

Р. А. Апакашев, Н. А. Зайцева

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Курс лекций

Екатеринбург – 2019

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский государственный горный университет»



Р. А. Апакашев, Н. А. Зайцева

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Курс лекций по дисциплине «Аналитическая химия»

Екатеринбург – 2019

УДК 543
А76

Р е ц е н з е н т ы: *Кафедра аналитической химии*, Химико-технологический институт (ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»); *Т. И. Красненко*, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии твердого тела (УрО РАН).

Курс лекций рассмотрен на заседании кафедры химии
29.04.2019 г. (протокол №8) и рекомендован для издания.

Печатается по решению Учебно-методического совета
Уральского государственного горного университета.

Апакашев Р. А., Зайцева Н. А.

А76 Теоретические основы аналитической химии: курс лекций / Р. А. Апакашев, Н. А. Зайцева; Урал. гос. горный ун-т. Екатеринбург: Изд-во ФГБОУ ВО «УГГУ», 2019. 100 с.

ISBN 978-5-8019-0473-3

В курсе лекций рассмотрены теоретические основы аналитической химии: электролитическая диссоциация, гомогенные и гетерогенные равновесия, окислительно-восстановительные процессы и их использование в химическом и физико-химическом анализе. Пособие соответствует дисциплинам: «Аналитическая химия», «Химия», «Прикладная химия» направления подготовки дипломированных специалистов "Обогащение полезных ископаемых", «Инженерная защита окружающей среды» и «Экология и природопользование».

Рис. 3. Табл. 9. Библиогр. 7 назв.

УДК 543

ISBN 978-5-8019-0473-3

© Уральский государственный
горный университет, 2019

© Апакашев Р. А., Зайцева Н. А., 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия – наука, являющаяся научной основой прикладного химического анализа. Химический анализ служит основным средством определения состава минералов земной коры, позволяет контролировать состояние окружающей среды, качество продукции нефтеперерабатывающей, горнодобывающей, металлургической промышленности. Международный союз теоретической и прикладной химии рекомендует следующую современную формулировку понятия «аналитическая химия». Аналитическая химия – это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, общие подходы и приборы для получения информации о составе и природе вещества в пространстве и времени. Структуру аналитической химии можно оценить, рассматривая ее методы, например, методы обнаружения (качественный анализ) и количественного определения (количественный анализ), основанные на различных принципах: химические, физико-химические, физические, физико-химические методы.

Аналитическая химия не только разрабатывает теоретические основы методов, их метрологические и другие характеристики, но и предлагает способы анализа различных объектов. Поэтому представляется важным, что для точного и достоверного проведения химического анализа практикующему специалисту необходимо освоить основные теоретические положения соответствующей учебной дисциплины.

Глава 1

ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ

1.1. РАСТВОРЫ

Среди различных веществ, окружающих нас в природе, лишь очень немногие не содержат примесей. Большинство природных и техногенных веществ содержат несколько компонентов и представляют собой смеси. Многие такие смеси являются гомогенными (однородными), т. е. составляющие их компоненты равномерно, на молекулярном уровне, распределены относительно друг друга. Подобные гомогенные системы переменного состава, образованные двумя и более веществами, называют **растворами**.

Примерами растворов служат природные водные системы, многие технические растворы, применяемые при обогащении полезных ископаемых, различные фракции перегонки нефти. Если при образовании раствора равномерное распределение индивидуальных веществ приводит к образованию твердой однофазной системы, то такую систему называют твердым раствором. Твердые растворы составляют основу большинства применяемых в технике сплавов металлов. Эти растворы также распространены среди природных минералов. Кроме жидких и твердых растворов существуют газовые растворы. Воздух, которым мы дышим, представляет собой гомогенную смесь газообразных веществ. В окружающем нас мире можно найти много примеров растворов. Так, воды Мирового океана представляют собой водный раствор большого числа различных веществ.

Природные водные растворы являются сложными физико-химическими системами, образующимися при взаимодействии воды с горными породами и минералами. К природным растворам относятся как поверхностные воды (воды рек, озер, морей, океанов), так и подземные воды (почвенные и грунтовые воды, межпластовые, жильные, карстовые воды и т. п.).

Среднее содержание солей в речных водах составляет около 0,01 % (по массе). Несмотря на относительно малое содержание растворенных солей, их ежегодно выносятся реками в океан более двух миллиардов тонн. Содержание солей в морской воде несравненно больше, чем в речной. Например, для Мирового океана оно составляет в среднем 3,5 %. Среди солей океана значительно преобладают хлориды и сульфаты натрия и магния. Среднее содержание важнейших ионов в морской воде (в массовых процентах) представлено ниже:

Ион	Cl^-	Na^+	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	HCO_3^- , CO_3^{2-}
ω , %	1,9	1,1	0,27	0,13	0,041	0,040	0,011

Основное количество ионов металлов накапливалось в морской воде в результате разрушения горных пород земной поверхности. Кроме отмеченных выше океан содержит практически и все остальные известные химические элементы, но в еще меньших количествах.

Для характеристики составных частей растворов используют понятия «растворитель» и «растворенное вещество». Обычно растворителем называют компонент, сохраняющий свое фазовое состояние при образовании раствора.

Например, при образовании раствора из NaCl и H_2O растворителем является вода, так как именно она переходит в раствор, не меняя своего агрегатного состояния. Если все компоненты раствора до перемешивания находятся в одинаковой фазе, растворителем называют тот компонент, который содержится в наибольшем количестве. Например, в атмосферном воздухе растворителем является азот. Остальные газы, присутствующие в атмосфере в меньшем количестве (кислород, углекислый газ и т. д.), являются растворенными веществами. Количество растворенного компонента принято характеризовать концентрацией раствора.

1.2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Концентрация является одной из важных характеристик раствора. Для качественного описания концентрации используются такие понятия, как разбавленный и концентрированный раствор. Растворы, содержащие очень много растворенного вещества, называют **концентрированными**, содержащие его немного, – **разбавленными**. Концентрированный раствор может быть насыщенным и ненасыщенным.

Для водных растворов веществ при фиксированном значении температуры обычно существует предел насыщения. Например, сколько бы ни находился хлорид натрия в воде при 20 °С, больше 36 г NaCl в 100 г H₂O не растворится, избыточное количество соли останется в твердой фазе.

В насыщенном жидком растворе осадок твердого вещества существует в динамическом равновесии с тем же веществом, находящимся в растворенном состоянии: скорость отрыва частиц с поверхности кристаллов равна скорости их обратного оседания.

Раствор, в котором растворенного вещества меньше, чем в насыщенном растворе, называется ненасыщенным. При внесении в него новых количеств данного вещества последнее растворяется, и концентрация раствора возрастает. Раствор называется пересыщенным, если его концентрация больше, чем у насыщенного раствора. Пересыщенный раствор может образоваться, например, в результате осторожного охлаждения раствора, насыщенного при более высокой температуре. Если внести в него частицу того вещества, которое в нем растворено, весь избыток последнего сразу выкристаллизовывается. Пересыщенные растворы в отличие от насыщенных - неустойчивые системы и способны существовать только в отсутствие контактирующей с ними твердой фазы растворенного вещества (затравки).

Следует принимать во внимание, что насыщенный раствор может содержать очень мало растворенного вещества, если оно плохо растворимо. Например, насыщенный раствор CaSO₄ при 18 °С содержит в 100 г раствора

всего 0,2 г соли, тогда как раствор, содержащий 25 г KNO_3 в 100 г воды при 20 °C, – ненасыщенный.

Для количественного выражения концентрации растворов на практике используют несколько способов. Рассмотрим наиболее распространенные из них.

1. $\omega(X)$ – **массовая доля растворенного вещества**. Определяется отношением массы растворенного вещества X к общей массе раствора. Выражается в процентах или долях единицы:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(\text{раствора})} 100 \% .$$

Например, $\omega(\text{NaCl}) = 2,5 \%$ – массовая доля хлорида натрия в растворе составляет 2,5 %.

2. $C(X)$ – **молярная концентрация** (концентрация количества растворенного вещества X). Определяется числом молей $n(X)$ данного компонента, приходящимся на единицу объема раствора (1 л); размерность моль/л или второе возможное обозначение – M :

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

Например, $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л или $C(\text{HCl}) = 0,1$ М – молярная концентрация раствора соляной кислоты составляет 0,1 моль/л.

3. $\chi(X)$ – **молярная (мольная) доля компонента X** . Определяется отношением числа молей этого компонента к числу молей всех компонентов раствора:

$$\chi(X) = \frac{n(X)}{\sum n_i} .$$

Молярная доля может быть выражена как в долях единицы, так и в процентах. Она является наиболее удобной характеристикой состава при теоретическом анализе растворов, поскольку показывают, какую часть от общего числа частиц в системе составляют частицы искомого компонента.

4. $b(X)$ – **моляльная концентрация** раствора или моляльность. Определяется отношением количества растворенного вещества $n(X)$ к массе растворителя $m(Y)$; измеряется в моль/кг:

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(Y)}.$$

Следует обратить внимание на различие между молярной концентрацией и моляльностью: при определении моляльности используется масса растворителя, при определении молярности – объем раствора.

5. $C_f(\mathcal{E}(X))$ или $C_n(\mathcal{E}(X))$ – **молярная концентрация эквивалента вещества (эквивалентная концентрация)**. Определяется отношением числа молей эквивалента вещества $n_f(X)$ к объему раствора; размерность моль (экв)/л или второе возможное обозначение – n :

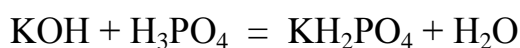
$$C_f(\mathcal{E}(X)) = \frac{n_f(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(\mathcal{E}(X))}.$$

Например, молярная концентрация эквивалента соляной кислоты составляет 0,1 моль/л: $C_f(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л, или $C_f(\text{HCl}) = 0,1$ н; молярная концентрация эквивалента фосфорной кислоты составляет 0,2 моль/л: $C_f(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,2$ моль/л, или $C_f(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,2$ н.

Напомним, что **эквивалент** $\mathcal{E}(X)$ – это реальная либо условная частица (атом, молекула либо какая-то часть молекулы) вещества X , которая эквивалентна одному иону водорода в реакции ионного обмена или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

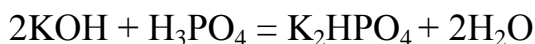
Необходимо особо подчеркнуть, что эквивалент для данного вещества не является неизменной величиной, а зависит от того, в какой конкретной реакции участвует это вещество.

Поскольку для кислот и оснований эквивалент представляет собой частицу вещества, которая в данной реакции высвобождает один ион водорода или соединяется с ним (или каким-либо другим образом эквивалентна ему), то, например, в реакции:



эквивалент фосфорной кислоты равен молекуле H_3PO_4 ($\text{Э}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \text{H}_3\text{PO}_4$), поскольку в рассматриваемой реакции одна молекула кислоты высвобождает только один ион водорода.

В другой реакции:

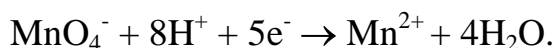


эквивалент кислоты равен половине молекулы ($\text{Э}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4$), так как в рассматриваемой реакции одна молекула кислоты высвобождает два иона водорода.

В случае реакции восстановления KMnO_4 в кислой среде

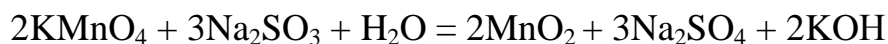


эквивалент KMnO_4 составляет $1/5$ часть молекулы, так как в данной реакции один перманганат-ион (одна молекула перманганата калия) присоединяет пять электронов:

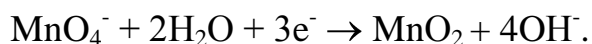


Следовательно, $\text{Э}(\text{KMnO}_4) = 1/5 \text{KMnO}_4$.

Для реакции восстановления KMnO_4 в нейтральной среде



эквивалент KMnO_4 будет равен $1/3$ части молекулы, так как в данной реакции одна молекула перманганата калия присоединяет три электрона:



Следовательно, $\text{Э}(\text{KMnO}_4) = 1/3 \text{KMnO}_4$.

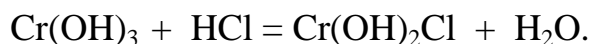
Молярной массой эквивалента вещества X называют массу одного моля эквивалентов этого вещества.

Например, если $\text{Э}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2 \text{H}_3\text{PO}_4$, то $M_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2 M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль}$.

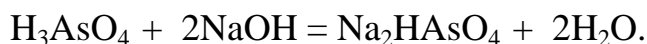
В зависимости от того, какие выполняются расчеты, используется тот способ выражения концентрации раствора, который удобнее использовать. В химическом анализе чаще всего оперируют нормальностью, молярностью и массовой долей.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

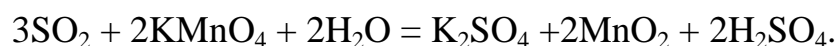
1. Вычислите молярную массу эквивалента основания исходя из уравнения реакции:



2. Вычислите молярную массу эквивалента кислоты исходя из уравнения реакции:



3. Вычислите молярную массу эквивалента перманганата калия исходя из уравнения реакции:



4. Рассчитайте массовую долю вещества в растворе, полученного при растворении 4 г этого вещества в 30 мл воды.

5. Сколько граммов вещества нужно растворить в 460 г воды, чтобы получить 20 % -ный раствор?

6. Сколько граммов соли и воды содержится в 700 г 11 % -го раствора?

7. К 1 л 6 %-го раствора фосфорной кислоты ($\rho = 1,031$ г/мл) прилили 1 л воды. Какова молярная концентрация полученного раствора?

8. К 250 г 20 %-ной серной кислоты добавили 50 мл 60 %-ной кислоты ($\rho = 1,6$ г/мл). Вычислите массовую долю кислоты в полученном растворе.

9. Сколько граммов Na_2CO_3 содержится в 1 л 0,5 н раствора?

10. Вычислите молярность 12 % -го раствора KOH ($\rho = 1,1$ г/мл).

11. В 250 мл раствора KCNS содержится 30 г соли. Вычислите эквивалентную концентрацию раствора.

12. Вычислите молярную концентрацию 20 %-го раствора сульфата железа (II) ($\rho = 1,21$ г/мл).

13. Сколько граммов AgNO_3 и воды надо взять для приготовления 200 мл 0,1 н раствора?

14. Сколько граммов FeCl_3 содержится в 20 мл 0,15 н раствора?
15. Упариванием 500 г раствора с массовой долей соли 10 % получен раствор с массовой долей соли 14 %. Вычислите массу выпаренной при этом воды.
16. Сколько миллилитров воды следует прибавить к 25 мл 40 %-го раствора KOH ($\rho = 1,40$ г/мл), чтобы получить 2 %-ный раствор?
17. Вычислите массу нитрата калия, который следует растворить в 150 г раствора с массовой долей этой соли 10 % для получения раствора с массовой долей 12 %.
18. Из 400 г горячего 50 %-го раствора соли при охлаждении выпало 80 г кристаллов соли. Вычислите массовую долю соли в растворе над осадком.
19. По известной молярной концентрации выразите концентрацию водного раствора через массовую долю растворенного вещества, моляльность, молярную долю и эквивалентную концентрацию:

Номер задачи	Растворенное вещество	Концентрация $C(X)$, моль/л	Плотность раствора, г/мл	Температура, К
1	AgNO_3	1,405	1,194	293
2	AlCl_3	1,185	1,129	291
3	BaCl_2	1,444	1,253	293
4	CaCl_2	1,190	1,101	293
5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,100	1,128	291
6	CdSO_4	1,034	1,198	291
7	FeCl_3	1,900	1,234	293

Ответы. 1. 20 %; 1,468 моль/1000 г; 0,026; 1,405 н. 2. 14 %; 1,22 моль/1000 г; 0,022; 3,555 н. 3. 24 %; 1,52 моль/1000 г; 0,027; 2,89 н. 4. 12 %; 1,23 моль/1000 г; 0,022; 2,38 н. 5. 16 %; 1,161 моль/1000 г; 0,021; 2,2 н. 6. 18 %; 1,053 моль/1000 г; 0,019; 2,068 н. 7. 25 %; 2,055 моль/1000 г; 0,036; 5,7 н.

1.3. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВА И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Растворимостью называют способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Количественно растворимость характеризуется концентрацией насыщенного раствора при определенных температуре и давлении. Растворимость зависит от природы растворенного вещества и растворителя, температуры, внешнего давления. Растворимость твердых, жидких и газообразных веществ в жидкостях во многом зависит от того, являются ли растворенное вещество и растворитель оба полярными или неполярными веществами (взаимная растворимость относительно велика), или одно из них полярно, а другое неполярно (взаимная растворимость незначительна).

Молекула называется **полярной** (дипольной), если в ней центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают и находятся на некотором расстоянии r друг от друга. Мерой полярности молекулы служит **дипольный момент** μ - произведение абсолютной величины заряда e одного из полюсов диполя на расстояние r между центрами зарядов: $\mu = e \cdot r$.

Жидкости, используемые в качестве растворителей, считают малополярными, если дипольный момент образующих их молекул менее $5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. При отнесении растворителей к числу малополярных или сильнополярных можно руководствоваться табличными величинами их диэлектрической проницаемости. Низким значениям дипольного момента ($\mu < 5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), как правило, отвечают низкие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon < 10$); жидкости же, отличающиеся большой полярностью и высокими значениями дипольного момента молекул, характеризуются также и выраженными диэлектрическими свойствами ($\epsilon > 10$).

В табл. 1.1 приведены значения дипольных моментов молекул и диэлектрической проницаемости для наиболее часто применяемых растворителей. Полярные растворители обычно смешиваются в любых пропорциях и

могут также служить хорошими растворителями для других (твердых и газообразных) веществ полярного характера. Точно так же неполярные растворители, обнаруживая неограниченную растворимость друг в друге, могут служить хорошими растворителями для большинства веществ неполярного или малополярного характера. Поэтому задача подбора подходящего растворителя для того или иного вещества может быть упрощена, если известна его полярность.

Таблица 1.1

Значения дипольного момента и диэлектрической проницаемости для распространенных растворителей ($T = 298 \text{ K}$)

Растворитель	$\mu \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$	ϵ
Ацетон CH_3COCH_3	9,8	20,7
Бензол C_6H_6	0	2,28
Вода H_2O	6,1	80,08
Метанол CH_3OH	5,6	32,63
Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	13,3	34,75
Сероуглерод CS_2	0	2,64
Тетрахлорид углерода CCl_4	0	2,24
Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1,3	2,38
Хлороформ CHCl_3	3,8	4,72
Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5,7	25,2

Растворимость различных веществ в одном и том же растворителе, например в воде, может изменяться в значительных пределах. Принято считать легкорастворимым вещество, растворимость которого при комнатной температуре (293 K) превышает 10 г на 100 г растворителя. Если растворимость находится в пределах 0,01 – 1,00 г на 100 г растворителя, то вещество

считают труднорастворимым. При растворимости менее 0,01 г на 100 г растворителя вещество считают практически нерастворимым.

Образование раствора двумя веществами, каждое из которых находится в конденсированном состоянии (твердом или жидком), обычно сопровождается сравнительно небольшими изменениями объема (чаще всего в сторону сокращения). При этом давление незначительно влияет на величину их взаимной растворимости. Лишь при давлениях порядка 10^9 Па удастся отметить существенное изменение взаимной растворимости такого рода веществ, причем характер этого изменения можно предсказать, исходя из принципа Ле Шателье – Брауна. Если при образовании раствора из двух твердых или жидких веществ *A* и *B* происходит сокращение объема, то увеличение давления оказывает положительное влияние на их взаимную растворимость. Если же при растворении имеет место увеличение объема системы, то давление оказывает отрицательное влияние на растворимость. Например, растворение нитрата аммония NH_4NO_3 в воде сопровождается увеличением объема и при давлениях порядка 10^9 Па растворимость этого вещества в воде уменьшается примерно вдвое в сравнении с растворимостью при атмосферном давлении. Если растворяемое вещество газ, а растворителем является жидкость (или твердое вещество), то образование раствора сопровождается значительным сокращением объема системы. В соответствии с этим растворимость газов в жидкостях заметно возрастает по мере увеличения давления.

Растворяемое вещество взаимодействует с молекулами растворителя. В результате в растворе образуются соединения, состоящие из растворенного вещества и растворителя. Такие соединения получили название «сольваты» (от латинского *solvere* – растворять), а если растворитель – вода, то «гидраты». Состав сольватов в растворе непостоянен: он меняется с изменением концентрации и температуры раствора. Наряду с сольватами (гидратами) в растворе имеются и свободные молекулы растворителя. Поэтому состав раствора в отличие от химических соединений может меняться в широких пределах. Некоторые гидраты оказываются нестойкими, легко разлагаются при выпа-

ривании раствора. Некоторые гидраты настолько прочны, что их удается выделить, охлаждая или выпаривая раствор. Вещества, в кристаллы которых входят молекулы воды, называются кристаллогидратами, а содержащаяся в них вода – кристаллизационной. Состав кристаллогидратов принято изображать формулами, показывающими, какое количество кристаллизационной воды содержит кристаллогидрат: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллогидраты довольно часто используются при приготовлении растворов. В этом случае при расчете массы навески кристаллогидрата необходимо учитывать, что кристаллизационная вода дает свой вклад в величину молярной массы этого вещества, а концентрация полученного раствора определяется в пересчете на безводную соль.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Сколько граммов медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ требуется для приготовления 150 г 8 %-го раствора в расчете на безводную соль?
2. Сколько граммов кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления 2 л 0,2 М раствора Na_2CO_3 ?
3. Какая масса алюминиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ требуется, чтобы приготовить 300 мл 0,20 М раствора $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$?
4. Вычислите массовую долю сульфата натрия в растворе, приготовленного растворением 240 г глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 760 мл воды.
5. Сколько граммов купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ можно получить из 1 л 12 %-го раствора безводной соли FeSO_4 , если плотность раствора $\rho = 1,122$ г/мл?
6. До какого объема нужно довести раствор, содержащий 25,0 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чтобы нормальная концентрация полученного раствора была 0,50 н по отношению к реакциям полного обмена?
7. Сколько граммов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нужно добавить к 200 граммам 5 %-го раствора сульфата меди, чтобы приготовить 9 %-ный раствор этой соли?

