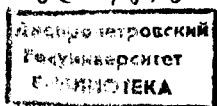


Е. Н. ДОРОХОВА, Г. В. ПРОХОРОВА

ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УД - 4975



ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1984

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии: Практик. пособие. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. — 216 с.

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

Для студентов химических факультетов университетов и других химических вузов.

Библиогр. 55 назв. Ил. 27. Табл. 17.

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

Рецензенты:

канд. хим. наук В. Ф. Захарова;
канд. хим. наук В. М. Иванов

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

Любой, даже самый грамотный с химической точки зрения расчет теряет смысл, если при этом не уделялось внимания статистической обработке результатов и значимости цифр, поэтому в книге довольно подробно обсуждаются эти вопросы. Специальная глава посвящена графическим способам представления равновесий, которые дают наглядную картину даже в весьма сложных случаях и в настоящее время широко используются в науч-

ной литературе, поэтому студентам несомненно полезно с ними ознакомиться.

В основу книги положен многолетний опыт коллектива преподавателей кафедры аналитической химии МГУ, возглавляемой академиком И. П. Алимариным. Всем им мы приносим благодарность за повседневную помощь и критические замечания. В процессе написания книги мы неоднократно прибегали к помощи лекций доцента Ф. П. Судакова, которого вспоминаем с большой теплотой и благодарностью. Выражаем благодарность рецензентам книги доценту В. Ф. Захаровой и доценту В. М. Иванову за ценные замечания и пожелания, доценту И. Ф. Долмановой за участие в обсуждении главы, посвященной статистической обработке результатов. Особую благодарность выражаем научному редактору доценту В. И. Фадеевой за ценные советы и постоянное внимание при подготовке рукописи. Благодарим сотрудников издательства МГУ Л. И. Чиркову и Н. М. Глазкову за большой труд по редактированию книги.

Нашим студентам
с искренним уважением

Введение

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

ЗНАЧАЩИЕ ЦИФРЫ И ПРАВИЛА ОКРУГЛЕНИЯ

Значащими называются все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных. Следовательно, все результаты следует округлять до первой недостоверной цифры. Определить, какие из экспериментально полученных цифр достоверны и какую цифру следует считать недостоверной, не всегда просто. Для оценки достоверности результатов аналитических определений следует учитывать реальные возможности применяемого метода. В качестве статистических критериев могут служить стандартное отклонение, размах варьирования, доверительный интервал. Если эти сведения отсутствуют, недостоверность принимают равной ± 1 в последней значащей цифре. Есть числа, которые считают абсолютно достоверными. Например, число опытов, количество проанализированных проб, число электронов, участвующих в реакции, и т. п. Более подробно способы оценки значимости цифр, выражающих экспериментальные данные, разбираются в главе 8.

Если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, округление проводят в сторону ближайшего четного числа (по некоторым рекомендациям в сторону ближайшего большего числа).

Например, число 17,465 следует округлить до 17,46, если цифра 6 недостоверна.

Рекомендуется округлять конечный результат после выполнения всех арифметических действий.

Нуль в числах может быть значим и незначим. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0,01 содержит

одну значащую цифру. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0,508 три значащие цифры.

Нули в конце числа могут быть значимы и незначимы. Нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются значимыми. Например, в числе 200,0 четыре значащие цифры. Нули же в конце целого числа могут означать значащую цифру, а могут просто указывать порядок величины. Например, в числе 200 значащих цифр может быть: одна (цифра 2), две (цифры 2 и 0), три (цифры 2, 0 и 0). Чтобы избежать неопределенности, рекомендуется в таких случаях представить число в нормальном виде, т. е. в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры, на 10^n . Например, если в числе 200 одна значащая цифра, то следует изобразить его как $2 \cdot 10^2$, если две значащие цифры — $2,0 \cdot 10^2$, если три значащие цифры — $2,00 \cdot 10^2$.

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

ОКРУГЛЕНИЕ ПРИ АРИФМЕТИЧЕСКИХ ДЕЙСТВИЯХ

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

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим количеством десятичных знаков. Например, при сложении чисел 50,1, 2 и 0,55 значимость определяется недостоверностью числа 2, следовательно, сумму чисел $50,1 + 2 + 0,55 = 52,65$ следует округлить до 53.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему. Например, при сложении чисел $4 \cdot 10^{-5}$; $3,00 \cdot 10^{-2}$ и $1,5 \cdot 10^{-4}$ следует представить их следующим образом: $0,004 \cdot 10^{-2}$; $3,00 \cdot 10^{-2}$ и $0,015 \cdot 10^{-2}$. Пользуясь правилом значимости суммы, получаем

$$0,004 \cdot 10^{-2} + 3,00 \cdot 10^{-2} + 0,015 \cdot 10^{-2} = 3,02 \cdot 10^{-2},$$

поскольку значимость суммы определится значимостью числа $3,00 \cdot 10^{-2}$, имеющего наименьшее число десятичных знаков.

Умножение и деление. Обычно для оценки значимости произведения или частного пользуются следующим правилом: значимость произведения или частного определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, при перемножении чисел 1,5 и 2,35 произведение должно содержать две значащие цифры, т. е. $1,5 \cdot 2,35 = 3,5$ (а не 3,525, как это получается при перемножении вручную или с помощью калькулятора).

Однако это правило иногда приводит к ошибочным выводам. Более строгий подход основан на сравнении относительных недостоверностей сомножителей и произведения (или частного). Относительная недостоверность равна отношению абсолютной недо-

верности числа к самому числу. Относительная недостоверность произведения (или частного) равна сумме относительных недостоверностей сомножителей. Пусть, например, нужно найти частное $98 : 87,25$. Относительные недостоверности составляют: $1 : 98 = 1 \cdot 10^{-2}$ и $0,01 : 87,25 = 1 \cdot 10^{-4}$, следовательно, относительная недостоверность частного равна $0,01 + 0,0001 = 1 \cdot 10^{-2}$. При делении чисел с помощью калькулятора получаем число 1,1232... Абсолютная недостоверность частного равна $1,1232 \dots \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, недостоверна вторая цифра после запятой и частное следует округлить до 1,12. Заметим, что, если руководствоваться нестрогим правилом, следует оставить лишь две значащие цифры, т. е. округлить частное до 1,1.

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

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

Извлечение квадратного корня. При извлечении корня также необходимо учитывать относительную недостоверность подкоренного числа. Относительная недостоверность результата извлечения корня вдвое меньше относительной недостоверности подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например, $\sqrt{1,00} = 1,000$, так как относительная недостоверность числа 1,00 равна $1 \cdot 10^{-2}$, а результата извлечения корня 0,005. Следовательно, абсолютная недостоверность результата равна $1,00 \cdot 0,005 = 0,005$. Таким образом, неопределенность заключена в третьем знаке после запятой (в четвертой значащей цифре, а не в третьей, как в подкоренном числе).

Логарифмирование. При логарифмировании количество значащих цифр в мантиссе равно количеству цифр, которое содержал нестепенной член числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, так как она указывает лишь на порядок логарифмируемого числа. Например, $\lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,0$; $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$; $\lg 0,1 = -1,0$.

Абсолютная недостоверность логарифма приблизительно в 2,5 раза меньше относительной недостоверности числа под логарифмом. Например, если логарифм известен с точностью $1 \cdot 10^{-3}$, относительная погрешность логарифмируемой величины не меньше чем $2,5 \cdot 10^{-3}$.

При вычислении антилогарифмов чисел количество значащих цифр уменьшается. Например: $\text{antlg } 10,23 = 1,7 \cdot 10^{10}$.

Пример 1. При приготовлении раствора соли Мора были слиты 10,1 мл насыщенного раствора соли Мора, 2,55 мл концентрированной серной кислоты и 40 мл воды. Каков объем полученного раствора?

Решение. Складываем объемы всех растворов

$$40 + 10,1 + 2,55 = 52,65 \text{ мл.}$$

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

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

Решение. Погрешность измерения содержится в третьей цифре числа, поэтому последний нуль незначим. Число значащих цифр равно 3, следовательно, в нормальном виде объем колбы следует записать следующим образом: $2,00 \cdot 10^3$ мл, или 2,00 л.

Пример 3. Какова концентрация хлорид-ионов в растворе, полученном сливанием равных объемов растворов, содержащих $2 \cdot 10^{-5}$ М хлорида натрия, $0,33 \cdot 10^{-4}$ М хлорида калия и $5,0 \cdot 10^{-6}$ М соляной кислоты?

Решение. Сначала преобразуем числа так, чтобы уравнивать показатели степеней, приведя их к наибольшему:

$$2 \cdot 10^{-5} = 0,2 \cdot 10^{-4},$$

$$0,33 \cdot 10^{-4} = 0,33 \cdot 10^{-4},$$

$$5,0 \cdot 10^{-6} = 0,050 \cdot 10^{-4}.$$

Складываем числа:

$$0,2 \cdot 10^{-4} + 0,33 \cdot 10^{-4} + 0,050 \cdot 10^{-4} = 0,580 \cdot 10^{-4}.$$

Число значащих цифр суммы должно определяться количеством их в числе $0,2 \cdot 10^{-4}$, имеющем наименьшее число значащих десятичных знаков. Поэтому округляем полученную сумму до первой цифры после запятой, т. е. до $0,6 \cdot 10^{-4}$. В конечном объеме концентрация хлорид-ионов составляет

$$\frac{0,6 \cdot 10^{-4}}{3} = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Пример 4. При определении меди в сплаве йодометрическим методом на титрование аликвотной части 10,00 мл раствора, полученного растворением навески 0,2000 г в объеме 100,0 мл, израсходовано 8,53 мл 0,0100 н. раствора тиосульфата натрия. Вычислите содержание меди в сплаве (эквивалентная масса меди 63,54).

Решение. Содержание меди рассчитывают по формуле

$$\text{Cu} = \frac{8,53 \cdot 0,0100 \cdot 63,54 \cdot 100,0}{10,00 \cdot 1000 \cdot 0,2000} \cdot 100 = 27,095\%.$$

Наименьшее количество значащих цифр содержится в числе 8,53, поэтому округляем результат до сотых долей процента: 27,10%.

Пример 5. Вычислите результат и округлите его:

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,125}{1,25}.$$

Решение. Вычисления производим на калькуляторе или вручную.

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,125}{1,25} = 1,76 \cdot 10^{-6}.$$

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

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

$$0,001 : 0,125 = 0,008,$$

$$0,01 : 1,25 = 0,008.$$

Находим сумму относительных недостоверностей:

$$0,006 + 0,008 + 0,008 = 0,022.$$

Абсолютная недостоверность результата равна

$$0,022 \cdot 1,76 \cdot 10^{-6} = 0,04 \cdot 10^{-6}.$$

Таким образом, недостоверность в последней цифре превышает 1 и правильнее округлить результат до $1,8 \cdot 10^{-6}$.

Пример 6. Вычислите pH $6,3 \cdot 10^{-5}$ н. раствора азотной кислоты.

Решение. При вычислении пользуемся таблицами четырехзначных логарифмов:

$$\text{pH} = -\lg 6,3 \cdot 10^{-5} = 5 - 0,7993 = 4,2007.$$

В нестепенном члене логарифмируемого числа содержатся две значащие цифры, поэтому округляем мантиссу до двух цифр: $\text{pH} = 4,20$.

Пример 7. Какова концентрация хлорид-иона в растворе, если $\text{pCl} = 5,12$.

$$\text{Решение. } c_{\text{Cl}^-} = -\text{antlg } 5,12 = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

ЗАДАЧИ

1. Сколько значащих цифр содержится в числах 125,4; 0,012; 904; $2 \cdot 10^{-2}$; $3,51 \cdot 10^3$; $3,00 \cdot 10^{-4}$?
2. Сколько значащих цифр содержится в числах 325,45; 0,00015; $1,2 \cdot 10^{-11}$; $1,20 \cdot 10^{-11}$; $0,01500 \cdot 10^{-4}$; 300,0?
3. Представьте в нормальном виде числа 10000 и 1200, если недостоверность заключена в четвертой значащей цифре.
4. Сколько цифр нужно оставить в результате измерения силы тока 0,00576 А, если точность миллиамперметра $1 \cdot 10^{-6}$ А?
5. Округлите следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 10,13; 1,145; 0,3450; 0,3455.
6. Представьте в нормальном виде объем мерной колбы емкостью 200 мл, если точность измерения объема 1 мл.

