты.

Решение. Титруем слабое основание ($K_{\text{NH}_3}^b = 1.67 \cdot 10^{-5}$). По условию $c_0 = c_T = 0.1000$ М, $V_0 = 100.0$ мл.

До начала титрования:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{NH}_3}^b c_0} = \sqrt{1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1000} = 1.33 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$\text{pOH} = 2.88; \quad \text{pH} = 14.00 - 2.88 = 11.12$$

До точки эквивалентности:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{NH}_4^+}^a \frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_3}^b} \cdot \frac{f}{100 - f} = 5.68 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{f}{100 - f}$$

Например, при добавлении 50.0 мл титранта ($f = 50\%$):

$$[\text{H}^+] = 5.68 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{50}{100 - 50} = 5.68 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 9.25$$

В точке эквивалентности:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{NH}_4^+}^a c_0}{2}} = \sqrt{\frac{5.68 \cdot 10^{-10} \cdot 0.1000}{2}} = 5.33 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 5.27$$

За точкой эквивалентности:

$$[\text{H}^+] = \frac{c_0(V_T - V_0)}{V_T - V_0}$$

Например, при добавлении 110.0 мл титранта

$$[\text{H}^+] = \frac{0.1000(110.0 - 100.0)}{110.0 + 100.0} = 4.76 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 2.32$$

Результаты расчета приведены в табл. 7-4. По данным табл. 7-4 строим кривую титрования (рис. 7-4).

Таблица 7-4.

Значения pH при титровании 0.1000 М раствора аммиака 0.1000 М раствором соляной кислоты

f, %	Состав раствора, %		pH-определяющие компоненты	Формула расчета [H ⁺]	pH
	NH ₃	NH ₄ ⁺			
0	100.0	—	NH ₃	$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{NH_3}^b c_0}}$	11.12
50.0	50.0	50.0	NH ₃ и NH ₄ ⁺	$[H^+] = K_{NH_4}^a \frac{f}{100 - f}$	9.25
90.0	10.0	90.0	То же	То же	8.29
99.0	1.0	99.0	»	»	7.25
100.0	—	100.0	NH ₄ ⁺	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{NH_4}^a c_0}{2}}$	5.27
100.1	—	100.0	HCl	$[H^+] = \frac{c_0(V_T - V_0)}{V_T + V_0}$	3.30
110.0	—	100.0 +1 HCl +10 HCl	»	»	2.32

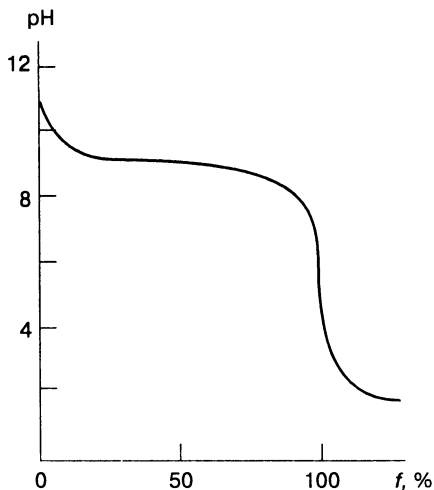


Рис. 7-4.

Кривая титрования 0.1000 М раствора аммиака 0.1000 М раствором соляной кислоты.

Титрование многоосновных оснований

Построение кривых титрования многоосновных оснований принципиально не отличается от построения кривых титрования многоосновных кислот. Убедимся в этом на конкретном примере.

ПРИМЕР 7. Постройте кривую титрования 100.0 мл 0.1000 М $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.1000 М раствором соляной кислоты.

Решение. Титруем двухосновное основание с константами различающимися более чем в 10^4 раз:

$$K_{\text{CO}_3^{2-}}^b = \frac{K_w}{K_{\text{HCO}_3^{2-}}^a} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{5.0 \cdot 10^{-11}} = 2.0 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{\text{HCO}_3^-}^b = \frac{K_w}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{4.5 \cdot 10^{-7}} = 2.2 \cdot 10^{-8}$$

До начала титрования. В растворе содержится основание, карбонат-ион, степень диссоциации которого не превышает 5%, поэтому для расчета рН используем формулу (2-7):

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{CO}_3^{2-}}^b \cdot c_0} = \sqrt{2.0 \cdot 10^{-4} \cdot 0.1000} = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{М}$$

$$\text{pOH} = 2.35; \quad \text{pH} = 14.00 - 2.35 = 11.65$$

До первой точки эквивалентности. Раствор представляет собой смесь неоттитрованного карбонат-иона и образующегося гидрокарбонат-иона (буферная смесь):

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HCO}_3^-}^a \frac{c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{CO}_3^{2-}}} = K_{\text{HCO}_3^-}^a \frac{f}{100 - f}$$

Например, при добавлении 25.0 мл титранта ($f = 50\%$):

$$[\text{H}^+] = 5.0 \cdot 10^{-11} \frac{50}{100 - 50} = 5.0 \cdot 10^{-11} \text{М}$$

$$\text{pH} = 10.30$$

В первой точке эквивалентности. $f = 100\%$, т.е. в растворе содержится только гидрокарбонат-ион (амфолит) с концентрацией в 1.5 раза меньшей исходной концентрации карбоната натрия. Для расчета рН используем формулу (2-13), так как $K_{\text{HCO}_3^-}^a \cdot c_{\text{HCO}_3^-} \gg K_w$ и $c_{\text{HCO}_3^-} \gg K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a$:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a K_{\text{HCO}_3^-}^a} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 5.0 \cdot 10^{-11}} = 4.7 \cdot 10^{-9} \text{M}$$

$$\text{pH} = 8.33$$

За первой точкой эквивалентности. Раствор представляет собой смесь неоттитрованного гидрокарбонат-иона и образующейся угольной кислоты (буферная смесь), поэтому

$$[\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a \frac{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{c_{\text{HCO}_3^-}} K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a \frac{f - 100}{200 - f}$$

Например, при добавлении 75.0 мл титранта ($f = 150\%$):

$$[\text{H}^+] = 4.5 \cdot 10^{-7} \frac{150 - 100}{200 - 150} = 4.5 \cdot 10^{-7} \text{M}$$

$$\text{pH} = 6.35$$

Во второй точке эквивалентности. Раствор содержит угольную кислоту. Учитывая, что максимальная растворимость углекислого газа составляет $4.5 \cdot 10^{-2} \text{M}$, концентрация угольной кислоты не может превышать $4.5 \cdot 10^{-2} \text{M}$:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a c_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 4.5 \cdot 10^{-2}} = 1.42 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3.85$$

За второй точкой эквивалентности величина рН определяется концентрацией титранта

$$[\text{H}^+] = \frac{c_0(V_T - V_0)}{V_T + V_0}$$

Результаты вычислений представлены в табл. 7-5. По данным табл. 7-5 построена кривая титрования (рис. 7-5).

Таблица 7-5.

Значения рН при титровании 0.1000 М $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.1000 М раствором соляной кислоты

f. %	Состав раствора. %	рН-определяющие компоненты	рН
0	CO_3^{2-} (100)	CO_3^{2-}	11.65
50	CO_3^{2-} (50) и HCO_3^- (50)	CO_3^{2-} и HCO_3^-	10.30
90	CO_3^{2-} (10) и HCO_3^- (90)	То же	9.35
99	CO_3^{2-} (1) и HCO_3^- (99)	»	8.31
100	HCO_3^- (100)	HCO_3^-	8.33
101	HCO_3^- (99) и H_2CO_3 (1)	HCO_3^- и H_2CO_3	8.35
110	HCO_3^- (90) и H_2CO_3 (10)	То же	7.35
150	HCO_3^- (50) и H_2CO_3 (50)	»	6.35
190	HCO_3^- (10) и H_2CO_3 (90)	»	5.39
199	HCO_3^- (1) и H_2CO_3 (99)	»	4.36
200	H_2CO_3 (100)	H_2CO_3	3.85
201	H_2CO_3 (100), HCl (1)	HCl	3.30
210	H_2CO_3 (100), HCl (10)	»	2.32

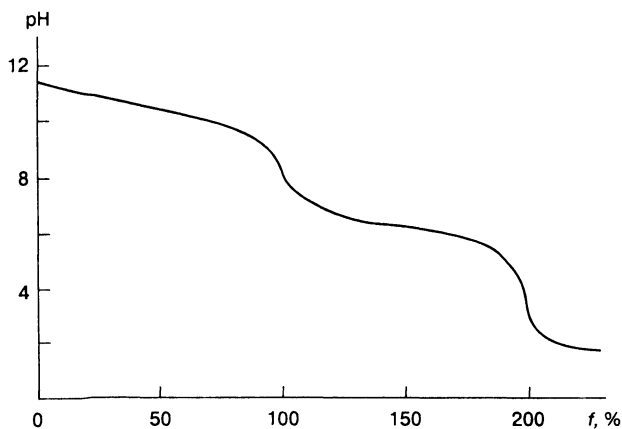
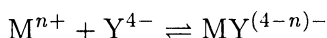


Рис. 7-5.
Кривая титрования 0.1000 М раствора карбоната натрия 0.1000 М раствором соляной кислоты.

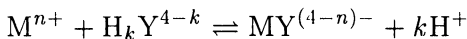
Построение кривых комплексонометрического титрования

Комплексонометрическое титрование основано на реакции между ионами металла и полиаминокарбоновыми кислотами (комплексонами). Чаще всего в качестве титранта используют этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) или ее динатриевую соль.

Реакцию между ионом металла и комплексом можно выразить уравнением



где Y^{4-} — анион комплексона. Учитывая, что в зависимости от рН в той или иной степени протекает конкурирующая кислотно-основная реакция с участием Y^{4-} , реакцию нужно записывать следующим образом:



Равновесие этой реакции характеризуется условной константой устойчивости

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY]}{[M]_{сY}} = \beta_{MY} \alpha_{Y^{4-}}$$

где β_{MY} — константа устойчивости комплексоната, приводимая в таблицах обычно для ионной силы 0.1 М; $\alpha_{Y^{4-}}$ — коэффициент, учитывающий степень протекания конкурирующей кислотно-основной реакции с участием аниона комплексона.

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + \dots + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

где K_1, K_2, K_3 и K_4 — константы кислотности комплексона.

Кривую титрования строят в координатах отрицательный логарифм равновесной концентрации металла — объем титранта (или степень оттитрованности). Принцип построения кривых титрования тот же, что и в методе кислотно-основного титрования.

До начала титрования. В отсутствие конкурирующих реакций с участием металла равновесная концентрация металла равна его исходной концентрации c_0 , поэтому $pM = -\lg c_0$.

До точки эквивалентности. Величина рМ определяется концентрацией неоттитрованного иона металла, так как диссоциацией комплексоната при избытке ионов металла обычно можно пренебречь. Следовательно,

$$[M] = \frac{c_0 V_0 - c_T V_T}{V_0 + V_T}$$

В точке эквивалентности. Для расчета рМ необходимо использовать условную константу устойчивости комплексоната. Поскольку в данный момент в растворе нет избытка ни ионов металла, ни титранта, то $[M] = c_Y$ и $[MY] = c_0$. Следовательно,

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY]}{[M]c_Y} = \frac{c_0}{[M]^2}$$

Отсюда

$$[M] = \sqrt{\frac{c_0}{\beta'_{MY}}}$$

$$pM = \frac{1}{2}(pc_0 + \lg \beta'_{MY})$$

За точкой эквивалентности. При дальнейшем добавлении титранта концентрация комплексоната остается постоянной и равной $[MY] = c_0$. Следовательно,

$$[M] = \frac{[MY]}{\beta'_{MY} c_Y} = \frac{c_0}{\beta'_{MY} c_Y}$$

$$pM = pc_0 + \lg \beta'_{MY} + \lg c_Y$$

Заметим, что при добавлении 100%-ного избытка титранта

$$[MY] = c_Y = c_0, \quad \text{т. е. } pM = \lg \beta'_{MY}$$

Из приведенных уравнений видно, что величина рМ не зависит от рН раствора до точки эквивалентности, но зависит от рН в точке эквивалентности и во всех следующих за ней точках.

ПРИМЕР 8. Постройте кривые титрования 100.0 мл 0.100 М раствора хлорида магния 0.100 М раствором ЭДТА при

pH 6.0, 8.0 и 9.0 и ионной силе 0.1 М. Конкурирующими реакциями с участием иона магния пренебречь.

Решение. Рассчитаем условную константу устойчивости комплексоната магния при pH 6.0, 8.0 и 9.0, взяв табличное значение константы устойчивости при ионной силе 0.1 М ($\beta_{\text{MgY}} = 4.9 \cdot 10^8$). Величины мольных долей $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ при различных pH приведены в приложении. При pH 6.0 $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 2.2 \cdot 10^{-5}$, при pH 8.0 $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 5.4 \cdot 10^{-3}$ и при pH 9.0 $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 5.2 \cdot 10^{-2}$. Следовательно,

$$\text{pH } 6.0 \quad \beta'_{\text{MgY}} = 1.1 \cdot 10^4, \quad \lg \beta'_{\text{MgY}} = 4.0$$

$$\text{pH } 8.0 \quad \beta'_{\text{MgY}} = 2.6 \cdot 10^6, \quad \lg \beta'_{\text{MgY}} = 6.4$$

$$\text{pH } 9.0 \quad \beta'_{\text{MgY}} = 2.5 \cdot 10^7, \quad \lg \beta'_{\text{MgY}} = 7.4$$

До начала титрования

$$\text{pMg} = -\lg c_0 = 1.0$$

До точки эквивалентности

$$[\text{Mg}^{2+}] = c_0 \frac{V_0 - V_{\text{T}}}{V_0 + V_{\text{T}}} = 0.100 \frac{100.0 - V_{\text{T}}}{100.0 + V_{\text{T}}}$$

В точке эквивалентности

$$\text{pMg} = \frac{1}{2}(\text{p}c_0 + \lg \beta'_{\text{MgY}}) = \frac{1}{2}(1.0 + \lg \beta'_{\text{MgY}})$$

За точкой эквивалентности

$$\text{pMg} = \text{p}c_0 + \lg \beta'_{\text{MgY}} + \lg c_{\text{Y}} = 1.0 + \lg \beta'_{\text{MgY}} + \lg c_{\text{Y}}$$

где

$$c_{\text{Y}} = c_0 \frac{V_{\text{T}} - V_0}{V_{\text{T}} + V_0}$$

При 100%-ном избытке титранта

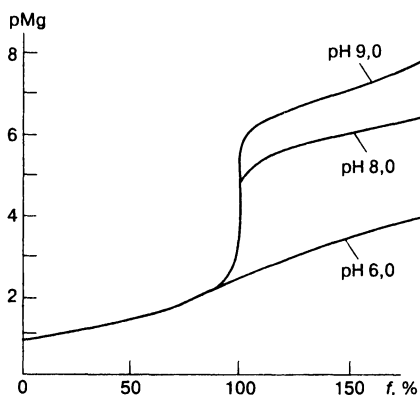
$$\text{pMg} = \lg \beta'_{\text{MgY}}$$

Результаты расчета приведены в табл. 7-6. Кривые титрования, построенные по данным табл. 7-6, приведены на рис. 7-6.

Таблица 7-6.

Значения pMg при титровании 0.1000 М раствора хлорида магния 0.1000 М раствором ЭДТА

$f, \%$	Состав раствора, %			pMg		
	Mg^{2+}	Y	MgY	$pH\ 6.0$	$pH\ 8.0$	$pH\ 9.0$
0	100	—	—	1.0	1.0	1.0
50	50	—	50	1.5	1.5	1.5
90	10	—	90	2.3	2.3	2.3
99	1	—	99	3.3	3.3	3.3
100	—	—	100	2.5	3.7	4.2
110	—	10	100	2.7	5.1	6.1
150	—	50	100	3.3	5.7	6.7
200	—	100	100	4.0	6.4	7.4

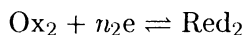
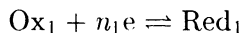
**Рис. 7-6.**

Кривая титрования 0.1000 М раствора хлорида магния 0.1000 М раствором ЭДТА.

Построение кривых

окислительно-восстановительного титрования

При окислительно-восстановительном титровании в растворе протекают полуреакции



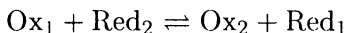
Любой участник этих полуреакций может быть как титрантом, так и титруемым веществом. Так, если титрантом является Ox_1 , то титруемое вещество — Red_2 ; если титрант — Ox_2 , титруемое вещество — Red_1 . И наоборот, в качестве титрантов могут выступать Red_1 или Red_2 , а титруемыми веществами будут Ox_2 и Ox_1 соответственно.

Для каждой полуреакции в соответствии с уравнением Нернста (влиянием ионной силы пренебрегаем) можно записать:

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0.058}{n_1} \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \quad (I)$$

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{0.058}{n_2} \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \quad (II)$$

При титровании между титрантом и титруемым веществом протекает реакция:



После добавления каждой порции титранта в растворе устанавливается равновесие и система приобретает потенциал E , зависящий от соотношения концентраций исходных веществ и продуктов. Поэтому логично в качестве изменяющегося параметра при построении кривых титрования использовать потенциал системы. При равновесии потенциалы полуреакций равны $E = E_1 = E_2$, поэтому для расчета E можно использовать и уравнение (I), и уравнение (II). При выборе уравнения руководствуются соображениями удобства и простоты вычислений. До точки эквивалентности удобно использовать уравнение для полуреакции с участием титруемого вещества, после точки эквивалентности — уравнение полуреакции с участием титранта. Действительно, до точки эквивалентности весь добавленный титрант превращен в сопряженную форму, поэтому для расчета потенциала сначала необходимо вычислить константу равновесия реакции, чтобы найти равновесную концентрацию титранта. Расчет упрощается, если воспользоваться полуреакцией с участием титруемого вещества, поскольку концентрации окисленной и восстановленной форм его найти легко: количество сопряженной формы, образовавшейся при титровании, равно количеству добавленного титранта. За точкой эквивалентности картина обратная: все титруемое вещество превращено в сопряженную форму и

равновесная концентрация исходной формы ничтожно мала. Чтобы найти ее, опять необходима константа равновесия реакции. Поэтому удобнее воспользоваться полуреакцией с участием титранта, концентрации окисленной и восстановленной форм которого найти легко: в результате титрования образуется столько же сопряженной формы титранта, сколько титруемого вещества содержалось в исходном растворе.

При построении кривых окислительно-восстановительного титрования потенциал системы до начала титрования не рассчитывают, поскольку в исходном растворе известна концентрация только одной из сопряженных форм титруемого вещества.

До точки эквивалентности. Пусть титруемое вещество — восстановитель, тогда

$$E = E_1^\circ + \frac{0.058}{n_1} \lg \frac{f}{100 - f}$$

Если титруемое вещество — окислитель, то

$$E = E_1^\circ + \frac{0.058}{n_1} \lg \frac{100 - f}{f}$$

За точкой эквивалентности. Если титруемое вещество — восстановитель, а титрант — окислитель, то

$$E = E_2^\circ + \frac{0.058}{n_2} \lg \frac{f - 100}{100}$$

В случае, если титрант — восстановитель,

$$E = E_2^\circ + \frac{0.058}{n_2} \lg \frac{100}{f - 100}$$

В точке эквивалентности неудобно рассчитывать потенциал ни по полуреакции титранта, ни по полуреакции титруемого вещества, поскольку в обоих случаях концентрация одной из сопряженных форм исчезающе мала. Чтобы не прибегать к громоздким вычислениям с привлечением константы равновесия (хотя это и возможно), используем следующий несложный

прием. Запишем уравнение Нернста в точке эквивалентности для каждой полуреакции

$$E_{\text{т.э.}} = E_1^\circ + \frac{0.058}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$E_{\text{т.э.}} = E_2^\circ + \frac{0.058}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

Сложим оба уравнения, предварительно умножив их на n_1 и n_2 соответственно

$$(n_1 + n_2)E_{\text{т.э.}} = n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ + \frac{0.058 \cdot n_1 n_2}{n_1 n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}$$

Обратим внимание на выражение под знаком логарифма. В точке эквивалентности концентрации реагирующих веществ соответствуют стехиометрическим отношениям:

$$\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_2]} = \frac{n_2}{n_1}; \quad \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1]} = \frac{n_1}{n_2}$$

Другими словами,

$$\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]}$$

Следовательно, величина под знаком логарифма равна 1 и

$$(n_1 + n_2)E_{\text{т.э.}} = n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ$$

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2} \quad (7-1)$$

Как видно, во все уравнения для расчета E входят величины стандартных потенциалов. Если в процессе титрования протекают конкурирующие реакции или нельзя пренебречь ионной силой, стандартные потенциалы следует заменить формальными.

На величину скачка на кривой окислительно-восстановительного титрования влияет несколько факторов. Обсудим эти факторы.

Природа титруемого вещества и титранта. Чем больше разность стандартных потенциалов титруемого вещества и титранта, тем больше скачок титрования.

Величина рН. Если в полуреакциях окисления — восстановления участвуют ионы водорода, их концентрация входит в уравнение Нернста и, следовательно, влияет на величину скачка титрования. В этом случае вместо стандартного потенциала используют формальный:

$$E^{\circ'} = E^{\circ} - 0.058 \frac{m}{n} \text{pH}$$

где m — стехиометрический коэффициент при H^+ .

Конкурирующие реакции комплексообразования с участием окисленной или восстановленной форм. В этом случае, как и в предыдущем, при расчете кривой титрования следует пользоваться формальными потенциалами вместо стандартных.

ПРИМЕР 9. Постройте кривую титрования 100.0 мл 0.1000 М раствора сульфата железа(II) 0.1000 М раствором сульфата церия (IV) в 1 М серной кислоте.

Решение. В справочных таблицах можно найти формальные потенциалы пар Fe(III)/Fe(II) и Ce(IV)/Ce(III) в 1 М растворе серной кислоты: $E^{\circ'}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = +0.68$ В и $E^{\circ'}_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}} = +1.44$ В. Воспользуемся ими для расчета кривой титрования. В данном случае титруемое вещество — восстановитель, титрант — окислитель.

До точки эквивалентности

$$E = E^{\circ'}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} + 0.058 \lg \frac{[\text{Fe(III)}]}{[\text{Fe(II)}]} = 0.68 + 0.058 \lg \frac{f}{100 - f}$$

В точке эквивалентности

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{E^{\circ'}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} + E^{\circ'}_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}}{1 + 1} = \frac{0.68 + 1.44}{2} = 1.06 \text{ В}$$

За точкой эквивалентности

$$E = E^{\circ'}_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}} + 0.058 \lg \frac{[\text{Ce(IV)}]}{[\text{Ce(III)}]} = 1.44 + 0.058 \lg \frac{100}{f - 100}$$

Результаты вычислений приведены в табл. 7-7. По данным табл. 7-7 построена кривая титрования (рис. 7-7).

Таблица 7-7.

Значения E при титровании 0.1000 М раствора сульфата железа(II) 0.1000 М сульфатом церия(IV) в 1 М серной кислоте

$f, \%$	Состав раствора. %	Потенциал-определяющая система	Формула расчета	E В
10	Fe(II)(90), Fe(III)(10), Ce(III)(10)	Fe(III)/Fe(II)	$E = 0.68 + 0.058 \lg \frac{10}{100 - 10}$	0.62
50	Fe(II)(50), Fe(III)(50), Ce(III)(50)	То же	$E = 0.68 + 0.058 \lg \frac{50}{100 - 50}$	0.68
90	Fe(II)(10), Fe(III)(90), Ce(III)(90)	»	$E = 0.68 + 0.058 \lg \frac{90}{100 - 90}$	0.74
100	Fe(III)(100), Ce(III)(100)	Fe(III)/Ce(III)	$E = \frac{0.68 + 1.44}{2}$	1.06
110	Fe(III)(100), Ce(III)(100), Ce(IV)(10)	Ce(IV)/Ce(III)	$E = 1.44 + 0.058 \lg \frac{110 - 100}{100}$	1.38
150	Fe(III)(100), Ce(III)(100), Ce(IV)(50)	То же	$E = 1.44 + 0.058 \lg \frac{150 - 100}{100}$	1.42
200	Fe(III)(100), Ce(III)(100), Ce(IV)(100)	»	$E = 1.44 + 0.058 \lg \frac{200 - 100}{100}$	1.44

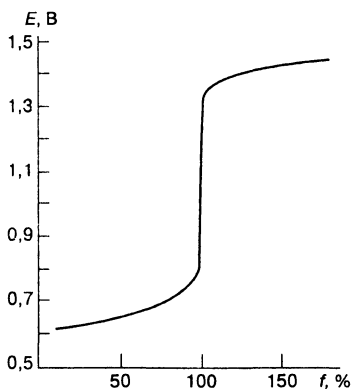


Рис. 7-7.

Кривая титрования 0.1000 М раствора сульфата железа(II) 0.1000 М раствором сульфата церия(IV) в 1 М H_2SO_4 .

Построение кривых осадительного титрования

Метод осадительного титрования основан на образовании малорастворимых соединений при взаимодействии титруемого вещества и титранта. Метод применяется в основном для определения ионов серебра, галогенид- и тиоцианат-ионов.

Кривую титрования строят в координатах отрицательный логарифм равновесной концентрации титруемого вещества — объем титранта (или степень оттитрованности). Вместо логарифма концентрации титруемого иона по оси ординат можно отложить логарифм равновесной концентрации титранта. Для выбора индикатора достаточно рассчитать одну из этих кривых.

До начала титрования. В отсутствие конкурирующих реакций равновесная концентрация титруемого иона А равна его исходной концентрации c_0 , следовательно

$$pA = -\lg c_0$$

До точки эквивалентности. Величина pA определяется концентрацией неоттитрованного иона А, поскольку растворимость осадка в присутствии избытка одноименного иона мала. С учетом изменения объема при титровании

$$[A] = \frac{c_0 V_0 - c_T V_T}{V_0 + V_T}$$

Если $c_0 = c_T$, то

$$[A] = \frac{c_0(V_0 - V_T)}{V_0 + V_T}$$

Пренебрегая изменением объема в процессе титрования и полагая $c_0 = c_T$, получаем

$$[A] = c_0(1 - f)$$

или $[A] = \frac{c_0(100 - f)}{100}$, если f выражена в процентах.

Концентрация титранта В связана с концентрацией титруемого иона произведением растворимости

$$[B] = \frac{K_s^\circ}{[A]} \quad \text{и} \quad pB = pK_s^\circ - pA$$

В точке эквивалентности. В растворе нет ни избытка титруемого иона, ни избытка титранта, поэтому равновесная концентрация А определяется растворимостью осадка АВ (в рассматриваемом случае бинарного соединения).

$$[A] = [B] = \sqrt{K_{s(AB)}^\circ}$$

За точкой эквивалентности. В растворе имеется избыток титранта, т. е. избыток одноименных ионов В. Поэтому

$$[A] = \frac{K_{s(AB)}^\circ}{[B]} \quad \text{и} \quad pA = pK_{s(AB)}^\circ - pB$$

С учетом изменения объема

$$[B] = \frac{c_T V_T - c_0 V_0}{V_0 + V_T}$$

При $c_0 = c_T$

$$[B] = \frac{c_0(V_T - V_0)}{V_0 + V_T}$$

Пренебрегая изменением объема и полагая $c_0 = c_T$, получаем:

$$[B] = c_0(f - 1)$$

или, если f выражена в процентах,

$$[B] = \frac{c_0(f - 100)}{100}$$

ПРИМЕР 10. Постройте кривую титрования 100.0 мл 0.1000 М раствора нитрата серебра 0.1000 М раствором бромида калия без учета изменения объема.