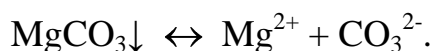
8. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 5 л раствора карбоната натрия с массовой долей 15 % ($\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$)?

9. При некоторой температуре массовая доля Na_2SO_4 в растворе равна 30 %. Сколько кристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ выделится из 1,2 кг раствора при охлаждении до 18 °С? Растворимость Na_2SO_4 при 15 °С равна 11,7 %, а при 20 °С – 16,1 % по отношению к массе раствора.

1.4. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНОРАСТВОРИМОГО ВЕЩЕСТВА

Рассмотрим гетерогенное химическое равновесие, возникающее в растворах при частичном растворении труднорастворимых веществ.

Для того чтобы между твердым веществом и его раствором установилось равновесие, раствор должен быть насыщенным и находиться в соприкосновении с не полностью растворившимся веществом. В качестве примера рассмотрим насыщенный раствор магнезита, находящийся в контакте с твердым MgCO_3 . Химическое уравнение этого равновесия имеет вид:



Следовательно, в насыщенном растворе труднорастворимого электролита протекают два взаимно противоположных процесса: растворение, т. е. переход ионов из осадка в раствор, и кристаллизация – переход ионов из раствора в осадок. Выражение для константы равновесия при растворении MgCO_3 имеет вид:

$$K_c = \frac{C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-})}{C(\text{MgCO}_3)}. \quad (1.1)$$

Так как концентрация твердого вещества есть величина постоянная, можно домножить обе части выражения (1.1) на концентрацию MgCO_3 . Тогда получим:

$$K_c \cdot C(\text{MgCO}_3) = \text{const} = C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}). \quad (1.2)$$

Постоянная в полученном выражении (1.2) называется **произведением растворимости** и обозначается ПР:

$$\text{ПР}(\text{MgCO}_3) = C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}).$$

При диссоциации труднорастворимого вещества не на два, а на большее число ионов последнее необходимо учитывать. В подобном случае произведение растворимости равно произведению молярных концентраций ионов, на которые диссоциирует вещество, каждая из которых возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту при соответствующем ионе в уравнении равновесия.

Если произведение концентраций ионов в растворе труднорастворимого вещества достигает величины его произведения растворимости при данной температуре, то раствор становится насыщенным относительно этого электролита. Наоборот, если произведение концентраций ионов в растворе меньше произведения растворимости, раствор будет ненасыщенным и вещество перейдет в раствор. Понятно, что, если произведение концентраций ионов в растворе по какой-либо причине окажется больше произведения растворимости, раствор станет пересыщенным и из него выделится осадок.

Следовательно, в случае MgCO_3 имеем:

в ненасыщенном растворе $C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) < \text{ПР}(\text{MgCO}_3)$;

в насыщенном растворе $C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) = \text{ПР}(\text{MgCO}_3)$;

в пересыщенном растворе $C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) > \text{ПР}(\text{MgCO}_3)$.

Поскольку произведение концентраций ионов в насыщенном растворе труднорастворимого вещества – величина постоянная, то при увеличении концентрации одного из ионов концентрация другого иона должна уменьшаться за счет выпадения части вещества из раствора в осадок. Образование осадка будет продолжаться до тех пор, пока произведение концентраций ионов в растворе не станет равным произведению растворимости.

Рассмотрим вопрос о влиянии избытка реактива на количество осаждающихся ионов. С этой целью проанализируем ситуацию, когда к раствору CaCl_2 добавляют эквивалентное количество Na_2SO_4 . Часть ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , соответствующая произведению растворимости $C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = \text{ПР}(\text{CaSO}_4)$, останется в растворе. Прибавим к раствору еще небольшое количество Na_2SO_4 . Концентрация SO_4^{2-} над осадком CaSO_4 увеличится, но так как произведение концентрации ионов должно оставаться постоянным, то часть ионов Ca^{2+} , соответствующая избытку SO_4^{2-} , из раствора вновь выпадет в осадок. Чем больше мы прибавим Na_2SO_4 , тем больше станет концентрация SO_4^{2-} в растворе и тем меньше в нем останется неосажденных ионов Ca^{2+} .

Таким образом, дополнительное введение в раствор труднорастворимого вещества ионов, образующихся при его диссоциации, понижает растворимость труднорастворимого вещества и, следовательно, повышает полноту его осаждения.

Теперь рассмотрим другой важный вопрос: как повысить растворимость труднорастворимых соединений? Допустим, требуется перевести в раствор осадок $\text{Be}(\text{OH})_2$. Напомним, что раствор, находящийся в соприкосновении с осадком, является насыщенным. В таком растворе:

$$C(\text{Be}^{2+}) \cdot C^2(\text{OH}^-) = \text{ПР}(\text{Be}(\text{OH})_2).$$

Прибавим к раствору соляную кислоту. При диссоциации HCl образуются ионы H^+ . Эти ионы, взаимодействуя в растворе с ионами OH^- растворившейся части $\text{Be}(\text{OH})_2$, будут связывать их в недиссоциированные молекулы H_2O . Поэтому произведение $C(\text{Be}^{2+}) \cdot C^2(\text{OH}^-)$ станет меньше $\text{ПР}(\text{Be}(\text{OH})_2)$, т. е. раствор окажется ненасыщенным относительно $\text{Be}(\text{OH})_2$. Согласно принципу Ле Шателье - Брауна, для восстановления нарушенного равновесия часть осадка $\text{Be}(\text{OH})_2$ перейдет в раствор. При этом произведение $C(\text{Be}^{2+}) \cdot C^2(\text{OH}^-)$ вновь станет равным $\text{ПР}(\text{Be}(\text{OH})_2)$. Если прибавление кислоты продолжать, то равновесие между осадком и ионами в растворе будет все время нарушаться, и все новые и новые порции осадка будут переходить в раствор. Это будет продолжаться до тех пор, пока весь осадок не растворится.

Таким образом, чтобы растворить осадок, нужно уменьшить концентрацию хотя бы одного из ионов, образующихся при диссоциации труднорастворимого вещества. Этого можно достичь, связывая один из ионов, на которые диссоциирует труднорастворимое вещество, либо в слабодиссоциирующее соединение, либо в еще менее растворимое или в газообразное вещество.

С величиной произведения растворимости связано решение многих практических задач, касающихся образования или растворения осадков. По величине произведения растворимости электролита можно вычислить его растворимость и, наоборот, зная растворимость вещества, можно подсчитать величину его произведения растворимости. Рассмотрим несколько примеров.

Задача 1. Выяснить, образуется ли осадок AgCl , если к 5 мл 0,1 М раствора AgNO_3 прибавить 5 мл 0,1 М раствора HCl ? $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$.

Решение.

Чтобы ответить на поставленный вопрос, необходимо предварительно подсчитать $C(\text{Ag}^+)$ и $C(\text{Cl}^-)$. Если произведение $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-)$ будет больше, чем $\text{PP}(\text{AgCl})$, осаждение произойдет.

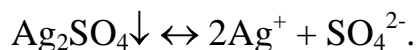
При смешивании исходных растворов происходит удвоение объема, поэтому концентрация каждого иона уменьшается до половины первоначальной величины, т. е. $C(\text{Ag}^+)$ и $C(\text{Cl}^-)$ станут по $0,1/2 = 0,05$ моль/л. Следовательно, $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = 0,05 \cdot 0,05 = 2,5 \cdot 10^{-3}$. $2,5 \cdot 10^{-3} > 1,56 \cdot 10^{-10}$.

Поскольку произведение концентраций ионов оказалось больше PP , то раствор пересыщен в отношении растворенной соли, и часть ее выпадает в осадок.

Ответ: Осадок AgCl в указанных условиях образуется.

Задача 2. Растворимость сульфата серебра при комнатной температуре составляет $2,68 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Определить $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$.

Решение.



$$\text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}).$$

1. Определим молярные концентрации ионов:

$$C(\text{Ag}^+) = 2C(\text{Ag}_2\text{SO}_4), C(\text{SO}_4^{2-}) = C(\text{Ag}_2\text{SO}_4).$$

2. Рассчитаем произведение растворимости соли:

$$\text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = 4 \cdot C^3(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 4 \cdot (2,68 \cdot 10^{-2})^3 = 7,70 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Ответ: } \text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 7,70 \cdot 10^{-5}.$$

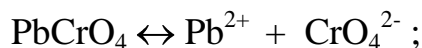
Ввиду того, что абсолютно не растворимых в воде веществ нет, ни один из ионов никогда не может быть осажден из раствора полностью; часть осаждаемых ионов остается в растворе. Поэтому при осаждении того или иного иона надо подбирать такой реактив, который давал бы с осаждаемым ионом осадок с наименьшим произведением растворимости.

Задача 3. Какой ион, CrO_4^{2-} или SO_4^{2-} , полнее осаждает ионы Pb^{2+} из раствора? $\text{PP}(\text{PbCrO}_4) = 1,8 \cdot 10^{-14}$, $\text{PP}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Решение.

$\text{PP}(\text{PbCrO}_4) < \text{PP}(\text{PbSO}_4)$, следовательно, ион CrO_4^{2-} более полно осаждает ион Pb^{2+} . Подтвердим это соответствующими расчетами.

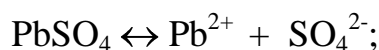
1. Определим молярную концентрацию ионов свинца в насыщенном растворе PbCrO_4 :



$$\text{PP}(\text{PbCrO}_4) = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-}) = C^2(\text{Pb}^{2+});$$

$$C(\text{Pb}^{2+}) = \sqrt{\text{PP}(\text{PbCrO}_4)} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-14}} = 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

2. Определим молярную концентрацию ионов свинца в насыщенном растворе PbSO_4 :



$$\text{PP}(\text{PbSO}_4) = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = C^2(\text{Pb}^{2+});$$

$$C(\text{Pb}^{2+}) = \sqrt{\text{PP}(\text{PbSO}_4)} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

3. Таким образом, концентрация ионов Pb^{2+} в насыщенном растворе PbCrO_4 в $1,26 \cdot 10^{-4} / 1,34 \cdot 10^{-7} = 940$ раз меньше, чем в насыщенном растворе PbSO_4 .

Ответ: ион CrO_4^{2-} более полно осаждает ион Pb^{2+} .

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определите растворимость Ag_2S в г/л, если $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{S}) = 1,1 \cdot 10^{-49}$.
2. Растворимость BaCO_3 в воде составляет $8,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите $\text{PP}(\text{BaCO}_3)$.
3. Концентрация Fe^{2+} в насыщенном растворе FeS равна $6,0 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Вычислите $\text{PP}(\text{FeS})$.
4. Определите $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, если растворимость соли $2,6 \cdot 10^{-2}$ г/л.
5. $\text{PP}(\text{MgC}_2\text{O}_4) = 8,1 \cdot 10^{-5}$. Определите концентрацию ионов Mg^{2+} (г/л) в насыщенном растворе соли.
6. Растворимость Ag_2SO_4 равна $2,7 \cdot 10^{-2}$ М. Определите $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$.
7. Определите концентрацию ионов Ba^{2+} (г/л) в насыщенном растворе $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$. $\text{PP}(\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2) = 3,2 \cdot 10^{-5}$.
8. $\text{PP}(\text{SrC}_2\text{O}_4) = 6,25 \cdot 10^{-8}$. Найдите растворимость соли в г/л.
9. Концентрация ионов F^- в насыщенном растворе CaF_2 равна $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найдите $\text{PP}(\text{CaF}_2)$.
10. $\text{PP}(\text{CaCO}_3) = 4,9 \cdot 10^{-9}$. Найдите растворимость CaCO_3 в г/л.
11. К 20 мл 0,02 н раствора BaCl_2 прибавили 20 мл 0,001 М раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпадет ли осадок, если $\text{PP}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 4,1 \cdot 10^{-6}$?
12. Выпадет ли осадок, если к 20 мл 0,01 н раствора AgNO_3 прибавить 20 мл 0,01 М раствора NaCl ? $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$.
13. Выпадет ли осадок при смешивании равных объёмов 0,01 н растворов AgNO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$? $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2,0 \cdot 10^{-7}$.

Глава 2

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

2.1. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Растворы (расплавы) веществ, проводящие электрический ток, называют **электролитами**. Растворы электролитов в равных молярных концентрациях с растворами неэлектролитов показывают большее осмотическое давление, большее понижение давления пара и температуры замерзания, большее повышение температуры кипения.

Подобное поведение электролитов объяснил шведский физикохимик **Аррениус**. Он **предложил теорию электролитической диссоциации**, согласно которой молекулы растворенных веществ в водных растворах электролитов в большей или меньшей степени диссоциируют (распадаются) на самостоятельные заряженные частицы - ионы.

Каждый электролит образует при диссоциации два рода ионов: положительно заряженные - **катионы** и отрицательно заряженные - **анионы**. Заряд иона соответствует его валентности. Во всех случаях диссоциации электролита сумма зарядов катионов равна сумме зарядов анионов. Поэтому раствор в целом электронейтрален. Электролитическая диссоциация - обратимый процесс. Следовательно, в растворе электролита, наряду с ионами, имеются и нераспавшиеся молекулы.

Из изложенного следует, что диссоциация электролита увеличивает общее число частиц в растворе в сравнении с неэлектролитом. Поэтому, если учитывать как самостоятельные частицы не только молекулы, но и ионы, то становится понятным, почему повышение осмотического давления, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора электролита оказываются значительно больше, чем у раствора неэлектролита с такой же молярной концентрацией.

Согласно современным представлениям, электролитическая диссоциация происходит в результате взаимодействия ионов или полярных молекул вещества с полярными молекулами растворителя (рис. 2.1). При этом образуются сольваты (в водных растворах - гидраты) ионов (рис. 2.2). Соответствующий процесс сопровождается выделением энергии. Образование сольватов (гидратов) является основной причиной диссоциации электролитов на ионы.

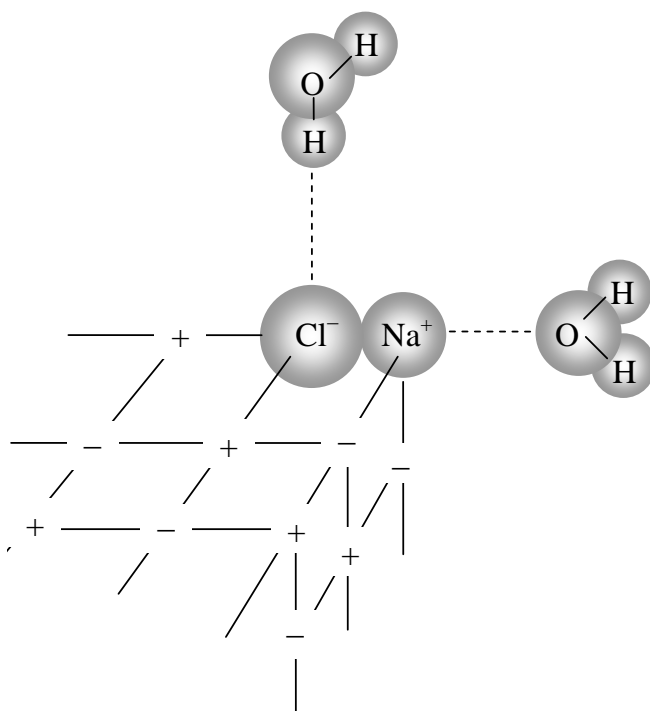


Рис. 2.1. Взаимодействие ионов NaCl с полярными молекулами H_2O

Природа превращений растворенного вещества в растворе самым тесным образом зависит от химических свойств этого вещества и растворителя. Растворитель, принимая непосредственное участие в химических превращениях растворенного вещества, оказывает влияние на механизм и глубину превращения последнего. Так, для того чтобы разорвать связь между катионами и анионами в 1 моле, например NaCl , надо затратить 800 кДж. Откуда же берутся эти 800 кДж при растворении NaCl в воде?

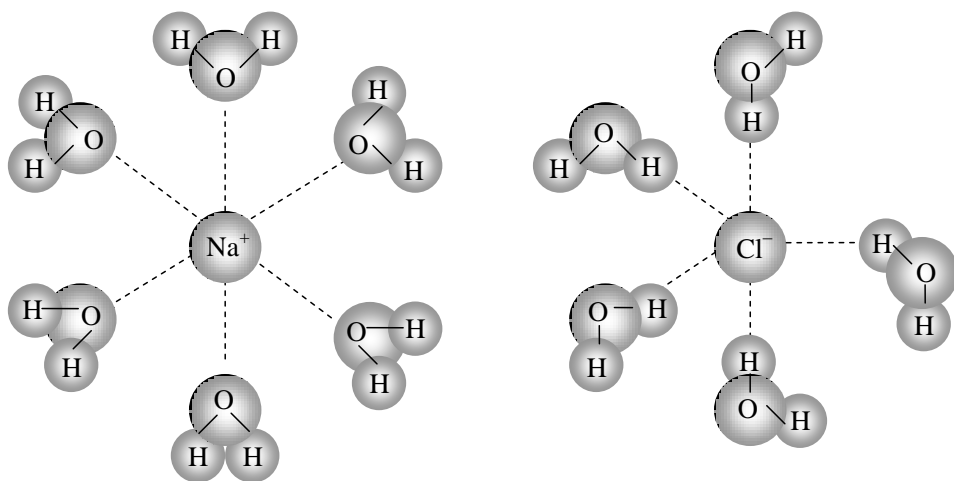
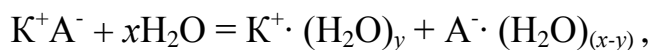


Рис. 2.2. Гидратированные ионы в растворе NaCl

Теплота гидратации иона Na^+ равна приблизительно 425 кДж/моль, а иона Cl^- - приблизительно 350 кДж/моль. В сумме это составляет 775 кДж/моль - немногим меньше энергии кристаллической решетки NaCl (800 кДж/моль). Поэтому при растворении хлористого натрия в воде происходит охлаждение на 5 - 6 градусов по сравнению с ее исходной температурой.

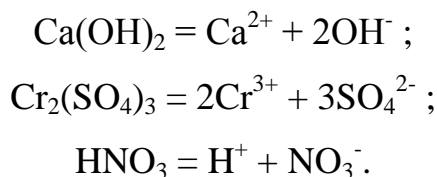
Есть вещества, образование водных растворов которых, наоборот, сопровождается выделением тепла. Например, растворение хлороводорода сопровождается довольно сильным разогреванием образующегося раствора. Действительно, энергия связи в молекуле HCl равна 1360 кДж/моль. Теплота гидратации протона равна 1100 кДж/моль, что в сумме с теплотой гидратации иона Cl^- дает общую теплоту гидратации HCl 1450 кДж/моль, а это заметно больше энергии связи H - Cl. Вот почему при образовании раствора соляной кислоты происходит заметное разогревание.

Для процесса растворения в воде соединений с ионной связью, в узлах кристаллической решетки которых находятся ионы, в общем виде можно записать:



где $\text{K}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ и $\text{A}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_{(x-y)}$ - гидратированные катионы и анионы.

На практике уравнения электролитической диссоциации обычно записывают без гидратирующих молекул воды, например:



Распаду на ионы подвергаются также и вещества, состоящие из молекул с полярной ковалентной связью. В этом случае под действием полярных молекул воды происходит гетеролитический разрыв ковалентной связи: электронная пара, осуществляющая связь, целиком остается у одного из атомов. Таким образом полярная связь превращается в ионную, и молекула диссоциирует на гидратированные ионы.

2.2. СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Согласно теории электролитической диссоциации, в растворах распадается на ионы только часть молекул электролита. Отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул называется **степенью электролитической диссоциации** α . Например, если в 1 л раствора содержится 0,05 моль азотистой кислоты HNO_2 и из них 0,001 моль диссоциирует на ионы, то степень диссоциации при этом составит: $\alpha = 0,001/0,05 = 0,02$, или 2 %.

Степень электролитической диссоциации электролита может быть определена различными методами: по электропроводности раствора, по понижению температуры его замерзания и т. д. При одинаковых условиях (одни и те же растворитель, концентрация раствора, температура, присутствие или отсутствие электролита с одноименным ионом) разные электролиты имеют различную степень диссоциации, зависящую от природы самого электролита.