7. Сложите следующие числа и округлите результат:
 - а) $6,75 + 0,443 + 15,28$;
 - б) $0,10 + 0,1 + 10$;
 - в) $1,153 + 2,127 + 3,150$.
8. Найдите разность следующих чисел, округлите результат:
 - а) $9,4514 - 9,0012$;
 - б) $1,1315 - 0,8355$;
 - в) $10,1412 - 10,0$.
9. Сложите следующие числа и округлите результат:
 - а) $2,0 \cdot 10^{-5} + 1,15 \cdot 10^{-5} + 0,2 \cdot 10^{-3}$;
 - б) $4,183 \cdot 10^{-2} + 3,1 \cdot 10^{-3} + 5,13 \cdot 10^{-5}$.
10. Какова концентрация бромид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов $0,105 \text{ М}$ раствора бромида калия, $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора бромида кадмия и $2,03 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ бромоводородной кислоты?
11. Сколько граммов меди содержится в растворе, полученном при сливании по $0,5 \text{ л}$ $3 \cdot 10^{-5}$ и $4,05 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ растворов сульфата меди?
12. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном смешиванием трех объемов $0,1 \text{ М}$ раствора соляной кислоты и одного объема $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора азотной кислоты?
13. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном при смешивании равных объемов $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора гидроксида натрия и $1,03 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора гидроксида калия?
14. Найдите произведение следующих чисел и округлите результат:
 - а) $5,1 \cdot 12,00$;
 - б) $1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,25$;
 - в) $0,975 \cdot 1,0$.
15. Вычислите результат:
 - а) $144 : 1250$;
 - б) $1,05 : 97,8$;
 - в) $1 \cdot 10^{-6} : 0,25 \cdot 10^{-4}$.
16. Вычислите результат:
 - а) $(1,12 + 0,035) \cdot 15,2 + (0,035 - 0,01) \cdot 1,4$;
 - б) $\frac{(1,145 - 1,140) \cdot 14,81}{18,2}$.
17. Вычислите результат:
 - а) $255,5$;
 - б) $0,8$;
 - в) $1,2 \cdot 10^{-10}$.
18. Вычислите результат:
 - а) $\sqrt{0,3^2 + 0,2^2 + 0,1^2}$;
 - б) $\sqrt{\frac{4,1^2}{1,1} + \frac{1,0^2}{2,05}}$.
19. Каково содержание железа в руде, если на титрование али-

квотной части $10,00 \text{ мл}$ раствора, полученного растворением навески $1,0000 \text{ г}$ в 200 мл , израсходовано $8,16 \text{ мл}$ $0,05010 \text{ н.}$ раствора бихромата калия?

20. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, если $\text{IP}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$?
21. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра в присутствии $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ хлорида натрия (электростатическими взаимодействиями и побочными реакциями пренебрегите).
22. Найдите pH $0,01 \text{ М}$ раствора азотной кислоты, $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ раствора соляной кислоты, $0,0010 \text{ М}$ раствора гидроксида натрия.
23. Найдите pBr в растворе, полученном при сливании равных объемов $1,01 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора бромида калия и $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора бромоводородной кислоты.
24. Найдите pH смеси равных объемов $2,01 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ раствора соляной и $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора азотной кислоты.
25. Найдите pH воды, если $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.
26. Какова концентрация ионов водорода в растворе с $\text{pH} 5,4$?

ЛИТЕРАТУРА

- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1979, т. 1, гл. 4.
 Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1978, гл. 3.
 Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение / Пер. с англ. под ред. П. К. Агасяна. М., Химия, 1978, т. 1, гл. 2.
 Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л., Химия, 1978, гл. XV.
 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1980, предисловие.

Глава 1

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ

В основе многих методов качественного обнаружения и количественного определения лежат химические реакции, протекающие в растворах. В результате реакции в растворе устанавливается равновесие, которое можно описать константой равновесия. В зависимости от условий состояние равновесия характеризуется термодинамической, реальной или условной константой.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КОНСТАНТА

В большинстве случаев химические реакции обратимы, для их количественного описания можно воспользоваться законом действия масс. Состояние равновесия обратимой химической

реакции



при постоянных температуре и давлении характеризуется константой равновесия

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

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

Величина константы равновесия позволяет определить направление реакции и оценить глубину ее протекания. Термодинамические константы равновесия для различных типов химических реакций можно найти в специальных справочниках, а также и в большинстве учебников по аналитической химии. Применительно к конкретной химической реакции константа равновесия имеет специальное название, например, константа равновесия реакции комплексообразования называется константой устойчивости, а константа равновесия реакции осаждения-растворения называется произведением растворимости. Выражение для константы равновесия также зависит от типа химической реакции.

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

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ КОНСТАНТА

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

Реальная константа. Состояние равновесия характеризуется реальной (концентрационной) константой,

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

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

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

$$a_A = f_A [A].$$

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

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

$$\mu = 1/2 \sum_{i=1}^n [i] z_i^2. \quad (1-2)$$

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

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

$$-\lg f_i = A z_i^2 \sqrt{\mu}, \text{ если } \mu < 0.01; \quad (1-3)$$

$$-\lg f_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}}, \text{ если } \mu < 0.1. \quad (1-4)$$

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

$$-\lg f_i = \frac{0.5 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}. \quad (1-5)$$

Коэффициент активности индивидуального иона нельзя измерить экспериментально, так как нельзя получить раствор, содержащий ионы только одного заряда.

Экспериментально можно определить лишь средний коэффициент активности $f_{\pm}$ электролита A_mB_n , который связан с коэффициентами активности индивидуальных ионов f_A и f_B соотношениями:

$$f_{\pm} = \sqrt{f_A f_B} \text{ для бинарного электролита } AB;$$

$$f_{\pm} = \sqrt[m+n]{f_A^m \cdot f_B^n} \text{ для электролита типа } A_mB_n.$$

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

$$-\lg f_{\pm} = Az_A z_B \sqrt{\mu}, \text{ если } \mu < 0,01;$$

$$-\lg f_{\pm} = \frac{Az_A z_B \sqrt{\mu}}{1 + Ba \sqrt{\mu}}, \text{ если } \mu < 0,1.$$

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

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5z_A z_B \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}. \quad (1-6)$$

При низких ионных силах ($\mu < 0,1$) величины средних коэффициентов активности, рассчитанные по формулам Дебая—Хюккеля и найденные экспериментально, удовлетворительно совпадают. Это говорит о правомочности использования в этих условиях формул для расчета величин $f_{\pm}$ и активности растворов электролитов. Формулы используются и для расчета коэффициентов активности индивидуальных ионов, хотя правильность таких расчетов нельзя проверить экспериментально. При высоких ионных силах ($\mu > 0,1$) формулы принимают еще более сложный вид.

Для более точного расчета коэффициентов активности предложено вводить в формулы Дебая—Хюккеля дополнительные члены. Например, уравнение Дэвиса позволяет вычислить коэффициенты активности электролитов и индивидуальных ионов для ионных сил 0,2—0,5 с ошибкой, не превышающей 10%. Уравнение Дэвиса для коэффициента активности индивидуального иона имеет вид:

$$-\lg f_i = \frac{0,5z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1z_i^2 \mu, \quad (1-7)$$

а для среднего коэффициента активности электролита A_mB_n :

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5z_A z_B \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1z_A z_B \mu.$$

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

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

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

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

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

Пример 1. Рассчитайте активности ионов калия и сульфата в 0,10 М растворе сульфата калия.

Решение. Рассчитываем ионную силу, создаваемую ионами калия и сульфата

$$\mu = 1/2 ([K^+] z_{K^+}^2 + [SO_4^{2-}] z_{SO_4^{2-}}^2) = 1/2 (0,20 \cdot 1^2 + 0,10 \cdot 2^2) = 0,3.$$

В справочнике находим, что при ионной силе 0,3

$$f_{K^+} = 0,81 \text{ и } f_{SO_4^{2-}} = 0,42.$$

Поэтому в 0,10 М растворе сульфата калия

$$a_{K^+} = [K^+] f_{K^+} = 0,20 \cdot 0,81 = 0,162 = 0,16,$$

$$a_{SO_4^{2-}} = [SO_4^{2-}] f_{SO_4^{2-}} = 0,10 \cdot 0,42 = 0,042.$$

Пример 2. Рассчитайте средний коэффициент активности для 0,10 М раствора гидроксида натрия и сравните его с экспериментально найденной величиной 0,764.

Решение. Рассчитываем ионную силу

$$\mu = 1/2 ([Na^+] z_{Na^+}^2 + [OH^-] z_{OH^-}^2) = 1/2 (0,10 \cdot 1^2 + 0,10 \cdot 1^2) = 0,10.$$

По формуле Дебая—Хюккеля (1—3) находим $f_{\pm}$:

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5z_{Na^+} z_{OH^-} \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = \frac{0,5 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = 0,120, \text{ т. е. } f_{\pm} = 0,757.$$

Как видно, в данном случае рассчитанное и экспериментально найденное значения среднего коэффициента активности близки, разница составляет 0,8%.

По уравнению Дэвиса

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5z_{Na^+} z_{OH^-} \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1z_{Na^+} z_{OH^-} \mu =$$

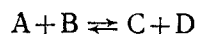
$$= \frac{0,5 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} - 0,1 \cdot 1^2 \cdot 0,1 = 0,110, \text{ т. е. } f_{\pm} = 0,776.$$

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

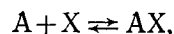
Условная константа. Если посторонние ионы способны вступать с А, В, С или D (см. реакцию 1—1) в конкурирующие реакции с образованием малодиссоциированных или малорастворимых соединений, то состояние равновесия в такой системе следует характеризовать условной константой

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

Общая и равновесная концентрации функционально связаны между собой. Если наряду с реакцией



протекают конкурирующие реакции



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

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

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

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

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

РАСЧЕТ РЕАЛЬНЫХ И УСЛОВНЫХ КОНСТАНТ

Запишем соотношение между α_A , $[A]$ и c_A для идеальной системы:

$$\alpha_A = [A] = c_A, \text{ так как } f_A = 1, \alpha_A = 1;$$

для реальной системы:

$$\alpha_A = f_A [A] = f_A c_A, \text{ если } f_A < 1, \text{ а } \alpha_A = 1,$$

и

$$\alpha_A = f_A [A] = f_A \alpha_A c_A, \text{ если и } f_A \text{ и } \alpha_A < 1.$$

Отсюда вытекают соотношения между термодинамической, реальной и условной константами равновесия

$$K^T = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \cdot \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \cdot \frac{\alpha_C^c \alpha_D^d}{\alpha_A^a \alpha_B^b}.$$

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

$$K^p = K^T \cdot \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}$$

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

$$K^y = K^T \cdot \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \cdot \frac{f_C^c f_D^d}{f_B^b f_A^a},$$

Пример 3. Термодинамическая константа диссоциации азотистой кислоты равна $6,2 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте реальную константу диссоциации азотистой кислоты в растворе с ионной силой 0,01.

Решение. В таблицах находим значения коэффициентов активности ионов H^+ и NO_2^- при ионной силе 0,01: $f_{H^+} = f_{NO_2^-} = 0,89$. Коэффициент активности молекул азотистой кислоты равен единице.

$$K^T = \frac{a_{H^+} a_{NO_2^-}}{a_{HNO_2}} = \frac{[H^+] [NO_2^-]}{[HNO_2]} \cdot f_{H^+} f_{NO_2^-}.$$

Отсюда

$$K^p = \frac{[H^+] [NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{K^T}{f_{H^+} f_{NO_2^-}} = \frac{6,2 \cdot 10^{-4}}{(0,89)^2} = 7,8 \cdot 10^{-4}.$$

Как видно, электростатические взаимодействия привели к увеличению диссоциации азотистой кислоты. Однако, как показывает

следующий пример, электростатические взаимодействия между ионами не могут в заметной степени повлиять на состояние равновесия в системе.

Пример 4. Насколько изменится рН 0,010 М раствора уксусной кислоты, если в него добавить хлорид калия до конечной концентрации 0,020 М?

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

$$a_{H^+} = \sqrt{K_{CH_3COOH}^T c_{CH_3COOH}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}} = 4,18 \cdot 10^{-4};$$

$$pH = 3,38.$$

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

$$K_{CH_3COOH}^p = \frac{K_{CH_3COOH}^T}{f_{H^+} f_{CH_3COO^-}}.$$

Вычисляем ионную силу, создаваемую ионами калия и хлорида:

$$\mu = 1/2 (0,020 \cdot 1^2 + 0,020 \cdot 1^2) = 0,020.$$

При ионной силе 0,020 $f_{H^+} = 0,87$ и $f_{CH_3COO^-} = 0,87$. Поэтому

$$K^p = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{(0,87)^2} = 2,31 \cdot 10^{-5}.$$

Следовательно,

$$[H^+] = \sqrt{K_{CH_3COOH}^p c_{CH_3COOH}} = \sqrt{2,31 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}} = 4,80 \cdot 10^{-4} \text{ М},$$

$$pH = 3,32.$$

Видим, что увеличение ионной силы от нуля до 0,020 вызвало изменение рН 0,010 М раствора уксусной кислоты на 0,06 единиц рН.

ОБЩИЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ РАВНОВЕСИЯ

Довольно часто возникает необходимость рассчитывать:

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

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

Условие материального баланса. Суть условия материального баланса состоит в неизменности числа атомов данного типа во времени при протекании реакции в изолированной системе.

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

Решение. В результате диссоциации щавелевой кислоты в растворе существуют ионы $HC_2O_4^-$ и $C_2O_4^{2-}$, H^+ и молекулы $H_2C_2O_4$. Общая концентрация щавелевой кислоты складывается из суммы равновесных концентраций всех частиц (ионов, молекул), содержащих атомы С и О. Поэтому уравнение материального баланса можно записать так:

$$c_{C_2O_4} = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}].$$

Уравнение материального баланса для раствора щавелевой кислоты можно представить иначе:

$$c_H = [H^+] + [HC_2O_4^-] + 2[H_2C_2O_4].$$

Здесь отражена неизменность числа атомов Н в данной системе.