Решение. По условию $c_0 = c_T = 0.1000$ М, $V_0 = 100.0$ мл.

До начала титрования

$$[Ag^+] = c_0 = 0.1000 \text{ М}$$

$$pAg = 1.00 \quad \text{и} \quad pBr = pK_{s(AgBr)}^\circ - pAg = 12.28 - pAg$$

До точки эквивалентности

$$[Ag^+] = \frac{c_0(100 - f)}{100} = \frac{0.1000(100 - f)}{100} = (100 - f) \cdot 10^{-3}$$

В точке эквивалентности

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{s(AgBr)}^\circ} = \sqrt{5.2 \cdot 10^{-13}} = 7.21 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

За точкой эквивалентности

$$[Ag^+] = \frac{K_{s(AgBr)}^\circ}{[Br^-]}$$

$$[Br^-] = \frac{c_0(f - 100)}{100} = (f - 100) \cdot 10^{-3}$$

Результаты вычислений приведены в табл. 7-8. По данным табл. 7-8 строим кривую титрования (рис. 7-8).

С учетом изменения объема раствора при титровании мы получили бы расхождения в десятых долях pAg . Например, при добавлении 50% титранта

$$[Ag^+] = \frac{c_0(V_0 - V_T)}{V_0 + V_T} = \frac{0.1000(100 - 50)}{100 + 50} = 3.3 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

т.е. $pAg = 1.48$ (вместо 1.3, см. табл. 7-8).

Аналогично можно построить кривую титрования в координатах: $pBr - f$. Кривая по данным табл. 7-9 представлена на рис. 7-9. Как видно, кривые титрования симметричны.

Таблица 7-8.

Значения pAg при титровании 0.1000 М раствора нитрата серебра 0.1000 М раствором бромида калия

$f, \%$	Не оттитровано $Ag^+, \%$	Избыток $Br^-, \%$	Формула расчета $[Ag^+]$	pAg
0	100.0	—	$[Ag^+] = c_0$	1.0
50.0	50.0	—	$[Ag^+] = (100 - f) \cdot 10^{-3}$	1.3
90.0	10.0	—	То же	2.0
99.0	1.0	—	»	3.0
99.9	0.1	—	»	4.0
100.0	—	—	$[Ag^+] = \sqrt{K_s^\circ(AgBr)}$	6.1
100.1	—	0.1	$[Ag^+] = \frac{K_s^\circ(AgBr)}{(f - 100) \cdot 10^{-3}}$	8.3
101.0	—	1.0	То же	9.3
110.0	—	10.0	»	10.3

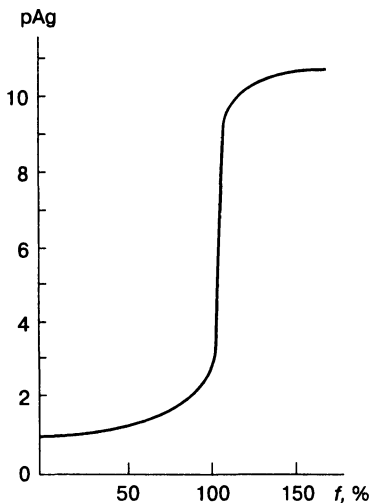


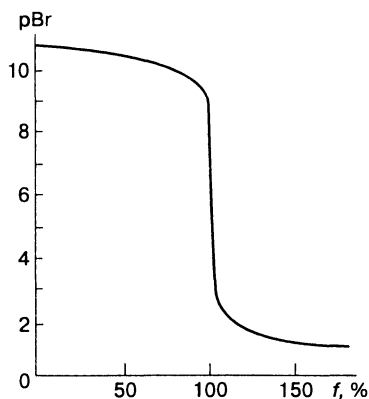
Рис. 7-8.

Кривая титрования 0.1000 М раствора нитрата серебра 0.1000 М раствором бромида калия.

Таблица 7-9.

Значения pBr при титровании 0.1000 М раствора нитрата серебра 0.1000 М раствором бромида калия

$f, \%$	Не оттитровано $Ag^+, \%$	Избыток $Br^-, \%$	Формула расчета $[Br^-]$	pBr
0	100.0	—		
50.0	50.0	—	$[Br^-] = 12.3 - pAg$	11.0
90.0	10.0	—	То же	10.3
99.0	1.0	—	»	9.3
99.9	0.1	—	»	8.3
100.0	—	—	$[Br^-] = \sqrt{K_{s(AgBr)^\circ}}$	6.1
100.1	—	0.1	$[Br^-] = \frac{c_0(f - 100)}{100}$ или	4.0
			$[Br^-] = 12.3 - pAg$	
101.0	—	1.0	То же	3.0
110.0	—	10.0	»	2.0

**Рис. 7-9.**

Кривая титрования 0.1000 М раствора бромида калия 0.1000 М раствором нитрата серебра.

Выбор индикатора и расчет индикаторных погрешностей

Очень редко удается подобрать индикатор, окраска которого изменялась бы строго по достижении pH или E в точке эквивалентности. В результате возникает систематическая по-

грешность, поскольку титрование заканчивается либо раньше, либо позже точки эквивалентности. Правильный выбор индикатора позволяет свести погрешность к минимуму. Интервал перехода окраски индикатора должен лежать в пределах скачка титрования. Границы скачка титрования определяются точностью титрования, обычно это $\pm 0.1\%$, хотя могут быть и иные требования. Для установления скачка нужно рассчитать значение изменяющегося параметра (pH , E , pM) при недотитровании на 0.1% и при перетитровании на 0.1% . Полезно уметь рассчитывать индикаторные погрешности титрования.

Удобнее всего было бы выражать погрешность титрования через разность объемов титранта, необходимого для достижения точки эквивалентности и затраченного для достижения перехода окраски индикатора. Практически это невозможно, так как известен только объем титранта, израсходованный на титрование с данным индикатором. Поэтому погрешность титрования выражают как разность между исходным количеством титруемого вещества и количеством его, оставшимся при достижении конечной точки титрования, рассчитанным по величине pH и E в момент перехода окраски индикатора. Рассмотрим примеры вычисления индикаторных погрешностей титрования.

Метод кислотно-основного титрования

Титрование сильной кислоты сильным основанием или наоборот. Пусть для титрования взято V_0 мл раствора сильной кислоты с концентрацией c_0 . Следовательно, исходное количество кислоты равно $\frac{c_0 V_0}{1000}$.

Если индикатор имеет $pT < pT_{т.э.}$, то титрование заканчивается раньше точки эквивалентности; на это затрачивается V_T мл титранта. Следовательно, в момент перехода окраски индикатора количество неоттитрованной кислоты равно

$$\frac{[H^+](V_0 + V_T)}{1000}$$

Нетрудно видеть, что $[H^+] = 10^{-pT}$. Строго говоря, концентрация ионов водорода в растворе определяется не только не-

оттитрованной кислотой, но и диссоциацией воды. Поэтому следует ввести поправку на диссоциацию воды:

$$X = \frac{V_0 + V_T}{1000} ([H^+] - [OH^-]) = \frac{V_0 + V_T}{1000} \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right)$$

Отсюда относительная погрешность титрования равна

$$\Delta, \% = \frac{V_0 + V_T}{N_0 V_0} \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right) \quad (7-2)$$

Если титранта добавлено больше, чем нужно для достижения точки эквивалентности ($[H^+] \ll K_w/[H^+]$), знак погрешности меняется.

В большинстве случаев (за исключением титрования очень разбавленных растворов и применения индикаторов с рТ, очень близким к Н_{Т.э.}) диссоциацией воды можно пренебречь и формулу упростить.

Итак, при титровании *сильной кислоты*

$$\Delta, \% = - \frac{(V_0 + V_T) \cdot 10^{-pT}}{c_0 V_0} \cdot 100, \text{ если } pT < pN_{Т.э.} \quad (7-3)$$

$$\Delta, \% = + \frac{(V_0 + V_T) \cdot 10^{-(14-pT)}}{c_0 V_0} \cdot 100, \text{ если } pT > pN_{Т.э.} \quad (7-4)$$

Для *сильного основания*

$$\Delta, \% = - \frac{(V_0 + V_T) \cdot 10^{-(14-pT)}}{c_0 V_0} \cdot 100, \text{ если } pT > pN_{Т.э.} \quad (7-5)$$

$$\Delta, \% = + \frac{(V_0 + V_T) \cdot 10^{-pT}}{c_0 V_0} \cdot 100, \text{ если } pT < pN_{Т.э.} \quad (7-6)$$

ПРИМЕР 11. Рассчитайте погрешность титрования 10.0 мл 0.1000 М раствора соляной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия с индикатором метиловым оранжевым (рТ 4.0).

Решение. В данном случае титрование закончено до достижения точки эквивалентности ($pT < pN_{Т.э.}$) и погрешность титрования определяется количеством неоттитрованной кислоты. Расчет проводим по формуле (7-3), полагая, что израсходовано около 10 мл титранта:

$$\Delta, \% = - \frac{20.0 \cdot 1 \cdot 10^{-4}}{10.0 \cdot 1.000 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 = -0.2\%$$

ПРИМЕР 12. Рассчитайте погрешность титрования 10.0 мл 0.1000 М раствора соляной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия с индикатором фенолфталеином (рТ 9.0).

Решение. Поскольку $pT > pN_{т.э.}$, то раствор перетитрован. Следовательно, погрешность титрования определяется избыточным количеством добавленного титранта. По формуле (7-4) находим:

$$\Delta, \% = + \frac{20.0 \cdot 10^{-(14-9)}}{10.0 \cdot 1.000 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 = +0.02\%$$

ПРИМЕР 13. Рассчитайте погрешность титрования 10.0 мл 0.1000 М раствора гидроксида натрия 0.0500 М раствором соляной кислоты с индикатором тимолфталеином (рТ 10.0).

Решение. При применении индикатора тимолфталеина гидроксид натрия недотитрован, так как соляной кислоты добавлено меньше, чем нужно для достижения точки эквивалентности ($pT > pN_{т.э.}$). Учитывая, что на титрование 10.0 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия требуется примерно 20 мл 0.0500 М раствора соляной кислоты, по формуле (7-5) находим погрешность титрования:

$$\Delta, \% = - \frac{30.0 \cdot 10^{-(14-10)}}{10.0 \cdot 1.000 \cdot 10^{-1}} = -0.3\%$$

Титрование слабой кислоты сильным основанием. Если для титрования слабой кислоты сильным основанием применяют индикатор с $pT > pN_{т.э.}$, погрешность в этом случае определяется избытком добавленного титранта, поскольку раствор перетитрован. Следовательно для вычисления погрешности титрования пригодна формула (7-3), как и при титровании сильной кислоты сильным основанием.

ПРИМЕР 14. Рассчитайте погрешность титрования 0.1000 М раствора уксусной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина (рТ 9.0).

Решение. При титровании уксусной кислоты гидроксидом натрия в точке эквивалентности в растворе содержится ацетат натрия, поэтому рН равен 8.72 (см. пример 2). Поскольку в данном случае $pT > pH_{T.э.}$, раствор перетитрован и погрешность титрования равна

$$\Delta, \% = + \frac{20.0 \cdot 10^{-(14-9)}}{10.0 \cdot 1.000 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 = +0.02\%$$

Если титрование слабой кислоты НА сильным основанием ведут в присутствии индикатора с $pT < pH_{T.э.}$, то в момент перехода окраски индикатора остается недотитрованным некоторое количество кислоты НА. Равновесие между недотитрованной НА и образовавшимся в результате титрования сопряженным основанием A^- описывается константой кислотности НА

$$K_{НА}^a = \frac{[H^+][A^-]}{[НА]}$$

Отсюда

$$\frac{\text{неоттитр.НА}}{\text{оттитр.НА}} = \frac{[НА]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K_{НА}^a} = \frac{10^{-pT}}{K_{НА}^a} = \frac{a}{b}$$

Поскольку $a + b = 100\%$, то относительная погрешность титрования составляет:

$$-\Delta, \% = \frac{a}{a + b} \cdot 100$$

ПРИМЕР 15. Рассчитайте погрешность титрования 0.1000 М раствора уксусной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора метилового оранжевого (рТ 4.0).

Решение. Титрование закончено раньше точки эквивалентности, так как $pH_{T.э.}$ равен 8.72 (см. пример 4). Следовательно, в растворе в момент перехода окраски индикатора остается неоттитрованная уксусная кислота.

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[H^+]}{K_{CH_3COOH}^a} = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1.76 \cdot 10^{-5}} = \frac{5.68}{1}$$

Отсюда

$$\Delta, \% = [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{5.68}{6.68} \cdot 100 = -85\%$$

ПРИМЕР 16. Найдите интервал скачка титрования 0.1000 М раствора фенолята натрия 0.1000 М раствором соляной кислоты при относительной погрешности измерения объема $\pm 0.1\%$ и выберите индикатор.

Решение. Рассчитаем рН раствора при недотитровании на 0.1%, т. е. при $f = 0.999$.

$$[\text{H}^+] = K^a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = 1.0 \cdot 10^{-10} \frac{0.1000 \cdot 0.999}{0.1000 \cdot 0.001} = 1.00 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7.00$$

и при перетитровании на 0.1%, т. е. при $f = 1.001$

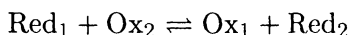
$$[\text{H}^+] = \frac{c_0(V_0 - V_T)}{V_0 + V_T} = \frac{0.1000 \cdot V \cdot 10^{-3}}{2V} = 5.00 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.3$$

Поскольку скачок титрования лежит в диапазоне рН от 7.00 до 4.30, по таблицам интервалов перехода окраски индикаторов выбираем метиловый красный с интервалом рН перехода окраски 6.2 — 4.2.

Метод окислительно-восстановительного титрования

Допустим, что для фиксирования конца титрования восстановителя (Red_1) стандартным раствором окислителя (Ox_2) по реакции



применяется окислительно-восстановительный индикатор с интервалом перехода окраски $E_{\text{инд}}^\circ = \pm 0.058/n$. В момент изменения окраски индикатора $E = E_{\text{инд}}^\circ$ и

$$E_{\text{инд}}^\circ = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\circ + \frac{0.058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

Если $E_{\text{инд}}^{\circ} < E_{\text{т.э.}}$, то часть Red_1 недотитрована и наблюдается отрицательная погрешность титрования (X , %), которую можно рассчитать, по уравнению Нернста:

$$E_{\text{инд}}^{\circ} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\circ} + \frac{0.058}{n} \lg \frac{100 - X}{X}$$

Ясно, что, если $E_{\text{инд}}^{\circ} > E_{\text{т.э.}}$, наблюдается положительная погрешность титрования (X , %), равная

$$E_{\text{инд}}^{\circ} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\circ} + \frac{0.058}{n} \lg \frac{100}{X}$$

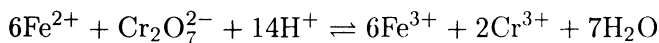
ПРИМЕР 17. Вычислите погрешность титрования железа(II) раствором бихромата калия по дифениламину в отсутствие фосфорной кислоты при pH 0.0 и в присутствии 1 М фосфорной кислоты.

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0.77 \text{ В}$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} = +1.33 \text{ В}$$

$$E_{\text{инд}}^{\circ} = +0.76 \text{ В}$$

Решение. Титрование железа(II) бихромат-ионом



будет закончено, когда потенциал системы станет равным +0,76 В. Потенциал в точке эквивалентности

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{6 \cdot 1.33 + 0.77}{7} = 1.25 \text{ В}$$

Так как $E_{\text{инд}}^{\circ} < E_{\text{т.э.}}$, то в отсутствие фосфорной кислоты останется неоттитрованным X (%) железа(II):

$$0.76 = 0.77 + 0.058 \lg \frac{100 - X}{X}$$

$$0.058 \lg \frac{100 - X}{X} = -0.01$$

$$X = -59.8\%$$

В присутствии фосфорной кислоты образуется комплекс $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$ ($\beta = 3.16 \cdot 10^3$), поэтому

$$E'_{\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 + 0.058 \lg \frac{1}{\beta} + 0.058 \lg \frac{1}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

В 1 М фосфорной кислоте $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.08$ М и

$$E'_{\text{FeH}_2\text{PO}_4^+/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 + 0.058 \lg \frac{1}{3.16 \cdot 10^3} + 0.058 \lg \frac{1}{0.08} = 0.63 \text{ В}$$

и теперь погрешность титрования будет значительно ниже

$$0.76 = 0.63 + 0.058 \lg \frac{100 - X}{X}$$

$$0.058 \lg \frac{100 - X}{X} = 0.13$$

$$X = -0.57\%$$

Задачи

- Постройте кривые титрования:
 - 0.2000 М раствора соляной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия;
 - 0.1000 М раствора муравьиной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия;
 - 0.1500 М раствора маннитборной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия;
 - 0.1000 М раствора фосфорной кислоты 0.1000 М раствором гидроксида натрия;
 - 0.1000 М раствора гидрокарбоната натрия 0.1000 М раствором соляной кислоты;
 - 0.05000 М раствора тетрабората натрия 0.10000 М раствором соляной кислоты;
 - 0.0100 М раствора гидрофосфата натрия 0.0100 М раствором соляной кислоты;
- Для каждого из указанных в задаче 1 веществ подберите такой индикатор, чтобы погрешность титрования не превышала 1%.
- Рассчитайте погрешность титрования, если для проведения титрования (задача 1) в качестве индикаторов взяты: а) нейтральный красный; б) тимоловый синий; в) фенолфталеин; г) метиловый красный; д) метиловый оранжевый; е) фенолфталеин.

4. На титрование 50.00 мл раствора, содержащего соляную и фосфорную кислоту, израсходовано 25.00 мл 0.1000 М раствора гидроксида натрия в присутствии метилового красного. Если продолжить титрование в присутствии тимолового синего, то расходуется еще 10.0 мл раствора гидроксида натрия. Рассчитайте концентрации соляной и фосфорной кислот.

Контрольные вопросы

Общие сведения о титриметрическом методе анализа

1. Перечислите основные требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии.
2. Приведите классификацию методов титриметрии по типу химической реакции и по способу титрования.
3. Какова единица измерения объема? Дайте определение литра, миллилитра.
4. Перечислите способы выражения концентрации растворов. Что такое химический эквивалент, эквивалентная масса?
5. Дайте определение первичного и вторичного стандарта. Перечислите требования, предъявляемые к первичным стандартам. Что такое фиксанал?
6. Изложите сущность метода пипетирования и метода отдельных навесок. Как рассчитать результаты титрования в этих методах?
7. Что такое титр по определяемому веществу?
8. Что такое кривая титрования? В каких координатах строят кривую титрования в методе: а) кислотно-основного титрования; б) окислительно-восстановительного титрования; в) комплексометрического титрования; г) осадительного титрования?
9. Что такое точка эквивалентности, конечная точка титрования?
10. Что такое скачок титрования?
11. Какие факторы влияют на вид кривой титрования (величина скачка, положение точки эквивалентности) в методе: а) кислотно-основного титрования; б) окислительно-восстановительного титрования; в) комплексометрического титрования; г) осадительного титрования?

Метод кислотно-основного титрования

12. Рассчитайте эквивалентную массу карбоната натрия, бикарбоната натрия, тетрабората натрия, карбоната кальция, оксалата натрия, иодата калия, оксида ртути, щавелевой кислоты, янтарной кислоты, бензойной кислоты, бифталата калия, биодата калия.

13. Назовите вторичные стандартные растворы, применяемые в методе кислотно-основного титрования.
14. Почему раствор щелочи не должен содержать карбонат-ион? Назовите способы приготовления раствора щелочи, не содержащего карбонат-ион.
15. Как меняется вид кривой (величина скачка, положение точки эквивалентности) при изменении: а) концентрации растворов; б) констант кислотности и основности; в) температуры?
16. Каковы предельные значения кислотности (основности), при которых наблюдается скачок титрования?
17. Можно ли прямым методом титровать борную кислоту, соли аммония, соли уксусной, муравьиной, щавелевой кислот, угольную кислоту по второй ступени и фосфорную кислоту по третьей ступени?
18. При каком условии возможно раздельное титрование смеси кислот (или многоосновных кислот по ступеням)? Можно ли оттитровать по ступеням щавелевую, серную кислоту?
19. Изложите сущность ионной, хромофорной и ионно-хромофорной теорий индикаторов.
20. Рассмотрите равновесия в растворах индикаторов. Что такое кажущаяся константа индикатора? Что такое интервал перехода окраски индикатора? Что такое pT ?
21. Дайте характеристику индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина (формулу, интервал перехода окраски, цвет, показатель титрования).
22. Что такое индикаторная погрешность? К какому типу погрешностей она относится?
23. Как рассчитывают индикаторную погрешность при титровании: а) сильной кислоты сильным основанием; б) сильного основания сильной кислотой; в) слабой кислоты сильным основанием?
24. Дайте обоснование необходимости титрования в неводных средах. В чем заключаются преимущества применения неводных растворителей?
25. Как используется дифференцирующий эффект растворителя при титровании смеси кислот или оснований?
26. С какой целью используют смешанные растворители при титровании?
27. Опишите методы определения карбонат- и гидроксид-ионов при совместном присутствии.
28. Опишите метод определения карбонат- и бикарбонат-ионов при совместном присутствии.
29. Изложите сущность метода Кьельдаля для определения азота в органических соединениях. Как можно использовать метод Кьельдаля для определения азота в нитритах, нитратах, азосоединениях?

30. Опишите методы определения азота в солях аммония (дистилляционный и формальдегидный). Дайте обоснование выбора того или иного индикатора в каждом случае.

Метод окислительно-восстановительного титрования

31. Чем определяется величина скачка на кривой титрования? Приведите примеры приемов увеличения скачка титрования.
32. В каких случаях кривая титрования симметрична, а в каких асимметрична относительно точки эквивалентности?
33. Приведите примеры индикаторов, специфически реагирующих с одной из форм окислительно-восстановительной пары.
34. Приведите примеры окислительно-восстановительных индикаторов. Напишите уравнение для интервала потенциалов перехода окраски такого индикатора.
35. Как вычислить индикаторную погрешность титрования в методе окислительно-восстановительного титрования?
36. Что называется индуцированной реакцией? Что такое актор, индуктор и акцептор? Чем индуктор отличается от катализатора?
37. Что называется фактором индукции? Чем отличаются цепные индуцированные реакции от сопряженных индуцированных реакций?
38. Приведите примеры цепных и индуцированных сопряженных реакций.
39. Назовите в системе перманганат — железо(II) — хлорид-ион: а) первичную реакцию; б) индуцированную реакцию; в) актор; г) индуктор; д) акцептор.
40. Объясните роль смеси Рейнгаарда–Циммермана в ингибировании индуцированной реакции окисления хлорид-ионов.
41. Что называется катализатором? Какова роль катализатора в реакции? Приведите примеры гомогенных каталитических реакций. Приведите примеры автокаталитических реакций.
42. Перечислите требования, которыми руководствуются при проведении предварительного окисления или восстановления.
43. Назовите окислители, применяемые для предварительного окисления: а) газообразные; б) гомогенные; в) твердые. Охарактеризуйте их по окислительной способности и удобству применения.
44. Назовите восстановители, применяемые для предварительного восстановления: а) газообразные; б) гомогенные; в) твердые. Охарактеризуйте их по окислительной способности и удобству применения.
45. Напишите реакции, протекающие при применении: а) пероксида водорода в щелочной и кислой средах (окисление); б) персульфата аммония. Что используют в качестве катализатора?

46. Охарактеризуйте окислительно-восстановительную способность пары иод — иодид-ион.
47. Назовите первичные стандарты, применяемые для установления концентрации тиосульфата натрия.
48. Назовите индикаторы, применяемые в иодометрии.
49. Как получить чистый иод? Как приготовить раствор иода? Как установить концентрацию раствора иода?
50. Как изменяется концентрация тиосульфата натрия во времени? Напишите реакции. Зачем при приготовлении раствора тиосульфата натрия прибавляют карбонат натрия?
51. Почему при использовании бихромата калия концентрацию тиосульфата натрия устанавливают косвенным методом? Является ли это необходимым при использовании других стандартных веществ?
52. Чем ограничена возможность проведения реакции тиосульфата с иодом в кислой и щелочной средах?
53. Опишите прямые и косвенные методы в иодометрии и дайте обоснование выбора того или иного метода.
54. Почему крахмал прибавляют в самом конце титрования?
55. Почему определение меди проводят в слабокислой среде? Почему необходим большой избыток иодида калия? Почему при определении меди в латуни необходимо после растворения полностью удалить азотную кислоту? Назовите другие источники погрешностей.
56. Укажите условия иодометрического определения мышьяка(III) и мышьяка(V). Охарактеризуйте окислительно-восстановительную систему мышьяк(V) — мышьяк(III). Почему определение мышьяка(III) следует проводить в буферном растворе? Как выбирают необходимое значение pH? Из каких компонентов создают буферную смесь?
57. Укажите условия иодометрического определения: а) сульфидов и сульфатов; б) нитритов; в) железа(III); г) пероксида водорода; д) свободных брома и хлора; е) хрома(VI) и хрома(III).
58. Назовите первичные стандарты, применяемые для установления концентрации перманганата калия.
59. Какими химическими реакциями, протекающими в растворе, обуславливается изменение концентрации перманганата калия?
60. Напишите схему взаимодействия перманганат-иона с оксалат-ионом.
61. Какие восстановители применяют для предварительного восстановления железа(III)? Напишите реакции.
62. Назовите компоненты смеси Рейнгарда и объясните их роль в процессе титрования железа(II).

63. Укажите условия перманганатометрического определения: а) пероксида водорода; б) нитрит-иона; в) диоксида марганца; г) иона кальция; д) марганца(II).
64. Укажите условия бихроматометрического определения железа(II) и железа(III).
65. Назовите стандартные вещества и индикаторы, применяемые в броматометрии.
66. Почему титрование раствором бромата проводят в кислой среде?
67. Как устанавливают конец титрования при броматометрическом титровании сурьмы(III)?