По способности к диссоциации все электролиты делят на слабые и сильные. **Слабые электролиты** в растворах содержатся как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных молекул. **Сильные электролиты** в растворе диссоциируют практически полностью. Принимают, что для слабых электролитов $\alpha < 2 \%$, для сильных – $\alpha > 30 \%$.

С разбавлением раствора степень электролитической диссоциации слабого электролита увеличивается и, наоборот, при повышении концентрации - уменьшается. Степень диссоциации электролита зависит от температуры: с повышением температуры она увеличивается для электролитов, диссоциация которых сопровождается поглощением теплоты, и уменьшается для электролитов, диссоциация которых сопровождается выделением теплоты.

На степень диссоциации электролита существенное влияние оказывает прибавление к его раствору сильного электролита с одноименным ионом. Например, к водному раствору плавиковой кислоты, в незначительной степени диссоциирующей по уравнению $\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$, прильем соляную кислоту HCl . Концентрация ионов водорода, являющихся одним из продуктов диссоциации HCl , сильно увеличится. Вследствие этого равновесие обратимого процесса диссоциации плавиковой кислоты сместится в сторону образования недиссоциированных молекул HF , степень ее диссоциации при этом понизится. Подобным же образом будут действовать и растворимые в воде соли плавиковой кислоты. При добавлении последних в растворе значительно возрастает концентрация анионов F^- , что также уменьшает степень диссоциации HF . Таким образом, **степень электролитической диссоциации слабого электролита значительно понижается при добавлении к его раствору сильного электролита с одноименным ионом.**

Диссоциация молекул слабых электролитов на ионы в растворах протекает как обратимый процесс. Например, диссоциация уксусной кислоты выражается уравнением $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.

Как и во всяком обратимом процессе, в данном случае устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами кислоты CH_3COOH и ионами H^+ , CH_3COO^- . Выразим в общем виде константу данного химического равновесия, обозначив ее K_d :

$$K_d = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{C(\text{CH}_3\text{COOH})} . \quad (2.1)$$

K_d в выражении (6.1) называется константой электролитической диссоциации. Величина константы характеризует силу кислот и оснований. Чем она больше, тем сильнее электролит. Например, азотистая кислота сильнее уксусной ($K_d(\text{HNO}_2) = 4,5 \cdot 10^{-4}$, $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Основываясь на законе действия масс, можно вывести уравнение, связывающее константу диссоциации слабого электролита со степенью его диссоциации. Так, если молярная концентрация уксусной кислоты равна C , а степень диссоциации составляет величину α , то концентрация каждого из ионов, образующихся при диссоциации, будет равна αC , а концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH – $(1 - \alpha)C$. Тогда выражение для константы диссоциации можно записать в следующем виде:

$$K_d = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} . \quad (2.2)$$

Уравнение (2.2) выражает **закон разбавления Оствальда**, справедливый для растворов слабых бинарных электролитов, из одной молекулы которых при диссоциации образуется два иона. Это уравнение связывает между собой константу диссоциации электролита, степень диссоциации и концентрацию электролита. В несильно разбавленных растворах слабых электролитов степень диссоциации очень мала, поэтому величину $(1 - \alpha)$ можно принять равной единице. Тогда предыдущая формула принимает более простой вид:

$$K_d = C\alpha^2, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} . \quad (2.3)$$

В соответствии с полученным выражением (2.3), закон разбавления Оствальда

формулируется так: **степень электролитической диссоциации слабых бинарных электролитов обратно пропорциональна корню квадратному из их концентрации**. Закон разбавления позволяет вычислять степень диссоциации при различных концентрациях, если известна константа диссоциации электролита. Наоборот, определив степень диссоциации при какой-нибудь концентрации, несложно рассчитать константу диссоциации.

Константа диссоциации слабого электролита - величина постоянная и практически не зависит от концентрации раствора, а зависит только от температуры. Степень же диссоциации зависит от концентрации. С разбавлением раствора слабого электролита степень диссоциации увеличивается. Константа электролитической диссоциации дает более общую характеристику электролита, чем степень диссоциации. Сильные электролиты не подчиняются этому закону. Для них K_d с увеличением концентрации непрерывно возрастает.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Вычислите концентрацию ионов H^+ в 0,05 н растворе уксусной кислоты, если $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
2. Вычислите концентрацию ионов H^+ в растворе угольной кислоты, если $K_{d1} = 3 \cdot 10^{-7}$, а степень диссоциации по первой ступени $\alpha = 1,74 \%$.
3. Вычислите K_d муравьиной кислоты, если степень её диссоциации в 0,2М растворе $\alpha = 3,2 \%$.
4. Вычислите степень диссоциации синильной кислоты HCN в 0,05 н растворе, если $K_d = 7,2 \cdot 10^{-10}$.
5. Вычислите концентрацию ионов OH^- в растворе гидроксида аммония, если его молярная концентрация 0,02 моль/л, а $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
6. Вычислите степень диссоциации гидроксида аммония в растворе с молярной концентрацией 0,01 моль/л, если $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

2.3. АКТИВНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ

Даже в умеренно концентрированном растворе сильного электролита ионы находятся на таких достаточно близких расстояниях, что электростатическое взаимодействие оказывает заметное влияние на характер их движения. Одноименно заряженные ионы взаимно отталкиваются, а разноименно заряженные - взаимно притягиваются. В результате в растворе вокруг ионов создается «атмосфера» из частиц с противоположным зарядом. Эта атмосфера замедляет движение ионов в растворе, что ведет к уменьшению электропроводности раствора и создает впечатление неполной диссоциации электролита. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее электростатическое взаимодействие ионов, тем меньше скорость передвижения их в электрическом поле и тем меньше будет электропроводность раствора.

Аналогичным образом межионные силы влияют и на другие свойства раствора электролита, зависящие от концентрации ионов. Повышение концентрации раствора приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, как действовало бы частичное соединение ионов в молекулы, т. е. уменьшает степень диссоциации. Поэтому, измеряя электропроводность, определяют лишь кажущуюся степень диссоциации. Так, например, степень диссоциации в 0,1 н растворе HCl, вычисленная по электропроводности, составляет 84 % от действительной, которая наблюдалась бы в этом растворе при отсутствии взаимодействия ионов друг с другом.

Для учета влияния электростатического взаимодействия ионов на химические и физические свойства растворов сильных электролитов, истинную концентрацию ионов C заменяют активностью a —условной эффективной концентрацией. **Активность выражает концентрацию ионов в растворе данного электролита с учетом влияния взаимодействия ионов, гидратации и других эффектов.** Между активностью и действительной концентрацией ионов существует зависимость:

$$a = f \cdot C,$$

где f – коэффициент активности, учитывающий взаимодействие ионов в растворе электролита.

Коэффициент активности обычно меньше единицы. В очень разбавленных растворах сильных электролитов ($C < 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) коэффициент активности принимают равным единице. В этом случае $a = C$.

Коэффициент активности данного иона в растворе, содержащем несколько различных видов ионов, зависит от концентраций и зарядов всех ионов. Мерой межионного взаимодействия между всеми ионами является **ионная сила раствора**. Ионной силой раствора называется величина μ , численно равная полусумме произведений концентрации каждого иона на квадрат его заряда:

$$\mu = \frac{1}{2}(z_1^2 C_1 + z_2^2 C_2 + z_3^2 C_3 + \dots),$$

где z – заряд иона.

Например, для раствора, содержащего в 1 л 0,01 моль CaCl_2 и 0,1 моль Na_2SO_4 , ионная сила $\mu = 1/2(0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33$.

По величине ионной силы раствора можно рассчитать коэффициент активности иона: $\lg f = -0,5z^2 \sqrt{\mu}$. Коэффициент активности с увеличением ионной силы раствора уменьшается. В растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности ионов равны между собой.

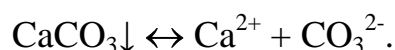
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Вычислите ионную силу μ для 0,01 М раствора сульфата калия.
2. Вычислите коэффициент активности f для ионов Fe^{3+} в 0,01 М растворе хлорида железа (III).
3. Вычислите активную концентрацию ионов OH^- в 0,05 н растворе KOH .
4. Рассчитайте активность ионов OH^- в 0,02 М растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
5. Вычислите активные концентрации ионов Mg^{2+} , SO_4^{2-} и Cl^- в растворе, содержащем в 1 литре 2 г MgCl_2 и 5 г MgSO_4 .

2.4. СОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ

Выше отмечено, если в растворе электролита коэффициент активности $f < 1$, то на движение ионов оказывает влияние их электростатическое взаимодействие. В этом случае во все уравнения на основе закона действующих масс, включая выражение произведения растворимости, вместо концентрации надо подставлять меньшую по величине активность.

Произведем соответствующую замену на примере минерала кальцита, состав которого соответствует химической формуле малорастворимого карбоната кальция CaCO_3 :



$$\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) = f(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{Ca}^{2+}) \cdot f(\text{CO}_3^{2-}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}).$$

Преобразуем полученное выражение произведения растворимости кальцита:

$$C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{\text{ПР}(\text{CaCO}_3)}{f(\text{Ca}^{2+}) \cdot f(\text{CO}_3^{2-})}. \quad (2.4)$$

Числитель дроби в правой части выражения (6.4) является постоянной величиной, зависящей только от температуры. Знаменатель же этого отношения уменьшается с ростом ионной силы раствора. В свою очередь, ионная сила раствора растет при добавлении любого сильного электролита. С уменьшением знаменателя будет расти правая часть анализируемого выражения и, соответственно, вырастет произведение молярных концентраций ионов, образующихся при диссоциации кальцита в насыщенном растворе. Последнее означает рост растворимости труднорастворимого вещества при введении в его раствор каких-либо сильных электролитов. Явление носит название «**солевой эффект**».

Одним из наиболее важных природных равновесий с участием кальцита является образование твердого CaCO_3 в морской воде. Равновесие между твердым CaCO_3 и ионами Ca^{2+} и CO_3^{2-} , находящимися в океанической воде,

имеет важное значение для развития многих морских организмов и формирования отложений на морском дне. Произведение растворимости CaCO_3 в морской воде при $20\text{ }^\circ\text{C}$ имеет величину $6,0 \cdot 10^{-7}$, тогда как в пресной воде при этой температуре оно составляет $2,8 \cdot 10^{-9}$. Равновесие растворения CaCO_3 в морской воде смещено в сторону большей растворимости из-за влияния других ионов (солевой эффект), присутствующих в воде. Более чем 100-кратное увеличение растворимости CaCO_3 в морской воде обусловлено межионным взаимодействием в водной среде с высокой концентрацией ионов.

На глубинах до 1 км океан пересыщен карбонатом кальция. Это означает, что ионное произведение $C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-})$ больше произведения растворимости CaCO_3 . Однако скорость удаления CaCO_3 в результате осаждения или образования раковин и скелетных тканей морских организмов очень невелика. На больших глубинах, где концентрация Ca^{2+} снижается, океаническая вода оказывается ненасыщенной в отношении CaCO_3 . После гибели морских организмов их карбонатные скелеты, образовавшиеся вблизи поверхности, опускаются на глубину и растворяются там. На глубинах, превышающих 3 - 4 км, в отложениях морского дна содержится очень мало CaCO_3 .

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Во сколько раз изменится растворимость карбоната кальция в воде по сравнению с растворимостью его в 0,1 н растворе хлорида калия?
2. Рассчитайте растворимость оксалата кальция CaC_2O_4 (в моль/л) в 0,1 н растворе хлорида калия, если $\text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$.
3. Рассчитайте растворимость PbCO_3 (в г/л) в 0,1 н растворе хлорида натрия, если $\text{ПР}(\text{PbCO}_3) = 7,5 \cdot 10^{-14}$.
4. Вычислите растворимость йодида серебра (в г/л) в 0,5 М растворе нитрата калия, если $\text{ПР}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$.
5. Сравните растворимость $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ в воде и 0,2 М NaNO_3 . ($\text{ПР} = 6,0 \cdot 10^{-39}$). Во сколько раз они отличаются?

Глава 3

РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

Протекающие в растворах электролитов реакции ионного обмена подчиняются общему правилу, сформулированному ниже:

реакции ионного обмена в растворах электролитов протекают в направлении образования наименее диссоциирующих соединений, труднорастворимых и газообразных веществ, т. е. в направлении образования:

- слабых кислот,
- слабых оснований,
- воды,
- осадков,
- газообразных (летучих) веществ.

*Молекулы этих веществ
в реакциях ионного обмена
на ионы не расписывают*

Рассмотрим соответствующие реакции более подробно с учетом классификации электролитов (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Классификация электролитов

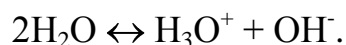
Электролиты			
сильные		слабые	
кислоты	основания	кислоты	основания
H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_3 , HMnO_4	LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2	H_2SO_3 , HNO_2 , HF , HCN , H_2CO_3 , H_3AsO_3 , CH_3COOH	Все трудно- растворимые и NH_4OH
Растворимые соли		H_2O	

Реакция соли с солью протекает, когда исходные соли растворимы, а одна из вновь образующихся выпадает в осадок. Реакция возможна и в том случае, если одна из исходных солей является труднорастворимой, но при этом вновь образующаяся соль характеризуется еще меньшей растворимостью. Реакция соли с кислотой возможна, если сильная кислота вытесняет более слабую, если образуется новая нерастворимая соль. Так, серная кислота в водном растворе является более сильным электролитом, чем большинство других кислот и поэтому вытесняет их из солей.

Ряд гидроксидов в реакциях ионного обмена проявляет как основные, так и кислотные свойства. Характер проявляемых свойств зависит от второго реагента, с которым такой гидроксид вступает в реакцию. Подобные гидроксиды называют амфотерными. К амфотерным гидроксидам относят: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и некоторые другие.

3.1. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ pH

Вода - наиболее распространенный растворитель различных веществ. Поэтому физико-химические свойства воды имеют большое значение во многих областях экспериментальной и прикладной химии. Так, например, от содержания ионов H^+ в воде сильно зависят растворимость различных минералов, разложение химических загрязнителей в сточных водах, скорость коррозии металлических материалов, а также пригодность воды для использования в технологических процессах. Обычно вода, не содержащая растворенных веществ, рассматривается как очень слабый электролит. Тем не менее ее молекулы, хотя и в очень малой степени, диссоциируют, проявляя способность к самоионизации:



В этом процессе одна молекула воды действует как донор протона, т. е. как отдает протон, а другая – как акцептор, т. е. присоединяет протон. Обычно вместо ионов гидроксония H_3O^+ говорят об ионах водорода, и состояние динамического равновесия электролитической диссоциации воды упрощенно выражают уравнением:



Применив закон действия масс к диссоциации воды, можно записать общий вид соответствующей константы диссоциации:

$$K_{\text{д}} = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-)}{C(\text{H}_2\text{O})}.$$

Концентрация ионов H^+ (H_3O^+) и OH^- в воде крайне ничтожна, так как при комнатной температуре на ионы распадается только $1 \cdot 10^{-7}$ моль H_2O . Из одной молекулы воды получается один ион H^+ и один ион OH^- , поэтому концентрация водородных, а следовательно, и гидроксильных ионов в чистой воде равна $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Число молей в 1 л воды: $1000 : 18 = 55,5$, где 1000 г – масса 1 л H_2O ; 18 г/моль – молярная масса H_2O . Концентрация недиссоциированных молекул воды составляет $(55,5 \cdot 1 \cdot 10^{-7})$ моль/л. $1 \cdot 10^{-7}$ – весьма малая величина по сравнению с 55,5. Поэтому концентрация недиссоциированных молекул воды может быть принята равной 55,5 моль/л. Тогда

$$C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-) = K_{\text{д}} \cdot C(\text{H}_2\text{O}) = K_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Константа $K_{\text{H}_2\text{O}}$ называется ионным произведением воды. Для фиксированной температуры она строго постоянна и при 22°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^{-14}$.

Поскольку величина $K_{\text{H}_2\text{O}}$ постоянна, то $C(\text{H}^+)$ и $C(\text{OH}^-)$ в водных растворах обратно пропорциональны друг другу. Любое повышение концентрации одного из этих ионов вызывает соответствующее уменьшение концентрации другого, и наоборот.

Хотя концентрации ионов водорода или гидроксильных групп могут быть очень малыми, в водных растворах они не бывают равными нулю, так

как произведение их всегда постоянно и не равно нулю. Следовательно, в водных растворах кислот присутствуют не только ионы H^+ , но и ионы OH^- , а в щелочной среде вместе с ионами OH^- содержатся и ионы H^+ .

Ионное произведение воды позволяет по заданной концентрации H^+ найти концентрацию OH^- , и наоборот.

Пример. Определить концентрацию водородных ионов в 0,01 М растворе КОН.

Решение. КОН – сильный электролит. При полной диссоциации из каждой молекулы КОН образуется один ион OH^- . В 1 л раствора из 0,01 моль КОН образуется 0,01 моль ионов OH^- . Следовательно:

$$C(H^+) = \frac{K_{H_2O}}{C(OH^-)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-2}} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

На практике принято реакцию водных растворов характеризовать концентрацией ионов водорода. Раствор имеет нейтральную реакцию, если в нем $C(H^+) = C(OH^-) = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Если $C(H^+) > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, раствор имеет кислую реакцию. Кислотность раствора тем выше, чем больше концентрация ионов водорода. Раствор, в котором $C(H^+) < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, имеет щелочную реакцию. Концентрацию ионов H^+ в водных растворах удобно выражать при помощи **водородного показателя рН**, который определяется как отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода: $pH = -\lg C(H^+)$. Соответственно отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксильных ионов называется гидроксильным показателем и обозначается рОН: $pOH = -\lg C(OH^-)$.

Из уравнения $C(H^+) \cdot C(OH^-) = 1 \cdot 10^{-14}$ следует: $pH + pOH = 14$.

В нейтральном растворе рН = 7; в кислом рН < 7; в щелочном рН > 7. При этом выделяют сильно- и слабокислую среду, а также сильно- и слабощелочную:

$$pH = \overbrace{1, 2, 3}^{\text{сильнокислая}}, \underbrace{4, 5, 6}_{\text{слабокислая}}, \overbrace{7}^{\text{нейтральная}}, \underbrace{8, 9, 10}_{\text{слабощелочная}}, \overbrace{11, 12, 13, 14}^{\text{сильнощелочная}}.$$

Для количественного определения рН существуют различные способы. Например, с этой целью используются специальные приборы, называемые рН-метрами. Однако простейшим способом оценки рН является использование кислотно-основных индикаторов. Индикатор представляет собой вещество органического происхождения, способное менять окраску в зависимости от рН среды. Если известно значение рН, при котором индикатор переходит из одной окрашенной формы в другую, то по наблюдаемой окраске раствора можно судить о том, выше или ниже его рН, чем рН перехода окраски данного индикатора. Например, лакмус, один из наиболее распространенных индикаторов, изменяет окраску при рН, близком к 7. Однако изменение окраски лакмуса происходит не очень резко. Красный цвет лакмус имеет при рН, приблизительно равном 5 или ниже, а синий цвет лакмус имеет при рН, приблизительно равном 8,2 или выше.

Таблица 3.2

**Цвет распространенных кислотно-основных индикаторов
в различной среде**

Индикатор	Цвет индикатора в зависимости от рН среды
Лакмус	рН < 5,0 (красный) [фиолетовый] рН > 8,0 (синий)
Фенолфталеин	рН < 8,0 (бесцветный) [бледно-малиновый] рН > 9,8 (малиновый)
Метиловый оранжевый	рН < 3,1 (красный) [оранжевый] рН > 4,4 (желтый)

Существуют другие индикаторы, изменяющие окраску при значениях рН между 1 и 14. Наиболее распространенные из них представлены в табл. 3.2. Из этой таблицы следует, что, например, метиловый оранжевый изменяет окраску в интервале рН от 3,1 до 4,4. При рН ниже 3,1 он имеет красную окраску. В растворах с рН в интервале от 3,1 до 4,4 метиловый оранжевый

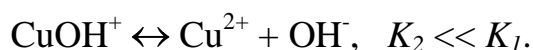
постепенно переходит в свою основную форму, имеющую желтую окраску. Когда рН достигает 4,4, переход в основную форму полностью завершается и раствор приобретает желтую окраску. Для приблизительной оценки рН растворов часто пользуются полосками бумаги, пропитанными различными индикаторами, к которым прилагается цветная шкала сравнения.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

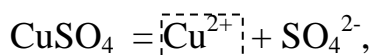
1. Рассчитайте рН раствора соляной кислоты с концентрацией 0,005 М.
2. Рассчитайте рН раствора гидроксида натрия с концентрацией 10^{-3} н.
3. Вычислите рН раствора уксусной кислоты, если $c = 0,1$ М, $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
4. Вычислите рН 0,02 н раствора гидроксида аммония, если $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
5. Вычислите рН одномолярного раствора гидроксида калия с учетом активности ионов.
6. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 5 мл 0,1 М раствора КОН и 45 мл воды.
7. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 40 мл 0,01 М раствора азотной кислоты и 60 мл 0,02 М раствора соляной кислоты
7. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 5 мл 0,01 М раствора гидроксида калия и 65 мл 0,02 М раствора гидроксида натрия.
8. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 50 мл 0,01 М раствора гидроксида натрия и 55 мл 0,01 М раствора соляной кислоты.
9. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 55 мл 0,02 М раствора гидроксида натрия и 50 мл 0,02 М раствора соляной кислоты.
10. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 55 мл 0,02 М раствора гидроксида натрия и 50 мл 0,02 М раствора соляной кислоты с учетом активности ионов.
11. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 100 мл воды и 100 мл (н.у.) хлороводорода.