Условие электронейтральности. Условие электронейтральности означает, что общее число положительных зарядов в единице объема равно числу отрицательных зарядов. В общем виде уравнение электронейтральности записывается так:

$$\sum_{i=0}^n z_i c_i = 0.$$

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

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

$$[K^+] + [H_3O^+] = [NO_3^-] + [OH^-].$$

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

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

$$2[Ba^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-].$$

Пример 8. Рассчитайте равновесную концентрацию карбонат-иона в $1,25 \cdot 10^{-3}$ М растворе угольной кислоты при рН 6,00.

Решение. Составим уравнение материального баланса для раствора угольной кислоты

$$c_{CO_2} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}].$$

Выразим равновесные концентрации гидрокарбонат-иона и угольной кислоты через искомую концентрацию карбонат-иона, воспользовавшись для этого выражениями для констант диссоциации угольной кислоты:

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

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

Отсюда

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{c_{\text{CO}_3}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HCO}_3^-}^a} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a K_{\text{HCO}_3^-}^a}} =$$

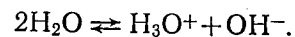
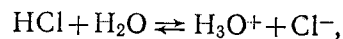
$$= \frac{c_{\text{CO}_3} K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a K_{\text{HCO}_3^-}^a}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a + K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a K_{\text{HCO}_3^-}^a} =$$

$$= \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5,0 \cdot 10^{-11}}{(1,0 \cdot 10^{-6})^2 + 1,0 \cdot 10^{-6} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7} + 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5,0 \cdot 10^{-11}} = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ М.}$$

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

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

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



В не очень разбавленных растворах первое уравнение будет доминирующим, поскольку диссоциацией воды в этом случае можно пренебречь.

В данном пособии в основном будет использован второй способ.

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте средний коэффициент активности йодида натрия в 0,20 М растворе. Сравните с экспериментальной величиной 0,751.
2. Рассчитайте средний коэффициент активности хлорида кальция в 0,10 М растворе и сравните с экспериментальной величиной 0,518.
3. Рассчитайте средний коэффициент активности хлорида алюминия в 0,10 М растворе и сравните с экспериментальной величиной 0,340.
4. Рассчитайте коэффициент активности хлорид-иона в 0,02 М растворе хлорида кальция и сравните с табличным значением.
5. Рассчитайте активность иона водорода в 0,010 М растворе соляной кислоты.
6. Рассчитайте активность иона водорода в 0,010 М растворе соляной кислоты в присутствии 0,05 М сульфата натрия.
7. Рассчитайте равновесную концентрацию и активность ацетат-иона в 0,100 М растворе уксусной кислоты в присутствии 0,050 М хлорида натрия.
8. Рассчитайте реальную константу диссоциации уксусной кислоты в 0,100 М растворе хлорида калия.
9. Рассчитайте реальную константу диссоциации уксусной кислоты в 0,100 М растворе сульфата калия.
10. Рассчитайте реальную константу диссоциации щавелевой кислоты по первой ступени в присутствии 0,010 М хлорида калия.
11. Выведите формулу зависимости величины реальной константы диссоциации от ионной силы для:
 - а) одноосновной кислоты;
 - б) двухосновной кислоты.
12. Напишите уравнения электронейтральности для водных растворов:
 - а) сульфата калия;
 - б) хлорида кальция;
 - в) гидроксида кальция;
 - г) хлорида железа(III);
 - д) серной кислоты.
13. Напишите уравнения электронейтральности для:
 - а) разбавленного водного раствора соляной кислоты;
 - б) концентрированной соляной кислоты.
14. Напишите уравнение электронейтральности для смесей водных растворов:
 - а) хлорида железа(III) и хлорида калия;
 - б) ацетата натрия и уксусной кислоты.

15. Рассчитайте равновесную концентрацию гидрокарбонат-иона в 0,10 М растворе карбоната аммония при pH 9,00.
16. Рассчитайте равновесную концентрацию сульфид-иона в 0,10 М растворе сульфида аммония при pH 7,00.
17. Рассчитайте общую концентрацию оксалата натрия, обеспечивающую равновесную концентрацию оксалат-иона $1,0 \cdot 10^{-3}$ М при pH 4,00.
18. Рассчитайте общую концентрацию карбоната аммония, обеспечивающую при pH 5,00 равновесную концентрацию гидрокарбонат-иона $1,0 \cdot 10^{-2}$ М.
19. При каком pH равновесная концентрация сульфид-иона в 0,100 М растворе сульфида аммония равна 0,010 М?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое идеальная система? Назовите основные причины отклонения реальной системы от идеальной.
2. Что характеризует константа равновесия химической реакции?
3. Напишите конкретное выражение и дайте названия и обозначения для констант равновесия:
 - а) кислотно-основной реакции;
 - б) реакции осаждения-растворения;
 - в) реакции комплексообразования.
4. Что такое активность? Как связаны активность иона и его равновесная концентрация? Что такое ионная сила? Какова природа ионной силы?
5. Что такое средний коэффициент активности электролита? Как он определяется?
6. Что такое коэффициент активности индивидуального иона? Как он связан со средним коэффициентом активности электролита?
7. Приведите формулы Дебая — Хюккеля для расчета среднего коэффициента активности электролита в зависимости от ионной силы.
8. Приведите формулы Дебая — Хюккеля для расчета коэффициентов активности индивидуальных ионов в зависимости от ионной силы.
9. Как влияет заряд иона на величину коэффициента активности?
10. Какие допущения можно сделать при оценке коэффициентов активности индивидуальных ионов?
11. Что такое солевой эффект?
12. Что такое термодинамическая константа равновесия? Какие факторы влияют на ее величину?
13. Что такое реальная (концентрационная) константа равновесия? Какие факторы на нее влияют?
14. Как связаны между собой термодинамическая и реальная константы равновесия?

15. Что такое условная константа равновесия? Какие факторы влияют на ее величину?
16. Как связаны между собой термодинамическая и условная константы равновесия?
17. Как связаны между собой реальная и условная константы равновесия?
18. Как связаны между собой равновесная и общая концентрации?
19. Что такое α -коэффициент (мольная доля)? Что он характеризует? Какие факторы влияют на его величину?
20. Назовите возможные типы конкурирующих реакций, если основной реакцией является:
 - а) кислотно-основная;
 - б) осаждения-растворения;
 - в) окисления-восстановления;
 - г) комплексообразования.
21. Что такое коэффициент конкурирующей реакции? Что он характеризует? От чего зависит его конкретное выражение?
22. Как рассчитать коэффициент для конкурирующей реакции комплексообразования, кислотно-основной реакции?
23. Как рассчитать равновесные концентрации компонентов системы в заданных условиях?
24. Как рассчитать мольные доли компонентов системы в заданных условиях?
25. В чем суть условия материального баланса? Сформулируйте принцип решения уравнения материального баланса.
26. В чем суть условия электронейтральности?

ЛИТЕРАТУРА

- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1979, т. 1, гл. 3.
- Янсон Э. Ю., Путинин Я. К. Теоретические основы аналитической химии. М., Высшая школа, 1980, гл. 3.
- Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Клячко. М., Химия, 1979, гл. 2.
- Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л., Химия, 1978, гл. II.

Глава 2

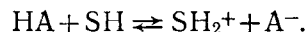
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ

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

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

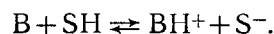
Кислотно-основные реакции осуществляются за счет переноса протона от кислоты к основанию. Иначе говоря, кислота является донором, а основание — акцептором протонов. Существуют также вещества, способные как отдавать, так и принимать протоны; они называются амфолитами. Кислотами могут быть молекулы (HCl,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

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



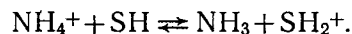
Здесь SH — растворитель, проявляющий свойства основания (акцептор протонов).

Аналогично можно записать и реакцию диссоциации основания В:

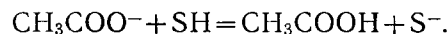


Здесь растворитель проявляет свойства донора протонов, т. е. кислоты.

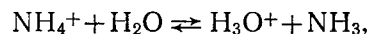
Диссоциация заряженной кислоты, например NH_4^+ , описывается уравнением



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



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



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

Константу равновесия реакции взаимодействия кислоты HA с растворителем SH

$$K_{\text{HA,SH}}^a = \frac{a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

называют константой диссоциации кислоты HA (константой кислотности). Здесь a_{SH} является постоянной (в достаточно разбавленных растворах она практически не отличается от активности чистого растворителя) и включена в величину константы равновесия.

Аналогично константу равновесия реакции взаимодействия основания В с растворителем SH

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

называют константой диссоциации основания (константой основности).

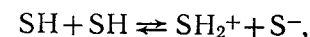
Легко видеть, что $K_{\text{HA,SH}}^a$ и $K_{\text{B,SH}}^b$ являются произведением двух гипотетических констант — собственно константы диссоциации кислоты HA (или основания В) и константы диссоциации растворителя SH по основному или кислотному типу соответственно:

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

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

Совершенно очевидно, что сила кислоты или основания в значительной степени зависит от кислотно-основных свойств растворителя. Чем более сильным основанием является растворитель, тем в большей степени будут диссоциировать в нем кислоты и тем в меньшей степени — основания. Наоборот, растворители с ярко выраженными кислотными свойствами будут усиливать диссоциацию оснований и подавлять диссоциацию кислот. Если при этом собственная сила кислот (или оснований) не слишком различается, то растворитель с достаточно сильно выраженными кислотными свойствами (протогенный) будет нивелировать до одного уровня все растворенные в нем основания и дифференцировать кислоты. Наоборот, растворитель с хорошо выраженными основными свойствами (протофильный) будет нивелировать до одного уровня силу кислот и дифференцировать основания. В любом растворителе самой сильной кислотой является сольватированный протон — ион лиония, а самым сильным основанием — ион лиата. Так, в водном растворе самой сильной кислотой является ион гидроксония H_3O^+ (H_9O_4^+), а самым сильным основанием — ион гидроксила OH^- . В жидком аммиаке самая сильная кислота — ион аммония NH_4^+ , а самое сильное основание — амид-ион NH_2^- .

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



константа равновесия которой,

$$K_{SH} = a_{SH_2^+} a_{S^-},$$

называется константой автопротолиза.

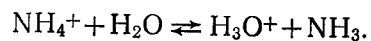
Несложно вывести очень полезное для расчетов уравнение, связывающее константу диссоциации кислоты НА, константу диссоциации сопряженного основания¹ и константу автопротолиза растворителя SH:

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

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

Пример 1. Чему равна константа кислотной диссоциации иона аммония в воде?

Решение. Реакцию диссоциации заряженной кислоты NH_4^+ в воде следует записать так:



Соответственно искомая величина $K_{NH_4^+,H_2O}^a$ равна

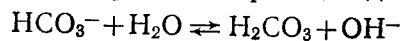
$$K_{NH_4^+,H_2O}^a = \frac{K_W}{K_{NH_3,H_2O}^b}.$$

Табличные значения K_W и K_{NH_3,H_2O}^b равны $1,00 \cdot 10^{-14}$ ($25^\circ C$) и $1,76 \cdot 10^{-5}$ соответственно.

$$K_{NH_4^+,H_2O}^a = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 2. Чему равна константа основности гидрокарбоната-иона?

Решение. Согласно уравнению реакции диссоциации



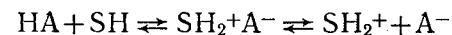
сопряженной кислотой для HCO_3^- -иона является угольная кислота. Поэтому по формуле (2-1):

$$K_{HCO_3^-,H_2O}^b = \frac{K_W}{K_{H_2CO_3,H_2O}^a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

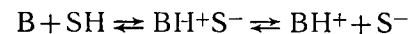
Надо помнить, что в таблицах значения K_{HA}^a и $K_{B^-}^b$ даются применительно к определенному растворителю. Если индекс константы опущен, то следует понимать, что растворителем является вода.

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

Диэлектрическая проницаемость растворителя также влияет на величину константы диссоциации кислоты или основания. Поскольку работа по разделению зарядов обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости, то в полярных растворителях «диссоциация» и «ионизация» равнозначны. Это означает, что в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (например, в воде) диссоциация проходит практически нацело и стадию образования ионной пары $SH_2^+A^-$ в уравнении реакции



или BH^+S^- в уравнении реакции



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

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



или



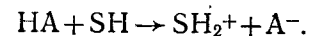
РАСЧЕТ pH РАСТВОРОВ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Кислотно-основные реакции — частный случай равновесия в гомогенной системе, поэтому расчеты равновесных концентраций компонентов реакции ведутся с использованием закона действия масс и условия материального баланса.

При вычислении pH следует помнить, что характеристика логарифма не является значащей цифрой и указывает лишь на порядок логарифмируемого числа; количество значащих цифр мантиссы должно быть равно количеству цифр исходного числа. Например, для раствора, содержащего $3,5 \cdot 10^{-2}$ М ионов водорода, $pH = -\lg 3,5 \cdot 10^{-2} = 1,46$.

Обычно значение pH округляют не менее чем до второго знака после запятой. Большей точности в большинстве случаев нельзя достигнуть, поскольку величины констант диссоциации кислот и оснований, как правило, имеют погрешность во втором знаке после запятой. Поэтому для раствора, содержащего $5,34 \cdot 10^{-6}$ М ионов водорода, $pH = -\lg 5,34 \cdot 10^{-6} = 5,27$, а не 5,272.