Метод комплексометрического титрования

68. Перечислите основные требования к реакциям, применяемым в методе комплексометрического титрования?
69. Какие факторы влияют на величину скачка титрования?
70. Почему в комплексометрическом титровании редко используют неорганические реагенты?
71. Назовите способы обнаружения конечной точки титрования.
72. Изложите сущность метода комплексонометрии.
73. Объясните сущность прямого, обратного, вытеснительного и косвенного приемов комплексонометрического титрования. В каких случаях применяется каждый из названных приемов?
74. Что такое металлохромные индикаторы?
75. Напишите равновесие в растворе металлохромного индикатора.
76. Назовите важнейшие металлохромные индикаторы. Каким требованиям они должны удовлетворять?
77. Как повысить селективность комплексонометрического титрования? Приведите примеры.
78. Приведите графическую формулу ЭДТА. Какова дентатность ЭДТА?
79. Какова стехиометрия комплексов ЭДТА? Приведите графическую формулу комплексов двух- и трехзарядных ионов металлов с ЭДТА.
80. Какие вещества пригодны для стандартизации раствора ЭДТА?
81. В каких условиях проводят титрование ионов кальция раствором ЭДТА?
82. Как проводят комплексонометрическое определение кальция и магния при совместном присутствии?
83. Почему следует удалить аммонийные соли при титровании кальция в присутствии магния?
84. В каких условиях проводят титрование железа(III) раствором ЭДТА? Укажите состав комплекса железа с сульфосалициловой кислотой в условиях проведения титрования.

85. В каких условиях проводят титрование алюминия(III) раствором ЭДТА? Объясните необходимость обратного титрования. Почему реакцию алюминия(III) с ЭДТА проводят при нагревании?
86. Как проводят определение сульфат-иона с помощью ЭДТА? Как проводят определение сульфата в присутствии кальция и магния?

Метод осадительного титрования

87. Перечислите требования, предъявляемые к реакциям в осадительном титровании.
88. В каких случаях кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, а в каких асимметрична?
89. Чем определяется величина скачка титрования?
90. Объясните возможность титрования галогенидов при совместном присутствии.
91. Назовите способы обнаружения конечной точки осадительного титрования.
92. На чем основано применение адсорбционных индикаторов в методе осадительного титрования?
93. Как связана величина pK^a адсорбционного индикатора с интервалом pH , в котором возможно титрование с данным индикатором?

ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ

В научных исследованиях и практической деятельности степень достоверности результатов измерения и расчета не менее важна, чем сам результат. Любое измерение выполняется с некоторой погрешностью. Химик должен уметь оценить погрешность получаемых результатов.

Виды погрешностей

По происхождению погрешности химического анализа классифицируют на систематические и случайные.

Систематические погрешности обусловлены постоянно действующими причинами. Такие погрешности можно выявить, устранить или учесть при расчетах. Они постоянны во всех измерениях или изменяются с определенной закономерностью. Систематические погрешности имеют определенный знак.

Случайные погрешности возникают в результате неконтролируемых изменений в условиях измерения. Случайные погрешности нельзя измерить и учесть, но можно оценить по законам математической статистики.

Величина систематической погрешности служит оценкой правильности измерения или метода измерения. Правильность отражает близость полученного результата к истинному. Истинное значение обычно неизвестно. Сравнение часто проводят с действительным значением. Действительное значение a — это экспериментально полученное или расчетное значение, настолько близкое к истинному, что может быть использовано вместо него. За действительное значение, напри-

мер, может быть принято содержание определяемого компонента в стандартном образце.

Случайные погрешности характеризуют разброс результатов в серии измерений и определяют воспроизводимость измерений или метода.

Погрешности можно выразить абсолютной и относительной величинами.

$$D = x_i - \mu$$

Здесь D — абсолютная погрешность (в тех же единицах, что и измеряемая величина); x_i — единичное измерение; μ — истинное значение.

$$D, \% = \frac{x_i - \mu}{\mu} \cdot 100$$

или

$$D, \% = \frac{|x_i - \mu|}{\mu} \cdot 100$$

Здесь D — относительная погрешность (в процентах).

ПРИМЕР 1. В стандартном образце сплава с содержанием магния $1.2 \cdot 10^{-2}\%$ атомно-абсорбционным методом найдено $1.1 \cdot 10^{-2}\%$ магния. Рассчитайте абсолютную и относительную погрешности.

Решение. $D = 1.1 \cdot 10^{-2} - 1.2 \cdot 10^{-2} = -1.0 \cdot 10^{-3}\%$

$$D = \frac{-1.0 \cdot 10^{-3}}{1.2 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 = -8.3 \cdot 10^{-2}\%$$

Оценка воспроизводимости

Результат единичного измерения не может служить надежной оценкой содержания определяемого компонента в образце или основой для серьезных выводов из экспериментальных данных. Для получения надежного результата проводят серию параллельных измерений в идентичных условиях. Результат единичного измерения в такой серии называется вариантом, а вся серия — образует ряд вариантов, выборочную совокупность или просто выборку.

Центр распределения выборки

В качестве центра распределения используют среднее \bar{x} (реже медиану M):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

где x_i — единичный результат серии (варианта); n — число вариантов.

Медиана M — это единичный результат, относительно которого число полученных результатов с большим и меньшим значениями одинаково. При нечетном количестве результатов медиана совпадает с центральным числом выборки, при четном она является средним арифметическим двух центральных результатов.

ПРИМЕР 2. Найдите среднее и медиану результатов определения сульфат-иона в растворе серной кислоты (%): 24.05; 24.21; 24.33; 24.05; 24.22.

Решение. Находим среднее:

$$\bar{x} = \frac{24.05 + 24.21 + 24.33 + 24.05 + 24.22}{5} = \frac{120.86}{5} = 24.17$$

Для нахождения медианы располагаем результаты в порядке возрастания: 24.05; 24.05; 24.21; 24.22; 24.33. В данном случае медианой является центральный результат

$$M = 24.21$$

ПРИМЕР 3. Найдите медиану результатов определения влажности почвы (%): 5.31; 4.99; 5.26; 5.10.

Решение. Запишем выборку в порядке возрастания вариантов: 4.99; 5.10; 5.26; 5.31. В данном случае имеется два центральных значения, поскольку число результатов четное; поэтому

$$M = \frac{5.10 + 5.26}{2} = 5.18$$

Критерии воспроизводимости

Критериями воспроизводимости служат отклонение от среднего, среднее отклонение от среднего, отклонение и среднее отклонение от медианы, размах варьирования, дисперсия и стандартное отклонение. Отклонения могут быть выражены как абсолютными, так и относительными величинами.

Отклонение от среднего. Отклонение от среднего d — это разность между единичным результатом и средним без учета знака. Среднее отклонение \bar{d} — это среднее арифметическое единичных отклонений:

$$d = |x_i - \bar{x}|$$
$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

ПРИМЕР 4. Найдите отклонения от среднего и среднее отклонение результатов определения объема колбы (мл): 50.05; 50.15; 49.90; 50.16; 50.00.

Решение. Находим среднее выборки:

$$\bar{x} = \frac{50.05 + 50.15 + 49.90 + 50.16 + 50.00}{5} = \frac{250.26}{5} = 50.05 \text{ мл}$$

Находим единичные отклонения:

$$d_1 = 50.05 - 50.05 = 0.00$$

$$d_2 = 50.15 - 50.05 = 0.10$$

$$d_3 = 49.90 - 50.05 = 0.15$$

$$d_4 = 50.16 - 50.05 = 0.11$$

$$d_5 = 50.00 - 50.05 = 0.05$$

Рассчитываем среднее отклонение:

$$\bar{d} = \frac{0.00 + 0.10 + 0.15 + 0.11 + 0.05}{5} = 0.082 \text{ мл}$$

Отклонение от медианы. Отклонение от медианы — это разность между единичным результатом и медианой выборки без учета знака. Среднее отклонение от медианы — это среднее арифметическое отклонений от медианы.

ПРИМЕР 5. Найдите отклонение от медианы и среднее отклонение от медианы результатов, приведенных в примере 4.

Решение. Располагаем выборку в порядке возрастания вариант: 49.90; 50.00; 50.05; 50.15; 50.16. Видим, что $M = 50.05$ мл.

Находим единичные отклонения:

$$|49.90 - 50.05| = 0.15$$

$$|50.00 - 50.05| = 0.05$$

$$|50.05 - 50.05| = 0.00$$

$$|50.15 - 50.05| = 0.10$$

$$|50.16 - 50.05| = 0.11$$

Среднее отклонение от медианы равно

$$\frac{0.15 + 0.05 + 0.00 + 0.10 + 0.11}{5} = 0.082 \text{ мл}$$

ПРИМЕР 6. Найдите относительное отклонение максимального и минимального результатов в выборке, приведенной в примере 4.

Решение. Находим отклонения:

$$d_{\text{макс}} = |x_{\text{макс}} - \bar{x}| = 50.16 - 50.05 = 0.11 \text{ мл}$$

$$\frac{d_{\text{макс}}}{\bar{x}} 100 = \frac{0.11 \cdot 100}{50.05} = 0.22\%$$

$$d_{\text{мин}} = |x_{\text{мин}} - \bar{x}| = 49.90 - 50.05 = 0.15 \text{ мл}$$

$$\frac{d_{\text{мин}}}{\bar{x}} 100 = \frac{0.15 \cdot 100}{50.05} = 0.30\%$$

ПРИМЕР 7. Найдите относительное отклонение второго результата от медианы в выборке примера 4.

Решение. $x_2 = 50.15$ мл

$$\frac{|x_2 - M|}{M} \cdot 100 = \frac{|50.15 - 50.05|}{50.05} \cdot 100 = 0.20\%$$

Размах варьирования (диапазон выборки). Размах варьирования w — это разность между максимальным и минимальным значениями выборки

$$w = x_{\text{макс}} - x_{\text{мин}}$$

ПРИМЕР 8. Каков размах варьирования выборки, приведенной в примере 4?

Решение. Максимальное значение в данной выборке 50.16, минимальное значение 49.90.

$$w = 50.16 - 49.90 = 0.26 \text{ мл}$$

Дисперсия и стандартное отклонение. Более строгими критериями воспроизводимости, чем отклонение и размах варьирования, являются дисперсия и стандартное отклонение.

Следует различать дисперсию и стандартное отклонение генеральной совокупности и выборочной совокупности (т. е. ряда из n вариант или выборки). Генеральная совокупность представляет собой гипотетическую совокупность, охватывающую все мыслимые результаты от $-\infty$ до $+\infty$. Выборочная совокупность — это конечный ряд, включающий n вариант. При $n > 20$ ряд можно считать с достаточной степенью приближения генеральной совокупностью. В генеральной совокупности среднее и истинное значения совпадают. В выборочной совокупности среднее может отличаться от истинного значения. В генеральной совокупности все результаты и отклонения от среднего — независимые величины, т. е. число степеней свободы f равно числу вариант n . В выборке число степеней свободы равно числу вариант минус число связей, накладываемых на выборку.

И дисперсия, и стандартное отклонение характеризуют рассеяние вариант относительно среднего. Дисперсию V выборки вычисляют по формуле

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Число степеней свободы меньше числа вариант на единицу, так как исключается степень свободы, связанная с определением среднего. Если известно истинное значение, то

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}$$

Стандартное отклонение выборки равно квадратному корню из дисперсии, взятому с положительным знаком, и имеет размерность измеряемой величины:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Если известно истинное значение или выборка достаточно велика, используют стандартное отклонение генеральной совокупности σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

Стандартное отклонение генеральной совокупности и выборки связаны между собой:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} s = \sigma$$

Приблизительно стандартное отклонение можно оценить по размаху варьирования:

$$s = \frac{w}{\sqrt{n}} \quad \text{или} \quad s = \frac{w}{k}$$

где k — фактор отклонения, приводимый в справочниках для разного числа вариант n .

Используется также относительное стандартное отклонение s_r :

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

ПРИМЕР 9. Рассчитайте дисперсию и стандартное отклонение (абсолютное и относительное) выборки из примера 4.

Решение. Воспользуемся величинами единичных отклонений, уже рассчитанными в примере 4:

$$V = \frac{0.00 + (0.10)^2 + (0.15)^2 + (0.11)^2 + (0.05)^2}{5 - 1} = 1.2 \cdot 10^{-2}$$

$$s = \sqrt{1.2 \cdot 10^{-2}} = 0.11 \text{ мл}$$

а для вычисления s_r возьмем отсюда же значение среднего

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{0.11}{50.05} = 2.2 \cdot 10^{-3}$$

ПРИМЕР 10. Рассчитайте стандартное отклонение по размаху варьирования выборки из примера 4.

Решение. Возьмем значение w из примера 8. Фактор отклонения k находим в таблицах.

$$s = \frac{w}{k} = \frac{0.26}{2.32} = 0.12 \text{ мл}$$

Объединение выборок по воспроизводимости

Оценка воспроизводимости тем надежнее, чем больше число измерений. Число легко выполнимых измерений увеличить нетрудно. При сложных и трудоемких измерениях можно объединить результаты разных выборок, если они получены в идентичных условиях для проб, не очень сильно различающихся по составу. Число степеней свободы объединенной выборки равно суммарному числу вариант объединяемых выборок минус число этих выборок, так как в каждой выборке число степеней свободы на единицу меньше, чем число измерений.

Для объединенной выборки

$$s = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})_1^2 + (x_i - \bar{x})_2^2 + \dots + (x_i - \bar{x})_m^2}{n_1 + n_2 + \dots + n_m - m}}$$

где m — число объединяемых выборок и

$$V = \frac{(n_1 - 1)V_1 + (n_2 - 1)V_2 + \dots + (n_m - 1)V_m}{n_1 + n_2 + \dots + n_m - m}$$

ПРИМЕР 11. Для определения содержания калия в морской воде пламенно-фотометрическим методом отобраны 6 проб. Найдите дисперсию и стандартное отклонение по объединенным результатам:

№ пробы	К, г/л				
	1	3.44	3.58	3.30	
2	2.35	2.43	2.71	2.48	
3	1.11	1.05			
4	1.03	0.95	1.04		
5	1.80	1.95	1.83		
6	2.06	2.16	2.10	2.21	2.06

Решение. Находим среднее, отклонения от среднего, сумм квадратов отклонений и дисперсию для каждой пробы:

№ пробы	\bar{x}	d	$\sum d^2$	V
1	3.44	3.44 - 3.44 = 0.00 3.58 - 3.44 = 0.14 3.30 - 3.44 = 0.14	0.0000 0.0196 0.0196 $\sum = 0.0392$	0.0196
2	2.49	2.35 - 2.49 = 0.14 2.43 - 2.49 = 0.06 2.71 - 2.49 = 0.22 2.48 - 2.49 = 0.01	0.0196 0.0036 0.0484 0.0001 $\sum = 0.0717$	0.0239
3	1.08	1.11 - 1.08 = 0.03 1.05 - 1.08 = 0.03	0.0009 0.0009 $\sum = 0.0018$	0.0018
4	1.01	1.03 - 1.01 = 0.02 0.95 - 1.01 = 0.06 1.04 - 1.01 = 0.03	0.0004 0.0036 0.0009 $\sum = 0.0049$	0.00245
5	1.86	1.80 - 1.86 = 0.06 1.95 - 1.86 = 0.09 1.83 - 1.86 = 0.03	0.0036 0.0081 0.0009 $\sum = 0.0126$	0.0063
6	2.10	2.06 - 2.10 = 0.04 2.16 - 2.10 = 0.06 2.10 - 2.10 = 0.00 2.21 - 2.10 = 0.11 2.06 - 2.10 = 0.04	0.0016 0.0036 0.0000 0.0121 0.0016 $\sum = 0.0189$	0.0047

$$s = \sqrt{\frac{0.0392 + 0.0717 + 0.0018 + 0.0049 + 0.0126 + 0.0189}{3 + 4 + 2 + 3 + 3 + 5 - 6}} =$$

$$= \sqrt{\frac{0.1491}{14}} = 0.103 \text{ г/л}$$

$$V = \frac{2 \cdot 0.196 + 3 \cdot 0.0239 + 1 \cdot 0.0018 + 2 \cdot 0.00245 + 2 \cdot 0.0063 + 4 \cdot 0.0047}{14} =$$

$$= \frac{0.1491}{14} = 1.1 \cdot 10^{-2}$$

Оценка правильности

Если истинное значение известно, то правильность характеризуется разностью между полученным результатом и истинным. Чаще всего истинное значение неизвестно. Тогда оценка правильности производится с использованием данных по воспроизводимости (при условии отсутствия систематической погрешности, что заранее устанавливают специальными приемами). Оценка правильности при этом заключается в нахождении доверительных границ (доверительного интервала δ), в пределах которых с определенной доверительной вероятностью находится истинное значение. Доверительная вероятность P показывает, сколько вариант из 100 попадает в данный интервал. Иногда вместо доверительной вероятности используют уровень значимости α :

$$\alpha = 1 - P$$

Величина P может выражаться в процентах.

Величина доверительного интервала определяется воспроизводимостью результатов, числом их и доверительной вероятностью. Связь между всеми этими величинами выводится на основе законов нормального распределения для генеральной совокупности и t -распределения для выборочной совокупности.

Для выборки (ряда из n вариант)

$$\delta = \frac{t_P s}{\sqrt{n}}$$

где s — стандартное отклонение выборки; t_P — коэффициент Стьюдента, приводимый в таблицах для разных доверительных вероятностей P и разных степеней свободы:

$$t_P = \frac{\bar{x} - \mu}{s}$$

Следовательно,

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_P s}{\sqrt{n}}$$

Для генеральной совокупности

$$\delta = \frac{z_P \sigma}{\sqrt{n}}$$

где σ — стандартное отклонение генеральной совокупности; z_P — табулированный коэффициент, зависящий от доверительной вероятности P :

$$z_P = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma}$$

Отсюда

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z_P \sigma}{\sqrt{n}}$$

При одной и той же доверительной вероятности коэффициент z меньше, чем коэффициент t , поэтому при использовании z и σ получают более узкий доверительный интервал, чем при использовании t и s . При увеличении числа вариантов в выборке $t \rightarrow z$. Если предварительно определить σ , проделав большое число измерений (≥ 20), можно пользоваться коэффициентом z вместо t для оценки доверительного интервала. Такой прием целесообразен при проведении серийных анализов, так как, однажды затратив время и труд на оценку σ , можно в дальнейшем ограничиться малым количеством однотипных измерений, сохраняя при этом достаточно узкий доверительный интервал. Помогает в оценке σ и объединение выборок.

Располагая статистическими критериями, можно решить вопрос о необходимом и достаточном числе параллельных измерений для получения надежного результата или оценить вероятность попадания результата в определенный интервал при заданном числе измерений.

ПРИМЕР 12. Найдите доверительный интервал и доверительные границы по результатам, приведенным в примере 4 ($P = 0.90$).

Решение. Рассчитываем стандартное отклонение, воспользовавшись значениями отклонений от среднего, найденными в примере 4:

$$s = \sqrt{\frac{(0.00)^2 + (0.10)^2 + (0.15)^2 + (0.11)^2 + (0.05)^2}{5 - 1}} = 0.11$$

Находим по таблицам коэффициент Стьюдента для $f = n - 1 = 5 - 1 = 4$ и $P = 0.90$ и вычисляем доверительный интервал:

$$\delta = \frac{t_{0.90} s}{\sqrt{n}} = \frac{2.13 \cdot 0.11}{\sqrt{5}} = 0.10$$

Используя значение среднего (см. пример 4), находим доверительные границы

$$50.05 + 0.10 = 50.15$$

$$50.05 - 0.10 = 49.95$$

Поскольку недостоверна уже первая цифра после запятой, округляем среднее до 50.0. Итак, доверительные границы результата: 50.1 мл и 49.9 мл.

ПРИМЕР 13. Вернемся к условию примера 11. Найдите доверительные границы и доверительный интервал для среднего первой пробы с доверительной вероятностью 90 и 95%.

Решение. Число результатов в объединенной выборке равно 20, поэтому можно считать ее генеральной совокупностью с достаточным приближением и принять рассчитанное стандартное отклонение s равным σ . Находим коэффициент z (при $P = 0.90$, $P = 0.95$ и $f = 2$) по таблицам. Следовательно, доверительные интервалы равны:

$$\delta = \frac{1.64 \cdot 0.10}{\sqrt{3}} = 9.4 \cdot 10^{-2} \quad (\text{при } P = 0.90)$$

$$\delta = \frac{1.94 \cdot 0.10}{\sqrt{3}} = 1.1 \cdot 10^{-1} \quad (\text{при } P = 0.95)$$

ПРИМЕР 14. При определении калия в морской воде пламенно-фотометрическим методом получены следующие результаты (г/л): 0.94; 0.84; 1.05. Найдите доверительный интервал

для среднего с доверительной вероятностью 90%: а) используя только приведенные здесь данные; б) привлекая также данные, приведенные в примере 11.

Решение. а) Вычисляем среднее и стандартное отклонения выборки:

$$\bar{x} = \frac{0.94 + 0.84 + 1.05}{3} = 0.943$$

$$s = \sqrt{\frac{(0.94 - 0.943)^2 + (0.84 - 0.943)^2 + (1.05 - 0.943)^2}{3 - 1}} = 0.10$$

Для выборки из трех вариантов следует использовать t -распределение. По таблицам находим коэффициент Стьюдента при $P = 0.90$.

$$\mu = 0.943 \pm \frac{2.92 \cdot 0.10}{\sqrt{3}} = 0.943 \pm 0.17 = 0.9 \pm 0.2 \text{ г/л}$$

б) Учитывая, что стандартное отклонение объединенной выборки (см. пример 11) можно считать стандартным отклонением генеральной совокупности σ , используем коэффициент z :

$$\mu = 0.943 \pm \frac{1.64 \cdot 0.10}{\sqrt{3}} = 0.943 \pm 0.095 = 0.9 \pm 0.1 \text{ г/л}$$

ПРИМЕР 15. Сколько измерений необходимо при определении рН сыворотки крови с доверительным интервалом 0.01 единицы рН и доверительной вероятностью 95%, если предварительно установлено, что $\sigma = 0.0065$?

Решение. Поскольку известно σ , используем коэффициент z :

$$\delta = \frac{z_{0.95}\sigma}{\sqrt{n}}$$

отсюда

$$n = \left(\frac{z_{0.95}\sigma}{\delta} \right)^2 = \left(\frac{1.96 \cdot 0.0065}{0.01} \right)^2 = 1.62 \approx 2$$

Таким образом, достаточно сделать два измерения.

ПРИМЕР 16. Стандартное отклонение атомно-абсорбционного определения кальция в сыворотке крови, полученное на

основании пяти измерений, равно 0.010 мкг/мл. Сколько параллельных определений нужно сделать, чтобы с вероятностью 95% результат определения кальция попал в доверительный интервал 0.020 мкг/мл?

Решение. Запишем выражение для доверительного интервала:

$$\delta = \frac{t_{0.95} s}{\sqrt{n}}$$

Отсюда

$$0.020 = \frac{t_{0.95} \cdot 0.010}{\sqrt{n}}$$

$$\frac{t_{0.95}}{\sqrt{n}} = \frac{0.020}{0.010} = 2.0$$

Как видно, в выражение входят две неизвестные величины. Применяем метод подбора: пользуясь таблицами значений t -коэффициентов, подбираем такое n , чтобы соблюдалось условие

$$\frac{t_{0.95}}{\sqrt{n}} \leq 2.0$$

$$\text{При } n = 2 \quad \frac{12.71}{\sqrt{2}} = 8.99 > 2.0$$

$$\text{При } n = 3 \quad \frac{4.30}{\sqrt{3}} = 3.67 > 2.0$$

$$\text{При } n = 4 \quad \frac{3.18}{\sqrt{4}} = 1.59 < 2.0$$

Следовательно, чтобы результат анализа попал в заданный доверительный интервал, необходимо сделать не менее четырех измерений ($n \geq 4$).

Исключение данных

Для решения вопросов об исключении из серии выпадающего результата существует ряд приемов. Простейший из них, применяемый при $n \geq 5$, заключается в отбрасывании наибольшего и наименьшего результатов.

Более строгий подход основан на использовании статистических критериев, в частности Q -критерия. В этом случае находят отношение разности между выпадающим и бли-

жайшим к нему результатами к размаху варьирования. Полученное значение $Q_{\text{эксп}}$ сравнивают с табличным значением Q -критерия (так называемым критическим значением $Q_{\text{крит}}$) при заданных доверительных вероятностях и числе результатов. Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$, выпадающий результат исключают, и наоборот, если $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$, результат исключать нельзя — он принадлежит выборке.

Если выборка очень мала ($n = 3$), следует провести дополнительные измерения и включить их в выборку. Если такой возможности нет, лучше для дальнейшей обработки пользоваться медианой, а не средним.

ПРИМЕР 17. Получены следующие результаты определения меди в латуни (%): 12.29; 12.24; 12.48; 12.20. Можно ли исключить какой-то результат? ($P = 0.90$).

Решение. Выпадающий результат 12.48. Располагаем результаты в порядке возрастания: 12.20; 12.24; 12.29; 12.48.

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{12.48 - 12.29}{12.48 - 12.20} = 0.68$$

По таблицам¹: $Q_{\text{крит}} = 0.76$ при $n = 4$ и $P = 0.90$. $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$, следовательно, результат 12.48 следует оставить в выборке.

Сравнение выборок

Чтобы решить вопрос, принадлежат ли разные выборки одной совокупности, можно воспользоваться статистическими методами проверки гипотез, в частности нуль-гипотезы. Нуль-гипотеза строится на предположении о неразличимости статистических критериев выборок при заданной доверительной вероятности. Подтверждение нуль-гипотезы, полученное из сравнения экспериментальных и табулированных статистических оценок, говорит о принадлежности сравниваемых выборок к одной совокупности. В зависимости от имеющихся исходных сведений для проверки выполнения нуль-гипотезы можно использовать разные критерии и решать разные проблемы.

¹ Скуг В., Уэст Д. Основы аналитической химии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1979, т. 1, с. 84.

Если известны дисперсии или стандартные отклонения разных выборок, можно сравнить их и решить вопрос о принадлежности этих выборок одной совокупности по воспроизводимости. Например, можно сравнить воспроизводимость двух методов определения одной и той же величины.

При этом целесообразно использовать статистический критерий F -распределения (F -критерий, или критерий Фишера).

$$F = \frac{V_1}{V_2} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

где $V_1 > V_2$ или $s_1^2 > s_2^2$.

Нуль-гипотеза строится на предположении о неразличимости дисперсий или стандартных отклонений. Рассчитывают F -критерий по экспериментальным данным. Сравнивают найденное значение $F_{\text{эксп}}$ с табличным значением $F_{\text{табл}}$ при заданных доверительных вероятностях и числе степеней свободы в выборках.

Если $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$, нуль-гипотеза подтверждается, если $F_{\text{эксп}} > F_{\text{табл}}$ отвергается.

ПРИМЕР 18. Получены следующие результаты определения марганца в стали (%): 0.80; 0.81; 0.78; 0.83 (фотометрическим методом); 0.76; 0.70; 0.74 (спектральным методом). Сравните воспроизводимость методов (при доверительной вероятности 0.95).