3.2. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Природная вода не является нейтральной средой и характеризуется значением pH, отличным от 7. В отношении многих веществ вода может выступать не только как растворитель, но и как активный реагент, вызывающий химическое взаимодействие обменного характера, если ионы, образующиеся при диссоциации этих веществ, являются остатками слабых электролитов. Поясним механизм этого явления, рассмотрев процесс ступенчатой диссоциации какого-либо слабого электролита, например $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Первое из двух записанных равновесий характеризуется константой равновесия K_1 . Величина этой константы намного меньше единицы, так как речь идет о слабом электролите. Следовательно, концентрация образующихся ионов CuOH^+ и OH^- очень мала. Еще меньше ионов образуется за счет второй ступени диссоциации слабого электролита, так как $K_2 \ll K_1$ (отщепление иона OH^- от положительно заряженного иона CuOH^+ требует больших энергетических затрат, чем отщепление от нейтральной молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Поэтому, если в воде растворить сильный электролит, образующий при диссоциации ионы Cu^{2+} , в соответствии с принципом Ле Шателье произойдет смещение анализируемых равновесий в левую сторону. При этом связывание ионов OH^- вызовет и смещение равновесия диссоциации воды, что приведет к накоплению ионов H^+ и изменению характера среды в растворе:



Процессы, рассмотренные выше, объединяют под названием «гидролиз». В общем случае гидролизом называют взаимодействие ионов растворенного вещества с ионами H^+ или OH^- молекул воды, ведущее к об-

разованию малодиссоциирующих соединений и изменению pH раствора. Явление гидролиза, вызывающее изменение характера среды, распространено в природе (табл. 3.3). **Необходимо помнить, что гидролизу подвергаются только те соли, которые содержат хотя бы один ион – остаток слабого электролита.** Только в этом случае возможно образование малодиссоциированных ионов (молекул) кислоты или основания.

3.2.1. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой

После растворения и диссоциации соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, например, CuSO_4 , в растворе устанавливается равновесие с участием ионов Cu^{2+} (остаток слабого электролита $\text{Cu}(\text{OH})_2$) и молекул H_2O :



Таблица 3.3

Гидролиз в природных водных системах

Водная система	Среднее значение pH
Рудничные воды колчеданных месторождений	1 - 2
Воды торфяных болот	4
Грунтовые воды (питьевые)	6,5 – 8,0
Морская вода	8,2 – 8,5
Насыщенный раствор известняка, мела (CaCO_3)	10,0

В результате гидролиза ионы OH^- частично связываются, а ионы H^+ накапливаются (уравнение (3.3)). В растворе становится больше ионов водорода, чем гидроксильных групп. Среда приобретает кислый характер: $\text{pH} < 7$.

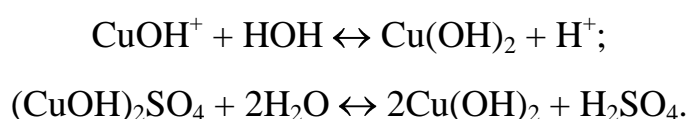
Отметим последовательность действий при анализе процесса гидролиза той или иной соли. Сначала следует определить, содержит ли соль ион – остаток слабого электролита. Например, при растворении NaCl образуются ионы Na^+ и Cl^- , соответствующие сильным электролитам – основанию NaOH и кислоте HCl. Подобные соли гидролизу не подвергаются.

В том случае, если соль содержит ион – остаток слабого электролита, гидролиз протекать будет. Причем суть процесса выражают составлением молекулярного и ионного уравнений гидролиза. Удобнее, сделав заготовку молекулярного уравнения, начать с ионной формы взаимодействия. При этом можно воспользоваться соответствующими правилами.

Для составления ионного уравнения гидролиза по катиону необходимо (см. уравнение (3.3)):

1. Выписать катион слабого основания.
2. Прибавить одну молекулу воды.
3. Поставить знак равновесия.
4. Записать формулу соединения, образованного катионом слабого основания и группой OH^- из воды.
5. Прибавить оставшийся от воды ион H^+ .

При составлении ионного уравнения гидролиза к одному катиону слабого основания прибавляем только одну молекулу воды. Это связано с тем, что при обычных условиях гидролиз протекает только по первой ступени: один ион – остаток слабого электролита взаимодействует с одной молекулой воды. При повышении температуры или сильном разведении раствора возможны следующие ступени гидролиза до образования молекул слабого электролита:



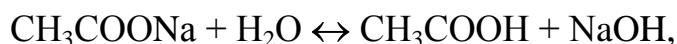
В уравнениях гидролиза ставится знак равновесия, так как гидролиз солей обратим. Например, если в результате гидролиза накапливаются ионы H^+ , добавление к раствору соли какой-либо сильной кислоты вызовет смещение равновесия в сторону исходных негидролизированных ионов соли.

Для составления молекулярного уравнения гидролиза необходимо (смотри уравнение (3.4)):

1. Выписать формулу соли.
2. Прибавить воду.
3. Поставить знак равновесия.
4. Записать формулы веществ, образованных катионами в правой части ионного уравнения и анионом исходной соли.
5. В случае необходимости – уравнивать.

3.2.2. Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой

Примером соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, является ацетат натрия CH_3COONa . При растворении в воде эта соль диссоциирует на ионы Na^+ и CH_3COO^- . Ацетат-ион является остатком слабой уксусной кислоты, следовательно, исходная соль будет подвергаться гидролизу. Для составления молекулярного и ионного уравнений гидролиза можно воспользоваться правилами, подобными тем, что были рассмотрены выше для гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:

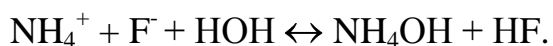


Ионы CH_3COO^- , взаимодействуя с ионами H^+ воды, образуют молекулы слабодиссоциированной уксусной кислоты. Ионы же Na^+ не связываются ионами OH^- , так как $NaOH$ – сильный электролит. Уменьшение в растворе

числа ионов H^+ нарушает равновесие между молекулами воды и ее ионами, вызывая диссоциацию дополнительного количества молекул воды. Вновь образующиеся ионы H^+ в свою очередь связываются ионами CH_3COO^- в молекулы CH_3COOH , а свободные ионы OH^- накапливаются в растворе. Избыток ионов гидроксила создает щелочную среду: $\text{pH} > 7$.

3.2.3. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой

Примером соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, служит фторид аммония NH_4F , гидролизующийся следующим образом:

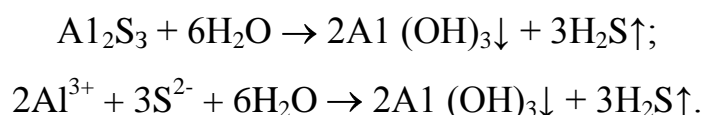


При гидролизе фторида аммония одновременно связываются ионы H^+ и OH^- , т. е. образуются два слабых электролита - слабая кислота и слабое основание. Характер среды в подобных случаях зависит от относительной силы образующихся кислоты и основания. При численном равенстве констант диссоциации основания и кислоты среда будет нейтральной. Если константа диссоциации кислоты превышает константу диссоциации основания, то раствор соли будет слабокислым и, наоборот, раствор будет иметь слабощелочную реакцию, если константа диссоциации основания больше константы диссоциации кислоты.

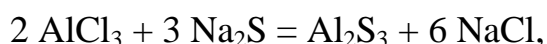
3.2.4. Полный гидролиз

Возможен случай протекания гидролиза по всем возможным ступеням до полного разложения соли. Это происходит при гидролизе солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, когда получающиеся кислота

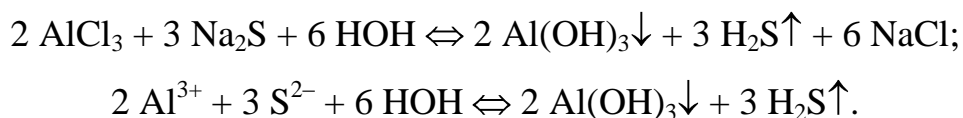
и основание очень слабые, к тому же летучие или труднорастворимые. Такие соли отмечены прочерком в таблице растворимости. Они могут быть получены только сухим путем. При контакте с водой эти соли необратимо разлагаются, так как протекает полный гидролиз. В результате полного гидролиза образуются осадок слабого основания и молекулы слабой кислоты. Например, взаимодействие Al_2S_3 (в таблице растворимости данная соль отмечена прочерком) с водой протекает следующим образом:



Если взять растворы растворимых солей алюминия (например, AlCl_3) и сульфидов (например, Na_2S), то в каждый из растворов гидролизован по I ступени, что доказывается изменением окраски индикатора. Если слить оба эти раствора, то должна произойти реакция ионного обмена:



но в водном растворе соль Al_2S_3 существовать не может – она сразу разлагается, что видно по выпавшему белому осадку гидроксида алюминия. Сложив одновременно протекающие две стадии взаимодействия хлорида алюминия и сульфида натрия, получим:



Такая реакция называется *совместным гидролизом*.

3.2.5. Количественные аспекты гидролиза

Для количественной характеристики процесса гидролиза используют две величины – **степень гидролиза** и константу гидролиза.

Отношение концентрации гидролизованной части молекул к общей концентрации соли в растворе называют степенью гидролиза:

$$h = C_{\text{гидр.}} / C_{\text{общ.}},$$

где h – степень гидролиза; $C_{\text{гидр.}}$ – концентрация гидролизированных молекул соли; $C_{\text{общ.}}$ – общая концентрация соли в растворе.

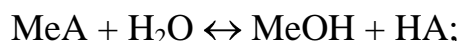
Степень гидролиза соли зависит от нескольких факторов:

1) от константы диссоциации кислоты или основания, образующихся в процессе гидролиза. Чем меньше константа диссоциации, тем больше степень гидролиза;

2) от температуры. При нагревании раствора гидролиз усиливается, так как увеличивается степень диссоциации воды;

3) для солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, а также сильными основаниями и слабыми кислотами, степень гидролиза также возрастает при разбавлении раствора.

Запишем в общем виде уравнение реакции гидролиза соли MeA, образованной слабым основанием MeOH и слабой кислотой HA:



Константа равновесия для гидролиза рассматриваемой соли имеет вид:

$$K = \frac{C(\text{MeOH}) \cdot C(\text{HA})}{C(\text{Me}^+) \cdot C(\text{A}^-) \cdot C(\text{H}_2\text{O})}. \quad (3.5)$$

Для разбавленного раствора можно принять, что молярная концентрация воды в результате реакции гидролиза практически не меняется и имеет почти то же значение, что и для чистой воды, а именно 55,5 моль/л. Объединяя в уравнении (3.5) две постоянные величины K и $C(\text{H}_2\text{O})$ в одну – константу гидролиза $K_{\text{гидр}}$, получим:

$$K_{\text{гидр}} = K \cdot C(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C(\text{MeOH}) \cdot C(\text{HA})}{C(\text{Me}^+) \cdot C(\text{A}^-)}. \quad (3.6)$$

Константа гидролиза зависит от температуры и природы растворенной соли, но в области больших разбавлений практически не зависит от концентрации. Константа гидролиза показывает, насколько велика концентрация

молекул слабого основания и молекул слабой кислоты в сравнении с концентрацией соответствующих катионов и анионов после установления равновесия гидролиза.

Умножим в равенстве (3.6) числитель и знаменатель дроби на величину $C(H^+) \cdot C(OH^-)$:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{C(\text{MeOH}) \cdot C(\text{HA}) \cdot C(H^+) \cdot C(OH^-)}{C(\text{Me}^+) \cdot C(\text{A}^-) \cdot C(H^+) \cdot C(OH^-)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{MeOH}} \cdot K_{\text{HA}}}.$$

Следовательно, константа гидролиза соли, образованной катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, равна ионному произведению воды, деленному на произведение констант диссоциации кислоты и основания. Чем слабее основание или кислота, катион и анион которых входят в состав соли, тем в большей степени соль будет подвергаться гидролизу, тем больше будет значение соответствующей константы гидролиза.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH для 0,005 н раствора KCN, если $K_d(\text{HCN}) = 7,2 \cdot 10^{-10}$.

2. Вычислите константы гидролиза по первой и второй ступеням для CuCl_2 , если $K_{d1}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 3,4 \cdot 10^{-7}$, $K_{d2}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 3,4 \cdot 10^{-7}$.

3. Вычислите константу гидролиза Li_3PO_4 , по первой, второй и третьей ступеням, если $K_{d1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,1 \cdot 10^{-3}$. $K_{d2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,3 \cdot 10^{-8}$. $K_{d3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4,4 \cdot 10^{-13}$.

4. Вычислите степень гидролиза и pH для 0,05 М раствора ацетата натрия, если $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5. Вычислите константу гидролиза ацетата аммония, если $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

3.3. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферными называют растворы, рН которых практически не изменяется от добавления к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разведении. Простейший буферный раствор – это смесь слабой кислоты и соли, имеющей с этой кислотой общий анион (например, смесь уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa), либо смесь слабого основания и соли, имеющей с этим основанием общий катион (например, смесь гидроксида аммония NH_4OH с хлоридом аммония NH_4Cl).

Рассмотрим, на чем основано буферное действие таких систем, т.е. их способность стабилизировать на определенном уровне концентрации ионов водорода и рН раствора при добавлении воды или небольших количеств кислоты и щелочи.

Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты при 25 °С

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 1,75 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{откуда } C(\text{H}^+) = \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Так как в случае чистой кислоты концентрация ионов водорода будет равна концентрации ацетат-ионов, а равновесная концентрация уксусной кислоты практически равна ее общей концентрации, то для 0,1 н

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0,1 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg(1,32 \cdot 10^{-3}) \approx 2,88.$$

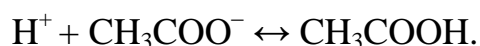
Пусть теперь к 0,1 н CH_3COOH добавлен ацетат натрия (изменением объема пренебрегаем) так, чтобы его концентрация в растворе стала равной 0,1 моль/л. Общая концентрация ацетат-ионов теперь станет равной $0,1 + 1,32 \cdot 10^{-3}$, т. е. $\approx 0,1$ моль/л. Концентрация ионов водорода в буферном растворе

$$[\text{H}^+] = \frac{0,1}{0,1} 1,75 \cdot 10^{-5} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

водородный показатель

$$\text{pH} = -\lg(1,75 \cdot 10^{-5}) = -4,7570 \approx 4,76.$$

Посмотрим теперь, как изменится концентрация ионов водорода и pH раствора после добавления в него сильной кислоты, например HCl, в количестве 0,05 моль/л (пренебрегаем небольшим добавлением раствора). Если бы такое добавление HCl было сделано к чистой воде, то концентрация ионов водорода в ней увеличилась бы с 10^{-7} до 0,05 моль/л (в 500 000 раз!), а pH снизился с 7,00 до 1,30 (на 5,7 единиц). Но в буферном растворе увеличение концентрации ионов водорода будет более умеренным, так как большая часть их свяжется с ацетат-ионами с образованием недиссоциированных молекул уксусной кислоты:



Благодаря этой реакции концентрация недиссоциированных молекул CH₃COOH возрастет на 0,05 моль/л и станет равной 0,15 моль/л, а концентрация ацетат-ионов снизится на 0,05 моль/л и станет равной 0,05 моль/л, концентрация же ионов водорода

$$[\text{H}^+] = \frac{0,15}{0,05} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} = 5,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

водородный показатель

$$\text{pH} = -\lg 5,25 \cdot 10^{-5} = 4,2798 \approx 4,28.$$

Таким образом, после добавления к буферному раствору 0,05 моль/л соляной кислоты концентрация ионов водорода увеличится в три раза, а pH снизится на $4,76 - 4,28 = 0,48$.

Если произвести аналогичный расчет в общем виде, то для буферного раствора, состоящего из [HAn] моль/л слабой кислоты и [KtAn] моль/л ее соли, концентрация ионов водорода

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HAn}} \cdot \frac{\text{HAn} - [\text{H}^+]}{\text{KtAn} + [\text{H}^+]}$$

или при допущении, что $[\text{HAn}] + [\text{H}^+] \approx [\text{HAn}]$ и $[\text{KtAn}] + [\text{H}^+] \approx [\text{KtAn}]$,

$$[H^+] = K_{HAn} \cdot \frac{HAn}{KtAn}, \quad (3.7)$$

где K_{HAn} – константа электролитической диссоциации слабой кислоты.

Логарифмируя обе части уравнения и меняя знаки на обратные, приходим к уравнению для расчета pH рассматриваемого буферного раствора:

$$pH = pK_{HAn} - \lg \frac{HAn}{KtAn}, \quad (3.8)$$

где pK_{HAn} – десятичный логарифм константы электролитической диссоциации слабой кислоты, взятый с обратным знаком.

Выражение (3.7) называют уравнением Гендерсона-Гассельбаха. Для буферного раствора, состоящего из слабого основания $KtOH$ и соли $KtAn$, имеющей с этим основанием общий катион, концентрация иона гидроксила

$$[OH^-] = K_{KtOH} \frac{KtOH}{KtAn} \quad (1.9)$$

и гидроксильный показатель

$$pOH = pK_{KtOH} - \lg \frac{KtOH}{KtAn}. \quad (3.10).$$

Принимая во внимание, что $pOH = 14 - pH$,

$$pH = 14 - pK_{KtOH} + \lg \frac{KtOH}{KtAn}, \quad (3.11)$$

где pK_{KtOH} – десятичный логарифм константы электролитической диссоциации слабого основания, взятый с обратным знаком.

Из уравнений (3.7)-(3.11) следует, что концентрация ионов водорода в буферном растворе зависит не только от концентрации и константы электролитической диссоциации слабой кислоты или слабого основания, но и от концентрации соли, имеющей с кислотой общий анион или с основанием общий катион. Чем выше концентрация соли в буферных растворах типа слабая кислота – ее соль, тем меньше в них концентрация ионов водорода. При сопоставимых молярных концентрациях кислоты и соли концентрация ионов

водорода в таких растворах приближается к значению, равному константе диссоциации кислоты:

$$[H^+] = K_{HAn} \cdot \frac{HAn}{KtAn} \approx K_{HAn}.$$

В буферных растворах типа слабое основание – соль повышение концентрации соли приводит к повышению концентрации ионов водорода. Если разбавить буферный раствор водой, то в равной пропорции изменится как концентрация слабой кислоты или слабого основания, так и концентрация соли, концентрация ионов водорода в растворе изменится незначительно (только в связи с разным влиянием разбавления на степень электролитической диссоциации слабого электролита и соли). Так, при разбавлении буферного раствора 0,1 н CH_3COOH - 0,1 н CH_3COONa в 100 раз, его pH повышается только с 4,76 до 4,80.

Способность буферного раствора сохранять pH по мере прибавления сильной кислоты или щелочи приблизительно на постоянном уровне далеко не беспредельна и ограничена величиной так называемой буферной емкости B . За единицу буферной емкости обычно принимают емкость такого буферного раствора, для изменения pH которого на единицу требуется введение сильной кислоты или щелочи в количестве 1 моль эквивалента на 1 л раствора. Буферная емкость B может быть рассчитана по формуле

$$B = \frac{c}{pH_2 - pH_1}.$$

Буферная емкость раствора возрастает по мере увеличения концентрации его компонентов и приближения соотношения $\frac{HAn}{KtAn}$ или $\frac{KtOH}{KtAn}$ к единице. Общая буферная емкость артериальной крови достигает 25,3 ммоль/л; у венозной крови она несколько ниже и обычно не превышает 24,3 ммоль/л.