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



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

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

Пример 3. Рассчитайте pH 0,01 М раствора соляной кислоты.

Решение. Для раствора сильной кислоты

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ М};$$

$$\text{pH} = 2,0.$$

Аналогично в растворе сильного основания В

$$a_{\text{OH}^-} \cong [\text{OH}^-] = c_{\text{B}}; \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{w}}}{c_{\text{B}}};$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}c_{\text{B}}. \quad (2-3)$$

Пример 4. Рассчитайте pH 0,01 М раствора гидроксида натрия.

Решение. Поскольку имеем раствор сильного основания, то

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-2}} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ М},$$

$$\text{pH} = 12,0.$$

Подобные расчеты можно проводить лишь в том случае, если в растворе нет других источников протонов или ими можно пренебречь. Так, протонами, образующимися при диссоциации воды, можно пренебречь в сравнительно концентрированных растворах кислот ($c \geq 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$), при меньшей же концентрации кислоты диссоциацию воды следует учитывать. Учесть диссоциацию растворителя при вычислении pH помогает уравнение электронейтральности.

Пример 5. Рассчитайте pH $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ М}$ раствора соляной кислоты.

Решение. Запишем уравнение электронейтральности

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

с помощью которого можно учесть протоны, образующиеся как за счет диссоциации соляной кислоты, так и за счет диссоциации воды. В уравнении электронейтральности это выражено первым и вторым слагаемым в правой части.

Так как соляная кислота сильная, $[\text{Cl}^-] = c_{\text{HCl}}$,

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

Отсюда: $[\text{H}^+]^2 - c_{\text{HCl}}[\text{H}^+] - K_{\text{w}} = 0$,

$$[\text{H}^+]^2 - 1,0 \cdot 10^{-8}[\text{H}^+] - 1,0 \cdot 10^{-14} = 0,$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-1,0 \cdot 10^{-8} + \sqrt{1,0 \cdot 10^{-16} + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ М};$$

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

Без учета диссоциации воды получили бы абсурдный ответ: pH 8,00.

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

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

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

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

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

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

Пример 6. Рассчитайте pH 0,10 М раствора уксусной кислоты.

Решение. Поскольку степень диссоциации 0,10 М раствора CH_3COOH $h < 5\%$ (табличные данные), то в хорошем приближении $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,10 \text{ М}$,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ М}.$$

$$\text{pH} = 2,88.$$

Пример 7. Рассчитайте pH 0,10 М раствора фосфорной кислоты.

Решение. Поскольку константы диссоциации фосфорной кислоты по стадиям значительно различаются ($7,08 \cdot 10^{-3}$; $6,17 \cdot 10^{-8}$; $4,68 \cdot 10^{-13}$), то можно пренебречь диссоциацией по второй и третьей стадиям.

Оценим степень диссоциации фосфорной кислоты при концентрации 0,10 М:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_3\text{PO}_4}^a}{c_{\text{H}_3\text{PO}_4}}} \cdot 100 = \sqrt{\frac{7,08 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-1}}} \cdot 100 \cong 27\%.$$

Следовательно, $[H_3PO_4] \neq c_{H_3PO_4}$,
поэтому расчет ведем по формуле (2—5)

$$[H^+] = \frac{-K_{H_3PO_4}^a + \sqrt{(K_{H_3PO_4}^a)^2 + 4K_{H_3PO_4}^a c_{H_3PO_4}}}{2} =$$

$$= \frac{-7,08 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(7,08 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 7,08 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}}}{2} = 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$pH = 1,63.$$

В разбавленных растворах ($c \leq 1 \cdot 10^{-4}$ М) кислот с $K_{HA}^a < 1 \cdot 10^{-6}$ диссоциацией растворителя пренебречь нельзя, поэтому уравнение электронейтральности следует представить таким образом:

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-].$$

Выражаем $[A^-]$ и $[OH^-]$ из K_{HA}^a и K_W соответственно

$$[A^-] = \frac{K_{HA}^a c_{HA}}{[H^+]},$$

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]}$$

и подставляем в уравнение электронейтральности:

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

Отсюда: $[H^+]^2 = K_{HA}^a c_{HA} + K_W$,

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA}^a c_{HA} + K_W} \quad (2-6)$$

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

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

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

$$pH = 6,85.$$

Расчет pH растворов слабых оснований. Если степень диссоциации основания менее 5%, можно считать, что равновесная концентрация недиссоциированного основания равна его общей концентрации. Поэтому:

$$[B^-] = \sqrt{K_B^b c_B}, \quad [H^+] = \frac{K_W}{\sqrt{K_B^b c_B}}; \quad (2-7)$$

$$pH = pK_W + \frac{pK_B^b}{2} - \frac{c_B}{2}.$$

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

$$[B^-] = \frac{-K_B^b + \sqrt{(K_B^b)^2 + 4K_B^b c_B}}{2};$$

$$[H^+] = \frac{K_W}{-K_B^b + \sqrt{(K_B^b)^2 + 4K_B^b c_B}}. \quad (2-8)$$

Пример 9. Рассчитайте pH 0,10 М раствора аммиака.
Решение. Степень диссоциации аммиака



в $1,0 \cdot 10^{-1}$ М водном растворе $< 5\%$ (в справочных таблицах указано, что $h = 1,3\%$). Следовательно,

$$[NH_3] = c_{NH_3} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ М},$$

$$[H^+] = \frac{K_W}{\sqrt{K_{NH_3}^b c_{NH_3}}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}}} = 7,52 \cdot 10^{-12} \text{ М};$$

$$pH = 11,12.$$

Пример 10. Рассчитайте pH 0,10 М раствора ацетата натрия.
Решение. Константы основности ацетат-иона



в справочных таблицах нет, рассчитаем ее по уравнению

$$K_{CH_3COO^-}^b = \frac{K_W}{K_{CH_3COOH}^a} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}.$$

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

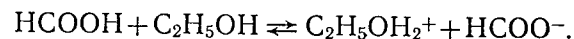
$$[H^+] = \frac{K_W}{\sqrt{K_{CH_3COO^-}^b c_{CH_3COO^-}}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}}} = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ М};$$

$$pH = 8,8.$$

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

Пример 11. Рассчитайте pH $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора муравьиной кислоты в этиловом спирте.

Решение. Запишем реакцию диссоциации муравьиной кислоты в этиловом спирте:



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

$$K_{\text{НСООН}, \text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}}^a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}_2^+][\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]} = 7,08 \cdot 10^{-10}.$$

Оценим степень диссоциации муравьиной кислоты в этиловом спирте

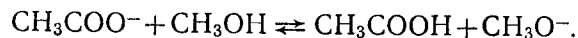
$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{НСООН}, \text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}}^a}{c_{\text{НСООН}}}} \cdot 100 = \sqrt{\frac{7,08 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-3}}} \cdot 100 \approx 0,1\%.$$

Так как кислота слабая, по формуле (2—4) вычисляем

$$\begin{aligned} [\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}_2^+] &= \sqrt{K_{\text{НСООН}, \text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}}^a c_{\text{НСООН}}} = \\ &= \sqrt{7,08 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}} = 8,41 \cdot 10^{-7} \text{ М}; \\ \text{pH} &= -\lg [\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}_2^+] = 6,08. \end{aligned}$$

Пример 12. Вычислите pH 0,010 М раствора ацетата натрия в метиловом спирте.

Решение. Напишем реакцию диссоциации ацетат-иона в метиловом спирте



Константа автопротолиза метилового спирта

$$K_{\text{CH}_3\text{ОН}} = [\text{CH}_3\text{ОН}_2^+][\text{CH}_3\text{О}^-] = 2,0 \cdot 10^{-17}.$$

Рассчитаем величину $K_{\text{CH}_3\text{СОО}^-, \text{CH}_3\text{ОН}}^b$, найдя в таблицах величину $K_{\text{CH}_3\text{СООН}, \text{CH}_3\text{ОН}}^a = 2,0 \cdot 10^{-10}$.

$$K_{\text{CH}_3\text{СОО}^-, \text{CH}_3\text{ОН}}^b = \frac{2,0 \cdot 10^{-17}}{2,0 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-7}.$$

Оценим степень диссоциации

$$h = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-7}}{1,0 \cdot 10^{-2}}} \cdot 100 \approx 0,3\%.$$

Для вычисления концентрации $\text{CH}_3\text{О}^-$, следовательно, можно воспользоваться формулой (2—7):

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{О}^-] &= \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{СОО}^-, \text{CH}_3\text{ОН}}^b c_{\text{CH}_3\text{СОО}^-}} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ М}; \\ \text{pH} &= pK_{\text{CH}_3\text{ОН}} - \lg [\text{CH}_3\text{О}^-] = 16,70 - 4,50 = 12,20. \end{aligned}$$

Пример 13. Найдите величину изменения pH при переходе от $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора сильной кислоты к $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствору сильного основания в воде и в этиловом спирте.

Решение. Константа автопротолиза воды $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ (25°C). В воде pH $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора сильной кислоты

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 1,0 \cdot 10^{-2} = 2,00;$$

pH $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора сильного основания

$$\text{pH} = -\lg \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 12,0;$$

$$\Delta \text{pH} = 10,00.$$

Константа автопротолиза этилового спирта $K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}} = 1,0 \cdot 10^{-19}$. В этиловом спирте pH $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора сильной кислоты

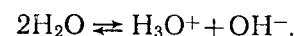
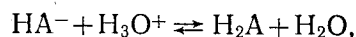
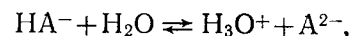
$$\text{pH} = -\lg [\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}_2^+] = -\lg 1,0 \cdot 10^{-2} = 2,00;$$

pH $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора сильного основания

$$\text{pH} = pK_{\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}} - p[\text{C}_2\text{H}_5\text{О}^-] = -\lg \frac{1,0 \cdot 10^{-19}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 17,00;$$

$$\Delta \text{pH} = 15,00.$$

Расчет pH раствором амфолитов. В водном растворе амфолита HA^- устанавливаются равновесия



Поэтому

$$[\text{H}_3\text{О}^+] + [\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] + [\text{ОН}^-].$$

Выразив $[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{A}^{2-}]$ и $[\text{ОН}^-]$ соответственно из уравнений для $K_{\text{H}_2\text{A}}^a$, $K_{\text{HA}^-}^a$ и K_w и подставив найденные величины в предыдущее уравнение, получим

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

После преобразования получаем

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

Отсюда

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

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

1. Если $K_{H_2A}^a$ и $K_{HA^-}^a$ не слишком близки, то можно полагать, что $[H_2A]$ и $[A^{2-}] \ll [HA^-]$, тогда $[HA^-] = c_{HA^-}$, поэтому

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2A}^a (K_{HA^-}^a - c_{HA^-} + K_w)}{K_{H_2A}^a + c_{HA^-}}} \quad (2-10)$$

2. Если $c_{HA^-} \gg K_{H_2A}^a$, то

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2A}^a (K_{HA^-}^a - c_{HA^-} + K_w)}{c_{HA^-}}} \quad (2-11)$$

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

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2A}^a K_{HA^-}^a - c_{HA^-}}{K_{H_2A}^a + c_{HA^-}}} \quad (2-12)$$

4. И, наконец, если $c_{HA^-} \gg K_{H_2A}^a$ и $K_{HA^-}^a - c_{HA^-} \gg K_w$, получаем

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2A}^a K_{HA^-}^a} \quad (2-13)$$

Пример 14. Рассчитайте pH 0,10 М раствора гидрокарбоната натрия.

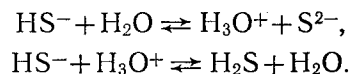
Решение. В справочных таблицах находим $K_{H_2CO_3}^a = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{HCO_3^-}^a = 5,0 \cdot 10^{-11}$. Поскольку $c_{HCO_3^-} \gg K_{H_2CO_3}^a$ и $K_{HCO_3^-}^a - c_{HCO_3^-} \gg K_w$, то концентрацию ионов водорода в 0,10 М растворе гидрокарбоната натрия следует вычислять по уравнению (2-13):

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2CO_3}^a K_{HCO_3^-}^a} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5,0 \cdot 10^{-11}} = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ М};$$

$$\text{pH} = 8,32.$$

Пример 15. Рассчитайте pH 0,010 М раствора гидросульфида натрия.

Решение. В растворе гидросульфида натрия устанавливаются равновесия



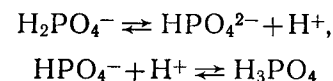
Величины констант диссоциации равны $K_{H_2S}^a = 1,0 \cdot 10^{-7}$ и $K_{HS^-}^a = 1,3 \cdot 10^{-13}$. В данном случае вновь $c_{HS^-} \gg K_{H_2S}^a$, но поскольку раствор разбавленный и $K_{HS^-}^a - c_{HS^-} < K_w$, то диссоциацией воды пренебречь нельзя и расчет необходимо провести по фор-

муле (2-11):

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{\frac{K_{H_2S}^a (K_{HS^-}^a - c_{HS^-} + K_w)}{c_{HS^-}}} = \\ &= \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-7} (1,3 \cdot 10^{-13} - 1 \cdot 10^{-2} + 1,0 \cdot 10^{-14})}{1,0 \cdot 10^{-2}}} = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ М}; \\ \text{pH} &= 8,47. \end{aligned}$$

Пример 16. Рассчитайте pH $5,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора дигидрофосфата натрия.