Решение. Вычисляем дисперсии обеих выборок:

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^4 (0.805 - x_i)^2}{3} = \\ &= \frac{(0.805 - 0.80)^2 + (0.805 - 0.81)^2 + (0.805 - 0.78)^2 + (0.805 - 0.83)^2}{3} = \\ &= \frac{1.3 \cdot 10^{-3}}{3} = 4.3 \cdot 10^{-4} \\ V_2 &= \frac{\sum_{i=1}^3 (0.73 - x_i)^2}{2} = \\ &= \frac{(0.73 - 0.76)^2 + (0.73 - 0.70)^2 + (0.73 - 0.74)^2}{2} = \\ &= \frac{1.9 \cdot 10^{-3}}{2} = 9.5 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Рассчитываем $F_{\text{эксп}}$, учитывая, что $V_2 > V_1$:

$$F_{\text{эксп}} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{9.5 \cdot 10^{-4}}{4.3 \cdot 10^{-4}} = 2.2$$

Находим $F_{\text{табл}}$ ($P = 0.95$), учитывая, что числа степеней свободы выборки с большей дисперсией стоят в горизонтальном ряду таблиц, а числа степеней свободы выборки с меньшей дисперсией — в вертикальном ряду: $F_{\text{табл}} = 9.6$. Как видно, $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$, следовательно, воспроизводимость фотометрического и спектрального методов определения марганца одинакова.

Установив однородность дисперсий выборок, можно решать вопросы о принадлежности единичных результатов выборок к одной совокупности и о правильности того или иного метода определения.

Если известны средние выборок с однородной дисперсией, можно судить о принадлежности всех результатов одной выборке. Сравнение средних позволяет решить ряд важных задач, например установить идентичность материалов, выявить систематическую погрешность измерения на разных приборах.

Запишем выражения для истинных значений выборок:

$$\mu_1 = \bar{x}_1 \pm \frac{t_{PS}}{\sqrt{n_1}} \quad \text{или} \quad \mu_1 = \bar{x}_1 \pm \delta_1$$

$$\mu_2 = \bar{x}_2 \pm \frac{t_{PS}}{\sqrt{n_2}} \quad \text{или} \quad \mu_2 = \bar{x}_2 \pm \delta_2$$

Стандартное отклонение s рассчитывают по данным объединенной выборки.

Нуль-гипотеза строится на предположении об идентичности μ_1 и μ_2 , т. е. незначимости различия \bar{x}_1 и \bar{x}_2 :

$$\bar{x}_1 \pm \frac{t_{PS}}{\sqrt{n_1}} = \bar{x}_2 \pm \frac{t_{PS}}{\sqrt{n_2}}$$

После преобразования получаем:

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = \pm t_{PS} \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}$$

Здесь $\pm t_{ps} \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}$ — доверительный интервал δ для объединенной выборки.

Если $\bar{x}_1 - \bar{x}_2 < t_{ps} \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}$, нуль-гипотеза подтверждается,

если $\bar{x}_1 - \bar{x}_2 > t_{ps} \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}$, нуль-гипотеза отвергается.

Можно поступить и по-другому: сравнить значения t -коэффициента $t_{\text{эксп}}$, рассчитанного по экспериментальным данным, с табличным значением $t_{\text{табл}}$ при заданной доверительной вероятности:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{s^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

Если $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$, нуль-гипотеза подтверждается, если $t_{\text{эксп}} > t_{\text{табл}}$, нуль-гипотеза отвергается.

ПРИМЕР 19. Можно ли объединить результаты определений марганца в стали, приведенные в примере 18, для нахождения истинного содержания?

Решение. Для решения вопроса об объединении выборок сравним их среднее, создав нуль-гипотезу с привлечением t -критерия. Поскольку воспроизводимость обоих методов одинакова (пример 18), объединяем выборки для вычисления стандартного отклонения.

$$s = \sqrt{\frac{1.3 \cdot 10^{-3} + 1.9 \cdot 10^{-3}}{4 + 3 - 2}} = 2.5 \cdot 10^{-2} (\%)$$

Вычисляем разность $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ по статистическим критериям, находя по таблицам t -коэффициент при $P = 0.95$ и $f = 5$:

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = 2.57 \cdot 2.5 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{4 + 3}{4 \cdot 3}} = 4.9 \cdot 10^{-2}$$

Экспериментально наблюдаемая разность $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = 0.805 - 0.73 = 7.5 \cdot 10^{-2}$ больше расчетной, следовательно, нуль-гипотеза не подтверждается и результаты определения марганца объединять нельзя. По-видимому, в одном из методов допущена систематическая погрешность.

ПРИМЕР 20. Можно ли смешать остатки медного купороса из двух склянок, если при определении в нем воды методом отгонки получены следующие результаты (%):

1 склянка 36.40; 36.54; 36.71

1 склянка 35.90; 35.95; 36.08

Доверительная вероятность 0.95.

Решение. Рассчитываем среднее в каждой выборке:

$$\bar{x}_1 = \frac{36.40 + 36.54 + 36.71}{3} = 36.55$$

$$\bar{x}_2 = \frac{35.90 + 35.95 + 35.08}{3} = 35.98$$

Находим стандартное отклонение, объединяя обе выборки:

$$s = \sqrt{\frac{0.0225 + 0.0001 + 0.0256 + 0.0064 + 0.0009 + 0.01}{6 - 2}} = 0.12\%$$

Проверяем нуль-гипотезу:

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| > t_{0.95} s \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}} = 2.78 \cdot 0.12 \sqrt{\frac{3 + 3}{3 \cdot 3}} = 0.27$$

Экспериментальная разность средних $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = 36.55 - 35.98 = 0.57$ больше доверительного интервала δ , следовательно, нуль-гипотеза отвергается. Смешивать реактивы из этих склянок не следует.

Если известно истинное значение какой-либо величины и среднее выборки, сравнение их позволяет установить наличие или отсутствие систематической погрешности. Например, анализируя стандартный образец, можно оценить правильность результатов, полученных по новой методике. Для этого используют выражение для доверительного интервала:

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{t_P s}{\sqrt{n}}$$

или, если имеется значение σ ,

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{z_P \sigma}{\sqrt{n}}$$

Нуль-гипотеза основывается на предположении о незначимости различия между \bar{x} и μ .

По экспериментальным данным вычисляют доверительный интервал при заданной доверительной вероятности и числе степеней свободы и сравнивают с экспериментально найденной разностью \bar{x} и μ .

Если $|\bar{x} - \mu| < \frac{t_{Ps}}{\sqrt{n}}$, гипотеза подтверждается,

если $|\bar{x} - \mu| > \frac{t_{Ps}}{\sqrt{n}}$, нуль-гипотеза отвергается.

Как и для средних, можно также сравнивать расчетный и табличный t -коэффициенты.

ПРИМЕР 21. Допущена ли систематическая погрешность при фотометрическом определении хрома по новой методике в стандартном образце стали с содержанием хрома 0.35%, если получены следующие результаты (%): 0.30; 0.34; 0.33; 0.29? Доверительная вероятность 0.95%.

Решение.

$$\bar{x} = \frac{0.30 + 0.34 + 0.33 + 0.29}{4} = 0.315$$

$$s = \sqrt{\frac{(0.015)^2 + (0.025)^2 + (0.015)^2 + (0.025)^2}{4 - 1}} = 2.4 \cdot 10^{-2}$$

Вычисляем доверительный интервал при $P = 0.95$ и $f = 3$:

$$\delta = \frac{3.18 \cdot 2.4 \cdot 10^{-2}}{4} = 0.038$$

Экспериментально найденная разность, равная

$$|\bar{x} - \mu| = |0.315 - 0.35| = 0.035$$

меньше доверительного интервала, следовательно, нуль-гипотеза подтверждается. Систематическая погрешность отсутствует.

Правила суммирования погрешностей

Способ вычисления суммарной погрешности определяется видом погрешности (абсолютной или относительной, систематической или случайной) и родом арифметических действий над экспериментальными значениями.

Систематические погрешности

Если известны как величины, так и знаки систематических погрешностей, то можно руководствоваться следующими правилами.

Абсолютная погрешность суммы $x = a + b + c$ равна сумме абсолютных погрешностей слагаемых:

$$\Delta x = \Delta a + \Delta b + \Delta c$$

где Δx — суммарная погрешность; a , b и c — значения определяемых величин; Δa , Δb и Δc — соответствующие абсолютные погрешности.

Абсолютная погрешность разности $x = a - b$ равна разности абсолютных погрешностей:

$$\Delta x = \Delta a - \Delta b$$

Относительная погрешность произведения $x = a \cdot b$ равна сумме относительных погрешностей сомножителей:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}$$

Относительная погрешность частного $x = \frac{a}{b}$ равна разности относительных погрешностей числителя и знаменателя:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b}$$

Относительная погрешность степени $x = a^p$ равна относительной погрешности величины, возводимой в степень, умноженной на показатель степени:

$$\frac{\Delta x}{x} = p \frac{\Delta a}{a}$$

Абсолютная погрешность логарифма $x = \lg a$ равна относительной погрешности логарифмируемой величины, умноженной на 0.434:

$$\Delta x = 0.434 \frac{\Delta a}{a}$$

На практике, однако, знаки систематических погрешностей составляющих редко бывают известны. В этом случае

применимы приведенные выше формулы, за исключением двух случаев:

$$\text{погрешность разности } |\Delta x| = |\Delta a| + |\Delta b|$$

$$\text{погрешность частного } \left| \frac{\Delta x}{x} \right| = \left| \frac{\Delta a}{a} \right| + \left| \frac{\Delta b}{b} \right|$$

Случайные погрешности

Абсолютное стандартное отклонение суммы и разности равно квадратному корню из суммы квадратов абсолютных стандартных отклонений, т. е. для суммы $x = a + b$ и разности $x = a - b$:

$$s_x = \sqrt{s_a^2 + s_b^2}$$

Относительное стандартное отклонение произведения и частного равно квадратному корню из суммы квадратов относительных стандартных отклонений сомножителей т. е. для произведения $x = a \cdot b$ и частного $x = \frac{a}{b}$:

$$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2}$$

Относительное стандартное отклонение степени равно относительному стандартному отклонению величины, возводимой в степень, умноженной на показатель степени т. е. для $x = a^p$:

$$\frac{s_x}{x} = p \frac{s_a}{a}$$

Абсолютное стандартное отклонение логарифма равно относительному стандартному отклонению логарифмируемой величины, умноженной на 0.434:

$$s_x = 0.434 \frac{s_a}{a}$$

Как видно из приведенных правил, погрешность суммы или разности определяется абсолютными величинами погрешностей, а погрешность произведения или частного — относительными величинами. Однако определив относительную погрешность, можно при необходимости рассчитать абсолютную погрешность и, наоборот, зная абсолютную погрешность найти относительную погрешность.

ПРИМЕР 22. Найдите абсолютную и относительную погрешности при определении общей массы нескольких изделий из платины. Масса каждого изделия была определена с помощью весов с разной систематической погрешностью (γ): платиновый тигель 4.05 (+0.01), платиновые чашки 27.84 (+0.02), крышки тигля 2.18 (-0.03), наконечники к щипцам 3.44 (+0.01).

Решение. Находим абсолютную погрешность определения общей массы: $\Delta m = 0.91 + 0.02 + (-0.03) + 0.01 = +0.01$

Для нахождения относительной погрешности сначала находим общую массу изделий:

$$m = 4.05 + 27.84 + 2.18 + 3.44 = 37.51$$

Тогда

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{0.01}{37.51} \cdot 100 = 2.7 \cdot 10^{-2}\%$$

ПРИМЕР 23. Найдите абсолютную и относительную погрешности общей массы трех платиновых тиглей, если при взвешивании тиглей получены следующие массы каждого (г): 6.07; 10.40; 8.33 с соответствующими относительными погрешностями 0.3%; -0.5%; 1.0%.

Решение. Находим абсолютные погрешности массы каждого тигля:

$$\Delta m_1 = \frac{6.07 \cdot 0.3}{100} = 0.018$$

$$\Delta m_2 = \frac{10.40 \cdot (-0.5)}{100} = -0.052$$

$$\Delta m_3 = \frac{8.33 \cdot 1.0}{100} = 0.083$$

По правилу абсолютных погрешностей суммы:

$$\Delta m = 0.018 + (-0.052) + 0.083 = 0.049$$

Общая масса тиглей равна

$$m = 6.07 + 10.40 + 8.33 = 24.80$$

Находим относительную погрешность общей массы:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{0.049}{24.80} \cdot 100 = 0.20\%$$

ПРИМЕР 24. Найдите абсолютную систематическую погрешность для концентрации раствора, приготовленного растворением 100.00 г сульфата меди (погрешность взвешивания 20 мг) в колбе объемом 200.0 мл (погрешность измерения объема -0.2 мл).

Решение. Концентрацию раствора рассчитываем по формуле:

$$c = \frac{m}{V} = \frac{100.00}{200.0} = 0.500 \text{ г/мл}$$

Далее находим относительную погрешность каждой из величин, входящих в вышеприведенную формулу:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{0.020}{100.00} = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{0.2}{200.0} = -1 \cdot 10^{-3}$$

Следовательно, относительная погрешность концентрации равна

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta m}{m} - \frac{\Delta V}{V} = 1 \cdot 10^{-4} - (-1 \cdot 10^{-3}) = 1.1 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-3}$$

а абсолютная погрешность

$$\Delta c = \frac{m}{V} \cdot \frac{\Delta c}{c} = 0.500 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}$$

ПРИМЕР 25. Слили по 100 мл растворов соляной кислоты с концентрацией (г/л): 0.50 (± 0.02), 3.11 (± 0.01) и 1.80 (± 0.03). (В скобках указаны стандартные отклонения.) Найдите абсолютное стандартное отклонение для концентрации полученного раствора.

Решение.

$$s = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2} = \sqrt{(0.02)^2 + (0.01)^2 + (0.03)^2} = 3.7 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$$

ПРИМЕР 26. При бихроматометрическом определении железа в руде получены следующие результаты (V , мл): 6.60; 6.63; 6.61; 6.59; 6.64. Объем пипетки 9.95 ($\pm 1 \cdot 10^{-2}$) мл, концентрация раствора бихромата калия 0.04959 ($\pm 9 \cdot 10^{-5}$)М, объем колбы 200.0 (± 0.2) мл, навеска руды 0.6601 ($\pm 4 \cdot 10^{-4}$) г. (В скобках указаны стандартные отклонения.) Найдите абсолютное стандартное отклонение определения железа в руде.

Решение. Содержание железа рассчитываем по формуле

$$\text{Fe, \%} = \frac{c \cdot \bar{V} \cdot V_{\text{к}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Fe}} \cdot 100}{V_{\text{п}} \cdot 1000 \cdot p}$$

где \mathcal{E} — эквивалентная масса железа; p — навеска руды; \bar{V} — средний объем, пошедший на титрование, $V_{\text{к}}$ — объем колбы, $V_{\text{п}}$ — объем пипетки.

$$\bar{V} = \frac{6.60 + 6.63 + 6.61 + 6.59 + 6.64}{5} = 6.614 \text{ мл} \simeq 6.61 \text{ мл}$$

Находим стандартное отклонение для \bar{V} :

$$s = \sqrt{\frac{(6.61-6.60)^2+(6.63-6.61)^2+(6.61-6.61)^2+(6.61-6.59)^2+(6.64-6.61)^2}{5-1}} = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ мл}$$

Рассчитываем содержание железа в руде:

$$\% \text{Fe} = \frac{0.04959 \cdot 6.61 \cdot 200.0 \cdot 55.85 \cdot 100}{9.94 \cdot 1000 \cdot 0.6661} = 55.33\%$$

Найдем относительные стандартные отклонения s_r величин, входящих в формулу для расчета содержания железа:

$$\text{Для объема пипетки} \quad s_r = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{9.94} = 1 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Для концентрации раствора бихромата калия} \quad s_r = \frac{9 \cdot 10^{-5}}{0.04959} = 2 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Для объема колбы} \quad s_r = \frac{0.2}{200.0} = 1 \cdot 10^{-3}$$

Для навески руды $s_r = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{0.6601} = 0.6 \cdot 10^{-3}$

Для объема раствора бихромата калия $s_r = \frac{2.4 \cdot 10^{-2}}{6.61} = 3.6 \cdot 10^{-3}$

Вычисляем относительное стандартное отклонение

$$s_r = \sqrt{(1 \cdot 10^{-3})^2 + (2 \cdot 10^{-3})^2 + (0.6 \cdot 10^{-3})^2 + (3.6 \cdot 10^{-3})^2} = \\ = \sqrt{18.32 \cdot 10^{-6}} = 4.3 \cdot 10^{-3}$$

Находим абсолютное стандартное отклонение

$$s = 4.3 \cdot 10^{-3} \cdot 55.33 = 0.24$$

Таким образом:

$$\text{Fe, \%} = 55.33 \pm 0.24$$

Поскольку уже вторая цифра после запятой недостоверна, округляем:

$$\text{Fe, \%} = 55.3 \pm 0.2$$

Задачи

1. Потеря кальция за счет растворимости при гравиметрическом определении в виде оксалата кальция 1.2 мг. Какова относительная погрешность определения кальция в известняке с содержанием 51.5% CaO, если масса пробы, взятой для анализа, составляла 0.5500 г?
2. Систематическая погрешность при определении pH из-за неправильной настройки pH-метра составляет 0.1 единицы pH. Какова абсолютная и относительная погрешности при измерении pH в $1.0 \cdot 10^{-4}$ М растворе соляной кислоты?
3. При гравиметрическом определении бария в растворе хлорида бария студент потерял при перенесении осадка на фильтр 2.1 мг осадка сульфата бария. Найдите абсолютную и относительную погрешности, если исходная проба содержала 0.3400 г бария.
4. При определении концентрации раствора соляной кислоты студент допускал систематическую погрешность: -0.15 мл при отборе аликвоты 0.1000 М раствора карбоната натрия пипеткой емкостью 10.00 мл. Найдите абсолютную и относительную погрешности определения концентрации раствора соляной кислоты, если на титрование аликвоты раствора карбоната натрия понадобилось 9.50 мл титранта.

5. Найдите среднее и медиану результатов определения хлорида иона в промстоке (мг/л): 8.75; 8.81; 8.75; 8.90.
6. Найдите медиану результатов определения кальция в природной воде (мг/мл): 4.25; 4.00; 4.00; 4.41; 4.60.
7. Найдите среднее отклонение и среднее отклонение от медианы выборок, приведенных в задачах 5 и 6.
8. Студент получил следующие результаты при титровании раствора карбоната натрия соляной кислотой (мл): 10.31; 10.26; 10.21; 10.55; 10.27. Найдите: а) среднее и медиану; б) размах варьирования; в) стандартное отклонение (абсолютное и относительное); г) доверительный интервал ($P = 0.95$).
9. Преподаватель выдал пяти студентам одинаковую задачу для определения бария в растворе хлорида бария. Студенты получили следующие результаты (г): 0.1180; 0.1188; 0.1163; 0.1170; 0.1161. Найдите: а) среднее и медиану; б) размах варьирования; в) отклонение от среднего и от медианы; г) стандартное отклонение по размаху варьирования; д) стандартное отклонение и дисперсию; е) доверительный интервал ($P = 0.95$).
10. При выплавке легированной стали определяли содержание углерода в различных пробах и получили следующие результаты (%): 0.42; 0.44; 0.47; 0.41; 0.44; 0.43; 0.40; 0.43. Найдите среднее, стандартное отклонение и доверительные границы ($P = 90$ и 99%).
11. Для определения калия в промстоке использовали пламенно-фотометрический метод (по предварительным данным стандартное отклонение метода $\sigma = 1.1 \cdot 10^{-3}$ мг/л); были получены следующие результаты: 12.4; 12.8; 12.3; 12.4. Найдите доверительный интервал и доверительные границы ($P = 0.95$ и 0.99).
12. При определении кремния в листьях пшеницы фотометрическим методом получены следующие результаты (%): $1.2 \cdot 10^{-4}$; $1.4 \cdot 10^{-4}$; $1.2 \cdot 10^{-4}$. Найдите доверительный интервал ($P = 0.90$).
13. При измерении рН крови больного были получены следующие результаты: 6.95; 6.93; 6.95. Найдите доверительный интервал, если предварительно найдено, что $\sigma = 1 \cdot 10^{-2}$ единиц рН ($P = 0.95$).
14. При анализе стандартного образца стали, содержащего $8 \cdot 10^{-4}$ % циркония, получены следующие данные (%): $8.2 \cdot 10^{-4}$; $8.0 \cdot 10^{-4}$; $8.4 \cdot 10^{-4}$; $7.8 \cdot 10^{-4}$; $7.7 \cdot 10^{-4}$. Сколько параллельных определений должен сделать лаборант, чтобы с вероятностью 95% попасть в интервал значений $6 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$?
15. При комплексонометрическом определении кальция в сыворотке крови нескольких больных получены следующие результаты (мкг \cdot мл $^{-1}$):
1-й больной 128; 130; 131;
2-й больной 105; 110; 114; 107;
3-й больной 141; 144;

4-й больной 101; 98; 96; 103; 102

5-й больной 92; 93; 96;

6-й больной 129; 131; 129; 127.

Найдите дисперсию и стандартное отклонение объединенной выборки.

16. При комплексонометрическом определении кальция в сыворотке крови получены следующие результаты ($\text{мгк} \cdot \text{мл}^{-1}$): 98; 102; 103. Найдите доверительные границы для результата определения, используя данные задачи 15 ($P = 0.99$).
17. При определении фосфора в тканях из организма животного фотометрическим методом получены следующие результаты (%):
печень $3 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$;
сердце $0.8 \cdot 10^{-3}$; $0.9 \cdot 10^{-3}$; $1.8 \cdot 10^{-3}$;
почки $5 \cdot 10^{-2}$; $7 \cdot 10^{-2}$.
Найдите дисперсию и стандартное отклонение, объединив результаты.
18. Сколько параллельных измерений нужно сделать, чтобы с вероятностью 90% попасть в интервал значений 0.72 — 0.75% кремния при анализе чугуна с содержанием 0.73% кремния, если предварительно определено, что $\sigma = 9 \cdot 10^{-3}\%$?
19. Сколько измерений нужно сделать, чтобы сузить доверительный интервал, найденный в задаче 13, в два раза?
20. При определении константы диссоциации фенолового красного методом изобестических точек получены следующие значения: $3.60 \cdot 10^{-8}$; $3.02 \cdot 10^{-8}$; $2.24 \cdot 10^{-8}$. Найдите доверительный интервал и доверительные границы. Допущена ли систематическая погрешность в определении константы?
21. Методика полярографического определения ртути в сточных водах характеризуется стандартным отклонением $\sigma = 1 \cdot 10^{-5}\%$. Сколько определений нужно сделать, чтобы с вероятностью 90% результат определения ртути попал в интервал $\pm 2 \cdot 10^{-5}\%$?
22. Студент получил следующие результаты определения концентрации (М) раствора соляной кислоты: 0.1003; 0.1004; 0.1003; 0.1008. Следует ли исключить выпадающий результат?
23. Определяя константу диссоциации кислоты, химик получил следующие значения: $4.27 \cdot 10^{-4}$; $4.63 \cdot 10^{-4}$; $4.18 \cdot 10^{-4}$. Должен ли он оставить все результаты для дальнейшей обработки?
24. Анализируя стандартный образец стали с содержанием 0.62% никеля, студент получил следующие результаты: 0.61; 0.60; 0.58; 0.70. Оцените воспроизводимость и правильность результата.
25. Два студента определяли концентрацию раствора соляной кислоты и получили следующие результаты (М):
1-й студент 0.1113; 0.1112; 0.1109; 0.1111;
2-й студент 0.1106; 0.1103; 0.1107; 0.1105.

Значима ли разница между результатами, полученными студентами ($P = 0.99$)?

26. При определении кальция в сыворотке крови комплексометрическим и атомно-абсорбционным методами получены соответственно следующие результаты ($\text{мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$): 104; 103; 108; 107 и 111; 109; 111. Можно ли объединить данные, полученные обоими методами, при расчетах и представлении результата анализа ($P = 0.95$)?
27. При определении кальция в стандартном образце известняка с содержанием 30.10% студент получил следующие результаты (%): 29.80; 29.41; 29.90; 30.00. Допущена ли систематическая погрешность ($P = 0.95$)?
28. Сравните результаты, полученные спектрофотометрическим и полярографическим методами, если в магний-циркониевом сплаве найдено циркония (%):
спектрофотометрический метод 15; 12; 13; 16; 17;
полярографический метод 17.0; 16.5; 19.0; 15.5; 18.0; 15.6.
Можно ли объединить результаты для нахождения результата анализа?
29. Среднее из 5 результатов определения магния в доломите гравиметрическим методом равно 10.21%, а среднее из 3 результатов определения магния в том же образце комплексометрическим методом 10.40%. Установлено, что выборки имеют однородную дисперсию, равную $3.6 \cdot 10^{-3}$. Можно ли объединить результаты, найденные обоими методами?

Контрольные вопросы

1. Что такое результат единичного определения и результат анализа?
2. Почему единичный результат не может быть принят за результат анализа?
3. Что такое истинное и действительное значения определяемой величины?
4. Что такое параллельные определения?
5. Что такое погрешность результата? Дайте определение абсолютной и относительной погрешностей.
6. Что такое генеральная совокупность и выборочная совокупность (выборка)?
7. Что такое вариант?
8. Дайте определение среднего и медианы.
9. В каких случаях целесообразно использовать среднее, а в каких медиану для оценки результата анализа?
10. Приведите классификацию погрешностей по происхождению. Дайте определение систематической и случайной погрешностей.

11. Что такое индивидуальные, инструментальные и методические погрешности?
12. Назовите способы выявления систематических погрешностей.
13. Что такое стандартный образец? Как его готовят?
14. Опишите приемы релятивизации и рандомизации погрешностей.
15. Что такое воспроизводимость? Какие критерии используются для оценки воспроизводимости? Дайте определение отклонения, среднего отклонения, размаха варьирования, дисперсии, стандартного отклонения.
16. Что такое степень свободы? Как она связана с числом вариантов в выборке?
17. Как выражается дисперсия и стандартное отклонение генеральной и выборочной совокупности?
18. В каких случаях можно считать выборочную совокупность генеральной с достаточной и хорошей степенями приближения?
19. Что такое правильность?
20. Что такое доверительный интервал и доверительные границы?
21. Как выражается доверительный интервал при разной доверительной вероятности для генеральной и выборочной совокупности?
22. Что такое объединенная выборка по воспроизводимости?
23. Что такое уровень значимости?
24. В каком случае доверительный интервал уже (при одной и той же доверительной вероятности): при использовании законов нормального распределения или t -распределения?
25. Назовите приемы исключения выпадающего результата.
26. Что такое нуль-гипотеза?
27. Какие статистические критерии можно использовать для проверки нуль-гипотезы?
28. Как выявить систематическую погрешность, пользуясь истинным значением и статистическими оценками выборки?
29. Сформулируйте правила суммирования систематических и случайных погрешностей.

ГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЙ

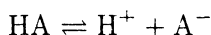
Графические методы описания равновесий очень удобны, наглядны, лаконичны и полезны, позволяют оценить состояние химической системы, погрешности измерений, константы реакций и т. п., не прибегая к сложным расчетам. Для описания ионных равновесий наибольшее распространение получили распределительные и концентрационно-логарифмические диаграммы.

Распределительные диаграммы

Распределительная диаграмма представляет собой зависимость молярных долей компонентов системы от фактора, влияющего на равновесие системы. Например, в растворах комплексных соединений распределительная диаграмма показывает зависимость молярных долей всех комплексных частиц от равновесной концентрации лиганда, в кислотно-основной системе — молярных долей протонированных и непротонированных частиц от рН. Молярные доли можно выразить в процентах.