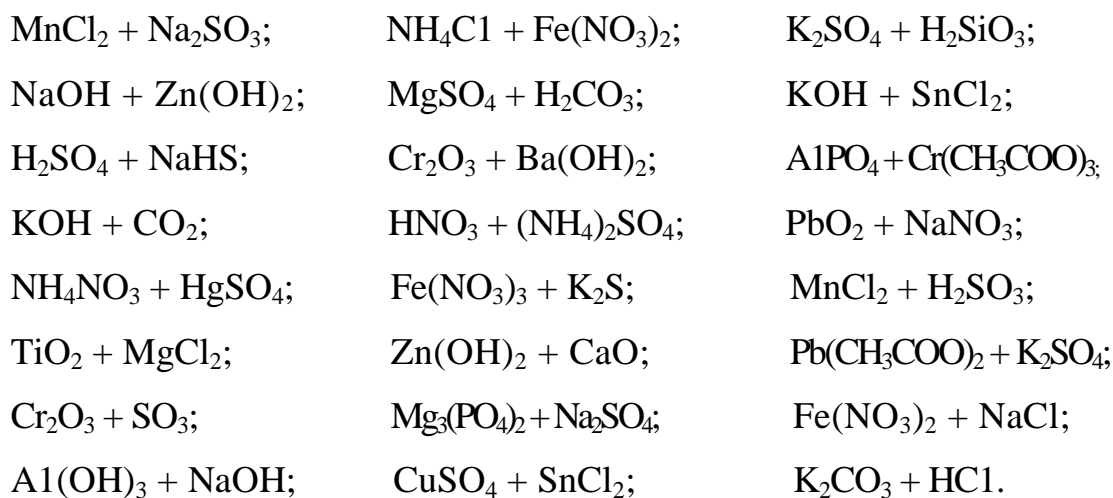
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Вычислите pH 0,005 н раствора гидроксида калия.
2. Определите pH 0,01 н раствора уксусной кислоты. Константа диссоциации CH_3COOH составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$.
3. К 5 мл 0,01 М раствора КОН добавили 45 мл 0,02 М раствора NaOH. Чему равен pH полученного раствора?
4. К 40 мл 0,005 М раствора серной кислоты прилили 30 мл 0,02 н раствора гидроксида натрия. Чему равен pH полученного раствора?
5. К 15 мл 0,03 н раствора муравьиной кислоты прилили 12 мл 0,15 н раствора формиата калия. Рассчитайте pH, если $K_d(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$.
6. Вычислите pH раствора, полученного смешиванием 30 мл 0,15 н раствора уксусной кислоты и 60 мл 0,028 н раствора гидроксида натрия, если $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
7. Рассчитайте pH буферного раствора объёмом 100 мл, содержащего 5,36 г хлорида аммония и 1,7 г гидроксида аммония. $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
8. Рассчитайте величину буферной емкости фосфатного буферного раствора, если после добавления 10 мл 0,5 М раствора гидроксида натрия к 20 мл этого раствора pH последнего увеличивается с 7,2 до 8,0.
9. Сколько мл 0,2 М раствора уксусной кислоты нужно добавить к 40 мл 0,1 М раствора ацетата натрия, чтобы получить раствор с pH 4?
10. Рассчитайте pH раствора, полученного смешиванием 100 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты и 0,4 г сухого гидроксида натрия. Константа диссоциации CH_3COOH составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$.
11. Рассчитайте pH раствора, полученного при сливании 150 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,2 н и 100 мл раствора натриевой щелочи с концентрацией 0,1 М. Константа диссоциации CH_3COOH составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$.

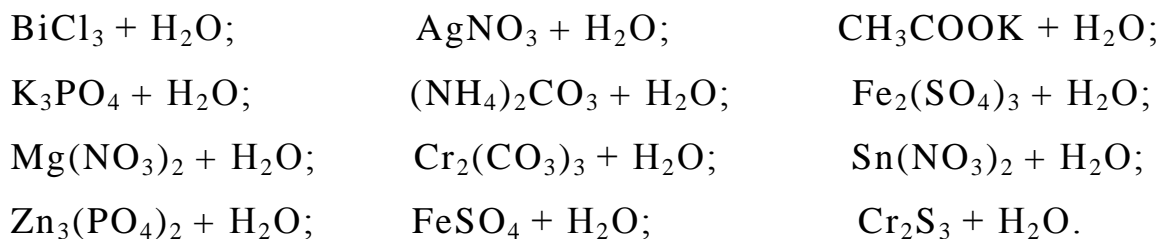
12. Рассчитайте pH раствора, полученного смешиванием 100 мл раствора соляной кислоты молярностью 0,1 М и газообразного аммиака объемом 448 мл (н.у.). $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

13. Рассчитайте pH раствора, полученного смешиванием одинаковых объемов 0,1 М раствора фосфорной кислоты, 0,1 М раствора гидроксида натрия. $K_{d1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,59 \cdot 10^{-3}$, $K_{d2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,17 \cdot 10^{-8}$, $K_{d3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4,17 \cdot 10^{-13}$.

14. Составьте молекулярные и ионные уравнения возможных реакций:



15. Составьте молекулярные и ионные уравнения возможных реакций гидролиза:



Глава 4

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

4.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Во многих химических реакциях происходит изменение степени окисления атомов или ионов, образующих молекулы взаимодействующих веществ. Такие реакции относят к окислительно-восстановительным.

Степень окисления атома в химическом соединении - это условный заряд, которым обладал бы этот атом при полном смещении электронов, образующих химическую связь, к более электроотрицательному из взаимодействующих атомов.

Степень окисления атомов одного элемента в разных соединениях может быть различной. Когда химическая связь образована одинаковыми атомами, как, например, в молекуле H_2 , электроны распределяются между ними без преимущественного смещения к одному из них. Поэтому степень окисления каждого атома водорода в молекуле H_2 равна нулю.

Для определения степени окисления необходимо исходить из следующих положений:

1. Степень окисления атомов простых веществ равна нулю. Так, в H_2 , Cl_2 , N_2 , Al , Fe степень окисления атомов равна нулю, поскольку преимущественного смещения электронов, участвующих в образовании связи, не происходит.

2. В химических соединениях более электроотрицательным элементам приписывают отрицательные степени окисления, а менее электроотрицательным - положительные. Абсолютная величина степени окисления приблизительно соответствует валентности элемента, или числу электронных пар, обобществляемых в связях, которые образует атом.

Например, водород в химических соединениях имеет степень окисления +1. Так, в HCl водороду приписывается степень окисления +1, а хлору степень окисления -1. Для водорода возможна отрицательная степень окис-

ления -1, когда он связан с менее электроотрицательным элементом, как, например, в гидридах щелочных металлов NaH, LiH и т. п.

3. В любой молекуле сумма положительных и отрицательных степеней окисления всех атомов равна нулю. Например, в CO_2 кислороду приписывается степень окисления -2, поскольку он более электроотрицательный элемент. Следовательно, углероду нужно приписать степень окисления +4.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева позволяет найти закономерности, с помощью которых можно определять степени окисления элементов. Степени окисления элементов испытывают периодические изменения. Все щелочные металлы (главная подгруппа первой группы элементов) имеют в соединениях степень окисления +1. Эти металлы образуют химические связи с другими элементами, теряя один электрон. Элементы второй группы в химических соединениях находятся в состоянии окисления +2. В третьей группе наиболее часто встречающийся в природе элемент алюминий в соединениях всегда проявляет степень окисления +3.

Наиболее электроотрицательный элемент фтор проявляет степень окисления -1. Другие неметаллы имеют отрицательные степени окисления во всех случаях, когда они связаны с менее электроотрицательным элементом. Кислород всегда встречается в состоянии окисления -2 (исключения - фторид кислорода OF_2 и перекись водорода H_2O_2 . В первом из этих соединений степень окисления кислорода +2, во втором, как и в других пероксидах, -1).

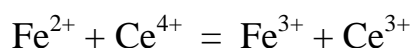
При обсуждении окислительно-восстановительных реакций принято считать вещество, понижающее степень окисления образующих его частиц, окислителем. Окислитель обладает повышенным сродством к электрону. Поскольку окислитель присоединяет электроны, он восстанавливается, т. е. уменьшает свою степень окисления.

Аналогично вещество, которое отдает электроны, т. е. повышает степень окисления образующих его атомов или ионов, называется восстановителем.

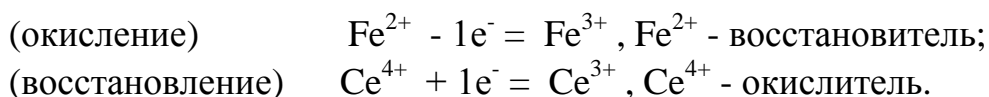
4.1.1. Составление уравнений методом окислительно-восстановительных полуреакций

В окислительно-восстановительных реакциях процессы окисления и восстановления происходят совместно: если одно вещество присоединяет электроны и тем самым восстанавливается, то другое вещество должно отдавать электроны и, следовательно, окисляться. Окисление и восстановление идут одновременно, один из этих процессов не может происходить без другого. Тем не менее удобно рассматривать каждый из них отдельно.

Например, реакцию окисления иона Fe^{2+} ионом Ce^{4+} :



можно представить как совокупность двух процессов. Один из них – окисление Fe^{2+} , другой - восстановление Ce^{4+} :



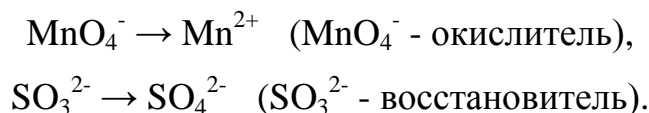
Такие уравнения, описывающие только окисление или только восстановление, называются полуреакциями. Число электронов, теряемое в полуреакции окисления, должно быть равно числу электронов, приобретаемых в полуреакции восстановления. Если это условие выполнено, при суммировании полуреакций может быть получено стехиометрически сбалансированное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

На практике для уравнивания окислительно-восстановительных реакций применяется несколько методов, различающихся уровнем сложности и количеством дополнительно подбираемых стехиометрических коэффициентов. Более часто применяется так называемый ионно-электронный метод или метод полуреакций. Суть метода заключается в том, что окислитель, восстановитель, среду реакции и продукты взаимодействия записывают в виде ионов, если они - сильные электролиты. Процессы окисления и восстановления при этом рассматривают в виде полуреакций.

В качестве примера составим уравнение реакции между перманганатом калия и сульфитом натрия, протекающей в кислой среде:



Для расстановки коэффициентов в уравнении реакции (4.1) выполним следующие действия. Сначала запишем в виде схемы две полуреакции, в одной из которых участвует окислитель, а в другой - восстановитель:



Затем уравняем по отдельности каждую полуреакцию. При этом сначала уравняем число атомов, подвергающихся окислению или восстановлению, затем остальные элементы и, наконец, заряды. Если реакция проводится в кислом водном растворе, к реагентам добавляют ионы H^+ и молекулы H_2O , чтобы уравнять число атомов водорода и кислорода. Аналогично для реакции в щелочной среде при составлении полных полуреакций прибавляют OH^- и H_2O . Соответствующее правило отражено в табл. 4.1.

Таблица 4.1

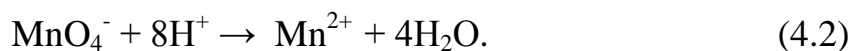
**Добавление и связывание ионов кислорода при составлении
полуреакций окисления – восстановления**

Характер среды	Добавление ионов O^{2-}	Связывание ионов O^{2-}
Кислая	$\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{O}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$
Нейтральная	$\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$
Щелочная	$2\text{OH}^- = \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$

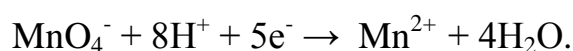
В полуреакции для перманганат-иона в обеих частях уравнения есть по одному атому марганца. Однако в левой части содержатся четыре атома кислорода, тогда как в правой части нет ни одного. Чтобы уравнять четыре атома кислорода, содержащиеся в MnO_4^- , следует ввести в число продуктов четыре молекулы H_2O :



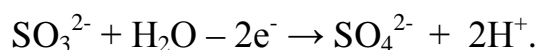
Для того чтобы уравнивать восемь атомов водорода, которые появились после предыдущей операции среди продуктов, добавим к исходным реагентам 8H^+ :



На этой стадии в обеих частях полуреакции (4.2) содержится равное число атомов каждого элемента, но необходимо уравнивать и заряды. Суммарный заряд реагентов в левой части составляет $+8 + (-1) = +7$, заряд продуктов равен $+2 + 4 \cdot (0) = +2$. Чтобы уравнивать заряды, к левой части полуреакции (10.2) надо добавить пять электронов:

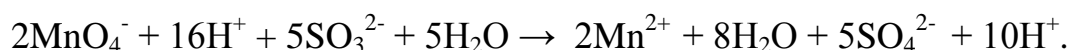
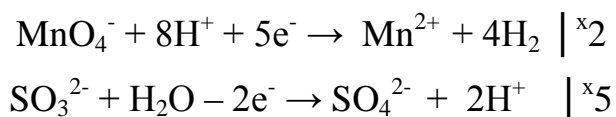


Выполнив аналогичные действия для сульфит-иона, придем к следующей полуреакции окисления:

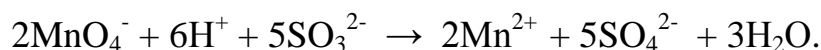


На последней стадии уравнение каждой полуреакции умножают на такой множитель, чтобы число электронов, присоединяемое в одной полуреакции, совпало с числом электронов, отдаваемых в другой полуреакции. Затем полуреакции суммируют и получают сбалансированное уравнение полной реакции.

В рассматриваемом примере полуреакцию с перманганат-ионом следует умножить на 2, а полуреакцию с сульфит-ионом умножить на 5. Полное сбалансированное уравнение представляет собой сумму полуреакций:



После сокращения в левой и правой частей суммарного уравнения ионов водорода и молекул воды получим:



Теперь запишем полное уравнение окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме:



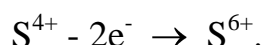
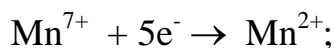
Отметим, что уравнение составлено верно, если число атомов каждого химического элемента в левой и правой частях уравнения совпадают.

Метод полуреакций - не единственный метод уравнивания окислительно–восстановительных взаимодействий. Отметим другой распространенный метод, называемый методом электронного баланса. В качестве примера рассмотрим ту же реакцию перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде.

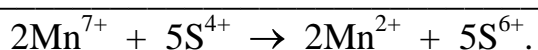
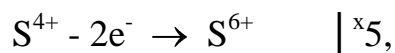
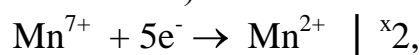
Для уравнивания реакции методом электронного баланса поступают следующим образом:

1. Определяют степень окисления каждого элемента в обеих частях уравнения для выяснения, какие элементы подвергаются окислению и восстановлению. В рассматриваемом примере степень окисления марганца изменяется от +7 в MnO_4^- до +2 в Mn^{2+} , а степень окисления серы изменяется от +4 в SO_3^{2-} до +6 в SO_4^{2-} .

2. Определяют изменение степени окисления каждого элемента при окислении или восстановлении. Эти изменения представляют в виде схемы:



3. С учетом установленных изменений степеней окисления уравнивают число присоединяемых электронов (процесс восстановления) и число отдаваемых электронов (процесс окисления):



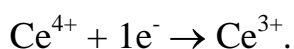
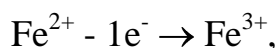
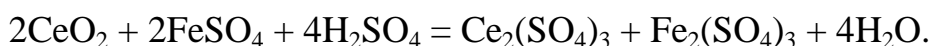
4. После определения коэффициентов для окислителя и восстановителя методом подбора уравнивают число атомов остальных элементов.

В рассмотренном примере итоговое уравнение реакции идентично тому, что было получено методом полуреакций (ионно–электронным методом).

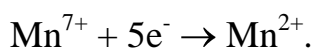
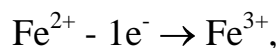
Однако метод полуреакций менее трудоемок в плане дополнительного уравнения ионов, сохраняющих степень окисления, и, кроме этого, позволяет подбирать среду реакции, если она заранее не известна.

Отметим, если в каждой из окислительно-восстановительных пар (в каждой из полуреакций) переносится одинаковое число электронов, то реакцию называют комплементарной, если неодинаковое, - некомплементарной.

Комплементарная реакция:



Некомплементарная реакция:



Некомплементарные окислительно-восстановительные реакции обычно медленнее комплементарных, так как в случае некомплементарного взаимодействия механизм реакции более сложный, связанный с образованием промежуточных соединений.

Те реакции, в которых окисленная и восстановленная формы отличаются только числом электронов, проходят быстро. Медленно протекают окислительно-восстановительные реакции, в которых перенос электронов осуществляется атомами или группами атомов и сопровождается их перегруппировкой, например, реакции с участием перманганат (MnO_4^-) или бихромат ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) - ионов. Некоторые реакции по этой причине практически не идут, например, реакция с участием пары $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$, так как скорость ее чрезвычайно мала из-за необходимости разрушить устойчивую структуру иона ClO_4^- .

4.2. ОБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Любой контакт поверхности металла с раствором электролита сопровождается распределением зарядов в виде двойного электрического слоя. При этом возникающая разность потенциалов на границе металл - электролит определяется следующими процессами:

1. Ионизация металла с образованием положительных ионов и свободных электронов («электронный газ»):

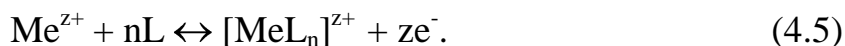


Данный процесс обусловлен особым строением кристаллической решетки металла, в узлах которой расположены катионы, находящиеся в равновесии со свободными электронами внешних электронных оболочек.

2. Сольватация катионов при взаимодействии с молекулами L растворителя:



Суммарный процесс можно представить следующей реакцией:



Каждому из процессов (4.3) и (4.4) соответствует свой тепловой эффект. Так, диссоциация протекает с поглощением энергии U_d , а сольватация с выделением U_{solv} . Поэтому соотношение U_d / U_{solv} фактически определяет направление результирующего процесса (4.5). Например, когда $U_{\text{solv}} > U_d$, происходит переход катионов металла в раствор.

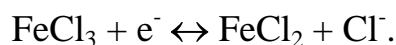
Переход катионов в раствор характерен для активных металлов, при этом раствор около поверхности металла приобретает избыточный положительный заряд, а поверхность металла - отрицательный; на границе металл – раствор возникает скачок потенциала. По мере увеличения концентрации катионов в растворе у поверхности металла выход ионов из металла уменьшается, а процесс их адсорбции из раствора интенсифицируется. При равенстве скоростей этих процессов устанавливается динамическое равновесие.

Сольватированные (гидратированные – в случае водных растворов) катионы металла в растворе и оставшиеся в кристаллической решетке электроны образуют двойной электрический слой. Изменение потенциала ϕ в этом слое суммарно складывается из скачка потенциала ψ в слое жестко ориентированных катионов у поверхности металла (так называемый адсорбционный слой) и скачка потенциала ψ' в менее упорядоченном размытом слое (так называемый диффузный слой): $\phi = \psi + \psi'$.

В противоположность рассмотренному случаю, из менее активных металлов, таких как Au, Ag, Cu, катионы в раствор практически не переходят. Для этих металлов $U_{\text{solv}} < U_d$. Поэтому, если, например, металлическое серебро контактирует с раствором собственной соли, преобладает переход катионов серебра из раствора на поверхность металла. В результате поверхность металла заряжается положительно, а прилегающий к ней раствор – отрицательно.

Отметим существование еще одного механизма образования скачка потенциала. Двойной электрический слой также образуется при контакте инертного металла, например, Pt с раствором, содержащим окисленную или восстановленную форму какого-либо соединения.

Так, ион Fe^{3+} в растворе FeCl_3 в отсутствие восстановителей не может проявить окислительной способности. Однако если в раствор поместить металлическую платину, то катион Fe^{3+} способен отнять от поверхности металла один электрон и восстановиться до состояния Fe^{2+} :



В результате поверхность платины приобретает положительный заряд, а прилегающий слой раствора – отрицательный за счет избытка ионов Cl^- . Возникающий положительный потенциал на платине будет тем выше, чем больше окислительная способность катиона металла в растворе. В общем случае этот потенциал определяется соотношением концентраций окисленной и восстановленной формы ионов в растворе и характеризует окислитель-

но-восстановительную активность системы, например: Fe^{2+} , Fe^{3+}/Pt . Такой потенциал называют окислительно-восстановительным.

Следует помнить, что во всех рассмотренных выше случаях причиной возникновения скачка потенциала является именно окислительно-восстановительный процесс на поверхности металла, погруженного в раствор электролита. Следовательно, значение этого потенциала также характеризует окислительно-восстановительные свойства системы.

Г. Нернст, изучая потенциалы различных электродных систем, установил, что величина этих потенциалов определяется следующими факторами:

- 1) природой веществ, составляющих окислительно-восстановительную систему (каждое вещество характеризуется своим значением потенциала);
- 2) соотношением между активностями (концентрациями) этих веществ;
- 3) температурой системы.

Соответствующая зависимость выражается уравнением, носящим имя автора - **Г. Нернста**:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (4.6)$$

где E^0 - стандартный электродный потенциал; n - число электронов, принимающих участие в электродном процессе; R - универсальная газовая постоянная; T - температура; F - постоянная Фарадея; a_{Ox} , a_{Red} - активности окисленной и восстановленной форм компонентов системы.

Физический смысл величины E^0 вытекает из уравнения (4.6): стандартный электродный потенциал – это потенциал системы при активности всех ее компонентов, равных единице. При выполнении данного условия $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$ получим $\lg 1 = 0$ и $E = E^0$.

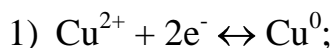
В том случае, если отдельные компоненты системы находятся в твердом состоянии или представляют собой газы, парциальное давление которых составляет одну атмосферу, их можно исключить из уравнения Нернста, так как их активности равны единице. Активности остальных компонентов следует

возвести в степень, равную соответствующему стехиометрическому коэффициенту в уравнении окислительно-восстановительной реакции.

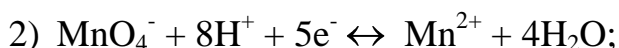
Отметим, что на практике для удобства в уравнение Нернста записывают молярные концентрации компонентов, а не их активности. Также часто постоянные величины объединяют в одну константу. Тогда для комнатной температуры (25 °C) уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}.$$

Рассмотрим в качестве примера общий вид уравнения Нернста для различных систем:



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C(\text{Cu}^{2+});$$



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C(\text{MnO}_4^-) \cdot C^8(\text{H}^+)}{C(\text{Mn}^{2+})}.$$

Часто на ход окислительно-восстановительного процесса оказывает большое влияние характер среды. Иногда влияние среды на ход окислительно-восстановительного процесса так велико, что некоторые реакции могут осуществляться только в кислой или щелочной среде.