Решение. Равновесия в растворе дигидрофосфата натрия



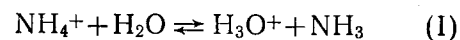
описываются константами диссоциации, равными $6,17 \cdot 10^{-8}$ и $7,08 \cdot 10^{-3}$ соответственно.

По условию задачи $K_{H_2PO_4^-}^a \gg K_w$, но $c_{H_2PO_4^-}$ сопоставима с величиной $K_{H_3PO_4}^a$, поэтому расчет концентрации ионов водорода следует провести по формуле (2-12):

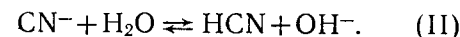
$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{\frac{K_{H_2A}^a K_{HA^-}^a - c_{HA^-}}{K_{H_2A}^a + c_{HA^-}}} = \\ &= \sqrt{\frac{7,08 \cdot 10^{-3} \cdot 6,17 \cdot 10^{-8} - 5,0 \cdot 10^{-3}}{7,08 \cdot 10^{-3} + 5,0 \cdot 10^{-3}}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ М}; \\ \text{pH} &= 4,88. \end{aligned}$$

Пример 17. Рассчитайте pH 0,10 М раствора цианида аммония.

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



и акцептор протонов — цианид-ион:



Следовательно, цианид аммония является амфолитом и для расчета pH можно использовать уравнение (2-9). Так как концентрация иона аммония высока, то $K_{NH_4^+}^a [NH_4^+] \gg K_w$ и

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{HCN}^a K_{NH_4^+}^a [NH_4^+]}{K_{HCN}^a + [CN^-]}}$$

Кислота NH_4^+ и основание CN^- в растворе могут реагировать
 $\text{NH}_4^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{NH}_3$. (III)

Константа равновесия этой реакции равна:

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCN}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{NH}_4^+}^a}{K_{\text{HCN}}^a} = \frac{5,68 \cdot 10^{-10}}{6,5 \cdot 10^{-10}} = 0,87.$$

Большое значение константы равновесия реакции говорит о том, что образующиеся в результате реакции (III) NH_3 и HCN подавляют реакции (I) и (II). Следовательно, равновесные концентрации ионов аммония и цианида равны, так как цианид аммония содержит равное количество этих ионов. И, наконец, учитывая, что $K_{\text{HCN}}^a \ll [\text{CN}^-]$,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HCN}}^a K_{\text{NH}_4^+}^a} = \sqrt{6,5 \cdot 10^{-10} \cdot 5,68 \cdot 10^{-10}} = 6,08 \cdot 10^{-10} \text{ М};$$

$$\text{pH} = 9,22.$$

Расчет pH буферных растворов. Буферный раствор используется для поддержания постоянного значения pH и представляет смесь кислоты HA и сопряженного основания A^- . Запишем для буферного раствора, состоящего из HA и NaA, уравнения: электронейтральности

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

и материального баланса

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c_{\text{HA}} + c_{\text{NaA}}.$$

После суммирования их получаем

$$[\text{H}^+] + [\text{HA}] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + c_{\text{HA}} + c_{\text{NaA}},$$

или

$$[\text{H}^+] + [\text{HA}] = [\text{OH}^-] + c_{\text{HA}}, \text{ так как } [\text{Na}^+] = c_{\text{NaA}}.$$

Если c_{HA} и c_{NaA} достаточно велики, то можно считать, что $[\text{HA}] = c_{\text{HA}}$ и $[\text{A}^-] = c_{\text{NaA}}$. Подставляя найденные величины в выражение для K_{HA}^a , получаем

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

Это уравнение не выполняется в тех случаях, если кислота является слишком сильной, либо слишком слабой, либо когда очень малы c_{HA} и c_{A} . Однако на практике обычно применяются буферные растворы, отвечающие условиям, при которых выполняется уравнение (2-14).

Расчет pH буферного раствора с $\text{pH} > 7$ удобно провести, используя константу диссоциации основания

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{B}}^a}{K_{\text{B}}^b} \cdot \frac{c_{\text{BH}^+}}{c_{\text{B}}}. \quad (2-15)$$

Пример 18. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0,10 М уксусной кислоты и 0,10 М ацетата натрия.

Решение. Все условия, позволяющие применить уравнение (2-14), выполняются (уксусная кислота — слабая кислота, концентрации кислоты и сопряженного основания достаточно высоки), поэтому

$$[\text{H}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1,0 \cdot 10^{-1}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ М};$$

$$\text{pH} = 4,76.$$

Пример 19. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0,10 М аммиака и 0,20 М хлорида аммония.

Решение. По формуле (2-15) находим

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{NH}_4^+}}{K_{\text{NH}_3}^b c_{\text{NH}_3}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14} \cdot 2,0 \cdot 10^{-1}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,13 \cdot 10^{-9} \text{ М};$$

$$\text{pH} = 8,96.$$

Важной характеристикой буферного раствора является так называемая буферная емкость. Буферная емкость определяется количеством эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо для изменения pH буферного раствора на единицу. Чем выше буферная емкость, тем лучше буферный раствор удерживает постоянное значение pH.

Добавление dc_{B} молей сильного основания к 1 л буферного раствора повышает pH за счет уменьшения концентрации кислоты и увеличения концентрации сопряженного основания на dc_{B} . Поэтому буферную емкость принято представлять в виде

$$\pi = \frac{dc_{\text{B}}}{d\text{pH}}, \quad (2-16)$$

если к буферному раствору прибавляют сильное основание, и

$$\pi = - \frac{dc_{\text{HA}}}{d\text{pH}},$$

если к буферному раствору прибавляют сильную кислоту. Добавление сильной кислоты вызывает уменьшение pH и увеличение кислотного компонента на c_{HA} при одновременном расходе сопряженного основания.

Для смеси одноосновной кислоты HA и сопряженного основания A^- (взятого при приготовлении буферного раствора в виде NaA) запишем уравнения: материального баланса

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c,$$

и электронейтральности

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

Найдем $[HA]$ из выражения для K_{HA}^a и, подставив в уравнение материального баланса, найдем $[A^-]$

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

Преобразуем уравнение электронейтральности, подставляя туда найденные значения $[A^-]$, $[Na^+] = c_B$, $[OH^-] = K_w/[H^+]$:

$$c_B = \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] + \frac{cK_{HA}^a}{K_{HA}^a + [H^+]}. \quad (2-17)$$

Уравнение (2-16) для буферной емкости преобразуем следующим образом:

$$\frac{dc_B}{d\text{pH}} + \frac{dc_B}{d[H^+]} \frac{d[H^+]}{d\text{pH}} = -2,303 [H^+] \frac{dc_B}{d[H^+]}$$

(так как $\text{pH} = -\lg [H^+] = -1/2,303 \ln [H^+]$).

Дифференцируем уравнение (2-17) по $d[H^+]$

$$\frac{dc_B}{d[H^+]} = -\frac{K_w}{[H^+]^2} - 1 - \frac{cK_{HA}^a}{(K_{HA}^a + [H^+])^2}$$

и с учетом преобразованного уравнения (2-16) получаем

$$\frac{dc_B}{d\text{pH}} = 2,303 \left(\frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{cK_{HA}^a [H^+]}{K_{HA}^a + [H^+]^2} \right). \quad (2-18)$$

В этом уравнении первые два слагаемых описывают буферное действие воды, третье — буферное действие кислоты и сопряженного основания.

Практически в большинстве случаев (за исключением сильно разбавленных буферных растворов) следует использовать упрощенное уравнение

$$\frac{dc_B}{d\text{pH}} = 2,303 \frac{cK_{HA}^a [H^+]}{(K_{HA}^a + [H^+])^2}. \quad (2-19)$$

Нетрудно показать, что максимальное значение буферной емкости достигается при $\text{pH} = \text{p}K_{HA}^a$, т. е. при условии $c_{HA} = c_{A^-}$. Если известен pH , простая подстановка в уравнение (2-19) позволяет рассчитать буферную емкость и соответственно изменение pH буферного раствора при добавлении кислоты или щелочи.

Пример 20. Рассчитайте, как изменится pH , если к 1,0 л буферного раствора, состоящего из 0,010 М уксусной кислоты и 0,010 М ацетата натрия, прибавить $1,0 \cdot 10^{-3}$ моля соляной кислоты.

Решение. Рассчитываем pH буферного раствора до прибавления соляной кислоты

$$[H^+] = K_{HA}^a \frac{c_{HA}}{c_A} = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ М};$$

$$\text{pH} = 4,75.$$

Общая концентрация буферного раствора равна

$$c = [CH_3COOH] + [CH_3COONa] = 0,010 + 0,01 = 0,020 \text{ М}.$$

Поскольку имеем достаточно концентрированный буферный раствор, буферную емкость вычисляем по уравнению (2-19):

$$\pi = 2,303 \cdot \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{(1,75 \cdot 10^{-5} + 1,75 \cdot 10^{-5})^2} = 1,15 \cdot 10^{-2}.$$

Рассчитываем изменение pH , используя вместо дифференциалов разности

$$\Delta \text{pH} = \frac{\Delta c_{HCl}}{\pi} = -\frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{1,15 \cdot 10^{-2}} = -0,087.$$

Таким образом, pH буферного раствора после добавления соляной кислоты стал равным

$$\text{pH} = 4,75 - 0,087 = 4,66.$$

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

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

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-].$$

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

$$[A_1^-] = \frac{K_1^a [HA_1]}{[H^+]}; \quad [A_2^-] = \frac{K_2^a [HA_2]}{[H^+]}$$

Подставим полученные выражения в уравнение электронейтральности

$$[H^+] = \frac{K_1^a [HA_1]}{[H^+]} + \frac{K_2^a [HA_2]}{[H^+]}$$

После преобразования получаем

$$[H^+]^2 = K_1^a [HA_1] + K_2^a [HA_2].$$

Отсюда

$$[H^+] = \sqrt{K_1^a [HA_1] + K_2^a [HA_2]}.$$

Если степень диссоциации кислот не превышает 5%, то

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

Для смеси n кислот

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

Аналогично для смеси одноосновных оснований имеем

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

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

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

Пример 21. Рассчитайте pH смеси, в которой общие концентрации бензойной и аминокислоты равны соответственно 0,200 М и 0,020 М.

Решение. Хотя величины констант диссоциации бензойной ($K_1^a = 1,62 \cdot 10^{-6}$) и аминокислоты ($K_2^a = 1,1 \cdot 10^{-5}$) кислот различаются почти на 1,5 порядка, из-за довольно большого различия концентраций кислот здесь необходимо учесть диссоциацию обеих кислот. Поэтому по уравнению (2-20) находим

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{K_1^a c_1 + K_2^a c_2} = \sqrt{1,62 \cdot 10^{-6} \cdot 2,00 \cdot 10^{-1} + 1,1 \cdot 10^{-5} \cdot 2,0 \cdot 10^{-2}} = \\ &= \sqrt{3,24 \cdot 10^{-7} + 2,2 \cdot 10^{-7}} = 7,35 \cdot 10^{-4} \text{ М}; \\ \text{pH} &= 3,13. \end{aligned}$$

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте pH:

- 0,01 М раствора уксусной кислоты;
- 0,20 М раствора бензойной кислоты;
- 1,00 М раствора муравьиной кислоты;
- 0,01 М раствора муравьиной кислоты.

2. Рассчитайте pH:

- 0,1 М раствора сернистой кислоты;
- 0,10 М раствора мышьяковой кислоты;
- 0,0010 М раствора мышьяковистой кислоты;
- 0,010 М раствора пероксида водорода.