Построение распределительных диаграмм для кислотно-основных систем

В растворе слабой одноосновной кислоты НА устанавливается равновесие



характеризуемое константой кислотности НА:

$$K_{\text{HA}}^a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (9-1)$$

Условие материального баланса для раствора одноосновной кислоты записывается следующим образом:

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (9-2)$$

Выразим равновесную концентрацию HA, [из (9-1) и (9-2)]:

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + \frac{K_{\text{HA}}^a [\text{HA}]}{[\text{H}^+]} = [\text{HA}] \left(1 + \frac{K_{\text{HA}}^a}{[\text{H}^+]} \right) = [\text{HA}] \frac{K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{HA}] = \frac{c_{\text{HA}} [\text{H}^+]}{K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]} \quad (9-3)$$

Таким же образом найдем равновесную концентрацию A^- :

$$c_{\text{HA}} = [\text{A}^-] + \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}^a} = [\text{A}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HA}}^a} \right) = [\text{A}^-] \frac{K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]}{K_{\text{HA}}^a}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{c_{\text{HA}} K_{\text{HA}}^a}{K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]} \quad (9-4)$$

Выразим молярные доли HA и A^- :

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{c_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]} \quad (9-5)$$

$$\alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{c_{\text{HA}}} = \frac{K_{\text{HA}}^a}{K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]} \quad (9-6)$$

Очевидно, что $\alpha_{\text{HA}} + \alpha_{\text{A}^-} = 1$ (или 100%).

Запишем уравнение материального баланса для раствора двухосновной кислоты:

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

Решая это уравнение для констант диссоциации H_2A по первой и второй ступеням

$$K_{\text{H}_2\text{A}}^a = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

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

получаем выражения для равновесных концентраций и молярных долей H_2A , HA^- и A^{2-} :

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{A}}^a[\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}^-}^a} \quad (9-7)$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}[\text{H}^+] \cdot K_{\text{H}_2\text{A}}^a}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{A}}^a[\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}^-}^a} \quad (9-8)$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}} K_{\text{HA}^-}^a \cdot K_{\text{H}_2\text{A}}^a}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{A}}^a[\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}^-}^a} \quad (9-9)$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{A}}^a[\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}^-}^a} \quad (9-10)$$

$$\alpha_{\text{HA}^-} = \frac{[\text{HA}^-]}{c_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{A}}^a[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{A}}^a[\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}^-}^a} \quad (9-11)$$

$$\alpha_{\text{A}^{2-}} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{c_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}^-}^a}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{A}}^a[\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}^-}^a} \quad (9-12)$$

Аналогичным образом можно рассчитать молярные доли равновесных форм в растворах кислот с большим числом протонов. Из формул (9-5), (9-6) и (9-10) — (9-12) следует, что относительное количество любой формы при данном рН не зависит от общей концентрации кислоты. Заметим, что знаменатель в уравнениях (9-5), (9-6) и (9-7) — (9-12) одинаков, в дальнейшем это значительно облегчит вычисления.

График, построенный в координатах $\alpha - \text{pH}$, и есть распределительная диаграмма. Диаграммы следует строить в интервале рН, равном $\text{p}K_{\text{HA}^-}^a \pm 2$. За пределами этого интервала равновесная концентрация одной из форм практически равна нулю, а другой 100%. На рис. 9-1 и 9-2 представлены распределительные диаграммы для одноосновной и двухосновной кислот. Диаграммы для одно- и многоосновных оснований строят аналогичным образом.

Заметим, что точки пересечения кривых на диаграммах дают значения констант кислотности. Построение распределительных диаграмм по экспериментальным данным используется как графический метод определения констант кислотности и основности.

Очевидно, что в случае одноосновной кислоты α_{HA} — степень образования (см. уравнение 9-5), а α_{A^-} — степень диссоциации кислоты (см. уравнение 9-6), поскольку $[\text{A}^-] = [\text{H}^+]$. В соответствие с этим зависимость α_{HA} — рН называется кривой образования, а α_{A^-} — рН — кривой диссоциации кислоты.

На диаграммах для многоосновных кислот кривые α —рН не тождественны кривым образования и диссоциации, поскольку $[\text{H}^+] \neq [\text{A}^-]$. В этом случае степень образования определяется средним числом связанных протонов

$$\bar{n}_{\text{H}} = \frac{c_{\text{H}} - [\text{H}^+]}{c_{\text{H}_n\text{A}}} \quad (9-13)$$

Известен и другой способ графического представления диаграмм распределения. По оси ординат откладывают не молярные доли, а суммы молярных долей отдельных форм. Первая кривая на таких диаграммах (рис. 9-3) строится в координатах $\alpha_{\text{H}_n\text{A}}$ — рН, вторая — $(\alpha_{\text{H}_n\text{A}} + \alpha_{\text{H}_{n-1}\text{A}})$ — рН, третья — $(\alpha_{\text{H}_{n-2}\text{A}} + \alpha_{\text{H}_{n-1}\text{A}} + \alpha_{\text{H}_n\text{A}})$ — рН и т. д. На таких диаграммах области, заключенные между кривыми отвечают доминированию той или иной формы. Подобные диаграммы иногда называют диаграммами областей доминирования. Если провести при определенном значении рН вертикаль, параллельную оси ординат, то отрезки, отсекаемые кривыми, пропорциональны величинам α определенных форм.

ПРИМЕР 1. Постройте распределительную диаграмму для раствора муравьиной кислоты в интервале рН 1.00 — 6.00.

Решение. Запишем уравнение материального баланса для раствора муравьиной кислоты:

$$c_{\text{HCOOH}} = [\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-]$$

и найдем в таблицах $K_{\text{HCOOH}}^a = 1.78 \cdot 10^{-4}$.

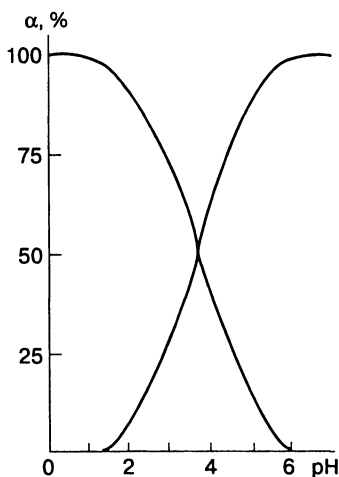
По формулам (9-5) и (9-6) вычислим молярные доли HCOOH и HCOO^- :

$$\alpha_{\text{HCOOH}} = \frac{[\text{HCOOH}]}{c_{\text{HCOOH}}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HCOOH}}^a + [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{1.78 \cdot 10^{-4} + [\text{H}^+]}$$

$$\alpha_{\text{HCOO}^-} = \frac{[\text{HCOO}^-]}{c_{\text{HCOOH}}} = \frac{K_{\text{HCOOH}}^a}{K_{\text{HCOOH}}^a + [\text{H}^+]} = \frac{1.78 \cdot 10^{-4}}{1.78 \cdot 10^{-4} + [\text{H}^+]}$$

Таблица 9-1.Молярные доли HCOOH
и HCOO^- (%)

pH	HCOOH	HCOO ⁻
1.00	100	0
2.00	98	2
3.00	85	15
4.00	36	64
5.00	5	95
6.00	0	100

**Рис. 9-1.**Распределительная диаграмма для
раствора муравьиной кислоты.

В табл. 9-1 приведены результаты вычислений, сделанных через единицу pH, в интервале pH от 1.00 до 6.00. Например, при pH 3.00:

$$\alpha_{\text{HCOOH}} = \frac{1.0 \cdot 10^{-3}}{1.78 \cdot 10^{-4} + 1.0 \cdot 10^{-3}} = \frac{1.0 \cdot 10^{-3}}{1.178 \cdot 10^{-3}} = 0.85 \quad \text{или} \quad 85\%$$

$$\alpha_{\text{HCOO}^-} = \frac{1.78 \cdot 10^{-4}}{1.78 \cdot 10^{-4} + 1.0 \cdot 10^{-3}} = \frac{1.78 \cdot 10^{-4}}{1.178 \cdot 10^{-3}} = 0.15 \quad \text{или} \quad 15\%$$

Распределительная диаграмма для муравьиной кислоты, построенная по данным табл. 9-1, приведена на рис. 9-1. Кривая образования муравьиной кислоты (кривая $\alpha_{\text{HCOOH}} - \text{pH}$) и кривая диссоциации (кривая $\alpha_{\text{HCOO}^-} - \text{pH}$) пересекаются при $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HCOOH}}^a = 3.75$.

ПРИМЕР 2. Постройте распределительную диаграмму для раствора сероводородной кислоты в интервале pH 4.00 — 14.00.

Решение. Запишем уравнение материального баланса для раствора сероводородной кислоты

$$c_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

В таблицах находим $K_{\text{H}_2\text{S}}^a = 1.0 \cdot 10^{-7}$ и $K_{\text{HS}^-}^a = 1.3 \cdot 10^{-13}$. По формулам (9-10) — (9-12) вычисляем молярные доли всех частиц в растворе:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{H}_2\text{S}} &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{S}}^a[\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{S}}^a K_{\text{HS}^-}^a} = \\ &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + 1.0 \cdot 10^{-7}[\text{H}^+] + 1.3 \cdot 10^{-20}} \\ \alpha_{\text{HS}^-} &= \frac{K_{\text{H}_2\text{S}}^a[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{S}}^a[\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{S}}^a K_{\text{HS}^-}^a} = \\ &= \frac{1.0 \cdot 10^{-7}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + 1.0 \cdot 10^{-7}[\text{H}^+] + 1.3 \cdot 10^{-20}} \\ \alpha_{\text{S}^{2-}} &= \frac{K_{\text{H}_2\text{S}}^a K_{\text{HS}^-}^a}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{S}}^a[\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{S}}^a K_{\text{HS}^-}^a} = \\ &= \frac{1.3 \cdot 10^{-20}}{[\text{H}^+]^2 + 1.0 \cdot 10^{-7}[\text{H}^+] + 1.3 \cdot 10^{-20}} \end{aligned}$$

Результаты вычислений представлены в табл. 9-2.

Распределительная диаграмма для сероводородной кислоты, построенная по данным табл. 9-2, приведена на рис. 9-2. Кривые пересекаются при pH 7.00 и 12.90, что соответствует $\text{p}K_{\text{H}_2\text{S}}^a$ и $\text{p}K_{\text{HS}^-}^a$ (7.00 и 12.89 соответственно).

Таблица 9-2.
Молярные доли H_2S ,
 HS^- , S^{2-} (%)

pH	$\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$	α_{HS^-}	$\alpha_{\text{S}^{2-}}$
4.00	100	0	0
5.00	99	1	0
6.00	91	9	0
7.00	50	50	0
8.00	9	91	0
9.00	1	99	0
10.00	0	100	0
11.00	0	99	1
12.00	0	88	12
13.00	0	43	57
14.00	0	7	93

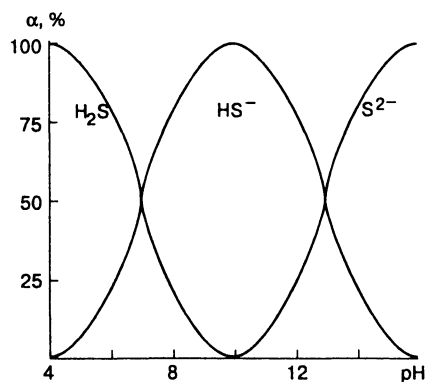


Рис. 9-2.
Распределительная
диаграмма для раствора
сероводородной кислоты.

Для построения диаграммы областей доминирования вычислим суммы молярных долей компонентов при разных pH (табл. 9-3). На рис.9-3 представлена диаграмма, построенная по данным табл. 9-3.

Пользуясь распределительными диаграммами, можно провести оценку состояния системы при заданном значении pH.

Таблица 9-3.

Суммы молярных долей H_2S и HS^- (%)

pH	$\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$	$\alpha_{\text{H}_2\text{S}} + \alpha_{\text{HS}^-}$
4.00	100	100
5.00	99	100
6.00	91	100
7.00	50	100
8.00	9	100
9.00	1	100
10.00	0	100
11.00	0	99
12.00	0	88
13.00	0	43
14.00	0	7

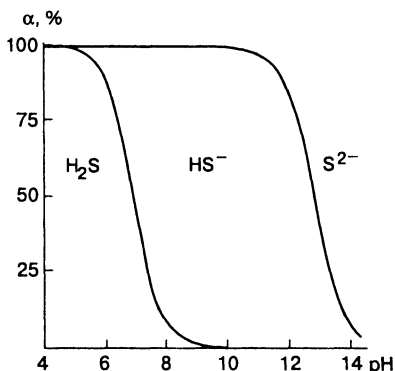


Рис. 9-3.

Диаграмма областей доминирования для раствора сероводородной кислоты.

ПРИМЕР 3. Найдите равновесные концентрации муравьиной кислоты и формиат-иона в 0.10 М растворе формиата натрия с pH 4.25.

Решение. По распределительной диаграмме (см. рис. 9-1) находим, что молярные доли HCOOH и HCOO^- при pH 4.25 составляют 26 и 74%. Следовательно, в 0.10 М растворе

формиата натрия при рН 4.25 равновесные концентрации муравьиной кислоты и формиата натрия равны

$$[\text{HCOOH}] = \alpha_{\text{HCOOH}} c_{\text{HCOONa}} = 0.26 \cdot 0.10 = 2.6 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

$$[\text{HCOO}^-] = \alpha_{\text{HCOO}^-} c_{\text{HCOONa}} = 0.74 \cdot 0.10 = 7.4 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

ПРИМЕР 4. Рассчитайте равновесные концентрации сероводородной кислоты, гидросульфид- и сульфид-ионов в 0.10 М растворе сероводорода при рН 7.2.

Решение. По диаграмме (см. рис. 9-2) находим молярные доли: $\alpha_{\text{H}_2\text{S}} = 35\%$, $\alpha_{\text{HS}^-} = 65\%$. Значение $\alpha_{\text{S}^{2-}}$ при рН 7.2 слишком мало и не может быть определено графически. Следовательно, при рН 7.2 равновесные концентрации сероводорода и гидросульфида равны

$$[\text{H}_2\text{S}] = \alpha_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{H}_2\text{S}} = 0.35 \cdot 0.10 = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

$$[\text{HS}^-] = \alpha_{\text{HS}^-} c_{\text{H}_2\text{S}} = 0.65 \cdot 0.10 = 6.5 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

Молярные доли соответствующих частиц можно найти и по диаграмме областей доминирования (см. рис. 9-3). Проводим вертикаль через точку на абсциссе рН 7.2. Кривая ($\alpha_{\text{H}_2\text{S}} + \alpha_{\text{HS}^-}$) — рН пересекает ее на части, равные $\alpha_{\text{H}_2\text{S}} = 35\%$, $\alpha_{\text{HS}^-} = 65\%$.

Построение распределительных диаграмм для растворов комплексных соединений

Расчеты распределительной диаграммы для растворов комплексных соединений аналогичны расчетам при построении диаграмм для многоосновных кислот. Уравнение материального баланса для раствора комплексного соединения ML_n записывается следующим образом:

$$c_{\text{M}} = [\text{M}] + [\text{ML}] + \dots + [\text{ML}_n]$$

Выразим равновесные концентрации комплексных частиц через $[\text{M}]$ и соответствующие константы устойчивости. При

этом удобно использовать общие константы устойчивости $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$.

$$\begin{aligned} [ML] &= \beta_1 [M][L] \\ [ML_2] &= \beta_2 [M][L]^2 \\ &\dots\dots\dots \\ [ML_n] &= \beta_n [M][L]^n \end{aligned}$$

Подставим найденные выражения в уравнение материального баланса

$$\begin{aligned} c_M &= [M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \dots + \beta_n [M][L]^n = \\ &= [M](1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n) \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} [M] &= \frac{c_M}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} \\ \alpha_M &= \frac{[M]}{c_M} = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} \end{aligned} \quad (9-14)$$

Аналогично можно выразить равновесные концентрации и молярные доли всех комплексных частиц в системе:

$$\begin{aligned} [ML] &= \beta_1 [M][L] = \frac{c_M \beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} \\ [ML_2] &= \beta_2 [M][L]^2 = \frac{c_M \beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} \\ &\dots\dots\dots \\ [ML_n] &= \beta_n [M][L]^n = \frac{c_M \beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} \end{aligned} \quad (9-15)$$

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n}$$

.....

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} \quad (9-16)$$

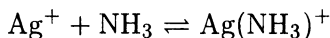
Диаграмма, построенная в координатах $\alpha - pL$, есть распределительная диаграмма для раствора комплексного соединения. Следует обратить внимание, что по оси абсцисс откладывается равновесная, а не общая концентрация лиганда.

Для определения состояния системы при заданных условиях необходимо знание равновесной концентрации лиганда. Ее определяют в предварительных опытах.

Как и в случае многоосновных кислот, распределительную диаграмму для раствора комплексного соединения можно построить, откладывая по оси ординат суммы молярных долей комплексных частиц (диаграмма областей доминирования).

ПРИМЕР 5. Постройте распределительную диаграмму для раствора аммиака серебра в интервале концентраций аммиака $1.0 - 1.0 \cdot 10^{-7} \text{M}$.

Решение. В растворе устанавливаются следующие равновесия:



характеризуемые константами устойчивости:

$$\beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} = 2.09 \cdot 10^3 \quad \text{и} \quad \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 1.52 \cdot 10^7$$

Вычисляем молярные доли всех частиц в растворе по формулам (9-14) – (9-16):

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{1 + 2.09 \cdot 10^3 [\text{NH}_3] + 1.62 \cdot 10^7 [\text{NH}_3]^2}$$

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} = \frac{2.09 \cdot 10^3 [\text{NH}_3]}{1 + 2.09 \cdot 10^3 [\text{NH}_3] + 1.62 \cdot 10^7 [\text{NH}_3]^2}$$

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = \frac{1.62 \cdot 10^7 [\text{NH}_3]^2}{1 + 2.09 \cdot 10^3 [\text{NH}_3] + 1.62 \cdot 10^7 [\text{NH}_3]^2}$$

Результаты вычислений приведены в табл. 9-4. Распределительная диаграмма, построенная по данным табл. 9-4, приведена на рис. 9-4.

Построим диаграмму областей доминирования. Для этого найдем суммы молярных долей комплексных частиц (табл. 9-5). Диаграмма, построенная по данным табл. 9-5, приведена на рис. 9-5.

Таблица 9-4.

Молярные доли Ag^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

pNH_3	α_{Ag^+}	$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+}$	$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$
0.00	0	0	100
1.00	0	0	100
2.00	0	1	99
3.00	5	11	84
4.00	73	15	12
5.00	98	2	0
6.00	100	0	0
7.00	100	0	0

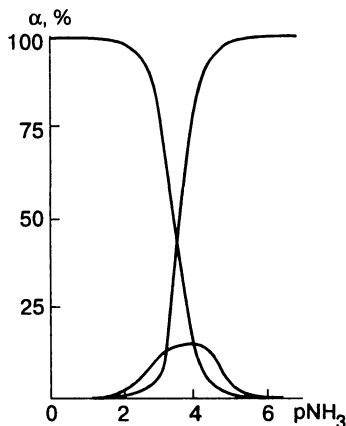


Рис. 9-4.
Распределительная диаграмма для раствора аммиаката серебра.

ПРИМЕР 6. Найдите молярные доли и равновесные концентрации всех частиц в 0.10 М растворе нитрата серебра, если равновесная концентрация аммиака равна $6.3 \cdot 10^{-4}$ М.

Решение. $\text{pNH}_3 = -\lg 6.3 \cdot 10^{-4} = 3.20$. По диаграмме на рис. 9-4 находим: $\alpha_{\text{Ag}^+} = 74\%$, $\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} = 13\%$, $\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 13\%$. Следовательно, в 0.1 М растворе AgNO_3

Таблица 9-5.

Суммы молярных долей комплексов (%)

pNH_3	$\alpha_{Ag(NH_3)_2^+}$	$\alpha_{Ag(NH_3)^+} + \alpha_{Ag(NH_3)_2^+}$
0.00	100	100
1.00	100	100
2.00	99	100
3.00	84	95
4.00	12	27
5.00	0	2
6.00	0	0
7.00	0	0

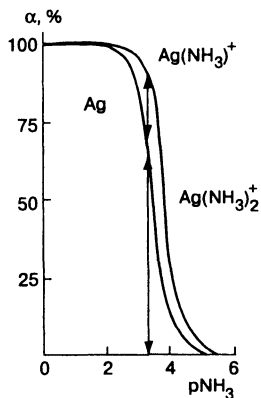


Рис. 9-5.

Диаграмма областей доминирования для аммиакатов серебра.

при $pNH_3 = 3.20$ равновесные концентрации равны

$$[Ag^+] = 0.74 \cdot 0.10 = 7.4 \cdot 10^{-2} M$$

$$[Ag(NH_3)^+] = 0.13 \cdot 0.10 = 1.3 \cdot 10^{-2} M$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 0.13 \cdot 0.10 = 1.3 \cdot 10^{-2} M$$

Те же результаты получим, если воспользуемся диаграммой на рис. 9-5. Проведя вертикаль через точку на оси абсцисс $pNH_3 = 3.20$, находим по точкам пересечения кривых с вертикалью: $\alpha_{Ag^+} = 74\%$, $\alpha_{Ag(NH_3)^+} = 13\%$, $\alpha_{Ag(NH_3)_2^+} = 13\%$.

Построение распределительных диаграмм для окислительно-восстановительных систем

Распределительные диаграммы в данном случае представляют собой зависимость молярных долей окисленной и восстановленной форм от потенциала. Для построения диаграмм используют уравнение Нернста и условие постоянства суммарной концентрации окисленной и восстановленной форм (условие материального баланса). Пренебрегая ионной силой, имеем

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0.058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$[\text{Ox}] + [\text{Red}] = c$$

Из уравнения Нернста следует, что

$$\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 10^{\frac{(E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} - E_{\text{Ox/Red}}^{\circ})n}{0.058}}$$

Обозначим правую часть равенства q . Очевидно, что

$$\frac{[\text{Ox}]}{c - [\text{Ox}]} = q, \quad \frac{c - [\text{Red}]}{[\text{Red}]} = q$$

Преобразуем равенства

$$[\text{Ox}] + q[\text{Ox}] = cq, \quad [\text{Red}]q + [\text{Red}] = c$$

$$[\text{Ox}](1 + q) = cq, \quad [\text{Red}](1 + q) = c$$

Обозначая молярные доли окисленной и восстановленной форм как α_{Ox} и α_{Red} , получаем

$$\alpha_{\text{Ox}} = \frac{[\text{Ox}]}{c} = \frac{q}{1 + q}$$

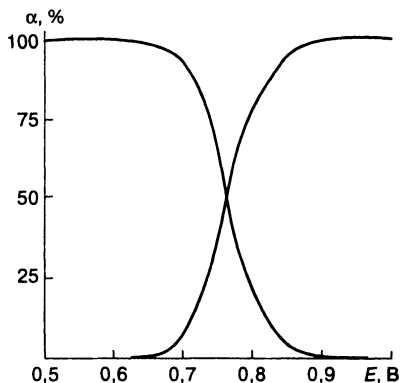
$$\alpha_{\text{Red}} = \frac{[\text{Red}]}{c} = \frac{1}{1 + q}$$

Если в растворе протекают конкурирующие реакции с одной или обеими формами, следует использовать в расчетах величину формального потенциала (вместо стандартного).

Таблица 9-6.

Величины q и молярные доли железа(III) и железа(II) (%)

$E, В$	q	$\alpha_{Fe^{3+}}$	$\alpha_{Fe^{2+}}$
0.50	$10^{-4.7}$	0	100
0.55	$10^{-3.8}$	0	100
0.60	$10^{-2.9}$	0	100
0.65	$10^{-2.1}$	1	99
0.70	$10^{-1.2}$	6	94
0.75	$10^{-0.3}$	32	68
0.80	$10^{0.5}$	76	24
0.85	$10^{1.4}$	96	4
0.90	$10^{2.2}$	99	1
0.95	$10^{3.1}$	100	0
1.00	$10^{4.0}$	100	0

**Рис. 9-6.**

Распределительная диаграмма для раствора, содержащего железо(III) и железо(II).

ПРИМЕР 7. Постройте распределительную диаграмму для раствора, содержащего железо(III) и железо(II), в интервале 0.50 – 1.00 В.

Решение. Запишем условие материального баланса

$$[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] = c$$

Из таблиц: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.771 \text{ В}$. Находим расчетным путем $q = 10^{\frac{E - 0.771}{0.058}}$ и молярные доли железа(III) и железа(II). Результаты вычислений приведены в табл. 9-6. Диаграмма, построенная по данным табл. 9-6, приведена на рис. 9-6. Как видно, кривые пересекаются при $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 0.50$. Эта точка соответствует стандартному потенциалу системы (0.771 В). При $E > E^{\circ}$ в системе преобладает окисленная форма и, наоборот, при $E < E^{\circ}$ восстановленная форма.

По диаграмме можно оценить состояние системы при данном потенциале, т. е. найти графически молярные доли и равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм.

ПРИМЕР 8. Найдите равновесные концентрации железа(III) и железа(II) в 0.10 М сульфате железа(II) при потенциале 0.83 В.

Решение. По диаграмме на рис. 9-6 находим: $\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = 15\%$, $\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = 85\%$. Следовательно,

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.85 \cdot 0.10 = 8.5 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.15 \cdot 0.10 = 1.5 \cdot 10^{-2}$$

Кривые образования и диссоциации

Как уже отмечалось, кривые $\alpha - \text{pH}$ совпадают с кривыми образования и диссоциации только в случае одноосновных кислот и оснований. В случае многоосновных кислот и оснований, как и комплексных соединений, эти кривые не тождественны. Чем меньше различие последовательных констант диссоциации или констант устойчивости, тем заметнее отличаются кривые $\alpha - \text{pH}$ от кривых образования и диссоциации.

Для построения кривых образования и диссоциации необходимо знать степень образования и степень диссоциации. Степень образования \bar{n} — это среднее число протонов, связанных с кислотным остатком, или среднее число лигандов, связанных с ионом металла (среднее лигандное число).

Степень образования можно выразить следующим образом:

$$\text{для кислот} \quad \bar{n} = \frac{c_{\text{H}_n\text{A}} - [\text{H}^+]}{c_{\text{H}_n\text{A}}} = \frac{[\text{HA}] + 2[\text{H}_2\text{A}] + \dots + n[\text{H}_n\text{A}]}{c_{\text{H}_n\text{A}}}$$

$$\text{или} \quad \bar{n} = \alpha_{\text{HA}} + 2\alpha_{\text{H}_2\text{A}} + \dots + n\alpha_{\text{H}_n\text{A}} \quad (9-17)$$

$$\text{для комплексов} \quad \bar{n} = \frac{c_{\text{M}} - [\text{L}]}{c_{\text{M}}} = \frac{[\text{ML}] + 2[\text{ML}_2] + \dots + n[\text{ML}_N]}{c_{\text{M}}}$$

$$\text{или} \quad \bar{n} = \alpha_{\text{ML}} + 2\alpha_{\text{ML}_2} + \dots + N\alpha_{\text{ML}_N} \quad (9-18)$$

Зависимость \bar{n} от рН или рL называется кривой образования кислоты H_nA или комплекса ML_n .