От pH среды нередко зависит и количество электронов, присоединяемых молекулой (ионом) окислителя или отдаваемых молекулой (ионом) восстановителя. Так, например, перманганат калия KMnO_4 при диссоциации в водных растворах образует ионы MnO_4^- . Эти ионы, выступая в роли окислителя, в кислой среде восстанавливаются с образованием иона Mn^{2+} , в сильнощелочной - с образованием MnO_4^{2-} -иона, в слабощелочной и нейтральной - с образованием молекул MnO_2 .

Обычно при анализе окислительно-восстановительного процесса его разбивают на две полуреакции:

1) восстановительную, включающую ион (атом) - восстановитель, вместе со своей окисленной формой;

2) окислительную, включающую ион (атом) - окислитель, вместе со своей восстановленной формой.

Часто полуреакции включают не только атомы, изменяющие свою степень окисления, но и взаимодействующие с ними ионы H^+ и OH^- среды. Любая полуреакция, являющаяся в одной окислительно-восстановительной реакции окислительной, может выступить в другой реакции в роли восстановительной.

Для решения вопроса, может ли одна полуреакция по отношению к другой полуреакции выступить в качестве восстановительной или окислительной, используют таблицу стандартных электродных потенциалов (табл. 4.2).

В табл. 4.2 каждая из окислительно-восстановительных полуреакций охарактеризована величиной стандартного электродного потенциала при 25 °С. Чем больше значение потенциала E° , тем выше окислительная способность. Окисленная форма иона (атома) в полуреакции, имеющей более высокое значение E° , может принимать электроны от восстановленной формы другого иона (атома) из полуреакции, имеющей меньшее значение E° . После перехода электронов окисленная форма иона (атома) в первой полуреакции (высшая степень окисления) превращается в восстановленную форму (низшая степень окисления), а восстановленная форма иона (атома) второй полуреакции - в окисленную. Например, ионы MnO_4^- в кислой среде ($E^\circ = 1,51 \text{ В}$) могут служить окислителями для хлорид-ионов Cl^- ($E^\circ = 1,36 \text{ В}$), превращая их в молекулы Cl_2 , переходя при этом в ионы Mn^{2+} .

Потенциалы полуреакций указывают, насколько легко окисляются или восстанавливаются соответствующие частицы. Чем более положительна величина E° для полуреакции, тем больше тенденция к протеканию этой полуреакции в том направлении, в котором она записана.

Таблица 4.2

Значения стандартных электродных потенциалов

Окислительно–восстановительная полуреакция	E^0 , В
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ba}$	-2,90
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,403
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}$	-0,277
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,842
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,37
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg}$	+0,789
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,920
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,854
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}$	-3,05
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,28
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,763

К наиболее распространенным окислителям относятся галогены, кислород и такие анионы, как, например, MnO_4^- , ClO_3^- и NO_3^- , в которых центральный атом имеет высокую положительную степень окисления. В качестве окислителей иногда также используются ионы металлов с высокими положительными степенями окисления, как, например, Ce^{4+} , который легко восстанавливается до Ce^{3+} .

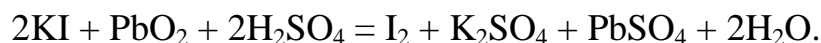
В качестве восстановителей часто используются водород H_2 и многие металлы. Растворы восстановителей трудно хранить длительное время, поскольку они взаимодействуют с присутствующим в воздухе O_2 , являющимся хорошим окислителем.

Разность между стандартными потенциалами полуреакций определяет возможность протекания интересующей реакции. Предположим, речь идет об осуществлении окислительно-восстановительного взаимодействия:

окислитель I + восстановитель II = восстановитель I + окислитель II
с известными потенциалами $E^0_{(\text{окислитель I} / \text{восстановитель I})}$ и $E^0_{(\text{окислитель II} / \text{восстановитель II})}$.

Решить вопрос о возможности протекания данного взаимодействия можно путем сравнения величины потенциала полуреакции, используемой в качестве окислительной ($E^0_{(\text{окислитель I} / \text{восстановитель I})}$) и потенциала полуреакции, используемой в качестве восстановительной ($E^0_{(\text{окислитель II} / \text{восстановитель II})}$). Реакция будет протекать в прямом направлении (слева направо) при большем потенциале первой полуреакции. Если же для первой полуреакции потенциал меньше, предполагаемая реакция не пойдет; принципиально возможной будет обратная реакция.

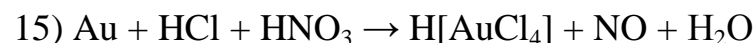
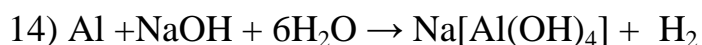
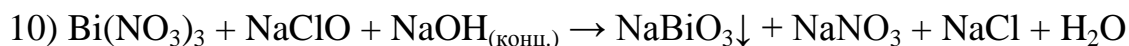
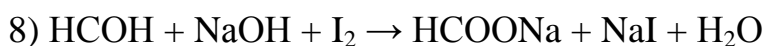
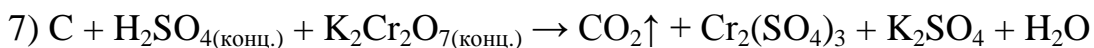
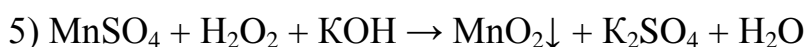
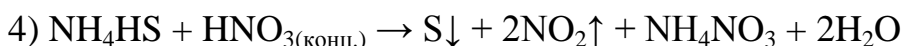
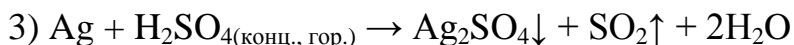
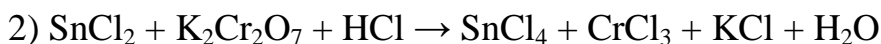
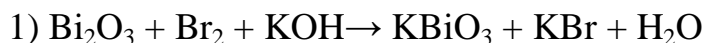
Например, выясним, в каком направлении будет протекать реакция между диоксидом свинца PbO_2 и иодидом калия KI в кислой среде:



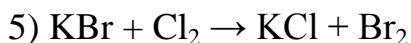
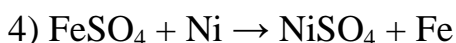
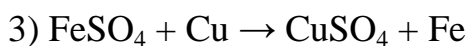
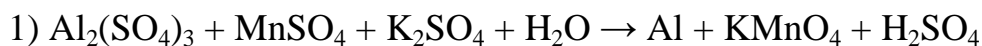
Для ответа на поставленный вопрос сравним величины соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов: $E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}) = + 1,68 \text{ В}$; $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = + 0,53 \text{ В}$. Первый потенциал больше, следовательно, окислителем будет выступать PbO_2 , а реакция будет протекать слева направо.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Расставьте коэффициенты в реакциях методом электронно-ионного баланса:



2. Определите направление протекания окислительно-восстановительной реакции, расставьте коэффициенты :



Глава 5

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

5.1. ОСНОВЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Гравиметрический (весовой) анализ долгое время был единственным приемом определения количественного состава вещества и сыграл большую роль при установлении химических законов. Гравиметрический анализ применяют при определении химического состава горных пород, минералов; установлении качества сырья и готовой продукции; определении зольности, влажности углей. Наиболее существенным достоинством гравиметрического метода является высокая точность анализа. Обычная погрешность гравиметрического определения составляет 0,01...0,1 %. Погрешности зависят главным образом от полноты осаждения и от чистоты получаемого осадка.

Предел обнаружения гравиметрического метода ограничен растворимостью осадка и чувствительностью аналитических весов. Диапазон содержания определяемых веществ колеблется от сотых долей до десятков процентов. Достоинством метода является отсутствие необходимости градуировок по стандартным образцам: для расчета результатов достаточно знания химических формул.

Основным недостатком метода является длительность определений.

В основе гравиметрического анализа лежит химическая реакция между анализируемым веществом и раствором осаждающего реактива.

Метод осаждения включает такие операции, как:

- подготовка вещества к анализу;
- взятие и растворение навески;
- осаждение определяемого компонента;
- фильтрование и промывание осадка;
- высушивание и прокаливание осадка до постоянной массы;

- определение массы осадка;
- расчет результатов анализа.

Соединение, которое осаждается из раствора при взаимодействии определяемого компонента с реагентом-осадителем, называется осаждаемой формой.

В результате обработки осаждаемой формы, а особенно при прокаливании, состав осадка может измениться, поэтому гравиметрической формой называют взвешиваемое соединение (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Примеры осаждаемых и гравиметрических форм

Ион	Осаждающий реактив	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
Ba ²⁺	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄
Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄	CaO
Al ³⁺	NH ₄ OH	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃

В гравиметрическом анализе могут использоваться не все реакции с образованием осадка, а только те, которые соответствуют определенным требованиям.

5.2. ТРЕБОВАНИЯ К ОСАДКАМ

Требование к осаждаемой форме:

- осаждаемая форма должна обладать малой растворимостью;
- структура осадка должна быть такой, чтобы можно было с достаточной скоростью проводить фильтрование и промывание осадков;
- осаждаемая форма должна достаточно легко и полностью превращаться в гравиметрическую форму.

Требования к гравиметрической форме:

- состав осадка после прокаливания должен отвечать определенной химической формуле;
- осадок должен быть устойчив к воздействию внешних факторов (углекислого газа, водяных паров);
- молярная масса осадка должна быть по возможности бóльшей (тогда потери в ходе определения меньше повлияют на результаты анализа).

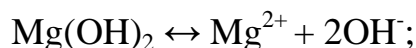
Количество осадка находится в зависимости от свойств осадителя. Желательно, чтобы осадитель был веществом летучим, так как если он полностью не будет удален при промывании осадка, то улетучится при прокаливании (поэтому Fe осаждают NH_4OH , а не NaOH). Количество осадителя рассчитывают по уравнению реакции и обычно берут полуторакратный избыток этого реактива. Бóльший избыток осадителя не рекомендуется, так как он может вызвать повышение растворимости осадка вследствие образования комплексных соединений и солевого эффекта.

В зависимости от природы соединения, осадок может иметь кристаллическую или аморфную структуру. Кристаллические осадки должны иметь достаточно крупные кристаллы, которые не проходили бы сквозь поры фильтра. Аморфные осадки не должны быть рыхлыми, чтобы хорошо отфильтровываться. Следует предусмотреть и создать такие условия осаждения, при которых требования, предъявляемые к осадкам, будут удовлетворены.

5.3. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ

Условием выпадения осадка является превышение в данном растворе табличного значения произведения растворимости (ПР). Если в состав осадка входит OH^- -ион, то на растворимость гидроксидов влияет концентрация ионов водорода (рН). Величину рН, необходимую для достижения полного оса-

ждения гидроксида, можно рассчитать из уравнения ПР. Для гидроксида магния



$$\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,0 \cdot 10^{-10};$$

$$\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,0 \cdot 10^{-10} = \text{C}(\text{Mg}^{2+}) \cdot \text{C}^2(\text{OH}^-).$$

$$\text{Отсюда } \text{C}(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{\text{ПР } \text{Mg } \text{OH}_2}{\text{C } \text{Mg}^{2+}}} \text{ моль/л.}$$

Если в исходном растворе $\text{C}(\text{Mg}^{2+}) = 0,1$ моль/л, то условием выпадения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ будет $\text{C}(\text{OH}^-) \geq \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, откуда $\text{C}(\text{H}^+) \leq 1,0 \cdot 10^{-14} / 7,8 \cdot 10^{-5} = 1,3 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Таким образом, рН начала осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из 0,1 М раствора равен 9,9.

Осаждение считают полным, если в растворе остается масса вещества, которая меньше, чем чувствительность аналитических весов, то есть меньше $1,0 \cdot 10^{-4}$ г. Если молярную массу осаждаемого соединения принять равной 100 г/моль и объем раствора 1 л, то молярная концентрация осаждаемого вещества в растворе над осадком составит 10^{-6} моль/л. Осаждение считают полным, если концентрация осаждаемого вещества в растворе станет равной 10^{-6} моль/л. Тогда рН полного осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ можно рассчитать:

$$\text{C}(\text{Mg}^{2+}) = 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$\text{C}(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{10^{-6}}} = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$\text{C}(\text{H}^+) = 10^{-14} / 2,45 \cdot 10^{-2} = 4,08 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 12,4.$$

Некоторые гидроксиды, например $\text{Fe}(\text{OH})_3$, способны образовывать коллоидные растворы, что удерживает вещество в жидкой фазе. Чтобы предупредить возникновение коллоидных растворов, создать условия для образования плотных осадков (плотные осадки быстрее можно фильтровать, их легче отмыть от примесей), необходимо осаждение проводить:

- из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя (после осаждения раствор сразу разбавляют горячей дистиллированной водой, чтобы уменьшить концентрацию посторонних ионов в растворе и их адсорбцию на поверхности осадка);
- из горячего раствора в присутствии электролита-коагулятора;
- после осаждения осадки сразу же отфильтровывают и промывают.

5.4. ОТДЕЛЕНИЕ ОСАДКА ОТ РАСТВОРА

Фильтрование и промывание осадков – очень ответственные операции, от тщательности выполнения которых в значительной мере зависит точность результатов анализа. В гравиметрическом методе для фильтрования осадков используют так называемые беззольные фильтры, т. е. фильтры, очищенные от большей части минеральных веществ промыванием соляной и фтороводородной кислотами. При сгорании они оставляют такое малое количество золы, что им можно пренебречь.

Приступая к фильтрованию, важно правильно поместить фильтровальную бумагу в воронку. Стандартный круглый лист складывают пополам. Второй раз фильтр складывают так, чтобы получился тупой угол. Изменяя этот угол, добиваются, чтобы фильтр плотно прилегал к стенкам воронки. Затем фильтр наполняют водой и чистым пальцем осторожно прижимают к воронке, стараясь удалить пузырьки воздуха, образовавшиеся между нею и фильтром. Если фильтр заправлен правильно, то при фильтровании трубка воронки обычно целиком заполняется фильтратом, сама масса которого вытеканием ускоряет фильтрование.

Чтобы при фильтровании поры фильтра возможно дольше не забивались частицами осадка, жидкость декантируют. **Декантацией** называется осторожное сливание жидкости с отстоявшегося осадка на фильтр. Эту операцию во избежание разбрызгивания необходимо проводить с помощью

стеклянной палочки. Палочку держат вертикально, носик стакана касается палочки. Фильтр нельзя наполнять жидкостью до краев. Уровень жидкости должен быть на 5 мм ниже края фильтра.

Для очистки осадка от адсорбированных им примесей и остатков раствора, в котором проводилось осаждение, необходимо промывание полученного осадка. Чтобы избежать перевода осадка в коллоидное состояние и потери коллоидных частиц через фильтр, осадок промывают не чистой водой, а разбавленным раствором электролита. Применяемый электролит должен полностью удаляться из осадка при прокаливании.

Операцию промывания сначала проводят декантацией. При промывании декантацией в стакан с осадком наливают небольшое количество промывной жидкости, хорошо перемешивают, дают частицам осесть как можно плотнее, сливают жидкость по палочке на фильтр. Использование декантации сильно ускоряет отмывание осадка от примесей, потому что осадок хорошо перемешивается с промывной жидкостью и в то же время частицы его почти не забивают поры фильтра.

Промывание осадка продолжают после перенесения его на фильтр. Для более эффективного удаления примесей промывать осадок на фильтре нужно большим числом маленьких порций промывной жидкости, а не несколькими большими порциями. Чтобы принять решение о завершении промывания, делают пробу на полноту промывания: несколько миллилитров фильтрата испытывают реагентом на удаляемый ион. Промывание продолжают до тех пор, пока реакция не даст отрицательного результата.

5.5. ПОЛУЧЕНИЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЕ МАССЫ

Промытый осадок вместе с фильтром переносят в тигель, высушивают и прокаливают до постоянной массы. На весы нельзя помещать ни горячих, ни

холодных предметов: объект взвешивания должен принять температуру весов. Но при выдерживании горячего тигля с осадком на воздухе возможно увеличение массы осадка за счет поглощения паров воды из атмосферы. Чтобы избежать поглощения влаги, тигель с осадком помещают для охлаждения в эксикатор – специальную емкость с осушителями.

Измерение массы вещества (взвешивание) – одна из самых ответственных операций, т. к. аналитические весы представляют собой точный специально настроенный прибор.

5.6. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

А. Вычисление массы определяемого соединения

Пример. Из раствора, содержащего сульфат железа (III), ионы Fe^{3+} осадили гидроксидом аммония. Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ высушили, прокалили, взвесили. Масса полученного Fe_2O_3 составила 0,0894 г. Вычислить массу железа в анализируемом растворе.

Решение. При решении задачи считают, что количество вещества остается постоянным. В условии задачи приведено одно значение массы. Это масса Fe_2O_3 , количество моль которого можно рассчитать, разделив массу на молярную массу: $0,0894 \text{ г} / M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,0894 / 159,69 \text{ г/моль} = 5,598 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$.

Чтобы перейти к расчету железа, следует учесть, что 2 моль Fe образуют 1 моль Fe_2O_3 . Тогда $m(\text{Fe}) = 5,598 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot M(\text{Fe}) = 5,598 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 55,847 = 0,0626 \text{ г}$.

Ответ: $m(\text{Fe}) = 0,0626 \text{ г}$.

Решение этой задачи имеет смысл записать в общем виде:

$$m_{\text{опред.соед.}} = m_{\text{Гф}} \cdot \frac{M_{\text{опред.соед.}}}{M_{\text{Гф}}},$$

где m – масса определяемого соединения, г; M – молярная масса определяемого соединения, г/моль; $m(\text{Гф})$ – масса гравиметрической формы, г; $M(\text{Гф})$ – молярная масса гравиметрической формы, г/моль.

Отношение молярных масс носит название фактор перерасчета F . При вычислении фактора перерасчета $F = \frac{M_{\text{опред.соед.}}}{M_{\text{Гф}}}$ молярные массы берут с соответствующим стехиометрическим коэффициентом так, чтобы количество атомов рассчитываемого элемента в числителе и знаменателе было одинаковым.

Б. Расчет массовой доли соединения в исходном минерале

Пример. Из навески 0,5000 г доломита в результате анализа получено 0,2681 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовую долю магния и карбоната магния в доломите.

Решение.

$$\omega_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}}}{m_{\text{навески}}} \cdot 100 \%;$$

$$m_{\text{Mg}} = m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot \frac{2M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}}.$$

$$\text{Или в одно действие } \omega_{\text{MgCO}_3} = \frac{m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot 2M_{\text{MgCO}_3}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot m_{\text{навески}}}.$$

$$\omega_{\text{Mg}} = \frac{0,2681 \cdot 2 \cdot 24,312}{222,567 \cdot 0,5} \cdot 100 \% = 11,71 \%;$$

$$\omega_{\text{MgCO}_3} = \frac{0,2681 \cdot 2 \cdot 84,321}{222,567 \cdot 0,5} \cdot 100 \% = 40,63 \%.$$

Ответ: $\omega(\text{MgCO}_3) = 40,63 \%$.

В. Вычисление начальной навески проб для анализа

Расчет начальной навески носит приближенный характер, что обеспечивается численными значениями величин с двумя значащими цифрами.

Пример. Боксит содержит 19,4 % Al_2O_3 . Какую навеску его следует брать для анализа гравиметрическим методом с использованием в качестве осадителя оксихинолина, если масса $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ после высушивания должна составить 0,2 г?

Решение.

$$m_{\text{навески}} = \frac{m_{\text{Al C}_9\text{H}_6\text{NO}_3} \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot 100}{2 \cdot M_{\text{Al C}_9\text{H}_6\text{NO}_3} \cdot \omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}}.$$

Коэффициент 2 перед $M(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3)$ поставлен, чтобы количество атомов Al в числителе и знаменателе было одинаковым.

$$m_{\text{навески}} = \frac{0,2 \cdot 102 \cdot 100}{2 \cdot 459 \cdot 19,4} = 0,11.$$

Ответ: $m(\text{навески}) = 0,11 \text{ г.}$

Г. Расчет количества осадителя

При вычислении объема осадителя нужно сразу обратить внимание на химический состав осаждаемой формы, чтобы ввести в формулу для расчета количество молей осадителя, которое приходится на 1 моль осаждаемого иона.

Пример. Навеску минерала, содержащую 0,107 г Pb_3O_4 , перевели в раствор. Сколько мл антраниловой кислоты концентрацией 0,12 моль/л необходимо для осаждения свинца в виде $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2$?

Решение.

$$\gamma_{\text{осадителя}} = \frac{m_{\text{Pb}_3\text{O}_4} \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1000}{M_{\text{Pb}_3\text{O}_4} \cdot C_M},$$

где 3 – коэффициент, который переводит количество молей Pb_3O_4 в количество молей свинца; 2 – коэффициент, который переводит количество молей свинца в количество молей осадителя; 1000 – коэффициент перевода литров в миллилитры.

$$\gamma_{\text{осадителя}} = \frac{0,107 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1000}{685,6 \cdot 0,12} = 7,8 \text{ мл.}$$

Д. Расчет pH начала осаждения и pH полного осаждения гидроксидов

Пример. Вычислить pH начала осаждения и pH полного осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если раствор содержит 0,5 моль/л ионов Fe^{3+} . $\text{PP}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 6,3 \cdot 10^{-38}$.