3. Рассчитайте pH 0,20 М раствора хлорида аммония.
4. Рассчитайте pH 0,10 М раствора нитрата метиламмония.
5. Рассчитайте pH 0,10 М раствора хлорида анилина.
6. Рассчитайте pH насыщенного водного раствора углекислого газа, если его растворимость при 20°С составляет 2,2 г/л.
7. Рассчитайте pH раствора, содержащего 3 г/л борной кислоты.
8. Рассчитайте pH 0,0100 М водных растворов:
 - фосфорной кислоты;
 - дигидрофосфата натрия;
 - гидрофосфата натрия;
 - фосфата натрия.
9. Рассчитайте равновесные концентрации ионов гидроксония, гидротартрата и тартрата в 0,10 М растворе винной кислоты.
10. Рассчитайте концентрацию уксусной кислоты в винном уксусе (pH 2,8), полагая, что кислотность его определяется только уксусной кислотой.
11. Имеется образец лимонного сока с pH 2,0. Рассчитайте общую концентрацию лимонной кислоты, полагая, что только она создает кислотность сока.
12. Рассчитайте pH 0,020 М раствора ацетата натрия.
13. Рассчитайте pH 0,2 М раствора пиридина.
14. Рассчитайте pH 0,02 М раствора диэтиламина.
15. Рассчитайте pH 1,0 М раствора мочевины.
16. Рассчитайте pH 0,10 М раствора гидроксида бария.
17. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0,2000 г гидразина в 100 мл воды.
18. Рассчитайте pH раствора, содержащего 5,0 г/л гидроксил-амина.
19. Рассчитайте pH $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора гидроксида кальция.
20. Рассчитайте pH 0,010 М раствора гидрокарбоната натрия.
21. Рассчитайте pH 0,010 М раствора цианида аммония.
22. Рассчитайте pH 1 М раствора сульфида аммония.
23. Рассчитайте pH 0,050 М раствора гидрофосфата натрия.
24. Рассчитайте pH 0,20 М раствора дигидрофосфата натрия.
25. Рассчитайте pH 0,10 М раствора гидроарсената натрия.
26. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0,1 М уксусной кислоты и 0,2 М ацетата натрия.
27. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0,10 М гидрофосфата натрия и 0,30 дигидрофосфата натрия.
28. Рассчитайте, как изменится pH, если к 100,0 мл 0,10 М аммиачного буферного раствора прибавить 10,0 мл 0,10 М соляной кислоты.
29. Рассчитайте соотношение молярных концентраций кислоты и сопряженного основания в аммиачном буферном растворе с pH 9,00.
30. Рассчитайте pH 0,0500 М раствора тетрабората натрия.
31. Рассчитайте, сколько граммов твердого гидроксида натрия нужно прибавить к 100,0 мл 0,10 М хлорида аммония, чтобы

- полученный буферный раствор имел рН 9,75? Чему равна буферная емкость этого раствора?
- ✓ 32. Рассчитайте рН раствора, полученного при смешивании:
- 200,0 мл 0,010 М раствора фосфата натрия и 100,0 мл 0,020 М раствора гидрофосфата натрия;
 - 200,0 мл 0,020 М раствора гидрофосфата натрия и 100,0 мл 0,020 М раствора дигидрофосфата натрия;
 - 200,0 мл 0,020 М раствора дигидрофосфата натрия и 100,0 мл 0,10 М раствора фосфорной кислоты.
33. Рассчитайте буферную емкость растворов, указанных в задаче 32.
34. Рассчитайте соотношение молярных концентраций гидрофосфата натрия и дигидрофосфата натрия в буферном растворе с рН 7,20.
- ✓ 35. Опишите приготовление 2,0 л буферного раствора с рН 5,0 из 0,10 М раствора уксусной кислоты и 0,20 М раствора аммиака.
- ✓ 36. Сколько граммов твердого ацетата натрия надо добавить к 100,0 мл 0,10 М раствора уксусной кислоты, чтобы повысить рН до 4,75.
- ✓ 37. Напишите реакции автопротолиза для:
- жидкого аммиака;
 - безводной муравьиной кислоты;
 - ледяной уксусной кислоты;
 - этилового спирта;
 - концентрированной серной кислоты.
- Расположите указанные растворители в порядке убывания кислотных свойств.
38. Чему равна константа автопротолиза воды при 90°С, если концентрация иона гидроксония при этой температуре равна $7,25 \cdot 10^{-7}$ М?
- ✓ 39. Рассчитайте рН 1,00 М раствора соляной кислоты в этаноле.
40. Рассчитайте концентрацию NH_2^- -иона в жидком аммиаке при —50°С.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Сформулируйте основные положения теории Аррениуса. В чем ее недостатки и ограничения?
- Дайте определение кислоты и основания по теории Бренстеда и Лоури.
- Что такое кислотно-основная реакция?
- Что такое кислотно-основная полуреакция?
- Приведите примеры положительно и отрицательно заряженных кислот.
- Приведите примеры положительно и отрицательно заряженных оснований.
- Что такое амфолит? Приведите примеры.
- Какие свойства растворителя влияют на проявление кислотно-основных свойств веществ?

- Дайте определение протогенных, протофильных, амфипротных и инертных растворителей. Приведите примеры.
- Что такое реакция автопротолиза?
- Что такое константа автопротолиза?
- Что такое ионы лиата и лиония?
- Чем характеризуется сила кислоты или основания?
- Что представляет собой константа диссоциации кислоты или основания?
- Что принято выбирать в качестве стандартной кислоты (основания) при оценке силы оснований (кислот)?
- Что такое сопряженная кислотно-основная пара? Приведите примеры.
- Как связаны между собой константы диссоциации кислоты и сопряженного основания?
- Что такое нивелирующий эффект растворителя?
- Что такое дифференцирующий эффект растворителя? Какие растворители способны дифференцировать кислоты?
- Назовите самую сильную кислоту в водном растворе.
- Какие факторы влияют на величину ионного произведения воды?
- Что такое водородный и гидроксильный показатели?
- Что имеют в виду, говоря о рН неводного раствора?
- Из чего состоит буферный раствор?
- Что такое буферная емкость? Какие факторы влияют на величину буферной емкости?
- Чем объясняется буферное действие растворов амфолитов?
- Дайте определение реакции гидролиза с позиций теории Бренстеда и Лоури.
- Дайте определение константы гидролиза с позиций теории Бренстеда и Лоури.

ЛИТЕРАТУРА

- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1979, т. 1, гл. 2, 12.
- Янсон Э. Ю., Путинь Я. К. Теоретические основы аналитической химии. М., Высшая школа, 1980, гл. 4.
- Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии / Пер. с польск. В. Я. Каплана. М., Мир, 1975.
- Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Клячко. М., Химия, 1979, гл. 3, 4.
- Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л., Химия, 1978, гл. III.
- Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1978, гл. 8.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифтее Г. Химическое разделение и измерение / Пер. с англ. под ред. П. К. Агасяна. М., Химия, 1978, т. 1, гл. 4, 5.
- Пятницкий И. В. Теоретические основы аналитической химии. Киев, Вища школа, 1978, раздел I.

Батман

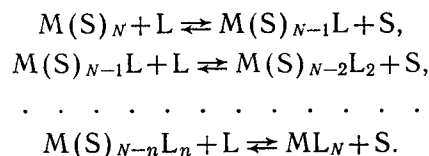
РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

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

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакцию комплексообразования в растворе можно определить как реакцию взаимодействия между ионом металла и лигандом. Образование комплексного соединения по этой реакции хорошо описывается с позиций электронной теории кислот и оснований Льюиса. Согласно этой теории при образовании координационной связи акцептор электронов (кислота Льюиса) взаимодействует с донором электронов (основание Льюиса). Комплексное соединение как самостоятельная структурная единица способно существовать как в твердом виде, так и в растворе, хотя в растворе оно в какой-то степени диссоциирует. Значительная часть свойств комплексных соединений обусловлена электронной конфигурацией центрального атома, донорными и акцепторными свойствами лигандов и природой связи между ионом металла и лигандами.

Ионы металлов в растворах координируют молекулы растворителя, поэтому реакцию образования моноядерного комплексного соединения в растворе следует представлять как последовательное замещение молекул растворителя во внутренней координационной сфере на молекулы или ионы лиганда



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

Константа равновесия каждого из этих уравнений называется ступенчатой (или последовательной) константой устойчивости

комплексного соединения. Как и в случае кислотно-основной реакции, константа устойчивости комплексного соединения зависит от природы растворителя, поскольку энтальпийный фактор, характеризующий разрыв связи $M-S$ и образование связи $M-L$, вносит основной вклад в величину константы устойчивости.

В большинстве случаев растворителем является вода. Если изучаются разбавленные растворы, то можно считать, что активность воды в них близка к единице. Тогда для простоты написания реакций координированные молекулы воды опускают и выражение для ступенчатых термодинамических констант устойчивости записывают следующим образом:

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

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

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

$$\begin{aligned} K_1^P &= \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1^T \frac{f_{ML}}{f_M f_L}, \\ &\dots \dots \dots \\ K_N^P &= \frac{[ML_N]}{[ML_{N-1}][L]} = K_N^T \frac{f_{ML_N}}{f_{ML_{N-1}} f_L}. \end{aligned}$$

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

При выполнении расчетов, особенно на ЭВМ, удобно пользоваться общими константами устойчивости (β_i):

$$\begin{aligned} \beta_1^P &= \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1^P, \\ \beta_2^P &= \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1^P K_2^P, \\ &\dots \dots \dots \\ \beta_N^P &= \frac{[ML_N]}{[M][L]^N} = K_1^P K_2^P \dots K_N^P. \end{aligned}$$

$$\text{или } \beta_N^p = \prod_{i=1}^N K_i^p.$$

Для простоты в дальнейшем константы K^p и β^p будем записывать без индексов сверху, имея в виду именно реальные ступенчатые или общие константы устойчивости.

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

$$\beta_1^y = \frac{[ML]}{c_M c_L} = \beta_1^r \alpha_M \alpha_L f_M f_L \cong \beta_1^r \alpha_M \alpha_L,$$

$$\beta_N^y \frac{[ML_N]}{c_M c_L^N} = \beta_N^r \alpha_M \alpha_L^N f_M f_L^N \cong \beta_N^r \alpha_M \alpha_L^N.$$

В дальнейшем индекс сверху для простоты написания опускаем.

Пример 1. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексоновата кальция CaY при pH 5,0 (ионная сила равна 0,1), если константа устойчивости его при ионной силе 0,1 равна $5,0 \cdot 10^{10}$.

Решение. Для вычисления условной константы устойчивости комплекса при pH 5,0 необходимо учесть протекание конкурирующей кислотно-основной реакции с участием лиганда. Для этого рассчитаем α_Y при pH 5,0:

$$\alpha_Y = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1}} = 3,5 \cdot 10^{-7}.$$

Условная константа устойчивости CaY связана с табличной константой устойчивости при ионной силе 0,1 следующим образом:

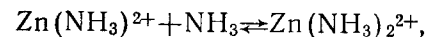
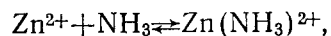
$$K = \frac{[CaY]}{[Ca^{2+}] c_Y} = 5,0 \cdot 10^{10} \alpha_Y.$$

Отсюда условная константа устойчивости комплексоновата кальция при pH 5,0 равна

$$K = 5,0 \cdot 10^{10} \cdot 3,5 \cdot 10^{-7} = 1,8 \cdot 10^4.$$

Пример 2. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексоновата цинка в 0,01 М растворе аммиака, если табличное значение константы устойчивости при ионной силе 0,1 равно $3,2 \cdot 10^{16}$.

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



Рассчитываем α_Y , предварительно вычислив pH 0,01 М раствора аммиака

$$[OH^-] = \sqrt{K_{NH_3}^b c_{NH_3}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М};$$

$$pH = 14,0 - 3,4 = 10,6.$$

Для вычисления α_Y при pH 10,6 можно воспользоваться упрощенным уравнением (см. предыдущий пример):

$$\alpha_Y \cong \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_4}} = \frac{1}{1 + \frac{2,5 \cdot 10^{-11}}{5,5 \cdot 10^{-11}}} = 0,69.$$

Рассчитываем $\alpha_{Zn^{2+}}$ в 0,01 М растворе аммиака

$$c_{Zn} = [Zn^{2+}] (1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \beta_3 [NH_3]^3 + \beta_4 [NH_3]^4).$$

Отсюда находим, принимая $[NH_3] = 0,01 \text{ М}$,

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{[Zn^{2+}]}{c_{Zn}} = \frac{1}{1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \beta_3 [NH_3]^3 + \beta_4 [NH_3]^4} =$$

$$= \frac{1}{1 + 1,51 \cdot 10^2 \cdot 1 \cdot 10^{-2} + 2,69 \cdot 10^4 \cdot 1 \cdot 10^{-4} + 5,50 \cdot 10^7 \cdot 1 \cdot 10^{-6} + 2,51 \cdot 10^9 \cdot 1 \cdot 10^{-8}} =$$

$$= \frac{1}{1 + 1,51 + 2,69 + 5,50 + 25,1} = \frac{1}{35,8} = 2,8 \cdot 10^{-2}.$$

Рассчитываем условную константу устойчивости ZnY в 0,01 М растворе аммиака

$$K = \frac{[ZnY]}{c_{Zn} c_Y} = 3,2 \cdot 10^{16} \cdot \alpha_{Zn^{2+}} \alpha_Y = 3,2 \cdot 10^{16} \cdot 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,69 = 6,2 \cdot 10^{14}.$$

ФУНКЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Важной характеристикой реакции комплексообразования является функция образования (среднее лигандное число).

Среднее лигандное число $\bar{n}$ — это среднее число лигандов, приходящееся на один центральный ион металла при определенном значении равновесной концентрации свободного лиганда.

Если равновесная концентрация свободного лиганда известна (определяется потенциометрическим, спектрофотометрическим и другими методами), то можно рассчитать среднее лигандное число

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M}. \quad (3-1)$$

Используя уравнения материального баланса по металлу

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N] = \sum_{i=0}^N [ML_i]$$

и по лиганду

$$c_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N] = [L] + \sum_{i=1}^N i[ML_i],$$

получаем

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + \dots + [ML_N]} = \frac{\sum_{i=1}^N i\beta_i [L]^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i}.$$

Пример 3. При изучении комплексообразования меди(II) с гидразидом изоникотиновой кислоты полярографическим методом найдено, что при $c_{Cu} = 2,00 \cdot 10^{-4}$ М равновесная концентрация свободного лиганда составляет

- 1) $[L] = 9,02 \cdot 10^{-3}$ М, если $c_L = 9,67 \cdot 10^{-3}$ М;
- 2) $[L] = 15,00 \cdot 10^{-3}$ М, если $c_L = 15,75 \cdot 10^{-3}$ М;
- 3) $[L] = 25,00 \cdot 10^{-3}$ М, если $c_L = 25,80 \cdot 10^{-3}$ М.