Степень диссоциации равна $N - \bar{n}$, где N — максимально возможное число протонов, образующихся при диссоциации кислоты.

$$\begin{aligned} N - \bar{n} &= \\ &= N\alpha_{\text{A}^-} + (N-2)\alpha_{\text{HA}} + (N-2)\alpha_{\text{H}_2\text{A}} + \dots + \alpha_{\text{H}_{n-1}\text{A}} \end{aligned} \quad (9-19)$$

Зависимость $(N - \bar{n})$ от рН называется кривой диссоциации.

ПРИМЕР 9. Постройте кривые образования и диссоциации сероводородной кислоты.

Решение. Рассчитываем степень образования по формуле (9-17):

$$\bar{n} = \alpha_{\text{HS}^-} + 2\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$$

Рассчитываем степень диссоциации по формуле (9-19):

$$2 - \bar{n} = 2\alpha_{\text{S}^{2-}} + \alpha_{\text{HS}^-}, \quad \text{так как } N = 2$$

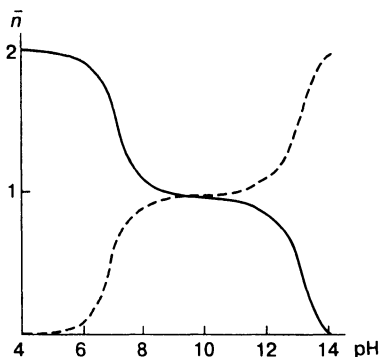
Для расчета \bar{n} и $N - \bar{n}$ воспользуемся значениями молярных долей, найденными в примере 2. Результаты вычислений приведены в табл. 9-7. Как видно, кривые на рис. 9-7, построенные по данным табл. 9-7, имеют хорошо выраженные перегибы.

Таблица 9-7.

Степени образования и диссоциации H_2S

pH	\bar{n}	$N - \bar{n}$	pH	\bar{n}	$N - \bar{n}$
4.00	2.00	0.00	9.00	1.00	0.99
5.00	1.99	0.01	10.00	1.00	1.00
6.00	1.91	0.09	11.00	0.99	1.01
7.00	1.50	0.50	12.00	0.88	1.12
8.00	1.09	0.91	13.00	0.43	1.57
			14.00	0.07	1.93

Рис. 9-7.
Кривые образования и диссоциации сероводородной кислоты.



ПРИМЕР 10. Постройте кривую образования аммиаков серебра.

Решение. Рассчитываем степень образования по формуле (9-18):

$$\bar{n} = \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} + 2\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$$

Воспользуемся величинами молярных долей, найденными в примере 5. Результаты расчета приведены в табл. 9-8. Кривая образования представлена на рис. 9-8.

Как видно, в отличие от кривой образования сероводородной кислоты, на кривой образования аммиаков серебра нет перегибов, отвечающих отдельным формам. Такой ход кри-

Таблица 9-8.

Степени образования
аммиакатов серебра

$p\text{NH}_3$	\bar{n}	$p\text{NH}_3$	\bar{n}
0.00	2.00	4.00	0.39
1.00	2.00	5.00	$2.4 \cdot 10^{-2}$
2.00	1.99	6.00	$2.1 \cdot 10^{-3}$
3.00	1.79	7.00	$2.1 \cdot 10^{-4}$

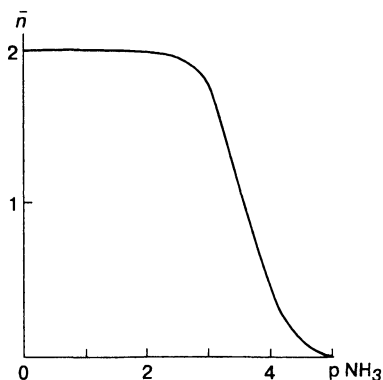


Рис. 9-8.

Кривая образования аммиакатов
серебра.

вых обусловлен близостью констант устойчивости аммиакатов серебра (и достаточно большим различием ступенчатых констант кислотности сероводородной кислоты).

Концентрационно-логарифмические диаграммы

Концентрационно-логарифмическая диаграмма представляет собой зависимость логарифма равновесной концентрации компонентов системы от фактора, влияющего на равновесие. Для описания кислотно-основного равновесия диаграмму строят в координатах логарифм концентрации — $p\text{H}$, для окислительно-восстановительных систем логарифм концентрации — потенциал. Для описания равновесий комплексообразования такие диаграммы не применяются, так как в сис-

теме обычно присутствует одновременно слишком много частиц и диаграмма теряет простоту и наглядность.

В отличие от распределительных диаграмм при построении концентрационно-логарифмических необходимо знать общую концентрацию. Диаграммы можно построить и для простых, и для сложных равновесий (например, для одно- и многоосновных кислот и оснований, смесей сопряженных кислот и оснований).

Преимуществом концентрационно-логарифмических диаграмм является легкость их построения.

Построение концентрационно-логарифмических диаграмм для кислотно-основных систем

Концентрационно-логарифмическую диаграмму для слабой одноосновной кислоты можно построить, используя формулы (9-3) и (9-4). Однако предварительно целесообразно упростить их, сделав ряд допущений.

Обозначим знаменатель в формулах (9-3) и (9-4) буквой F :

1. Пусть $pH = pK_{HA}^a$, тогда $F = 2[H^+]$. Тогда формулы преобразуются:

$$[HA] = \frac{c_{HA}[H^+]}{2[H^+]} = \frac{c_{HA}}{2}$$

$$[A^-] = \frac{c_{HA}}{2}$$

$$\lg[HA] = \lg[A^-] = \lg c_{HA} - \lg 2 = \lg c_{HA} - 0.3 \quad (9-20)$$

2. Пусть $[H^+] \gg K_{HA}^a$, тогда $F \cong [H^+]$ и $[HA] = c_{HA}$

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

$$\lg[HA] = \lg c_{HA} \quad (\text{прямая с наклоном } 0) \quad (9-21)$$

$$\begin{aligned} \lg[A^-] &= \lg c_{HA} + \lg K_{HA}^a - \lg[H^+] = \\ &= \lg c_{HA} - pK_{HA}^a + pH \quad (\text{прямая с наклоном } +1) \end{aligned} \quad (9-22)$$

3. Пусть $[H^+] \ll K_{HA}^a$, тогда $F \cong K_{HA}^a$ и

$$[HA] = \frac{c_{HA}[H^+]}{K_{HA}^a}$$

$$[A^-] = c_{HA}$$

$$\begin{aligned} \lg[HA] &= \lg c_{HA} + \lg[H^+] - \lg K_{HA}^a = \\ &= \lg c_{HA} + pK_{HA}^a - pH \quad (\text{прямая с наклоном } -1) \end{aligned} \quad (9-23)$$

$$\lg[A^-] = \lg c_{HA} \quad (\text{прямая с наклоном } 0) \quad (9-24)$$

Зависимость логарифма концентраций равновесных форм от pH и есть концентрационно-логарифмическая диаграмма. Очевидно, что в данном случае относительное количество любой формы при заданном pH зависит от общей концентрации кислоты.

Диаграмма выражается прямолинейными участками с наклонами 0, +1 и -1, пересекающимися в точке с координатами $pH = pK$ и $\lg[HA] = \lg c_{HA} - 0.3$. Таким образом, для построения концентрационно-логарифмической диаграммы (в отличие от распределительной) не надо проводить никаких расчетов.

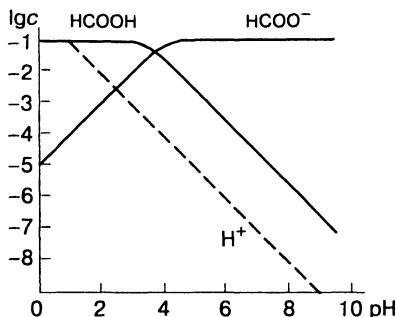
ПРИМЕР 11. Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0.10 М раствора муравьиной кислоты.

Решение. Для построения диаграммы наносим на график точку с координатами $pH = pK = 3.75$ и $\lg[HCOOH] = \lg c_{HCOOH} - 0.3 = 1.3$ (характеристическая точка). Через характеристическую точку проводим прямые с наклонами +1 и -1 в соответствии с формулами (9-22) и (9-23). Проводим прямую с наклоном 0 [формула (9-21)] через точку с ординатой $\lg c_{HCOOH} = -1.0$. Соединяем отрезки прямых так, чтобы они пересеклись в характеристической точке.

Концентрационно-логарифмическая диаграмма для 0.10 М раствора муравьиной кислоты представлена на рис. 9-9.

Уравнения для построения концентрационно-логарифмической диаграммы для двухосновной кислоты можно получить, упростив (9-7) — (9-9).

Рис. 9-9.
Концентрационно-логарифмическая диаграмма для 0.10 М раствора муравьиной кислоты.



1. Пусть $\text{pH} = \text{p}K_1^a$, тогда $K_1^a K_2^a \ll [\text{H}^+]^2$ и $K_1^a K_2^a \ll K_1^a [\text{H}^+]$, поэтому $F = 2[\text{H}^+]^2$ и

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}[\text{H}^+]^2}{2c[\text{H}^+]^2} = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}}{2} \quad [\text{из формулы (9-7)}]$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}K_1^a[\text{H}^+]}{2[\text{H}^+]^2} = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}}{2} \quad [\text{из формулы (9-8)}]$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}K_1^a K_2^a}{2[\text{H}^+]^2} = 0 \quad [\text{из формулы (9-9)}]$$

$$\lg[\text{H}_2\text{A}] = \lg[\text{HA}^-] = \lg c_{\text{H}_2\text{A}} - \lg 2 = \lg c_{\text{H}_2\text{A}} - 0.3 \quad (9-25)$$

2. Пусть $\text{pH} = \text{p}K_2^a$, тогда $[\text{H}^+]^2 \ll K_1^a[\text{H}^+]$ и $[\text{H}^+]^2 \ll K_1^a K_2^a$. Отсюда $F = 2K_1^a K_2^a$ и

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}[\text{H}^+]^2}{2K_1^a K_2^a} = 0$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}K_1^a[\text{H}^+]}{2K_1^a K_2^a} = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}}{2}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}}{2}$$

$$\lg[\text{HA}^-] = \lg[\text{A}^{2-}] = \lg c_{\text{H}_2\text{A}} - 0.3 \quad (9-26)$$

3. Пусть $[\text{H}^+] \gg K_1^a \gg K_2^a$, тогда $[\text{H}^+]^2 \gg K_1^a[\text{H}^+] \gg K_1^a K_2^a$ и $F = [\text{H}^+]^2$,

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2} = c_{\text{H}_2\text{A}}$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}K_1^a[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}K_1^a}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}K_1^aK_2^a}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\lg[\text{H}_2\text{A}] = \lg c_{\text{H}_2\text{A}} \quad (\text{прямая с наклоном } 0) \quad (9-27)$$

$$\begin{aligned} \lg[\text{HA}^-] &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} + \lg K_1^a - \lg[\text{H}^+] = \\ &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} - \text{p}K_1^a + \text{pH} \quad (\text{прямая с наклоном } +1) \end{aligned} \quad (9-28)$$

$$\begin{aligned} \lg[\text{A}^{2-}] &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} + \lg K_1^a + \lg K_2^a - 2\lg[\text{H}^+] = \\ &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} - \text{p}K_1^a - \text{p}K_2^a + 2\text{pH} \\ & \quad (\text{прямая с наклоном } +2) \end{aligned} \quad (9-29)$$

4. Пусть $K_1^a > [\text{H}^+] > K_2^a$, тогда $K_1^a[\text{H}^+] \gg [\text{H}^+]^2$, $K_1^a[\text{H}^+] \gg K_1^a K_2^a$ и $F = K_1^a[\text{H}^+]$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}[\text{H}^+]^2}{K_1^a[\text{H}^+]} = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}[\text{H}^+]}{K_1^a}$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}K_1^a[\text{H}^+]}{K_1^a[\text{H}^+]} = c_{\text{H}_2\text{A}}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}K_1^aK_2^a}{K_1^a[\text{H}^+]} = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}K_2^a}{[\text{H}^+]}$$

$$\begin{aligned} \lg[\text{H}_2\text{A}] &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} + \lg[\text{H}^+] - \lg K_1^a = \\ &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} + \text{p}K_1^a - \text{pH} \quad (\text{прямая с наклоном } -1) \end{aligned} \quad (9-30)$$

$$\lg[\text{HA}^-] = \lg c_{\text{H}_2\text{A}} \quad (\text{прямая с наклоном } 0) \quad (9-31)$$

$$\begin{aligned} \lg[\text{A}^{2-}] &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} + \lg K_2^a - \lg[\text{H}^+] = \\ &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} - \text{p}K_2^a + \text{pH} \quad (\text{прямая с наклоном } +1) \end{aligned} \quad (9-32)$$

5. Пусть $[H^+] \ll K_2^a \ll K_1^a$, тогда $K_1^a, K_2^a \gg [H^+]^2$, $K_1^a K_2^a \gg K_1^a [H]$. Поэтому $F = K_1^a K_2^a$

$$[H_2A] = \frac{c_{H_2A} [H^+]^2}{K_1^a K_2^a}$$

$$[HA^-] = \frac{c_{H_2A} K_1^a [H^+]}{K_1^a K_2^a} = \frac{c_{H_2A} [H^+]}{K_2^a}$$

$$[A^{2-}] = c_{H_2A}$$

$$\begin{aligned} \lg[H_2A] &= \lg c_{H_2A} + 2 \lg[H^+] - \lg K_1^a - \lg K_2^a = \\ &= \lg c_{H_2A} + pK_1^a + pK_2^a - 2pH \end{aligned}$$

$$\text{(прямая с наклоном } -2) \quad (9-33)$$

$$\lg[HA^-] = \lg c_{H_2A} + \lg[H^+] - \lg K_2^a =$$

$$= \lg c_{H_2A} + pK_2^a - pH \quad \text{(прямая с наклоном } -1) \quad (9-34)$$

$$\lg[A^{2-}] = \lg c_{H_2A} \quad \text{(прямая с наклоном } 0) \quad (9-35)$$

Как и в случае одноосновной кислоты, диаграмма выражается рядом прямолинейных участков, пересекающихся в характеристических точках.

ПРИМЕР 12. Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0.10 М раствора сероводородной кислоты.

Решение. Для построения диаграммы используем формулы (9-25) — (9-35). Наносим на график точки с координатами (характеристические точки):

$$pH = pK_{H_2S}^a = 7.00; \quad \lg[H_2S] = \lg c_{H_2S} - 0.3 = -1.0 - 0.3 = -1.3$$

и

$$pH = pK_{HS^-}^a = 12.89; \quad \lg[HS^-] = \lg c_{H_2S} - 0.3 = -1.0 - 0.3 = -1.3$$

Опускаем перпендикуляры на ось абсцисс из характеристических точек.

Через первую характеристическую точку проводим прямую с наклоном +1 [формула (9-28)] и прямую с наклоном -1 [формула (9-30)] до пересечения со вторым перпендикуляром, а от точки пересечения — прямую с наклоном -2 [формула (9-33)].

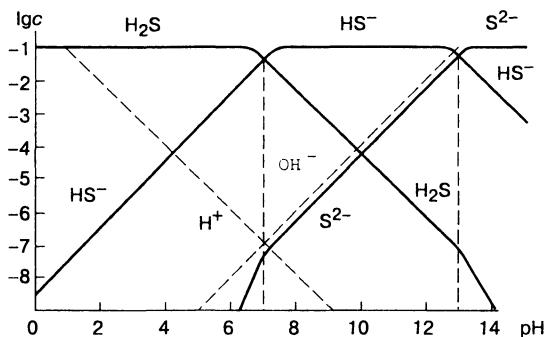


Рис. 9-10.
Концентрационно-логарифмическая диаграмма для 0.10 М раствора сероводородной кислоты.

Через вторую характеристическую точку проводим прямую с наклоном -1 [формула (9-34)] и прямую с наклоном $+1$ [формула (9-32)] до пересечения с первым перпендикуляром, а от точки пересечения — прямую с наклоном $+2$ [формула (9-29)]. Проводим прямые с наклоном 0 [формулы (9-27), (9-31), (9-35)], через точку с ординатой $\lg c_{\text{H}_2\text{S}} = -1.0$. Соединяем отрезки прямых так, чтобы они пересекались в характеристических точках.

Концентрационно-логарифмические диаграммы позволяют провести приближенную оценку состояния системы. В качестве примера рассмотрим концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0.10 М раствора сероводородной кислоты, представленную на рис. 9-10.

ПРИМЕР 13. Найдите рН и равновесные концентрации всех форм в 0.1 М растворе сероводородной кислоты по концентрационно-логарифмической диаграмме на рис. 9-10.

Решение. Наносим на диаграмму прямую $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ (прямая с наклоном -1). В точке пересечения этой прямой с линией $[\text{HS}^-]$ справедливо условие $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-]$; следовательно, 0.10 М раствор сероводородной кислоты имеет рН 4.10. Зная рН, по диаграмме находим концентрации равновесных форм:

$$[\text{S}^{2-}] = 0, \quad [\text{HS}^-] = 1 \cdot 10^{-4.1} \text{ М}, \quad [\text{H}_2\text{S}] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ М}$$

Проверяем правильность приближенного решения

$$c_{\text{S}} = 1 \cdot 10^{-4.1} + 1 \cdot 10^{-1} \cong 1 \cdot 10^{-1} \text{ М}$$

ПРИМЕР 14. Найдите равновесные концентрации сероводородной кислоты, гидросульфид- и сульфид-ионов в 0.10 М растворе сульфида натрия при рН 11.0.

Решение. По диаграмме на рис.9-10 находим:

$$[\text{H}_2\text{S}] = 1 \cdot 10^{-5.2} \text{M} = 6.4 \cdot 10^{-6} \text{M} \cong 6 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-3.2} \text{M} = 6.4 \cdot 10^{-4} \text{M} \cong 6 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{HS}^-] = 1 \cdot 10^{-1} \text{M}$$

Построение концентрационно-логарифмических диаграмм для окислительно-восстановительных систем

Для построения диаграмм используют уравнение Нернста.

Уравнение материального баланса для окислительно-восстановительной системы можно записать следующим образом:

$$[\text{Ox}] + [\text{Red}] = c$$

Поэтому

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0.058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{c - [\text{Ox}]} \quad (9-36)$$

или

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0.058}{n} \lg \frac{c - [\text{Red}]}{[\text{Red}]} \quad (9-37)$$

1. Пусть $E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$. Тогда $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$. Следовательно,

$$[\text{Ox}] = [\text{Red}] = \frac{1}{2}c$$

$$\lg[\text{Ox}] = \lg[\text{Red}] = \lg c - 0.3$$

2. Пусть $E_{\text{Ox/Red}} \gg E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$. В этих условиях доминирует окисленная форма, следовательно, можно принять, что $[\text{Ox}] = c$ и тогда зависимость $\lg[\text{Ox}]$ от E выражается уравнением

$$\lg[\text{Ox}] = \lg c \quad (\text{прямая с наклоном } 0) \quad (9-38)$$

Для вывода уравнения зависимости $\lg[\text{Red}]$ от E для этой области потенциалов воспользуемся уравнением (9-37):

$$\lg \frac{c - [\text{Red}]}{[\text{Red}]} = \frac{(E - E^\circ)n}{0.058}$$

Поскольку $c \gg [\text{Red}]$, то

$$\lg \frac{c}{[\text{Red}]} = \lg c - \lg[\text{Red}] = \frac{(E - E^\circ)n}{0.058}$$

отсюда

$$\lg[\text{Red}] = \lg c + \frac{(E - E^\circ)n}{0.058} \quad (9-39)$$

3. Пусть $E_{\text{Ox/Red}} \ll E_{\text{Ox/Red}}^\circ$. В этих условиях доминирует восстановленная форма, следовательно,

$$\begin{aligned} [\text{Red}] &= c \\ \lg[\text{Red}] &= \lg c \quad (\text{прямая с наклоном } 0) \end{aligned} \quad (9-40)$$

Для вывода уравнения зависимости $\lg[\text{Ox}]$ от E для этой области потенциалов воспользуемся уравнением (9-36)

$$\lg \frac{[\text{Ox}]}{c - [\text{Ox}]} = \frac{(E - E^\circ)n}{0.058}$$

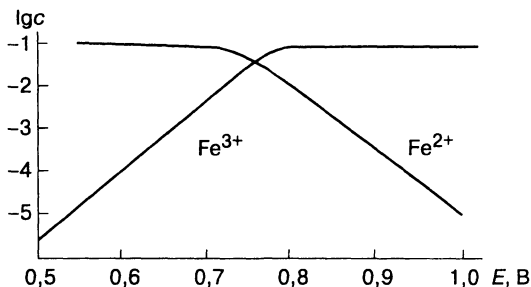
Поскольку $c \gg [\text{Ox}]$, то

$$\begin{aligned} \lg \frac{[\text{Ox}]}{c} &= \lg[\text{Ox}] - \lg c = \frac{(E - E^\circ)n}{0.058} \\ \lg[\text{Ox}] &= \lg c - \frac{(E - E^\circ)n}{0.058} \end{aligned} \quad (9-41)$$

Таким образом, для построения диаграммы проводят прямую, параллельную оси потенциалов на расстоянии $\lg c$. Наносят на эту прямую точку с абсциссой $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ и смещают ее вниз на 0.3 единицы (характеристическая точка). Вычисляют $\lg[\text{Red}]$ для самого высокого значения потенциала заданного интервала и $\lg[\text{Ox}]$ — для самого низкого. Наносят полученные точки на диаграмму и соединяют их с характеристической точкой и далее плавными линиями с прямой, параллельной оси абсцисс.

Рис. 9-11.

Концентрационно-логарифмическая диаграмма для 0.10 М раствора железа(III).



ПРИМЕР 15. Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0.1 М раствора железа(III) в интервале 0.50 — 1.00 В.

Решение. Проводим прямую, параллельную оси абсцисс на расстоянии -1 по оси ординат. Наносим характеристическую точку с координатами: $[0.77; -1.3]$.

Вычисляем ординаты точек при самом высоком и самом низком значениях интервала потенциалов по формулам (9-39) и (9-41):

$$\lg[\text{Red}] = -1.0 + \frac{0.77 - 1.00}{0.058} = -4.9$$

$$\lg[\text{Ox}] = -1.0 - \frac{0.77 - 0.50}{0.058} = -5.6$$

и наносим точки на диаграмму. Соединяем нанесенные точки с характеристической точкой и прямой, параллельной оси абсцисс. Диаграмма представлена на рис. 9-11.

ПРИМЕР 16. Определите с помощью диаграммы окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем $8 \cdot 10^{-2}$ М сульфата железа(III) и $2 \cdot 10^{-2}$ М сульфата железа(II).

Решение. Суммарная концентрация железа в растворе равна 0.1 М, следовательно, можно использовать диаграмму на рис. 9-11: $\lg 2 \cdot 10^{-2} = -1.7$. Находим по диаграмме потенциал $E = 0.80$ В.

ПРИМЕР 17. Определите с помощью диаграммы равновесные концентрации железа(III) и железа(II) в 0.10 М растворе железа(II) при потенциале 0.91 В.

Решение. По диаграмме на рис. 9-11 находим

$$\lg[\text{Fe}^{3+}] = -1.0, \text{ следовательно, } [\text{Fe}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-1}\text{М}$$

$$\lg[\text{Fe}^{2+}] = -3.4, \text{ следовательно, } [\text{Fe}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-4}\text{М}$$

Диаграммы рМ — рН в комплексонометрии

Для обнаружения конечной точки в комплексонометрическом титровании наибольшее применение нашли химические индикаторы. Обычно это окрашенные органические соединения, способные к комплексообразованию с ионами титруемого металла (металлохромные индикаторы). Необходимыми требованиями к металлохромным индикаторам, как и к другим визуальным индикаторам, являются контрастность перехода окраски (значительное различие окраски до и после конечной точки) и изменение окраски при минимальном избытке титранта. Эти требования, важные при любом типе титрования, приобретают особое значение в комплексонометрии, поскольку основная реакция здесь осложнена бóльшим числом факторов, чем при других типах титрования. Действительно, помимо взаимодействия иона металла и титранта, в растворе протекают реакции комплексообразования титруемого иона с индикатором, протонирования как титранта, так и индикатора. Возможны также реакции взаимодействия титруемого иона с растворителем и других катионов с титрантом или индикатором.

Главным условием успешного комплексонометрического титрования является правильный выбор рН. Для этого удобно использовать диаграммы рМ — рН (диаграммы Рейли)¹, которые позволяют в наглядной форме показать влияние ряда факторов на равновесие в титруемой системе.

Для построения диаграммы следует рассчитать три кривые, учитывающие основные равновесия в растворе, а именно: взаимодействие иона металла с растворителем, взаимодействие иона металла с индикатором, взаимодействие иона металла с титрантом.

¹ Reilly C.N. Anal. Chem., 1965, vol. 37, p. 1298.

Кривая 1: зависимость pM от pH в отсутствие индикатора и титранта.

Для расчета необходимы начальная концентрация металла и константы равновесий конкурирующих реакций. Например, если ион металла склонен к образованию малорастворимого гидроксида, используют величину произведения растворимости последнего:

$$[M] = \frac{K_{s(M(OH)_n)}}{[OH]^n}$$

$$[M] = \frac{K_{s(M(OH)_n)}[H^+]^n}{K_w^n}$$

$$pM = pK_{s(M(OH)_n)} + n pH - 14n \quad (9-42)$$

Аналогично можно вывести формулу для расчета pM при протекании других конкурирующих реакций.

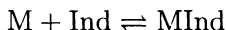
В отсутствие конкурирующих реакций зависимость pM от pH (кривая 1) выражается прямой, параллельной оси абсцисс:

$$pM = -\lg c_M \quad (9-43)$$

где c_M — исходная концентрация металла.

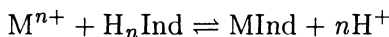
Кривая 2: зависимость pM от pH в присутствии индикатора, но в отсутствие титранта.

Для расчета этой кривой следует рассмотреть равновесие



где Ind — индикатор.

Металлохромные индикаторы, как правило, являются слабыми многоосновными кислотами. Поэтому выше приведенную реакцию следует записать следующим образом:



(для комплекса состава $M : Ind = 1 : 1$)

Видно, что равновесие зависит от pH ; можно записать условную константу устойчивости комплекса $MInd$ (β'_{MInd}):

$$\beta'_{MInd} = \beta_{табл} \alpha_{Ind}$$

где $\beta_{\text{табл}}$ — константа устойчивости комплекса MInd; α_{Ind} — коэффициент, зависящий от pH.

$$\alpha_{\text{Ind}} = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[\text{H}^+]^n + K_1 [\text{H}^+]^{n-1} + K_2 [\text{H}^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n}$$

где K_1, \dots, K_{n-1}, K_n — ступенчатые константы диссоциации H_nInd .