Решение.

$$\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = C(\text{Fe}^{3+}) \cdot C^3(\text{OH}^-);$$

$$C(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР Fe OH}_3}{C \text{ Fe}^{3+}}}.$$

Расчет рН начала осаждения:

$$C(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{0,5}} = 5,01 \cdot 10^{-13};$$

$$\text{pOH} = 12,3;$$

$$\text{pH} = 1,7.$$

Осаждение считают полным, если концентрация осаждаемого иона достигает 10^{-6} моль/л.

Расчет рН полного осаждения:

$$C(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{10^{-6}}} = 3,98 \cdot 10^{-11};$$

$$\text{pOH} = 10,4;$$

$$\text{pH} = 3,6.$$

Рассчитанные величины рН осаждения гидроксидов нуждаются в экспериментальном подтверждении, потому что табличные ПР не учитывают влияние комплексообразования, осаждения основных солей и увеличение растворимости из-за наличия электролитов (солевой эффект).

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Вычислите массовую долю оксида кальция в известняке, если при определении кальция из навески 0,4000 г получено 0,4340 г сульфата кальция.
2. Рассчитайте массу железа в руде, если из руды получено 0,4344 г Fe_2O_3 .
3. Для определения SiO_2 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 (массовую долю) диоксида кремния в силикате.

4. Какую навеску железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ следует взять для анализа на содержание железа, если оно определяется в виде оксида железа (III) после осаждения гидроксида, масса весовой формы 0,2 г?

5. Какую навеску известняка надо взять для определения кальция в виде моногидрата оксалата кальция с использованием в качестве гравиметрической формы оксида кальция? Масса весовой формы 0,2 г.

6. Вычислите pH начала осаждения гидроксида кобальта (II) из децимолярного раствора CoCl_2 , если $\text{PР} (\text{Co}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-16}$.

7. Вычислите pH полного осаждения гидроксида алюминия, если $\text{PР} (\text{Al}(\text{OH})_3) = 5 \cdot 10^{-33}$.

8. Сколько граммов BaSO_4 ($\text{PР} = 1 \cdot 10^{-10}$) остается в 200 мл раствора при осаждении BaCl_2 эквивалентным количеством H_2SO_4 ? Можно ли считать осаждение в таких условиях практически полным?

9. Какой объем соляной кислоты ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$) потребуется для осаждения серебра в виде AgCl из 2,0 г сплава, содержащего 22 % Ag, при использовании полуторного избытка осадителя?

10. Навеску кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,4162 г растворили в воде. Какой объем 2,00 н раствора серной кислоты нужно взять для полного осаждения ионов бария из раствора?

11. Выведите формулу кристаллогидрата хлористого кальция, зная, что 7,3 г кристаллогидрата теряют при обезвоживании 3,6 г воды.

Глава 6

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

6.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

В любых реакциях титрования необходимо точно определить точку конца титрования или эквивалентности.

В кислотно-основном взаимодействии для фиксирования точки эквивалентности используют индикаторы, которые меняют свою окраску в зависимости от концентрации ионов водорода или гидроксид-ионов, иначе, от величины рН раствора, поэтому их называют рН-индикаторами. К ним относятся: лакмус, фенолфталеин, метилоранж и др. Величина рН в эквивалентной точке зависит от природы реагирующих веществ (кислоты и основания) и от их концентрации.

Зависимость между окраской индикатора и рН раствора выражает уравнение:

$$\text{pH} = \text{pK} - \frac{C_{\text{кисл.формы}}}{C_{\text{щел.формы}}}.$$

Здесь $\text{pK} = -\lg K$ представляет собой силовой показатель индикатора и является величиной постоянной (при неизменной температуре). Следовательно, при изменении рН раствора должна изменяться только величина отношения кислотной и основной форм индикатора, но обе эти формы имеют различные окраски, и от величины этого отношения будет зависеть оттенок окраски, принимаемый индикатором.

Но наш глаз имеет ограниченную способность к восприятию окрасок и обычно перестает замечать присутствие одной окрашенной формы наряду с другой, если ее концентрация в 10 раз меньше. Поэтому окраска любого индикатора изменяется не при всяком значении рН, а лишь внутри определенного интервала значений рН, который называется областью перехода индикатора.

Область перехода фенолфталеина лежит в интервале значений pH от 8 до 10, у лакмуса в интервале значений pH от 5 до 8, у метилоранжа от 3,1 до 4,4.

В пределах своих значений, лежащих в области перехода, каждый индикатор меняет свою окраску постепенно, через несколько промежуточных оттенков, из которых наибольший интерес представляет тот, при котором заканчивается титрование с данным индикатором.

То значение pH , при котором заканчивается титрование с данным индикатором, называется показателем титрования и обозначается pT .

Значение pT отвечает одной из промежуточных окрасок индикатора и находится внутри области перехода. У фенолфталеина $\text{pT}=9$, у метилоранжа $\text{pT}=4$, у лакмуса $\text{pT}=8$. Пользуясь значениями pT индикаторов, можно качественно решать, подойдет данный индикатор для данной реакции или нет.

Выбирают индикатор с помощью кривой титрования.

6.1.1. Кривые титрования и выбор индикатора

Кривые титрования представляют зависимость какого-либо характерного свойства участника реакции (концентрации, pH , оптической плотности, электропроводности и т. д.). Кривые титрования могут быть рассчитаны теоретически или получены экспериментально.

В методах, основанных на реакциях кислотно-основного взаимодействия, кривые титрования обычно показывают pH раствора от объема добавленного титранта. Для построения кривой титрования рассчитывают (или измеряют) значения pH раствора от объема добавленного титранта.

Для построения кривой титрования рассчитывают (или измеряют) значения pH в трех интервалах:

- 1) до точки эквивалентности (т. э.);
- 2) в точке эквивалентности;
- 3) после точки эквивалентности.

6.1.2. Расчет кривой титрования сильной кислоты сильным основанием

Возьмем 10,0 мл 0,1 М соляной кислоты. рН этого раствора 1, так как соляная кислота сильная, практически полностью диссоциирована, тогда концентрация протона водорода равна концентрации кислоты:

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg C(\text{HCl}) = -\lg 10^{-1} = 1.$$

Если прибавить к 10 мл 0,1 м раствора HCl 5 мл 0,1 М раствора NaOH, то в растворе при взаимодействии едкого натра с соляной кислотой получится хлорид натрия, который гидролизу не подвергается, поэтому рН раствора определяется остатком непрореагировавшей кислоты. Концентрацию не вступившей в реакцию с NaOH соляной кислоты (избытка) можно рассчитать по формуле:

$$C'_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V'_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V'_{\text{HCl}}}{V_{\text{p-ра}}},$$

где $C'(\text{HCl})$ - концентрация соляной кислоты в растворе после прибавления едкого натра; $V'(\text{HCl})$ - объем избытка соляной кислоты; $V(\text{HCl})$ - начальный объем соляной кислоты (10мл); $V(\text{NaOH})$ - объем раствора едкого натра, добавленного к 10 мл раствора соляной кислоты.

$$\text{Тогда } C(\text{H}^+) = \frac{0,1 \cdot 5}{15} = 0,033 \text{ моль/л; pH} = 1,48.$$

($V(\text{p-ра}) = 15$ мл, так как к 10 мл HCl прибавили 5 мл NaOH).

Если добавить 9 мл NaOH с концентрацией 0,1 н, то останется 1 мл непрореагировавшей HCl, тогда

$$C'(\text{HCl}) = C(\text{H}^+) = \frac{0,1 \cdot 1}{19,0} = 0,0053 \text{ моль/л; pH} = 2,28.$$

Если добавить 9,9 мл NaOH с концентрацией 0,1н, то останется 0,1 мл непрореагировавшей HCl, тогда

$$C'(\text{HCl}) = C(\text{H}^+) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{19,9} = 0,0005 \text{ моль/л; pH} = 2,28.$$

Если добавить 9,99 мл NaOH с концентрацией 0,1 н, то останется 0,01 мл непрореагировавшей HCl, тогда

$$C'(HCl) = C(H^+) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{19,99} = 0,00005 \text{ моль/л; } pH = 4,3.$$

Если добавить 10 мл 0,1н NaOH, то в растворе будет только хлорид натрия (т. э.), а pH = 7.

При добавлении избытка 0,1н раствора едкого натра концентрация его, а, следовательно, и гидроксильных ионов рассчитывается по формуле:

$$C(OH^-) = C(NaOH) = \frac{C_{NaOH} \cdot V'_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}.$$

При добавлении 10,01 мл раствора NaOH избыток раствора едкого натра $V'(NaOH)$ составит 0,01 мл, тогда

$$C(OH^-) = C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 0,01}{20,01} = 4,99 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л; } pOH = 4,3; pH = 9,7.$$

При добавлении 10,1 мл раствора NaOH:

$$C(OH^-) = C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{20,1} = 4,975 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; } pOH = 3,3; pH = 10,7.$$

При добавлении 11,0 мл раствора NaOH:

$$C(OH^-) = C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 1}{21} = 4,762 \cdot 10^{-3} \text{ ; моль/л; } pOH = 2,32; pH = 12,68.$$

Ход изменения pH раствора при титровании может быть представлен в виде кривой титрования (рис. 6.1). Для ее построения на оси абсцисс откладывают количество кислоты или щелочи (в мл), а на оси ординат – отвечающие им величины pH раствора. На любой кривой титрования имеются области плавного и резкого изменения рассчитываемого параметра. Резкое его изменение называется скачком титрования.

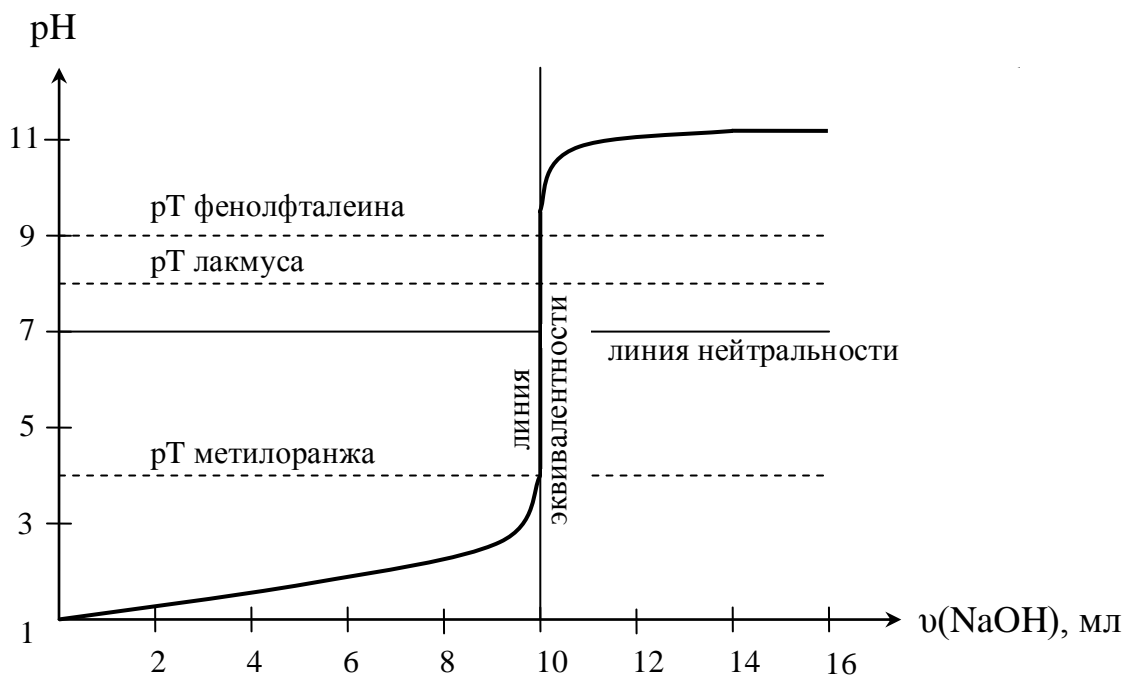


Рис. 6.1. Кривая титрования

Анализ кривой показывает, что точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности, а кривая симметрична относительно точки эквивалентности. Область скачка рН (от 4,3 до 10,7), все индикаторы, показатели титрования которых лежат в пределах этого скачка, могут быть использованы для титрования сильной кислоты сильным основанием.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Для определения массы NaOH анализируемый раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели дистиллированной водой до метки. На титрование 10 мл полученного раствора было затрачено 12,5 мл раствора HCl с концентрацией 0,1 н. Вычислите массу щёлочи.

2. Для определения массы Ba(OH)₂ анализируемый раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели дистиллированной водой до метки. На титрование 5 мл полученного раствора было затрачено 14,5 мл раствора HCl с молярной концентрацией 0,1 н. Вычислите массу Ba(OH)₂.

6.2. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

6.2.1. Общая характеристика. Приготовление и свойства раствора перманганата

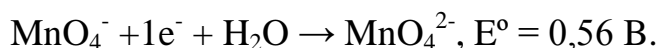
Перманганат калия применяют для определения многих неорганических и органических веществ. В кислых растворах он восстанавливается до Mn^{2+}



в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах восстановление протекает до MnO_2 :



в сильнощелочных растворах образуются ионы MnO_4^{2-} :



При титровании в кислой среде эквивалент KMnO_4 равен $1/5$ молекулярной массы ($f = 1/5$), в нейтральной среде $f = 1/3$, в щелочной $f = 1$.

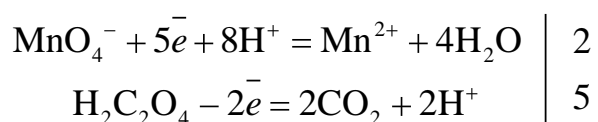
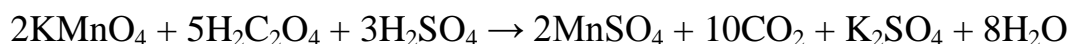
Чаще всего титрование проводят в кислом растворе. Для подкисления титруемой смеси используют серную кислоту. Хлороводородную кислоту для создания среды не применяют, так как возможно окисление хлорид-ионов – расход окислителя. Азотная кислота тоже может исказить результаты титрования за счет примесей оксидов азота, которые способны окислять определяемое вещество.

Перманганат калия – очень сильный окислитель, способный выделять кислород из воды по уравнению:



Эта реакция протекает медленно, если разложение перманганата не ускорять действием света и органических веществ, попадающих с пылью. Отсюда следует, что приготовить титрованный раствор KMnO_4 из точной навески соли невозможно. Перед установлением точной концентрации раствор KMnO_4 выдерживают в темной склянке 7-10 дней (чтобы прошло окис-

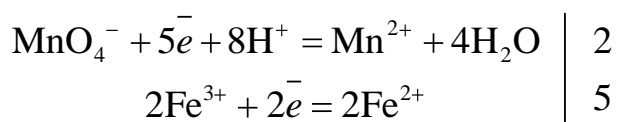
ление восстановителей, присутствие которых полностью исключить не удалось). Затем раствор сифоном сливают с осадка и устанавливают точную концентрацию. Титр раствора KMnO_4 устанавливают по дигидрату щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или безводному оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, или другим исходным веществам. Реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом калия протекает по уравнению:



Реакция между перманганат - ионами и щавелевой кислотой происходит очень медленно, но ускоряется в присутствии ионов Mn^{2+} . Первые капли перманганата даже в горячем растворе обесцвечиваются очень медленно. В ходе титрования концентрация ионов Mn^{2+} возрастает и скорость реакции увеличивается (автокаталитическая реакция). Ускоряют реакцию нагреванием до 70-80 °С, не давая пробе кипеть, так как щавелевая кислота при кипении разлагается на воду и два оксида углерода.

6.2.2. Примеры перманганатометрических определений

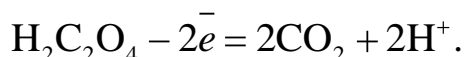
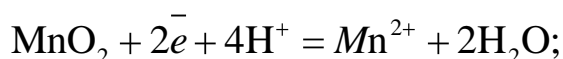
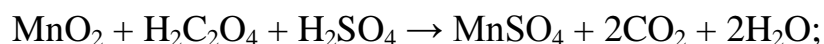
Определение восстановителей (прямое титрование). Используют для определения железа, олова, оксалатов, перекиси водорода, нитритов, карбоновых кислот и др. Для определения железа (II) раствор подкисляют серной кислотой и титруют по реакции:



без нагревания до появления слаборозового окрашивания. Расчетная формула:

$$m(\text{Fe}) = C_{\text{H}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Fe}).$$

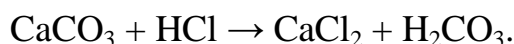
Определение окислителей (обратное титрование или титрование по остатку). Используют при анализе пиролюзита, диоксида свинца, сурика, нитратов и т. д. Окислители восстанавливают титрованным раствором щавелевой кислоты, а избыток ее оттитровывают перманганатом калия. Пробу минерала, содержащего пиролюзит (MnO_2), растворяют в сернокислом растворе щавелевой кислоты:



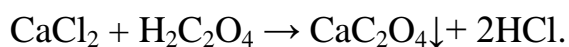
Избыток щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата калия. Расчетная формула:

$$m(\text{Mn}) = (\text{C}_\text{H}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - \text{C}_\text{H}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)) \cdot M_\text{Э}(\text{Mn}).$$

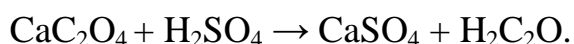
Определение ионов, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами (титрование по замещению). Этим методом могут быть определены катионы кальция, стронция, бария, свинца, цинка и др., которые образуют малорастворимые оксалаты. Чаще всего методом замещения определяют кальций. Навеску минерала растворяют в соляной кислоте:



Ионы кальция осаждают раствором щавелевой кислоты:



Осадок оксалата кальция после фильтрования и промывания обрабатывают горячей разбавленной серной кислотой, при этом выделяется эквивалентное кальцию количество щавелевой кислоты:



Выделившуюся щавелевую кислоту титруют раствором KMnO_4 , расчетная формула:

$$m(\text{Ca}) = \text{C}_\text{H}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M_\text{Э}(\text{Ca}).$$

Используют также другой вариант определения. Осаждают кальций избытком титрованного раствора щавелевой кислоты, разбавляют смесь до определенного объема и, не отделяя осадок, отбирают осторожно некоторую часть прозрачного раствора над осадком пипеткой и титруют его KMnO_4 . Количество кальция вычисляют по разности.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Сколько процентов железа (по массе) содержит руда, если на титрование раствора, полученного растворением навески руды массой 0,2500 г в кислоте было израсходовано 24,85 мл 0,1000 н раствора KMnO_4 ?

2. Сколько граммов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ надо взять для определения концентрации примерно 0,05 н раствора KMnO_4 , чтобы на титрование затрачивалось не более 25,00 мл этого раствора?

3. Навеска руды 0,2055 г, содержащая MnO_2 , обработана избытком смеси серной и щавелевой кислот: было взято 25,00 мл 0,5000 н раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, на титрование не вступившего в реакцию его остатка израсходовано 20,00 мл 0,2000 н раствора KMnO_4 . Сколько процентов марганца содержит руда?

4. Сколько граммов кальция содержится в 250 мл раствора CaCl_2 , если после прибавления к 25,00 мл этого раствора 0,1000 н раствора оксалата аммония объемом 40,00 мл и отделение осадка CaC_2O_4 на титрование остатка $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовано 15,00 мл 0,0200 н раствора KMnO_4 ?

5. Пергидроль массой 5,0025 г растворили в мерной колбе ёмкостью 500,00 мл. На титрование в кислой среде 25,00 мл этого раствора израсходовано 37,43 мл 0,1000 н KMnO_4 . Определите массовую долю H_2O_2 в образце пергидроля.

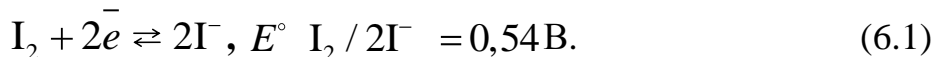
6. Какую навеску KMnO_4 необходимо взять для приготовления 300 мл раствора с концентрацией 0,0500 н, используемого для титрования при $\text{pH} = 2$?

7. Сколько процентов железа содержится в железной проволоке, если после растворения 0,1450 г её в H_2SO_4 без доступа воздуха на титрование полученного раствора израсходовано 243,34 мл 0,09898 н раствора KMnO_4 .

6.3. ЙОДОМЕТРИЯ

6.3.1. Общая характеристика метода

Основой йодометрических методов служит реакция:

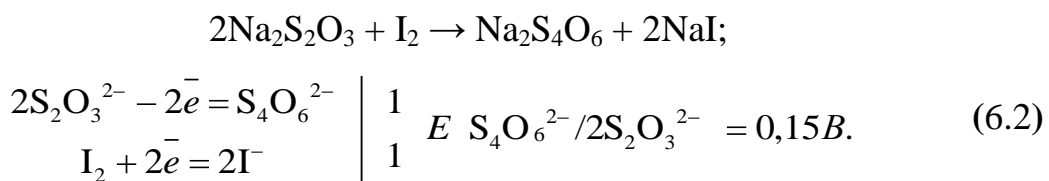


Эта реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. I_2 в растворе – окислитель средней силы, йодид-ион I^- – средний по силе восстановитель.