Рассчитайте среднее лигандное число и объясните полученные результаты.

Решение. Рассчитываем среднее лигандное число по экспериментальным данным в опытах 1, 2 и 3:

$$\bar{n}_1 = \frac{c_{L_1} - [L]_1}{c_{Cu}} = \frac{(9,67 - 9,02) \cdot 10^{-3}}{2,00 \cdot 10^{-4}} = 3,25,$$

$$\bar{n}_2 = \frac{c_{L_2} - [L]_2}{c_{Cu}} = \frac{(15,75 - 15,00) \cdot 10^{-3}}{2,00 \cdot 10^{-4}} = 3,75,$$

$$\bar{n}_3 = \frac{c_{L_3} - [L]_3}{c_{Cu}} = \frac{(25,80 - 25,00) \cdot 10^{-3}}{2,00 \cdot 10^{-4}} = 4,00.$$

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

Построив кривую образования в координатах $\bar{n}-p[L]$, можно рассчитать ступенчатые константы устойчивости всех комплексов, образующихся в растворе. Эти расчеты весьма сложны, если образуется комплекс с $N \geq 3$. В таких случаях рекомендуется проводить обработку экспериментальных данных с помощью ЭВМ, используя уравнение (3-1) в общем виде:

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^N (i - \bar{n}) [L]^i \beta_i.$$

СТЕПЕНЬ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА И РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Располагая величинами констант устойчивости комплексных соединений и равновесных концентраций свободного лиганда, можно рассчитать степень образования (мольную долю) любого комплексного соединения в растворе

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

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

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

(3-2)

или в общем случае

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{c_M} = \frac{\beta_i [L]^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i}.$$

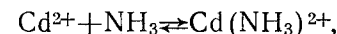
Пример 4. Рассчитайте степень образования $HgCl_3^-$, если известно, что равновесная концентрация хлорид-иона в растворе равна $1 \cdot 10^{-2}$ М (определена экспериментально).

Решение. В данных условиях степень образования $HgCl_3^-$ равна

$$\begin{aligned} \alpha_3 &= \frac{[HgCl_3^-]}{c_{Hg}} = \frac{\beta_3 [Cl^-]^3}{1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3 + \beta_4 [Cl^-]^4} = \\ &= \frac{1,18 \cdot 10^{14} (1 \cdot 10^{-2})^3}{1 + 5,5 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 10^{-2} + 1,66 \cdot 10^{13} (1 \cdot 10^{-2})^2 + 1,18 \cdot 10^{14} (1 \cdot 10^{-2})^3 + \\ &\quad + 1,66 \cdot 10^{16} (1 \cdot 10^{-2})^4} = 0,0607; \\ \alpha_3 &= 6,07\%. \end{aligned}$$

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

Решение. Запишем равновесия, устанавливающиеся в растворе, содержащем ионы кадмия и аммиак:



Возьмем в справочных таблицах значения общих констант устойчивости: $\beta_1 = 3,24 \cdot 10^2$; $\beta_2 = 2,95 \cdot 10^4$; $\beta_3 = 5,89 \cdot 10^5$; $\beta_4 = 3,63 \cdot 10^8$. Учи-

тывая, что $c_{\text{NH}_3} \gg c_{\text{Cd}}$, полагаем $[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} = 1 \text{ M}$. Рассчитаем α_0 :

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

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

Теперь по формуле (3—2) находим

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

или $8 \cdot 10^{-3} \%$.

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

или $0,7 \%$.

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

или $14,0 \%$.

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

или $85,3 \%$.

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

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

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

3. В разбавленных растворах малоустойчивых комплексных соединений при отсутствии больших количеств лиганда маловероятно присоединение более чем одного-двух лигандов.

Пример 6. Рассчитайте равновесную концентрацию $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ в 0,01 М растворе нитрата серебра, содержащем 2 М аммиака.

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

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

и найдем в таблицах величины

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 2,09 \cdot 10^3,$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,62 \cdot 10^7.$$

Преобразуем уравнение материального баланса таким образом, чтобы в нем из неизвестных осталась только искомая величина $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$, находя $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ из констант устойчивости β_1 и β_2 :

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

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

Отсюда

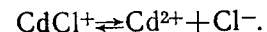
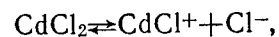
$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \frac{c_{\text{Ag}}}{1 + \frac{1}{\beta_1 [\text{NH}_3]} + \frac{\beta_2}{\beta_1} [\text{NH}_3]}.$$

Поскольку $c_{\text{NH}_3} \gg c_{\text{Ag}}$, то можно считать, что $[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} = 2 \text{ M}$. И, наконец, находим искомую величину

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{1 + \frac{1}{2,09 \cdot 10^3 \cdot 2} + \frac{1,62 \cdot 10^7}{2,09 \cdot 10^3} \cdot 2} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Пример 7. Рассчитайте равновесные концентрации всех частиц в 0,010 М растворе хлорида кадмия (гидролизом иона кадмия пренебречь).

Решение. Уравнения равновесий, существующих в растворе хлорида кадмия, имеют вид



Запишем уравнения материального баланса по кадмию

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

и по хлорид-иону

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

Поскольку имеем разбавленный раствор малоустойчивого комплексного соединения, образованием частиц, содержащих более одного лиганда, пренебрегаем. Это позволяет упростить уравнения материального баланса

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

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

или после преобразования

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

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

Из последнего уравнения найдем равновесную концентрацию иона кадмия

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

и подставим в уравнение материального баланса по кадмию

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

В таблицах находим значение $\beta_1 = 112$ и, решая уравнение, рассчитываем равновесную концентрацию хлорид-иона

$$112[\text{Cl}^-]^2 - 0,12[\text{Cl}^-] - 0,02 = 0, \\ [\text{Cl}^-] = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

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

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{c_{\text{Cl}} - [\text{Cl}^-]}{\beta_1 [\text{Cl}^-]} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} - 1,4 \cdot 10^{-2}}{112 \cdot 1,4 \cdot 10^{-2}} = 3,8 \cdot 10^{-3}.$$

И, наконец, получаем значение равновесной концентрации CdCl^+

$$[\text{CdCl}^+] = \beta_1 [\text{Cd}^{2+}] [\text{Cl}^-] = 112 \cdot 3,8 \cdot 10^{-3} \cdot 1,4 \cdot 10^{-2} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

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

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

Преобразовав уравнение, получаем

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

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

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

Отсюда

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

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

$$112[\text{Cl}^-]^2 - 0,12[\text{Cl}^-] - 0,02 = 0 \text{ и получаем } [\text{Cl}^-] = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

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

Пример 8. Рассчитайте равновесную концентрацию хлорид-иона в 0,01 М растворе нитрата кадмия в присутствии 0,01 М соляной кислоты.

Решение. Принимая во внимание, что $c_{\text{Cd}} = c_{\text{Cl}}$, а ступенчатые константы устойчивости CdCl^+ и CdCl_2 заметно отличаются (112 и 3,55 соответственно), пренебрегаем существованием CdCl_2 , полагая, что доминирующей формой является CdCl^+ .

Следовательно, упрощенные уравнения материального баланса можно записать так:

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

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

После преобразования получаем

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

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

Находим из последнего уравнения равновесную концентрацию иона кадмия

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

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

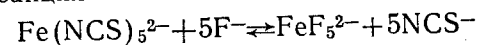
$$\beta_1 [\text{Cl}^-]^2 + [\text{Cl}^-] - c_{\text{Cl}} = 0.$$

Подставив числовые значения и решив уравнение

$$112[\text{Cl}^-]^2 + 0,12[\text{Cl}^-] - 0,01 = 0, \text{ находим } [\text{Cl}^-] = 9 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

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

Решение. Реакция



характеризуется константой равновесия

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

В справочных таблицах находим

$$\beta_{\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}} = \frac{[\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}]}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{NCS}^-]^5} = 1,7 \cdot 10^4,$$

$$\beta_{\text{FeF}_5^{2-}} = \frac{[\text{FeF}_5^{2-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^5} = 1,26 \cdot 10^{15}.$$

Нетрудно видеть, что

$$K_p = \frac{[\text{FeF}_5^{2-}][\text{NCS}^-]^5}{[\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}][\text{F}^-]^5} = \frac{\beta_{\text{FeF}_5^{2-}}}{\beta_{\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}}} = \frac{1,26 \cdot 10^{15}}{1,7 \cdot 10^4} = 7,4 \cdot 10^{11}.$$

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

$$[\text{F}^-] = \sqrt[5]{\frac{[\text{FeF}_5^{2-}][\text{NCS}^-]^5}{K_p [\text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}]}} = \sqrt[5]{\frac{1 \cdot 10^{-1} \cdot 2^5}{7,4 \cdot 10^{11} \cdot 1 \cdot 10^{-5}}} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Пример 10. Рассчитайте концентрацию несвязанного в комплекс кадмия(II) в растворе, полученном при сливании 50,0 мл 0,200 М раствора аммиака и 50,0 мл 0,0200 М раствора сульфата кадмия.

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

Запишем уравнения материального баланса по кадмию

$$c_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \frac{50,0 \cdot 0,0200}{100,0} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

и по аммиаку

$$c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + 4[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \frac{50,0 \cdot 0,200}{100,0} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ М}.$$

Из первого уравнения найдем

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

а из второго

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

Подставив $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ в последнее уравнение, находим

$$[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} - 4(c_{\text{Cd}} - [\text{Cd}^{2+}]) = 1,0 \cdot 10^{-1} - 4(1,0 \cdot 10^{-2} - [\text{Cd}^{2+}]) = 6,0 \cdot 10^{-2} + 4[\text{Cd}^{2+}].$$

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

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} - [\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}](6,0 \cdot 10^{-2} - 4[\text{Cd}^{2+}])^4}.$$

Без помощи ЭВМ получить ответ трудно, поэтому упростим уравнение. Поскольку концентрация аммиака довольно высокая, а комплекс устойчив, можно полагать, что концентрация несвязан-

ного в комплекс кадмия мала. Поэтому

$$\beta_4 = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{[\text{Cd}^{2+}](6,0 \cdot 10^{-2})^4} = 3,63 \cdot 10^9, \\ [\text{Cd}^{2+}] = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Рассмотрим другое возможное решение этой задачи.

Поскольку $c_{\text{NH}_3} > c_{\text{Cd}}$, то полагаем, что преобладает $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и равновесная концентрация $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ равна общей концентрации кадмия

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \cong 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Далее воспользуемся выражением для среднего лигандного числа

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

для нахождения равновесной концентрации свободного аммиака

$$[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} - 4c_{\text{Cd}} = 1,0 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Подставим найденные величины в выражение для β_4 :

$$\beta_4 = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{[\text{Cd}^{2+}](6,0 \cdot 10^{-2})^4} = 3,63 \cdot 10^9.$$

Отсюда

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{(6,0 \cdot 10^{-2})^4 \cdot 3,63 \cdot 10^9} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексоната кальция при pH 3,0.
2. Рассчитайте условную константу устойчивости $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-3}$ М тиосульфата натрия.
3. Рассчитайте условную константу устойчивости $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4^-$ при pH 5,0.
4. Рассчитайте условную константу FeF_5^{2-} при pH 1,0.
5. Рассчитайте равновесную концентрацию $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ в 0,01 М растворе нитрата серебра в присутствии 2 М аммиака.
6. Сколько молей гидроксида натрия необходимо добавить к 0,01 М раствору нитрата свинца, чтобы концентрация ионов свинца понизилась до $1 \cdot 10^{-5}$ М за счет образования $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$?
7. Сколько мл 2 М раствора аммиака необходимо прибавить к 200 мл 0,05 М раствора нитрата серебра, чтобы концентрация иона серебра понизилась до $1 \cdot 10^{-5}$ М?
8. Рассчитайте равновесную концентрацию иона кобальта(II) в 0,100 М растворе хлорида кобальта(II), содержащего 2 М аммиака.
9. Рассчитайте равновесную концентрацию $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ в $1,0 \cdot 10^{-2}$ М растворе сульфата меди(II) в присутствии 1 М аммиака.