Запишем выражение для β'_{MInd} :

$$\beta'_{\text{MInd}} = \frac{[\text{MInd}]}{[\text{M}] c_{\text{Ind}}}$$

Отсюда

$$[\text{M}] = \frac{[\text{MInd}]}{\beta_{\text{MInd}} c_{\text{Ind}}}$$

Если принять, что $[\text{MInd}] = c_{\text{Ind}}$ (т.е. 50% индикатора находится в свободной форме, а 50% в виде комплекса с металлом), то

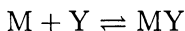
$$[\text{M}] = \frac{1}{\beta'_{\text{MInd}}}$$

$$[\text{M}] = \frac{1}{\beta_{\text{табл}} \alpha_{\text{Ind}}}$$

$$\text{pM} = \lg \beta_{\text{табл}} + \lg \alpha_{\text{Ind}} \quad (9-44)$$

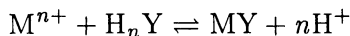
Кривая 3: зависимость pM от pH в присутствии титранта.

В этом случае следует рассмотреть равновесие:



где Y — титрант (например, ЭДТА).

Поскольку комплексоны — слабые кислоты, это равновесие следует записать следующим образом:



и описать его условной константой устойчивости комплекса MY (β'_{MY})

$$\beta'_{\text{MY}} = \beta_{\text{табл}} \alpha_{\text{Y}^{4-}}$$

Здесь $\beta_{\text{табл}}$ — константа устойчивости MY при ионной силе 0.1; $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ — коэффициент, зависящий от pH.

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[\text{H}^+]^n + K_1 [\text{H}^+]^{n-1} + K_2 [\text{H}^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n}$$

где K_1, \dots, K_{n-1}, K_n — ступенчатые константы диссоциации комплекса

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY]}{[M]c_Y}$$

$$[M] = \frac{[MY]}{\beta'_{MY}c_Y}$$

Если добавлен 100%-ный избыток титранта, то $[MY] = c_Y$ и выражение упрощается:

$$[M] = \frac{1}{\beta'_{MY}} = \frac{1}{\beta_{\text{табл}}\alpha_{Y4-}}$$

$$pM = \lg \beta_{\text{табл}} + \lg \alpha_{Y4-} \quad (9-45)$$

Рассчитав кривые 1-3, наносят их на диаграмму. На ту же диаграмму наносят области существования различных форм индикатора.

Оптимальным следует считать pH , при котором отсутствуют конкурирующие реакции с участием титруемого иона металла, наблюдается контрастный и отчетливый переход окраски индикатора. Остановимся более подробно на каждом из этих требований (см. рис. 9-12).

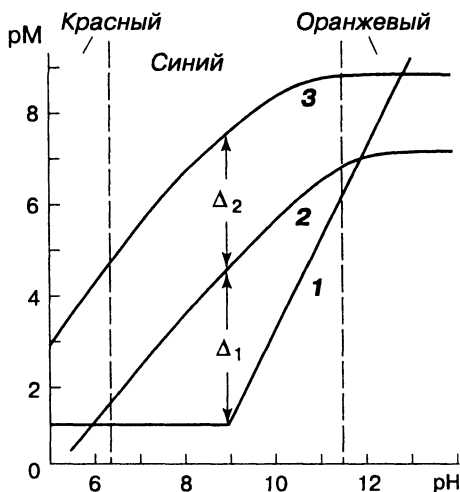


Рис. 9-12.
 Диаграмма $pM - pH$.
 Титрование $1 \cdot 10^{-2}$ М
 раствора хлорида магния
 $1 \cdot 10^{-2}$ М раствором
 ЭДТА в присутствии
 эриохромового черного Т.

Отсутствие конкурирующих реакций с ионом металла. Это условие соблюдается в области рН, где не достигается произведение растворимости гидроксидов или константа устойчивости комплекса металла с посторонними лигандами.

Контрастность перехода окраски. Металлохромные индикаторы представляют собой слабые кислоты, протонированные или непротонированные формы которых обладают разной окраской. Оптимальной следует считать ту область рН, в которой окраска свободного индикатора заметно отличается для глаза от окраски комплекса металла с индикатором.

Резкий переход окраски в конечной точке титрования. Это означает, что изменение окраски должно быть заметным при добавлении очень небольшого объема титранта. Для характеристики отчетливости перехода окраски можно использовать индексы Δ_1 и Δ_2 , предложенные Рейли и Шмидом¹. Индекс Δ_1 характеризует устойчивость комплекса металла с индикатором, а индекс Δ_2 — степень вытеснения индикатора из комплекса $MInd$ титрантом. На диаграмме Δ_1 означает разность рМ между кривыми 2 и 1, а Δ_2 — разность рМ между кривыми 3 и 2. Очевидно, что в точке эквивалентности $\Delta_1 = \Delta_2$ при любом рН. Если $\Delta_1 < \Delta_2$, точка эквивалентности не достигнута, т. е. раствор недотитрован, и, наоборот, если $\Delta_1 > \Delta_2$, то раствор перетитрован. Отсюда ясно, что для уменьшения индикаторной погрешности желательно минимальное различие между индексами Δ_1 и Δ_2 .

Для того чтобы переход окраски был резким, отчетливым, необходимо, чтобы величины Δ_1 и Δ_2 были возможно большими. Оптимальным считается, когда $\Delta_1 = \Delta_2 = 4$ единицы рМ (индикаторная погрешность при этом не превышает 0.1%). Еще большее увеличение Δ_1 или Δ_2 не дает заметного выигрыша. Уменьшение индексов до двух единиц рМ приводит к значительной погрешности. Однако, если индекс Δ_2 достаточно велик, можно использовать индикатор с низким индексом Δ_1 .

ПРИМЕР 18. Постройте диаграмму рМ — рН и выберите оптимальное значение рН для титрования 0.10 М раствора хлорида магния 0.10 М раствором ЭДТА в присутствии эриохромового Т.

¹ Reilly C. N., Schmid R. W. Anal. Chem., 1959, vol. 31, p. 887.

Решение. Расчет кривых целесообразно провести для рН > 6. Это обусловлено кислотно-основными свойствами эриохромового черного Т ($pK_2^a = 6.3$ и $pK_3^a = 11.6$). При рН < 6 образование комплекса металла с индикатором практически невозможно, так как большая часть индикатора находится в молекулярной, т. е. недиссоциированной, форме.

Расчет кривой 1. Находим рН начала образования гидроксида магния в 0.10 М растворе хлорида магния:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{s(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{c_{\text{Mg}}}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_{s(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{c_{\text{Mg}}}}} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{\frac{1.1 \cdot 10^{-11}}{0.10}}} = 9.5 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

$$\text{рН} = 9.0$$

Таким образом, до рН 9.0 кривая 1 параллельна оси абсцисс. По уравнению (9-43) находим

$$\text{рМ} = -\lg c_{\text{Mg}} = -\lg 0.10 = 1.0$$

Для расчета рМ при рН > 9.0 воспользуемся уравнением (9-42):

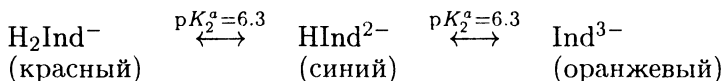
$$\begin{aligned} \text{рМ} &= \text{р}K_{s(\text{Mg}(\text{OH})_2)} + 2\text{рН} - 14 \cdot 2 = \\ &= -\lg 1.1 \cdot 10^{-11} + 2\text{рН} - 28 = -17.0 + 2\text{рН} \end{aligned}$$

По полученному уравнению вычисляем рМ в зависимости от рН:

рН:	9.5	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0
рМ:	2.0	3.0	5.0	7.0	9.0	11.0

Строим кривую 1 (рис. 9-12).

Расчет кривой 2. Эриохромовый черный Т диссоциирует по уравнению:



Запишем выражение для α_{Ind} :

$$\alpha_{\text{Ind}} = \frac{10^{-11.6-6.3}}{[\text{H}^+]^2 + 10^{-6.3}[\text{H}^+] + 10^{-11.6-6.3}}$$

и рассчитаем рМ по уравнению (9-44) в зависимости от рН:

$$\text{pM} = \lg \beta_{\text{табл}} + \lg \alpha_{\text{Ind}} = 1 \cdot 10^7 + \lg \alpha_{\text{Ind}} = 7.0 + \lg \alpha_{\text{Ind}}$$

Строим кривую 2 (рис. 9-12). При рН > 12 рМ не зависит от рН; доминирует одна форма индикатора (Ind^{3-}). При рН < 7 комплекс MInd не образуется, поэтому точка с координатами (рН 6.0; рМ 0.9) на диаграмме отсутствует.

рН	α_{Ind}	$\lg \alpha$	рМ
6.0	$8.0 \cdot 10^{-7}$	-6.1	0.9
7.0	$2.1 \cdot 10^{-5}$	-4.7	2.3
8.0	$2.5 \cdot 10^{-4}$	-3.6	3.4
9.0	$2.5 \cdot 10^{-3}$	-2.6	4.4
9.5	$7.8 \cdot 10^{-3}$	-2.1	4.9
10.0	$2.4 \cdot 10^{-2}$	-2.1	5.4
11.0	$2.0 \cdot 10^{-1}$	-0.7	6.3
12.0	0.7	-0.1	6.9
13.0	1	0	7.0
14.0	1	0	7.0

Расчет кривой 3. Для расчета рМ используем уравнение (9-45):

$$\text{pM} = \lg \beta_{\text{табл}} + \lg \alpha_{\text{Y}^{4-}} = \lg 4.9 \cdot 10^8 + \lg \alpha_{\text{Y}^{4-}}$$

Коэффициенты $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ при различных рН есть в приложении.

Строим кривую 3 (рис. 9-12). При рН > 9 доминирует одна форма ЭДТА и рМ не зависит от рН. Наносим на диаграмму области существования разных форм индикатора. Выбираем оптимальное значение рН.

Первое условие (отсутствие конкурирующих реакций) выполняется при рН < 9.0, пока не начал выпадать осадок гидроксида магния.

рН	α_{Y4-}	$\lg \alpha$	рМ
6.0	$2.2 \cdot 10^{-5}$	-4.6	4.1
7.0	$4.8 \cdot 10^{-4}$	-3.3	5.4
8.0	$5.4 \cdot 10^{-3}$	-2.3	6.4
9.0	$5.2 \cdot 10^{-2}$	-1.3	7.4
9.5	$1.6 \cdot 10^{-1}$	-0.8	7.9
10.0	$3.5 \cdot 10^{-1}$	-0.5	8.2
11.0	$8.5 \cdot 10^{-1}$	-0.1	8.6
12.0	1	0	8.7
13.0	1	0	8.7
14.0	1	0	8.7

Второе условие (контрастность перехода окраски индикатора) выполняется в интервале рН 6.5 – 12.0; в этом интервале рН окраска переходит из красной в синюю. При рН < 6.5 и свободный индикатор, и его комплекс окрашены в красный цвет. При рН > 12 переход окраски не контрастен (красный → оранжевый).

Третье условие (резкий переход окраски) выполняется при максимальных величинах Δ_1 и Δ_2 и минимальной разности $\Delta_2 - \Delta_1$.

Составим таблицу значений Δ_1 и Δ_2 по данным таблиц расчета кривых 1, 2 и 3:

рН	Δ_1	Δ_2	$\Delta_2 - \Delta_1$
7.0	1.3	3.1	1.8
8.0	2.4	3.0	0.6
9.0	3.4	3.0	0.4
9.5	2.9	3.0	0.1

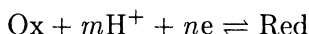
Как видно, оптимальным следует признать значение рН 9.0: Δ_1 и Δ_2 максимальны, а разность $\Delta_2 - \Delta_1$ минимальна. При рН < 9.0 разность увеличивается, т. е. индикаторная погрешность (отрицательная, поскольку раствор будет недотитрован) возрастает.

Таким образом, на основании анализа диаграммы оптимальным значением рН титрования хлорида магния раствором ЭДТА следует считать 9.0. рН, близкое к оптималь-

ному, обеспечивает буферный раствор с эквимольными концентрациями аммиака и хлорида аммония (рН 9.25).

Диаграммы $E - \text{pH}$

Потенциал окислительно-восстановительных реакций, в которых участвуют ионы водорода или гидроксид-ионы, зависит от рН. Для полуреакции



запишем уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ox/Red}} &= E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} a_{\text{H}^+}^m = \\ &= E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} - \frac{RT}{nF} \frac{m}{n} \text{pH} \end{aligned}$$

При равенстве активностей (или концентраций при $I = 0$) окисленной и восстановленной форм

$$\begin{aligned} E_{\text{Ox/Red}} &= E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0.058}{n} \lg a_{\text{H}^+}^m = \\ &= E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} - \frac{m}{n} 0.058 \text{pH} \end{aligned} \quad (9-47)$$

Зависимость потенциала E от рН можно изобразить графически в виде диаграммы, которая состоит из отрезков прямых с определенными углами наклона. Каждый отрезок прямой отвечает одной полуреакции, а области, соответствующие им, — той или иной форме системы. В областях, где потенциал не зависит от рН, прямые параллельны оси абсцисс. В областях, где рН влияет на потенциал, прямые расположены под углом с тангенсом угла наклона, равным $0.058 \frac{m}{n} \text{В/рН}$. Вертикали не имеют отношения к окислительно-восстановительным процессам; они разделяют области существования различных протонированных форм окислительно-восстановительной системы. Если в системе образуются малорастворимые продукты, вертикали отвечают фазовым переходам и определяются растворимостью соединений.

Диаграммы позволяют установить области существования различных форм окислительно-восстановительной системы в определенной степени протонирования. Таким образом, диаграммы объединяют окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства системы.

Диаграммы $E - \text{pH}$ всегда относятся к определенной концентрации компонентов. При изменении концентраций границы областей меняются.

ПРИМЕР 19. Постройте диаграмму $E - \text{pH}$ для окислительно-восстановительной системы мышьяк(V) — мышьяк(III) при концентрациях компонентов, равных 0.1 М, в интервале pH 0 — 12 (ионной силой пренебречь).

Решение. В растворе наряду с реакцией окисления — восстановления протекают реакции с участием протонов, характеризующиеся константами кислотности мышьяковой и мышьяковистой кислот:

$$K_{\text{H}_3\text{AsO}_4}^a = 6.4 \cdot 10^{-3} \quad (\text{p}K = 2.13)$$

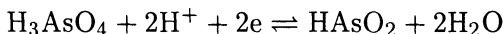
$$K_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}^a = 1.15 \cdot 10^{-7} \quad (\text{p}K = 6.94)$$

$$K_{\text{HAsO}_4^{2-}}^a = 3.16 \cdot 10^{-12} \quad (\text{p}K = 11.50)$$

$$K_{\text{HAsO}_2}^a = 5.00 \cdot 10^{-10} \quad (\text{p}K = 9.30)$$

Выведем уравнения прямых для полуреакций, протекающих в различных интервалах pH .

1. При $\text{pH} < 2.13$ доминируют H_3AsO_4 и HAsO_2 . Полуреакцию можно записать следующим образом:

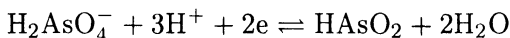


В таблицах находим $E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2}^\circ = 0.56$ В. По формуле (9-47) получаем:

$$E = E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2}^\circ - \frac{2}{2}0.058\text{pH} = 0.56 - 0.058\text{pH}$$

Это уравнение прямой с углом наклона -0.058 В/ pH , отсекающей на оси ординат отрезок, равный 0.56 В.

2. В интервале рН от 2.13 до 6.94 протекает реакция

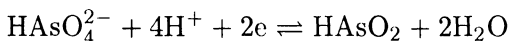


В таблицах находим $E_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2}^\circ = 0.67$ В. После подстановки в формулу (9-47) имеем

$$E = E_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2}^\circ - \frac{3}{2}0.058\text{pH} = 0.67 - 0.087\text{pH}$$

(уравнение прямой с углом наклона -0.087 В/рН)

3. В интервале рН от 6.94 до 9.30 протекает реакция

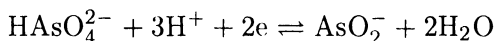


В таблицах находим $E_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{HAsO}_2}^\circ = 0.88$ В. По формуле (9-47) находим

$$E = E_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-}^\circ - \frac{4}{2}0.058\text{pH} = 0.88 - 0.116\text{pH}$$

(уравнение прямой с углом наклона -0.116 В/рН)

4. В интервале рН от 9.30 до 11.50 протекает реакция



В таблицах находим $E_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-}^\circ = 0.61$ В. По формуле (9-47) получаем

$$E = E_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-}^\circ - \frac{3}{2}0.058\text{pH} = 0.61 - 0.087\text{pH}$$

(уравнение прямой с углом наклона -0.087 В/рН)

По полученным уравнениям строим диаграмму (рис. 9-13). Проведя вертикали через точки, ограничивающие начало и конец интервалов рН, получаем области существования той или иной формы окислительно-восстановительной системы. При низких значениях потенциалов в системе возможно образование твердой фазы (элементного мышьяка). Если бы имелись данные по растворимости мышьяка и As_2O_3 , можно было бы уточнить области существования HAsO_2 и AsO_2^- .

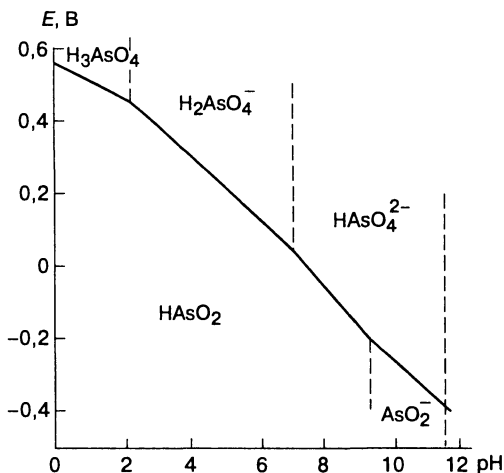


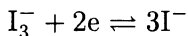
Рис. 9-13.

Диаграмма $E - \text{pH}$ для окислительно-восстановительной системы мышьяк(V) — мышьяк(III).

Пользуясь диаграммой, можно выбрать оптимальные условия использования арсенат-иона в качестве окислителя или арсенит-иона в качестве восстановителя.

ПРИМЕР 20. При каких значениях pH арсенат-ион может окислять иодид-ион, а арсенит-ион восстанавливать иод?

Решение. Кислотность раствора вплоть до pH 9 не влияет на потенциал полуреакции



В более щелочной области иод начнет окисляться до гипоиодид-иона. Учитывая, что $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\circ = 0.535 \text{ В}$, по диаграмме находим: мышьяк(V) способен окислять иодид-ион при $\text{pH} < 0.2$, а мышьяк(III) — восстанавливать иод при $\text{pH} > 0.2$.

Связь диаграмм состояния и кривых титрования

Распределительные диаграммы и кривые титрования. Нетрудно заметить, что распределительные диаграммы строят в тех же координатах, что и кривые титрования, только при

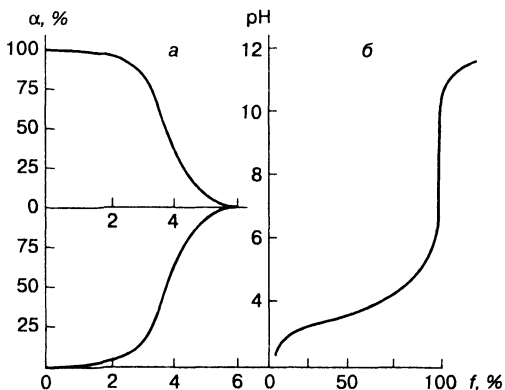


Рис. 9-14.

Распределительная диаграмма (а) и кривая титрования (б) муравьиной кислоты.

построении кривой титрования независимая переменная диаграммы (pH , E , pL) является зависимой переменной. Молярные доли, откладываемые на распределительной диаграмме по оси ординат, соответствует степени оттитрованности на кривой титрования ($\alpha = 100 - f$). Это соотношение не всегда выполняется на начальном участке кривой титрования: при $f = 0$ молярная доля не обязательно составляет 100%. Например, в растворах слабых кислот и оснований при $f = 0$ молярная доля недиссоциированной формы определяется степенью диссоциации и не равна 100%.

Распределительную диаграмму можно разбить на отдельные кривые. Каждая кривая отражает зависимость молярной доли одной формы от переменного параметра. Например, распределительную диаграмму, изображенную на рис. 9-1, можно разбить на две кривые (см. рис. 9-14, а): одна из них описывает зависимость $\alpha_{\text{НСООН}}$ от pH , другая — зависимость $\alpha_{\text{НСОО}^-}$ от pH . На рис. 9-14, б изображена кривая титрования 0.1 М раствора муравьиной кислоты 0.1 М раствором гидроксида натрия. Сопоставление зависимости $\alpha_{\text{НСООН}}$ от pH и кривой титрования дает наглядную картину изменения равновесных концентраций различных форм муравьиной кислоты в процессе титрования. До начала титрования ($f = 0$) раствор имеет pH 2.4. По диаграмме видим, что при pH 2.4 $\alpha_{\text{НСООН}} = 96\%$, т.е. муравьиная кислота диссоциирована на 96%. По мере добавления гидроксида натрия растет pH и одновременно увеличивается молярная доля формиат-иона. Еще до достижения точки эквивалентности (при pH 6) мо-

лярная доля недиссоциированной формы близка к нулю; в точке эквивалентности (рН 8.3) практически вся муравьиная кислота превращается в формиат-ион.

Как видно, ветвь кривой титрования до точки эквивалентности совпадает с зависимостью α_{HCOOH} от рН на распределительной диаграмме. Поэтому, имея распределительную диаграмму, можно построить кривую титрования и, наоборот, из кривой титрования легко построить распределительную диаграмму. Для построения кривой титрования нужно повернуть диаграмму на 90° против часовой стрелки и совместить на оси абсцисс точки, соответствующие $f = 100\%$ и $\alpha_{\text{HCOOH}} = 0$. За точкой эквивалентности кривую титрования строят обычным способом. Видим, что точка на кривой титрования с абсциссой $f = 0$ не совпадает с точкой на диаграмме с ординатой $\alpha_{\text{HCOOH}} = 100\%$.

Аналогичным образом можно было бы построить кривую титрования формиат-иона сильной кислотой, повернув диаграмму на 90° против часовой стрелки так, чтобы совместить точки с координатами $f = 100\%$ и $\alpha_{\text{HCOO}^-} = 100\%$. Однако уже из диаграммы видно, что скачок титрования будет слишком мал, поскольку формиат-ион — слабое основание.

Концентрационно-логарифмические диаграммы и кривые титрования. Еще проще построить кривую титрования по концентрационно-логарифмической диаграмме. Вспомним, что для построения этой диаграммы нет необходимости проводить расчеты. Например, для построения диаграммы одноосновной слабой кислоты достаточно нанести на график характеристическую точку (точку с абсциссой $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}}^a$ и ординатой $\lg[\text{HA}] = \lg c_{\text{HA}} - 0.3$), провести через нее прямые с наклонами $+1.0$ и -1 и соединить все отрезки прямых в характеристической точке. Полезно также нанести зависимости $\lg[\text{H}^+]$ от рН и $\lg[\text{OH}^-]$ от рН, т. е. прямые с наклонами -1 и $+1$, пересекающиеся при рН 7.

Для построения кривой титрования нужно повернуть диаграмму на 90° против часовой стрелки (рис. 9-15). Характеристическая точка на кривой титрования соответствует $f = 50\%$. Точка пересечения зависимости $\lg[\text{H}^+]$ от рН с зависимостью $\lg[\text{A}^-]$ от рН отвечает начальной точке титрования ($f = 0$), так как здесь $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$. Точка пересечения зависимости $\lg[\text{OH}^-]$ от рН с зависимостью $\lg[\text{HA}]$ от рН отвечает точке эквивалентности ($f = 100\%$), поскольку здесь

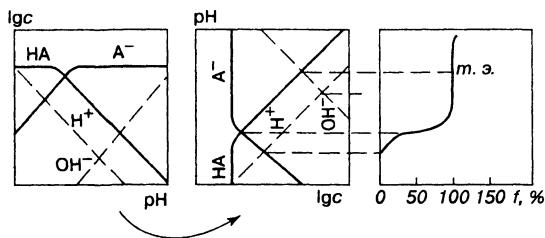


Рис. 9-15.
Построение кривой титрования по концентрационно-логарифмической диаграмме.

$[HA] = [OH^-]$. Промежуточные точки кривой титрования получают следующим образом: находят на диаграмме точку пересечения зависимости $\lg[H^+]$ от pH с прямой, параллельной оси абсцисс, с ординатой на единицу меньше, чем $\lg c_0$; эта точка соответствует $f = 90\%$ на кривой титрования. Аналогично, проводя прямые с ординатами на две и на три единицы меньше, чем $\lg c_0$, находят точки, отвечающие $f = 99\%$ и $f = 99.9\%$.

Аналогично строят кривые титрования оснований и кривые окислительно-восстановительного титрования.

ПРИМЕР 21. Постройте кривую титрования 0.1 M раствора соляной кислоты 0.1 M раствором гидроксида натрия по концентрационно-логарифмической диаграмме.

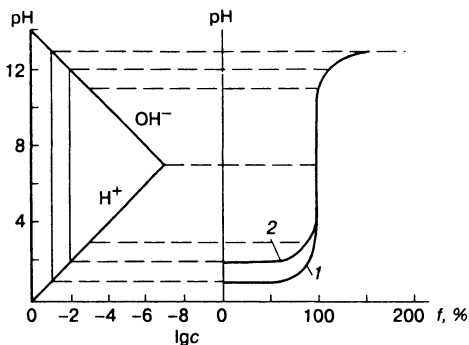
Решение. Строим концентрационно-логарифмическую диаграмму 0.1 M раствора соляной кислоты. Для этого проводим прямые с наклоном -1 ($\lg[H^+] - pH$) и $+1$ ($\lg[OH^-] - pH$), пересекающиеся в характеристической точке с pH 7, и прямую, параллельную оси абсцисс, с ординатой $\lg c_0 = -1$. Поворачиваем диаграмму на 90° против часовой стрелки (рис. 9-16), находим на диаграмме значения pH , соответствующие разным $\lg c$:

$\lg c$	pH	$f, \%$
-2	2	90
-3	3	99
-4	4	99.9

По этим значениям строим график в координатах $f - pH$. Точка эквивалентности лежит при $[H^+] = [OH^-]$, т.е. соответствует характеристической точке диаграммы

Рис. 9-16.

Построение кривой титрования 0.1 М раствора соляной кислоты 0.1 М раствором гидроксида натрия по концентрационно-логарифмической диаграмме.



($\lg c = -7$, $\text{pH } 7$, $f = 100\%$). Точно также строят верхнюю ветвь кривой титрования, находя значения pH , соответствующие различным $\lg c$, где c — концентрация добавленного гидроксида натрия:

$\lg c$	pH	$f, \%$
-4	10	100.1
-3	11	101
-2	12	110
-1	13	200

ПРИМЕР 22. Постройте кривую титрования 0.1 М раствора муравьиной кислоты 0.1 М раствором гидроксида натрия по концентрационно-логарифмической диаграмме.