Сильные восстановители легко окисляются свободным йодом, а сильные окислители, наоборот, выделяют йод из раствора йодидов. Поэтому реакцию (6.1) можно использовать для определения и восстановителей, и окислителей.

6.3.2. Рабочие растворы йодометрии

В качестве рабочего раствора в методе йодометрии используют раствор тиосульфата натрия, который после окисления йодом превращается в тетра-тионат:

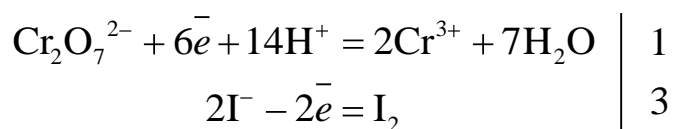
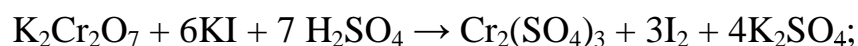


Из уравнения электронного баланса следует, что эквивалент тиосульфата натрия численно равен его молекулярной массе (фактор эквивалентности равен единице).

Химическая формула тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, однако кристаллизационная вода постепенно выветривается, состав соли перестает соответствовать формуле. Концентрация растворов тиосульфата изменяется при хранении под влиянием кислорода и углекислого газа, входящих в состав

воздуха, и микроорганизмов (тиобактерий). Перечисленные процессы делают нецелесообразным приготовление точных растворов тиосульфата непосредственно из навески. Обычно готовят раствор приблизительной концентрации, а точную нормальность устанавливают по дихромату калия. Препарат $K_2Cr_2O_7$ можно получить в чистом виде, соль не изменяет состав при хранении. Водные растворы дихромата долгое время сохраняют концентрацию неизменной.

Прямое титрование раствора тиосульфата натрия раствором дихромата калия не удастся из-за нестехиометричности реакции. Установление нормальности раствора тиосульфата натрия производят, добавляя избыток йодида калия к раствору с точно известным содержанием $K_2Cr_2O_7$. В результате реакции



выделяется количество свободного йода, эквивалентное количеству иона-дихромата. Выделившийся йод оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия по реакции (6.2). В качестве индикатора используют раствор крахмала, который дает с йодом синее окрашивание, исчезающее в момент эквивалентности, т. е. полного связывания йода тиосульфатом натрия.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определите концентрацию хлора в хлорной воде, если на титрование йода, выделенного из 25,00 мл раствора KI этой водой было израсходовано 20,10 мл 0,1100 н раствора тиосульфата натрия.

2. Сульфид марганца массой 0,0762 г разлагали соляной кислотой. Выделяющийся сероводород пропускали через раствор йода объемом 50,00 мл с концентрацией 0,0500 н. Какова доля серы в образце, если на титрование остатка йода израсходовано 21,50 мл 0,0500 н раствора тиосульфата натрия?

3. К 10 мл 0,0500 н раствора $K_2Cr_2O_7$ добавлено избыточное количество серной кислоты и йодида калия. На титрование выделившегося йода затрачено 12,5 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте нормальность раствора тиосульфата натрия.

4. Для определения свинца в руде была взята навеска руды 5,0000 г. После растворения руды в кислоте ионы свинца осадили в виде $PbCrO_4$, осадок отфильтровали, промыли и растворили в смеси HCl и HI , выделившийся йод оттитровали раствором 0,0500 н $Na_2S_2O_3$, израсходовав его 42,00 мл. Сколько массовых процентов свинца содержит руда?

6.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ И ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ

Ввиду широкой распространенности минералов кальция, магния, железа, соответствующие ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} почти всегда содержатся в природной воде. Минералы данных металлов, как правило, малорастворимы. Однако обычно вода содержит диоксид углерода, поглощенный из атмосферного воздуха. Это служит причиной образования хорошо растворимых кислых солей – гидрокарбонатов, например $Ca(HCO_3)_2$.

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция или магния, называется жесткой водой в противоположность мягкой воде, содержащей мало солей кальция и магния или совсем не содержащей их.

Жесткость воды (Ж) – мера содержания в воде солей (обычно солей кальция и магния). Различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость.

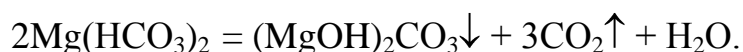
Карбонатная жесткость J_k обуславливается содержанием гидрокарбонатов кальция и магния.

Некарбонатная жесткость J_n обуславливается содержанием хлоридов, сульфатов и других (кроме гидрокарбонатов) солей кальция и магния.

Общая жесткость $J_{общ}$ определяется общим содержанием солей:

$$J_{общ} = J_k + J_n.$$

При длительном кипячении воды выделяется диоксид углерода и выпадает осадок, состоящий преимущественно из карбоната кальция, вследствие чего жесткость уменьшается:



Кипячением нельзя полностью устранить всю карбонатную жесткость (растворимость CaCO_3 составляет 0,01 г/л, а $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ – 0,04 г/л), поэтому употребляют термин «**устраняемая или временная жесткость**», понимая под этим термином концентрацию гидрокарбонатов, удаляемых из воды при кипячении в течение 1 ч. Оставшаяся после кипячения воды жесткость называется постоянной жесткостью.

Количественно жесткость воды выражают суммой миллиэквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Так, один миллиэквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л ионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л ионов Mg^{2+} . Вода с жесткостью менее 4 мэкв/л характеризуется как **мягкая**, от 4 мэкв/л до 8 мэкв/л - **средней жесткости**, от 8 до 12 мэкв/л - **жесткая** и выше 12 мэкв/л - **очень жесткая**.

Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Она различна в разных водоемах, а в одной и той же реке изменяется в течение года (минимальна во время паводка). Жесткость вод морей значительно выше, чем рек и озер. Так, вода Черного моря имеет общую жесткость 65,5 мэкв/л. Среднее значение жесткости морской воды составляет 130,5 мэкв/л (в том числе на ионы Ca^{2+} приходится 22,5 мэкв/л, на ионы Mg^{2+} - 108 мэкв/л).

Часто воду приходится подвергать дополнительной обработке, чтобы снизить в ней концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , вызывающих жесткость воды. Эти ионы реагируют с мылами, образуя нерастворимые вещества. Хотя при их взаимодействии с синтетическими моющими средствами не образуется не-

растворимых осадков, указанные ионы неблагоприятно влияют на эффективность действия синтетических моющих средств. При нагревании воды, содержащей Ca^{2+} и гидрокарбонат-ионы, из нее выделяется часть диоксида углерода. В результате этого происходит образование нерастворимого карбоната кальция (см. реакцию 1.1) и в водонагревательных устройствах накапливаются минеральные отложения (накипь).

Твердый CaCO_3 покрывает поверхность водонагревательных систем, что снижает их нагревательную способность. Особенно много накипи откладывается на стенках бойлеров, где вода нагревается под давлением в трубках, обвивающих печь. Образование накипи снижает эффективность теплопередачи и может привести к плавлению трубок.

Вода не всех источников питьевой воды требует умягчения. Обычно это необходимо для воды из подземных источников, где она достаточно долго соприкасается с известняком (CaCO_3) и другими минералами, содержащими ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} .

Для водоумягчения применяют методы осаждения и ионного обмена. Путем осаждения катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} переводят в малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Это достигается либо кипячением воды, либо химическим путем - введением в воду соответствующих реагентов. При кипячении гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, в результате чего устраняется только карбонатная жесткость.

При химическом методе осаждения чаще всего в качестве осадителя пользуются известью или содой. При этом в осадок (также в виде CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$) переводятся все соли кальция и магния.

Для устранения жесткости методом ионного обмена или катионирования воду пропускают через слой катионита. При этом катионы кальция и магния, находящиеся в воде, обмениваются на катионы натрия, содержащиеся в применяемом катионите. В некоторых случаях требуется удалить из воды не только катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , но и другие катионы и анионы. В таких случаях воду пропускают последовательно через катионит, содержащий в обменной

форме водородные ионы (Н-катионит), и анионит, содержащий гидроксид-ионы (ОН-анионит). В итоге вода освобождается как от катионов, так и от анионов солей. Такая обработка воды называется ее обессоливанием.

6.4.1. Определение жесткости воды

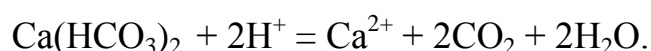
Определение жесткости воды имеет большое практическое значение.

Существуют различные способы определения жесткости. Рассмотрим два из них:

1) определение временной жесткости с помощью титрованного раствора соляной кислоты (метод нейтрализации);

2) определение общей жесткости методом комплексообразования.

Метод нейтрализации. При титровании образца воды соляной кислотой (в присутствии индикатора, например, метилового оранжевого) происходит разложение гидрокарбонатов, обуславливающих временную жесткость:



Методика определения. Отбирают в коническую колбу пипеткой или мерным цилиндром 100 мл исследуемой воды, добавляют 2 - 3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1н раствором HCl до появления оранжевой окраски.

Расчет результатов анализа. 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты соответствует $C_f(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$ экв иона Ca^{2+} или иона Mg^{2+} . Тогда, если на титрование 100 мл воды израсходовано $V(\text{HCl})$ мл соляной кислоты, величина временной (устранимой) жесткости составит:

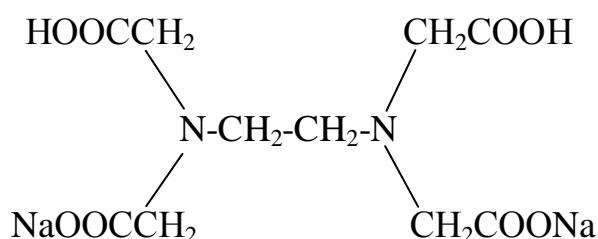
$$\begin{aligned} \text{Ж} &= C_f(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}) = C_f(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000 / 100 = \\ &= C_f(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 10 \text{ мэкв/л}, \end{aligned}$$

где Ж - устраняемая жесткость воды (мэкв/л); $C_f(\text{HCl})$ - эквивалентная концентрация (нормальность) раствора соляной кислоты; $V(\text{HCl})$ - объем раствора кислоты, израсходованный при титровании, $V(\text{H}_2\text{O})$ - объем воды, взятый для определения жесткости.

Метод комплексообразования. При титровании образца воды комплексоном (в присутствии индикатора, например, эриохрома черного) происходит реакция комплексообразования и ионами кальция и магния – этот метод позволяет определить общую жесткость.

Понятие о комплексонах. Комплексоны – вещества, образующие исключительно устойчивые комплексные соединения. Комплексоны являются производными аминополикарбоновых кислот. Большое практическое значение из данных соединений приобрела этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА).

На практике обычно применяют двунатриевую соль этой кислоты, которую называют **комплексоном III** или **трилоном Б**:



Индикаторы. В качестве индикаторов при комплексометрических титрованиях часто применяют органические вещества (мурексид, эриохром черный Т). Эти индикаторы в щелочной среде имеют синюю окраску.

Ионы кальция, магния и ряда других металлов образуют с индикаторами комплексные соединения, окрашенные в вишнево-красный цвет. При титровании трилоном Б раствора, содержащего определяемый катион и индикатор, ионы металла переходят от индикатора к трилону Б, так как образуется более прочное комплексное соединение. При этом выделяется свободный индикатор. В точке эквивалентности красная окраска раствора переходит в синюю, свойственную индикатору.

Для поддержания pH раствора на требуемом уровне обычно в титруемый раствор добавляют аммиачную буферную смесь ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$; $\text{pH} \approx 10$).

Методика определения. Для анализа берут 20 мл воды и приливают 3 мл аммиачного буферного раствора. Затем добавляют индикатор (эриохром

черный Т) до виннокрасного окрашивания раствора и титруют воду рабочим раствором трилона Б. Точку эквивалентности фиксируют в момент перехода окраски раствора из виннокрасной в синюю с зеленоватым оттенком.

Расчет результатов анализа. Общую жесткость воды вычисляют по формуле:

$$Ж_{\text{общ}} = C_f(\text{тр}) \cdot V(\text{тр}) \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}),$$

где $Ж_{\text{общ}}$ - общая жесткость воды (мэкв/л); $C_f(\text{тр})$ – эквивалентная концентрация (нормальность) раствора трилона Б; $V(\text{тр})$ – объем рабочего раствора, израсходованный при титровании; $V(\text{H}_2\text{O})$ – объем воды, взятый для анализа.

Таким образом, используя разные варианты титриметрического анализа, можно определять как общую, так и карбонатную жесткость воды.

6.4.2. Определение окисляемости природной воды

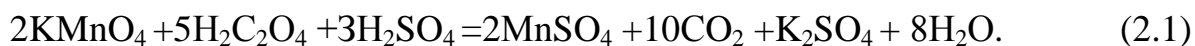
Окисляемость воды выражают в миллиграммах кислорода, необходимого для окисления различных восстановителей, содержащихся в воде. К числу таких восстановителей относятся нитриты, двухвалентное железо, сероводород и различные вещества органического происхождения, часто являющиеся загрязнителями воды.

Распространенный метод определения окисляемости воды основан на способности перманганата калия восстанавливаться в кислой среде до двухвалентного марганца за счет окисления веществ, находящихся в воде. KMnO_4 , не израсходованный на окисление пробы воды, восстанавливают щавелевой кислотой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, избыток которой оттитровывают перманганатом.

Методика определения. В колбу на 250 мл помещают аликвоту анализируемой воды объемом V , прибавляют $(100 - V)$ мл дистиллированной воды, перемешивают, добавляют 10 мл раствора разбавленной серной кислоты (1 : 3) и из бюретки приливают точно 10 мл 0,01 н раствора KMnO_4 . Раствор нагревают и кипятят 10 мин, считая с момента закипания. Для рав-

номерного кипения в колбу помещают несколько чистых капилляров. Если проба при нагревании обесцветилась, то опыт повторяют, беря меньший объем испытуемой воды. По истечении 10 мин в горячий раствор быстро добавляют из бюретки точно 10 мл 0,01 н раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Избыток перманганата, оставшийся после окисления веществ, содержащихся в пробе, реагирует со щавелевой кислотой по уравнению:



В результате реакции раствор обесцвечивается.

Избыток щавелевой кислоты тотчас же титруют 0,01н KMnO_4 до появления слаборозового окрашивания, сохраняющегося в течение одной минуты.

Одновременно проводят контрольное определение «пустой пробы». Для этого отбирают $(100 - V)$ мл дистиллированной воды в колбу для титрования, добавляют 10 мл 0,01 н KMnO_4 и повторяют весь процесс определения, описанный выше для исследуемой воды.

Расчет величины **окисляемости** воды производят по формуле:

$$D = T \cdot (a_1 - a_2) \cdot 1000/V,$$

где D - величина окисляемости в миллиграммах кислорода на 1 литр воды; T - титр 0,01н раствора KMnO_4 , выраженный числом миллиграммов кислорода в 1 миллилитре (указывается преподавателем); a_1 - расход раствора KMnO_4 на титрование анализируемой пробы, мл; a_2 - расход раствора KMnO_4 на титрование «пустой» пробы, мл; V – объем пробы, взятой для титрования, мл.

Таким образом, метод перманганатометрии позволяет делать экспресс-анализ окисляемости воды.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Чему равна жесткость 1 %-го раствора сульфата магния? ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$).

Ответ: 166,2 мэкв/л.

2. При упаривании одного литра воды из подземного источника было получено 13,6 мг гипса (CaSO_4). Чему равна жесткость этой воды?

Ответ: 0,2 мэкв/л.

3. Чему равна жесткость раствора, содержащего в 10 л 200 мг сульфата кальция и 100 мг сульфата магния? Ответ: 0,46 мэкв/л.

4. Сколько граммов MgCl_2 содержится в 5 л раствора, имеющего жесткость 7,14 мэкв/л. Какова эквивалентная концентрация (нормальность) этого раствора? Ответ: 1,7 г ; 0,00714 н.

5. Чему равна жесткость природной воды, содержащей Ca^{2+} - 41,65 мг/л; Mg^{2+} - 23,60 мг/л; Na^+ - 2,2 мг/л? Ответ: 4,02 мэкв/л.

6. Чему равна жесткость 0,1 н раствора хлористого кальция? Ответ: 100 мэкв/л.

7. Жесткость раствора хлорида магния равна 20 мэкв/л. Сколько миллилитров этого раствора необходимо взять, чтобы приготовить 10 л раствора с жесткостью 35 мэкв/л? Ответ: 17,5 мл.

8. Какова постоянная и карбонатная жесткость воды, если в ней содержится: Ca^{2+} - 0,112 г/л; Mg^{2+} - 0,0632 г/л; SO_4^{2-} - 0,236 г/л; Cl^- - 0,1653 г/л и ионы HCO_3^- ? Ответ: 9,57 мэкв/л; 1,23 мэкв/л.

9. Какова постоянная жесткость воды, если в ней содержится: Ca^{2+} - 0,1405 г/л; Mg^{2+} - 0,1155 г/л; SO_4^{2-} - 0,294 г/л; Cl^- - 0,1278 г/л и ионы HCO_3^- ? Ответ: 9,72 мэкв/л.

10. Какова общая и карбонатная жесткость воды, если при анализе одного литра данной воды установлено следующее содержание ионов: Ca^{2+} - 0,1111 г; Mg^{2+} - 0,0605 г; SO_4^{2-} - 0,0985 г; Cl^- - 0,1418 г? Ответ: 10,52 мэкв/л; 4,48 мэкв/л.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Аналитическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие/ А. И. Апарнев [и др.]. - Электрон. текстовые данные. - Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2011. - 104 с. - Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/44656.html>. - ЭБС «IPRbooks».

Глинка, Н. Л. Общая химия: учебное пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. - 30-е издание, исправленное. - М.: Интеграл-Пресс, 2003. - 728 с.

Дворкин, В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа / В. И. Дворкин. - М.: Химия, 2001, - 263 с.

Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Ю.А. Золотов. - М.: Высшая школа, 2002. - 412.

Ткаченко, С. В. Аналитическая химия. Химические методы анализа [Электронный ресурс]: учебное пособие/ С. В. Ткаченко, С. А. Соколова - Электрон. текстовые данные. - Воронеж: Воронежский государственный аграрный университет им. Императора Петра Первого, 2015. - 189 с. - Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/72650.html>. - ЭБС «IPRbooks».

Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). Книга 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю. Я. Харитонов. - М.: Высшая школа, 2010. - 616 с.

Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). Книга 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю. Я. Харитонов. - М.: Высшая школа, 2001. - 560 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ	4
1.1. Растворы.....	4
1.2. Способы выражения концентрации растворов	6
Задачи для самостоятельного решения.....	10
1.3. Растворимость вещества и ее зависимость от различных факторов.....	12
Задачи для самостоятельного решения.....	15
1.4. Произведение растворимости труднорастворимого вещества.....	16
Задачи для самостоятельного решения.....	21
Глава 2. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	22
2.1. Теория электролитической диссоциации.....	22
2.2. Степень и константа электролитической диссоциации.....	25
Задачи для самостоятельного решения.....	28
2.3. Активная концентрация ионов	29
Задачи для самостоятельного решения.....	30
2.4. Солевой эффект.....	31
Задачи для самостоятельного решения.....	32
Глава 3. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА	33
3.1. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH	34
Задачи для самостоятельного решения.....	38
3.2. Гидролиз солей	39
Задачи для самостоятельного решения.....	46
3.3. Буферные растворы	47
Контрольные задания	51

Глава 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	53
4.1. Окислительно-восстановительные реакции.....	53
4.2. Образование электродных потенциалов.....	60
Контрольные задания	67
Глава 5. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	68
5.1. Основы гравиметрического анализа	68
5.2. Требования к осадкам	69
5.3. Выбор оптимальных условий осаждения	70
5.4. Отделение осадка от раствора	72
5.5. Получение гравиметрической формы и определение ее массы.....	73
5.6. Расчеты в гравиметрическом анализе.....	74
Контрольные задания	77
Глава 6. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	79
6.1. Кислотно-основное титрование.....	79
Задачи для самостоятельного решения.....	83
6.2. Перманганатометрия.....	84
Задачи для самостоятельного решения.....	87
6.3. Йодометрия	88
Задачи для самостоятельного решения.....	89
6.4. Определение жесткости и окисляемости воды	90
Задачи для самостоятельного решения.....	97
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	98

Учебное издание

Рафаил Абдрахманович Апакашев

Наталья Анатольевна Зайцева

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Курс лекций по дисциплине «Аналитическая химия»

Редактор изд-ва Л. В. Устьянцева

Компьютерная верстка Д. Р. Руцкой

Подписано в печать 31.10.2019 г.

Бумага офсетная. Формат 60 × 84¹/₁₆.

Гарнитура Times New Roman. Печать на ризографе.

Печ. л. 6,25. Уч.-изд. л. 4,5. Тираж 100 экз. Заказ №

Издательство УГГУ

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

Уральский государственный горный университет.

Отпечатано с оригинал-макета

в лаборатории множительной техники УГГУ.