Решение. Воспользуемся концентрационно-логарифмической диаграммой, приведенной на рис. 9-9. Поворачивая диаграмму на 90° против часовой стрелки и находя значения pH , соответствующие различным f , по пересечению прямых на диаграмме, получаем кривую титрования, изображенную на рис. 9-17.

Пересечение зависимости $\alpha_{\text{НСОО}^-}$ от pH с зависимостью $\lg[\text{H}^+]$ от pH дает pH в начале титрования, поскольку здесь $[\text{НСОО}^-] = [\text{H}^+]$. Следовательно, если $\text{pH} = 2.4$, то $f = 0$. Характеристическая точка отвечает $f = 50\%$, поскольку в ней $[\text{НСОО}^-] = [\text{НСООН}]$, т. е.

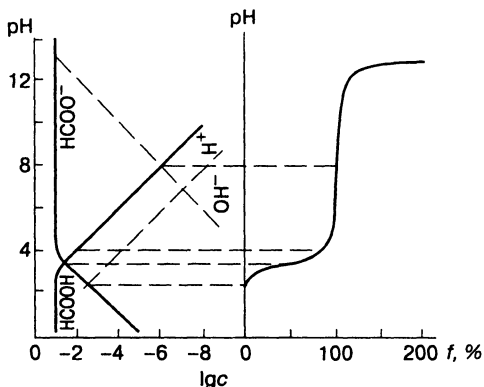


Рис. 9-17.

Построение кривой титрования 0.1 М раствора муравьиной кислоты 0.1 М раствором гидроксида натрия по концентрационно-логарифмической диаграмме.

при $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HCOOH}}^a = 3.75$, $f = 50\%$. При пересечении прямой $\lg c_{\text{HCOOH}}$ от pH с прямой с абсциссой на единицу меньше, чем $\lg c_0$ (т. е. с абсциссой -2), получаем pH на кривой титрования при $f = 90\%$. Точно так же можно найти и другие точки нижней ветви кривой титрования:

$\lg c_{\text{HCOOH}}$	pH	$f, \%$
-2	4	90
-3	5	99
-4	6	99.9

Точка пересечения зависимости $\lg c_{\text{HCOOH}}$ от pH с зависимостью $\lg[\text{OH}^-]$ от pH соответствует точке эквивалентности, так как здесь $[\text{HCOOH}] = [\text{OH}^-]$. Следовательно, если $\text{pH} = 8.3$, то $f = 100\%$. За точкой эквивалентности кривую строят, как описано в предыдущем примере.

Задачи

1. Постройте распределительные диаграммы для растворов: а) уксусной кислоты; б) щавелевой кислоты; в) угольной кислоты; г) сернистой кислоты; д) винной кислоты; е) фосфорной кислоты; ж) мышьяковой кислоты; з) мышьяковистой кислоты; и) этилендиаминтетрауксусной кислоты; к) аммиака; л) гидразина.
2. Постройте концентрационно-логарифмические диаграммы для 0.10 М растворов соединений, указанных в задаче 1.

3. Определите константы диссоциации кислотности и основности соединений, указанных в задаче 1, пользуясь построенными распределительными диаграммами.
4. Пользуясь распределительными диаграммами, найдите:
 - а) молярные доли всех форм ЭДТА при рН 6.3; 8.2; 10.6;
 - б) равновесные концентрации карбоната и гидрокарбоната при рН 9.2 в 0.1 М растворе карбоната натрия;
 - в) концентрацию недиссоциированной фосфорной кислоты в 0.01 М растворе фосфорной кислоты при рН 3.2.
5. Пользуясь концентрационно-логарифмическими диаграммами, найдите:
 - а) рН 0.10 М раствора винной кислоты;
 - б) рН 0.10 М раствора щавелевой кислоты;
 - в) равновесные концентрации всех форм в растворах состава, указанного в пунктах а и б;
 - г) равновесную концентрацию сульфит-иона при рН 8.2.
6. Постройте распределительные диаграммы для растворов: а) цианида меди(I); б) комплексоната магния; в) фторида хрома(III); г) оксалата магния; д) цианида ртути(II).
7. Постройте диаграммы областей доминирования для соединений, указанных в задаче 6.
8. Постройте распределительную диаграмму для раствора, содержащего сульфаты церия(III) и церия(IV).
9. Постройте кривые образования и диссоциации всех соединений, указанных в задачах 1 и 6.
10. Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0.10 М раствора сульфата церия(IV).
11. Постройте диаграмму рМ — рН и выберите оптимальное значение рН для титрования 0.10 М раствора хлорида кальция 0.10 М раствором ЭДТА в присутствии мурексида.

Контрольные вопросы

1. Назовите координаты характеристических точек на распределительной (а) и концентрационно-логарифмической (б) диаграммах HA , H_2A , H_3A .
2. Как влияет сила кислоты на вид распределительной и концентрационно-логарифмической диаграммы?
3. Как влияет концентрация кислоты на вид распределительной и концентрационно-логарифмической диаграммы?
4. Как изменится вид распределительной диаграммы слабой кислоты HA при замене данного растворителя на растворитель с более выраженными кислотными (а) или основными (б) свойствами?

5. Назовите (можно показать графически) отличия распределительных диаграмм для H_2A с K_1^a и K_2^a а) $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-8}$ и б) $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-5}$.
6. Назовите координаты точек с максимальной (а) и минимальной (б) буферной емкостью на распределительной и концентрационно-логарифмической диаграмме.
7. Какие выводы о виде кривых титрования кислоты H_2A с K_1^a и K_2^a можно сделать на основании вида их распределительных диаграмм, если K_1^a и K_2^a этой кислоты составляют:
 - а) $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-7}$,
 - б) $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-5}$?

ЛИТЕРАТУРА

Основы аналитической химии: В 2 кн./ Под ред. акад. Ю. А. Золотова. — М.: Высшая школа, 1999.

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: Пер. с англ. В 2 т. — М.: Мир. 1979.

Дополнительная литература

Введение

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1980. Предисловие.

Петерс Д., Хайес Дж., Хифтве Г. Химическое равновесие и измерение. — М.: Химия, 1978. Т. 1. Гл. 2.

Глава 1

Лайтинен Г., Харрис В. Химический анализ. — М.: Химия, 1979. Гл. 2.

Янсон Э., Путнинь Я. Теоретические основы аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1980. Гл. 3.

Глава 2

Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. — М.: Мир, 1975.

Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. — М.: Мир, 1884. Гл. 6.

Янсон Э., Путнинь Я. Теоретические основы аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1980. Гл. 4.

Глава 3

Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. — М.: Мир, 1989. Гл. 1–3.

Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. — М.: Мир. 1979. Гл. 1.

Глава 4

Лайттинен Г., Харрис В. Химический анализ. — М.: Химия, 1979. Гл. 7.

Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. — М.: Мир, 1884. Гл. 4, 5.

Янсон Э., Путнинь Я. Теоретические основы аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1980. Гл. 8.

Глава 5

Лайттинен Г., Харрис В. Химический анализ. — М.: Химия, 1979. Гл. 12.

Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. — М.: Мир, 1884. Гл. 8.

Глава 6

Алексеев В. Н. Количественный анализ. — М.: Химия, 1972. Гл. II–IV.

Лайттинен Г., Харрис В. Химический анализ. — М.: Химия, 1979. Гл. 8–10.

Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. — М.: Мир, 1884. Гл. 9, 10.

Глава 7

Лайттинен Г., Харрис В. Химический анализ. — М.: Химия, 1979. Гл. 15–21.

Янсон Э., Путнинь Я. Теоретические основы аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1980. Гл. 12–16.

Глава 8

Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1994.

Термины, определения и обозначения метрологических характеристик анализа вещества (рекомендации ИЮПАК). Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26, с 1021–1922; 1975. Т. 30. с. 2058–2063.

Глава 9

Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. — Л.: Химия, 1973.

Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. — М.: Мир, 1975.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Константы кислотности и основности

Кислоты	K_1^a	K_2^a	K_3^a	K_4^a
Бензойная	$1.62 \cdot 10^{-6}$			
Борная	$5.75 \cdot 10^{-10}$			
Винная	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$1.57 \cdot 10^{-5}$		
Глицин	$2 \cdot 10^{-10}$			
Лимонная	$7.94 \cdot 10^{-3}$	$1.74 \cdot 10^{-5}$	$3.98 \cdot 10^{-7}$	
Маннитбор- ная	$6 \cdot 10^{-5}$			
Мышьяко- вистая	$5.00 \cdot 10^{-10}$	$3.2 \cdot 10^{-14}$		
Мышьяковая	$6.46 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-7}$	$3.16 \cdot 10^{-12}$	
Муравьиная	$1.78 \cdot 10^{-4}$			
Сернистая	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-8}$		
Сероводо- родная	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-13}$		
Угольная	$4.5 \cdot 10^{-7}$	$5.0 \cdot 10^{-11}$		
Уксусная	$1.75 \cdot 10^{-5}$			
Феноловый красный	$1.0 \cdot 10^{-8}$			
Фосфорная	$7.08 \cdot 10^{-3}$	$6.17 \cdot 10^{-8}$	$4.68 \cdot 10^{-13}$	
Цианисто- водородная	$6.5 \cdot 10^{-10}$			
Щавелевая	$5.62 \cdot 10^{-2}$	$5.89 \cdot 10^{-5}$		
ЭДТА	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-7}$	$5.5 \cdot 10^{-11}$

Основания	K_1^b	K_2^b
Аммиак	$1.76 \cdot 10^{-5}$	
Гидразин	$9.33 \cdot 10^{-7}$	$1.86 \cdot 10^{-14}$
Гидроксиламин	$9.33 \cdot 10^{-9}$	
Глицин	$2 \cdot 10^{-12}$	
Диэтиламин	$9.55 \cdot 10^{-4}$	
Мочевина	$1.5 \cdot 10^{-14}$	
Пиридин	$1.51 \cdot 10^{-9}$	

Произведения растворимости

<i>Соединение</i>	K_s°	<i>Соединение</i>	K_s°
AgBr	$4.90 \cdot 10^{-13}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2.00 \cdot 10^{-29}$
AgCl	$1.78 \cdot 10^{-10}$	CdS	$7.94 \cdot 10^{-27}$
AgI	$9.98 \cdot 10^{-17}$	Cu ₂ S	$2.51 \cdot 10^{-48}$
Ag ₂ CrO ₄	$1.29 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₃	$3.72 \cdot 10^{-40}$
Ag ₂ S	$6.31 \cdot 10^{-50}$	Mg(OH) ₂	$1.12 \cdot 10^{-11}$
BaCO ₃	$5.13 \cdot 10^{-9}$	MgNH ₄ PO ₄	$2.51 \cdot 10^{-13}$
BaC ₂ O ₄	$1.10 \cdot 10^{-7}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7.94 \cdot 10^{-43}$
BaCrO ₄	$1.18 \cdot 10^{-10}$	PbSO ₄	$1.59 \cdot 10^{-8}$
Bi(OH) ₃	$4.27 \cdot 10^{-31}$	PbMoO ₄	$1.0 \cdot 10^{-13}$
CaSO ₄	$9.12 \cdot 10^{-6}$	SrSO ₄	$3.47 \cdot 10^{-7}$
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	$2.29 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1.59 \cdot 10^{-52}$
CaCO ₃	$2.88 \cdot 10^{-9}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9.12 \cdot 10^{-33}$

Константы устойчивости комплексов

Комплексы	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$2.09 \cdot 10^3$	$1.62 \cdot 10^7$				
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$1.10 \cdot 10^9$			$1.00 \cdot 10^{33}$		
AlF_6^{3-}	$1.26 \cdot 10^7$	$9.55 \cdot 10^{11}$	$6.76 \cdot 10^{15}$	$3.39 \cdot 10^{18}$	$1.59 \cdot 10^{20}$	$4.68 \cdot 10^{20}$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	$6.61 \cdot 10^8$	$2.88 \cdot 10^{13}$	$1.41 \cdot 10^{14}$			
$\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$		$7.08 \cdot 10^{19}$	$3.55 \cdot 10^{20}$	$2.63 \cdot 10^{19}$		
CaY^{2-}	$3.72 \cdot 10^{10}$					
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$9.24 \cdot 10^2$	$2.95 \cdot 10^4$	$5.89 \cdot 10^5$	$3.63 \cdot 10^6$		
CdCl_4^{2-}	$1.12 \cdot 10^2$	$3.98 \cdot 10^2$	$2.51 \cdot 10^2$	$7.94 \cdot 10^2$		
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	7.7	$3.16 \cdot 10^3$	$2.69 \cdot 10^4$	$1.18 \cdot 10^5$	$1.35 \cdot 10^5$	$2.45 \cdot 10^4$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$2.00 \cdot 10^7$	$1.00 \cdot 10^{14}$	$1.26 \cdot 10^{20}$	$5.01 \cdot 10^{25}$	$6.31 \cdot 10^{30}$	$4.57 \cdot 10^{33}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$9.77 \cdot 10^3$	$2.14 \cdot 10^7$	$1.15 \cdot 10^{10}$	$1.07 \cdot 10^{12}$		
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$		$1.00 \cdot 10^{24}$	$3.98 \cdot 10^{28}$	$8.00 \cdot 10^{30}$		
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$						$1.00 \cdot 10^{31}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$						$1.00 \cdot 10^{24}$
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4^-$	$3.16 \cdot 10^3$			$1.41 \cdot 10^9$		
FeF_5^{2-}	$1.1 \cdot 10^6$	$5.50 \cdot 10^{10}$	$5.5 \cdot 10^{13}$	$5.5 \cdot 10^{15}$	$1.26 \cdot 10^{16}$	
$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	$7.94 \cdot 10^6$	$6.31 \cdot 10^{10}$	$2.00 \cdot 10^{11}$			
HgI_4^{2-}	$7.41 \cdot 10^{12}$	$6.61 \cdot 10^{23}$	$3.98 \cdot 10^{27}$	$1.51 \cdot 10^{30}$		

Константы устойчивости комплексов некоторых металлов с ЭДТА ($I = 0.1$, 25°C)

Катион	β_{MY}	Катион	β_{MY}
Mg^{2+}	$4.9 \cdot 10^8$	Cu^{2+}	$6.3 \cdot 10^{18}$
Ca^{2+}	$5.0 \cdot 10^{10}$	Zn^{2+}	$3.2 \cdot 10^{16}$
Ba^{2+}	$5.8 \cdot 10^7$	Cd^{2+}	$2.9 \cdot 10^{16}$
Fe^{2+}	$2.1 \cdot 10^{14}$	Hg^{2+}	$6.3 \cdot 10^{21}$
Co^{2+}	$2.0 \cdot 10^{16}$	Al^{3+}	$1.3 \cdot 10^{16}$
Ni^{2+}	$4.2 \cdot 10^{18}$	Fe^{3+}	$1.3 \cdot 10^{25}$

Молярные доли Y^{4-} в растворе ЭДТА при различных pH

pH	$\alpha_{\text{Y}^{4-}}$	pH	$\alpha_{\text{Y}^{4-}}$
2.0	$3.7 \cdot 10^{-14}$	8.0	$5.4 \cdot 10^{-3}$
3.0	$2.5 \cdot 10^{-11}$	9.0	$5.2 \cdot 10^{-2}$
4.0	$3.6 \cdot 10^{-9}$	10.0	$3.5 \cdot 10^{-1}$
5.0	$2.5 \cdot 10^{-7}$	11.0	$8.5 \cdot 10^{-1}$
6.0	$2.2 \cdot 10^{-5}$	12.0	$9.8 \cdot 10^{-1}$
7.0	$4.8 \cdot 10^{-4}$		

Стандартные потенциалы

Полуреакция	E° , В
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.799
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2.07
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.31
$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}$	0.215
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.09
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0.61
$\text{Ce(IV)} + e \rightleftharpoons \text{Ce(III)}$	1.44
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0.1
$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1.81
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.37
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.16
$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.52
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.56
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.35
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.78
$\text{I}_3^- + 2e \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.54
$\text{IO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0.97
$\text{IO}^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.31
$2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1.52
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1.20
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.84
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.69
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	0.14
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.17
$\text{Sn(IV)} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn(II)}$	0.15
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.34
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.00

Формальные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем

Система	$E^{\circ'}$, В	Электролит (1 М)
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.228	HCl
	0.792	HClO ₄
	0.77	H ₂ SO ₄
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.274	HCl
	0.776	HClO ₄
	0.674	H ₂ SO ₄
$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.551	HCl
	-0.33	HClO ₄
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.700	HCl
	0.732	HClO ₄
	0.68	H ₂ SO ₄
$\text{Pb}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.14	HClO ₄
	-0.29	H ₂ SO ₄

Критические значения Q-критерия

n	$Q_{\text{крит}}$	n	$Q_{\text{крит}}$
3	0.94	7	0.51
4	0.76	8	0.47
5	0.64	9	0.44
6	0.56	10	0.41

Значения t при различной доверительной вероятности

Число степеней свободы	Значения t при доверительной вероятности, %			
	90	95	99	99.5
1	6.31	12.7	63.7	63.7
2	2.92	4.30	9.92	31.6
3	2.35	3.18	5.84	12.9
4	2.13	2.78	4.60	8.60
5	2.02	2.57	4.03	6.86
6	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.90	2.36	3.50	5.40
8	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.81	2.23	3.17	4.59
11	1.80	2.20	3.11	4.44
12	1.78	2.18	3.06	4.32
13	1.77	2.16	3.01	4.22
14	1.76	2.14	2.98	4.14
∞	1.64	1.96	2.58	3.29

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

Введение

1. 4; 2; ;4; 3; 3. 2. 5; 2; 2; 3; 4; 4. 3. $1.00 \cdot 10^4$; $1.200 \cdot 10^3$.
4. Все. 5. 10.1; 1.14; 0.345; 0.346. 6. $2.00 \cdot 10^2$ мл. 7. а) 22.47; б) 10;
в) 6.430. 8. а) 0.4502; б) 0.2960; в) 0.1. 9. а) $0.2 \cdot 10^{-3}$; б) $4.5 \cdot 10^{-2}$.
10. 0.038 М. 11. $1.4 \cdot 10^{-2}$ г. 12. 0.08 М. 13. $1.8 \cdot 10^{-12}$ М. 14. а) 61.2;
б) $7 \cdot 10^{-7}$; в) 0.98. 15. а) 0.115; в) $4 \cdot 10^{-10}$. 16. а) 17.6. 18. 9.13%.
19. $1.334 \cdot 10^{-5}$ М. 20. $5.78 \cdot 10^{-8}$ М. 21. 2.0; 3.91; 11.00. 22. 1.98.
25. $4 \cdot 10^{-6}$ М.

Глава 1

1. 0.776. 2. 0.505. 4. 0.87. 5. $8.9 \cdot 10^{-3}$ М. 6. $8.1 \cdot 10^{-3}$ М. 7. $1.6 \cdot 10^{-3}$ М и
 $1.3 \cdot 10^{-3}$ М. 8. $2.67 \cdot 10^{-5}$. 10. $7.1 \cdot 10^{-2}$. 14. $9.5 \cdot 10^{-2}$ М. 15. $1.3 \cdot 10^{-7}$ М.
16. $2.7 \cdot 10^{-3}$ М. 17. 0.23 М. 18. 9.3.

Глава 2

1. а) 3.4; в) 1.88; г) 2.60. 2. а) 1.52; в) 6.15; г) 6.73. 3. 4.93.
4. 5.87. 5. 2.76. 6. 3.85. 7. 5.28. 8. а) 2.39; б) 4.68; в) 9.51; г) 11.87.
9. $1.00 \cdot 10^{-2}$ М; $5.0 \cdot 10^{-2}$ М; $8.0 \cdot 10^{-6}$ М. 11. 0.12 М. 12. 8.53. 13. 9.7.
15. 7.2. 16. 13.3. 19. 10.6. 20. 8.32. 21. 9.22. 23. 9.69. 24. 4.66. 25. 9.21.
26. 5.06. 27. 0.09. 28. 1.76. 29. 0.097 г. 30. а) 12.33; б) 7.51; в) 1.75.
31. а) $4 \cdot 10^{-3}$ М. 36. $5.26 \cdot 10^{-13}$ М. 37. 1.03. 38. $3.2 \cdot 10^{-17}$ М.

Глава 3

1. 0.1. 2. $4.1 \cdot 10^{13}$ М. 5. 0.01 М. 6. $3.2 \cdot 10^{-2}$ М. 7. 2 мл. 13. 2.6%;
97.4%. 16. Нет. 17. 3.8 М. 18. Нет. 19. Да. 20. $8.2 \cdot 10^{-8}$ М.

Глава 4

1. а) $6.8 \cdot 10^{-5}$ М; б) $8.6 \cdot 10^{-5}$ М. 2. а) $1.4 \cdot 10^{-7}$ М; б) $8 \cdot 10^{-4}$ М.
4. б) $1.9 \cdot 10^{-4}$ М. 5. Да. 6. 2.6. 7. 11.5. 8. $7.2 \cdot 10^{-2}$ М.

Глава 5

2. 0.45 В. 3. -0.72 В. 4. -1.66 В. 6. 0.63 В. 7. -0.38 В. 8. -0.40 В.
 11. 0.34 В. 12. 1.08 В. 16. -0.42 В. 17. -1.63 В. 18. а) 0.61 В; в) 0.02 В.
 19. $2.5 \cdot 10^{22}$. 20. $1 \cdot 10^{21}$; $4 \cdot 10^{-10}$. 22. Нет. 24. а) Да; б) Нет; в) Нет.

Глава 6

1. а) 0.2765; в) 0.9638; ж) 0.8998; к) 0.1938. 4. $2P/12PbMoO_4$.
 5. 0.2791. 8. 2.5-5 г. 9. 0.5 г. 11. 0.2 г и 0.1 г. 12. Да. 13. Нет. 15. 0.6 г.
 16. 0.2 г. 17. 100 г. 19. 5. 20. а) $7.7 \cdot 10^{-3}$ г; б) $9.6 \cdot 10^{-4}$ г. 21. $1.4 \cdot 10^{-2}$ г.
 27. 100 мл. 29. 42.93%. 31. 59.60%. 33. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. 34. 71.64%
 и 29.36%.

Глава 8

1. 0.59%. 2. 0.1 рН и 2.5%. 3. 0.36%. 4. 0.016 М и 1.54%. 5. 8.80 и
 8.78 мг · л⁻¹. 6. 4.25 мг · мл⁻¹. 7. 0.04 и 0.052 мг · л⁻¹. 8. а) 10.32
 и 10.37 мл; б) 0.34 мл; в) 0.133 мл и $1.29 \cdot 10^{-2}$ мл; г) 0.165 мл.
 9. г) $1.2 \cdot 10^{-3}$ г. 10. $(0.43 \pm 0.04)\%$ при $P = 90\%$. 11. $(12.5 \pm 1.1) \cdot 10^{-3}$
 и $(12.5 \pm 1.4) \cdot 10^{-3}$ мг · л⁻¹. 13. 1.1 рН. 14. 3. 15. 8 и 2.8 мкг · мл⁻¹.
 16. 93.8—108.2 мкг · мл⁻¹. 18. 1. 21. 3. 22. Да. 23. Да. 25. Нет. 26. Да.
 27. Нет.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Значащие цифры и правила округления	5
Округление при арифметических действиях	6
Задачи	11
1. Константы равновесий в растворах	13
Термодинамическая константа	13
Концентрационная константа	14
Расчет реальных и условных констант	19
Задачи	24
Контрольные вопросы	25
2. Кислотно-основные реакции	27
Основные положения теории кислот и оснований	27
Расчет pH растворов кислот и оснований	31
Задачи	49
Контрольные вопросы	52
3. Реакции комплексообразования	53
Способы выражения констант устойчивости комплексных соединений	53
Функция образования	57
Степень образования комплекса и расчет равновесных концентраций	58
Задачи	67
Контрольные вопросы	68
4. Реакции осаждения — растворения	71
Произведение растворимости	71
Расчет растворимости	72
Расчет условий растворения и осаждения осадков	78
Задачи	82
Контрольные вопросы	83
5. Реакции окисления — восстановления	85
Стандартный электродный потенциал и константа равновесия реакции окисления — восстановления	85
Вычисление стандартных потенциалов полуреакций	89
Расчет произведений растворимости и констант устойчивости комплексов по величинам стандартных потенциалов	96
Формальный потенциал	97
Задачи	103
Контрольные вопросы	105

6. Гравиметрические методы анализа	107
Расчет величины навески	107
Расчет количества осадителя	109
Расчет объема промывной жидкости	113
Обработка результатов гравиметрического анализа	116
Задачи	120
Контрольные вопросы	122
7. Титриметрические методы анализа	126
Способы выражения концентраций	126
Кривые титрования	128
Построение кривых титрования кислот и оснований	129
Титрование одноосновных кислот	130
Титрование многоосновных кислот	138
Титрование одноосновных оснований	142
Титрование многоосновных оснований	148
Построение кривых комплексонометрического титрования	151
Построение кривых окислительно-восстановительного титрования	154
Построение кривых осадительного титрования	160
Выбор индикатора и расчет индикаторных погрешностей	164
Задачи	171
Контрольные вопросы	172
8. Оценка достоверности результатов	178
Виды погрешностей	178
Оценка воспроизводимости	179
Центр распределения выборки	180
Критерии воспроизводимости	181
Объединение выборок по воспроизводимости	185
Оценка правильности	187
Исключение данных	191
Сравнение выборок	192
Правила суммирования погрешностей	197
Задачи	203
Контрольные вопросы	206
9. Графические методы описания равновесий	208
Распределительные диаграммы	208
Кривые образования и диссоциации	223
Концентрационно-логарифмические диаграммы	226
Диаграммы $pM - pH$ в комплексометрии	236
Диаграммы $E - pH$	244
Связь диаграмм состояния и кривых титрования	247
Задачи	252
Контрольные вопросы	253
Литература	255
Приложение	257
Ответы к задачам	264

Евгения Николаевна Дорохова.
Галина Васильевна Прохорова

Задачи и вопросы по аналитической химии

Зав. ред. канд. хим. наук Т. И. Почкаева

Художник Н. В. Зотова

Технический редактор О. Г. Лапко

Оригинал-макет подготовлен А. А. Пудовым

в пакете $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ с использованием кириллических шрифтов
семейства LN

Лицензия ЛР № 010174 от 20.05.97 г.

Подписано к печати 15.11.2000 г. Формат 60 × 90/16.

Гарнитура Computer Modern. Печать офсетная.

Объем 8,50 бум. л. Усл.-печ. л. 17,00. Уч.-изд. л. 13,93.

Изд. № 3/9725. Тираж 10000 экз. Заказ 2358.

Издательство «Мир»

Министерства РФ по делам печати,

телевидения и средств массовых коммуникаций

129820, Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Дианозитивы изготовлены

в издательстве «Мир»

Отпечатано в полном соответствии

с качеством предоставленных дианозитивов

в ОАО «Можайский полиграфический комбинат»

143200, г. Можайск, ул. Мира, 93.