10. Рассчитайте равновесную концентрацию FeF_2^{2+} в 0,100 М растворе хлорида железа(III) в присутствии 1 М фторида аммония.
11. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов меди(I) в растворе, образовавшемся при прибавлении избытка цианида калия (2 М) к $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствору меди(II).
12. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов ртути(II) в $1,0 \cdot 10^{-2}$ М растворе нитрата ртути(II) в присутствии 1 М йодида калия.
13. Рассчитайте степень образования HgI_3^- и HgI_4^{2-} в растворе с равновесной концентрацией йодид-иона 0,100 М.
14. Рассчитайте степень образования FeF_5^{2-} по условиям задачи 10.
15. Рассчитайте степень образования $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ по условиям задачи 11.
16. Выпадает ли осадок сульфида кадмия, если через раствор, содержащий $1,0 \cdot 10^{-2}$ М кадмия и 1 М соляной кислоты, пропустить сероводород до насыщения?
17. Рассчитайте, при какой концентрации хлорид-ионов не выпадет осадок сульфида кадмия при насыщении сероводородом раствора с pH 1, содержащего $1,0 \cdot 10^{-2}$ М кадмия.
18. Выпадет ли сульфид меди, если через раствор, содержащий $1,0 \cdot 10^{-2}$ М сульфата меди и 1 М цианида калия (pH 9), пропустить до насыщения сероводород?
19. Выпадет ли осадок йодида серебра, если к раствору, содержащему $1 \cdot 10^{-2}$ М нитрата серебра и 1 М аммиака, прибавить йодид калия до конечной концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ М?
20. К 0,01 М раствору нитрата серебра добавили столько аммиака, что его избыток составляет 0,01 М. При какой концентрации бромид-иона выпадет осадок бромида серебра?
21. Рассчитайте растворимость фосфата свинца в $1 \cdot 10^{-3}$ М гидроксиде натрия.
22. Рассчитайте растворимость сульфида ртути(II) в 1 М йодиде калия при pH 7 и при pH 0.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое комплексное соединение?
2. Какие факторы влияют на устойчивость комплексных соединений?
3. Какие принципы могут быть положены в основу классификации комплексных соединений?
4. Назовите основные типы комплексных соединений.
5. Что такое ионный ассоциат? Приведите примеры.
6. Приведите примеры внутри- и внешнесферных комплексных соединений.
7. Что такое однороднолигандные и разнOLIгандные комплексы? Приведите примеры.
8. Что называется полиядерными комплексными соединениями?

- Приведите примеры гомо- и гетерополиядерных комплексных соединений.
9. Как влияет электронная конфигурация центрального атома на стереохимию комплексного соединения? Приведите примеры.
10. Что такое координационное число? Что такое максимальное и характеристическое координационное число?
11. Чем определяется дентатность лиганда? Приведите примеры моно- и полидентатных лигандов.
12. Что такое хелат? В чем заключается сущность хелатного эффекта?
13. Что называется внутрикомплексным соединением? Приведите примеры.
14. Приведите примеры координационно-насыщенных и координационно-ненасыщенных комплексных соединений.
15. Какие равновесия имеют место в растворах комплексных соединений? Как можно охарактеризовать эти равновесия?
16. Что такое ступенчатые и общие константы устойчивости комплексного соединения?
17. Что такое среднее лигандное число и что оно характеризует?
18. Выведите формулу для расчета равновесной концентрации комплекса при заданных концентрациях комплексообразователя и лиганда.
19. Выведите формулу для расчета степени образования (мольной доли) промежуточного комплекса.
20. Как изменяются величины констант устойчивости по мере присоединения лигандов? В каких случаях наблюдается аномальная зависимость?
21. Чем характеризуется кинетическая устойчивость комплексных соединений? Приведите примеры лабильных и инертных комплексных соединений.
22. Как влияют реакции комплексообразования на величину электродного потенциала?
23. Выведите формулу для расчета стандартного потенциала полуреакции, в которой окисленная форма связана в комплексное соединение.
24. Выведите формулу для расчета стандартного потенциала полуреакции, в которой восстановленная форма связана в комплексное соединение.
25. Как можно стабилизировать соединения с неустойчивыми степенями окисления элемента? Покажите это на примере кобальта(III), меди(I).
26. Дайте теоретическое обоснование (иллюстрируйте расчетом) возможности использования комплексных соединений для избирательного растворения и осаждения малорастворимых соединений.
27. Какие свойства комплексных соединений имеют наиболее важное значение для обнаружения и разделения ионов?
28. Приведите примеры использования реакции образования комплексных соединений для растворения:

- а) сульфидов ртути, кадмия, сурьмы, олова;
 б) сульфатов бария, свинца;
 в) хлоридов серебра, ртути (I);
 г) фосфатов цинка, никеля, кобальта, алюминия.
29. Дайте теоретическое обоснование:
 а) фосфатно-аммиачной схемы анализа катионов;
 б) аммиачной схемы анализа катионов;
 в) схемы разделения катионов подгрупп меди и мышьяка в виде тиосолей;
 г) схемы разделения меди, висмута и кадмия глицериново-щелочным методом;
 д) схемы разделения хлоридов свинца, серебра и ртути (I).
30. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для разделения ионов
 а) кальция и стронция;
 б) кальция и магния;
 в) никеля и кобальта;
 г) алюминия и железа;
 д) меди и кадмия;
 е) серебра и ртути (I),
 ж) сурьмы и мышьяка;
 з) олова и мышьяка;
 и) сурьмы и олова;
 к) свинца и бария.
31. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для маскирования мешающих ионов при обнаружении ионов кобальта, никеля, алюминия, кадмия и сурьмы.
32. Приведите примеры использования комплексных соединений для определения элементов.
33. Приведите примеры использования комплексообразования для изменения кислотно-основных свойств соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1979, т. 1, гл. 3, 5, 13.
- Янсон Э. Ю., Путинин Я. К. Теоретические основы аналитической химии. М., Высшая школа, 1980, гл. 5.
- Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Клячко. М., 1979, Химия, гл. 11.
- Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / Пер. с англ. под ред. О. М. Петрухина. М., Мир, 1979, гл. 1.
- Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования / Пер. с англ. под ред. Марова. М., Мир, 1973, гл. 1—3.
- Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л., Химия, 1978, гл. IV.
- Алимарин И. П., Фадеева В. И., Дорохова Е. Н. Демонстрационный эксперимент по общему курсу аналитической химии. М., Химия, 1974, гл. IX.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифтэ Г. Химическое разделение и измерение / Пер. с англ. под ред. П. К. Агасяна. М., Химия, 1978, т. 1, гл. 6.
- Пятницкий И. В. Теоретические основы аналитической химии. Киев, Вища школа, 1978, раздел III.

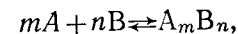
Глава 4

РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ-РАСТВОРЕНИЯ

Реакции осаждения-растворения представляют один из наиболее важных для аналитической химии видов гетерогенного равновесия и широко используются как в качественном, так и в количественном анализе. В данной главе рассматривается осаждение и растворение только ионных соединений.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ

Константа равновесия реакции осаждения-растворения,



называемая произведением растворимости, выражается следующим образом:

$$ПР^T = a_A^m a_B^n,$$

$ПР^T$ — термодинамическая константа, зависящая от температуры, давления и природы растворителя. Как и другие термодинамические константы, $ПР^T$ можно использовать для вычисления растворимости только при ионной силе, равной нулю.

Константа равновесия реакции осаждения-растворения, выраженной через равновесные концентрации, называется реальным произведением растворимости ($ПР^P$). В отличие от термодинамического произведения растворимости эта величина зависит не только от температуры, давления и природы растворителя, но и от ионной силы. Термодинамическое и реальное произведение растворимости связаны соотношением:

$$ПР^P = [A]^m [B]^n = \frac{a_A^m a_B^n}{f_A^m f_B^n} = \frac{ПР^T}{f_A^m f_B^n}.$$

Если ионы осадка в растворе вступают в конкурирующие реакции (кислотно-основные, комплексообразования), то равновесие между осадком и раствором характеризуется условным произведением растворимости ($ПР^y$), выражаемым через общие концентрации. Условное произведение растворимости является функцией температуры, давления, природы растворителя, ионной силы, природы образующихся в результате конкурирующей реакции соединений и является константой — только при постоянстве названных факторов. Условное произведение растворимости связано с реальным и термодинамическим произведением растворимости следующими соотношениями:

$$ПР^y = c_{ACB}^m = \frac{[A]^m [B]^n}{\alpha_A^m \alpha_B^n} = \frac{ПР^P}{\alpha_A^m \alpha_B^n},$$

$$\text{ПР}^y = \frac{\text{ПР}^T}{\alpha_A^{m_A} \alpha_B^{n_B} f_A^{m_A} f_B^{n_B}}$$

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

РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ ОСАДКОВ

Растворимость осадка (S), выраженную в молях вещества в 1 л раствора, вычисляют следующим образом:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}_{A_m B_n}}{m^n n^m}}$$

Следует помнить, что если:

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

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

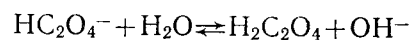
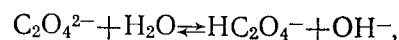
3) конкурирующими реакциями пренебречь нельзя, растворимость вычисляют по величине ПР^y .

Обычно изменение растворимости осадка за счет конкурирующих реакций значительно больше, чем за счет электростатических взаимодействий ионов, поэтому при расчете растворимости осадка в условиях протекания конкурирующих реакций без особых погрешностей коэффициенты активности часто можно принять равными единице

$$\text{ПР}^y \approx \frac{\text{ПР}^T}{\alpha_A^{m_A} \alpha_B^{n_B}}$$

Пример 1. Какова растворимость оксалата кальция, если $\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}^T = 2,29 \cdot 10^{-9}$?

Решение. Так как величина $\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}^T$ мала, можно принять ионную силу, создаваемую собственными ионами осадка, равной нулю. Конкурирующими реакциями



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

Поэтому

$$S = c_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \alpha_{\text{Ca}^{2+}} = \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}},$$

$$S = \sqrt{\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}^T} = \sqrt{2,29 \cdot 10^{-9}} = 4,78 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Пример 2. Рассчитайте растворимость оксалата кальция в 0,01 М растворе нитрата калия.

Решение. В данном случае величину ионной силы нельзя принять равной нулю, так как концентрация ионов постороннего электролита достаточно высока. Как и в предыдущем случае, конкурирующими реакциями можно пренебречь. Итак, $f \neq 1$, $\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1$.

Вычислим ионную силу, создаваемую ионами калия и нитрата:

$$\mu = 1/2 (c_K + z_K^2 + c_{\text{NO}_3^-} + z_{\text{NO}_3^-}^2) = 1/2 (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01.$$

В таблицах находим, что

$$f_{\text{Ca}^{2+}} \text{ и } f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \text{ при } \mu = 0,01$$

равны 0,63. Вычисляем

$$\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}^P \text{ при } \mu = 0,01:$$

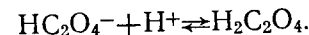
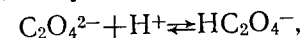
$$\text{ПР}^P = \frac{\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}^T}{f^2} = \frac{2,29 \cdot 10^{-9}}{(0,63)^2} = 5,77 \cdot 10^{-9};$$

$$S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \sqrt{\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}^P} = \sqrt{5,77 \cdot 10^{-9}} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

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

Пример 3. Рассчитайте растворимость оксалата кальция в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе соляной кислоты.

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



Следовательно,

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

Для вычисления $\text{ПР}^y = \text{ПР}^T / \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ рассчитаем значение α -коэффициента для оксалат-иона при pH 3,0:

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}^a} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^a K_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}^a}} =$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{1 \cdot 10^{-8}}{5,89 \cdot 10^{-5}} + \frac{1 \cdot 10^{-6}}{5,62 \cdot 10^{-2} \cdot 5,89 \cdot 10^{-5}}} = 0,06.$$

Вычисляем величину $\text{PR}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}^y$ при pH 3,0, принимая значения коэффициентов активности ионов кальция и оксалата равными единице

$$\text{PR}^y = \frac{\text{PR}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}^T}{\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{2,29 \cdot 10^{-8}}{0,06} = 4 \cdot 10^{-8}.$$

Отсюда

$$S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \sqrt{\text{PR}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}^y} = \sqrt{4 \cdot 10^{-8}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Сравнив влияние на растворимость оксалата кальция ионной силы (пример 2) и конкурирующей кислотно-основной реакции (пример 3), видим, что вклад химической конкурирующей реакции больше. Таким образом, допущение, что коэффициенты активности равны единице, в данном случае оправдано.

Пример 4. Рассчитайте растворимость сульфата бария в 0,10 М растворе сульфата натрия.

Решение. Для вычисления растворимости сульфата бария в данном случае необходимо учесть, что она: а) уменьшается под действием одноименного иона; б) одновременно увеличивается за счет увеличения ионной силы. Поэтому

$$S = \frac{\text{PR}_{\text{BaSO}_4}^D}{[\text{SO}_4^{2-}]},$$

$$\text{PR}_{\text{BaSO}_4}^D = \frac{\text{PR}_{\text{BaSO}_4}^T}{f_{\text{Ba}^{2+}} f_{\text{SO}_4^{2-}}}.$$

Рассчитываем ионную силу, создаваемую ионами натрия и сульфата

$$\mu = 1/2 (2,0 \cdot 10^{-1} \cdot 1^2 + 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 2^2) = 0,30.$$

В таблицах находим $f_{\text{Ba}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,42$. Рассчитываем $\text{PR}_{\text{BaSO}_4}^D$ при ионной силе 0,30

$$\text{PR}_{\text{BaSO}_4}^D = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{(0,42)^2} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

и вычисляем растворимость сульфата бария в 0,10 М растворе сульфата натрия

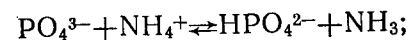
$$S = \frac{5,7 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 5,7 \cdot 10^{-9} \text{ М.}$$

Пример 5. Рассчитайте растворимость фосфата магния и аммония в 0,1 М растворе хлорида аммония.

Решение. Растворимость фосфата магния и аммония в присутствии хлорида аммония определяется:

а) действием одноименного иона;

б) протеканием кислотно-основной конкурирующей реакции



в) увеличением ионной силы.

Первый фактор уменьшает растворимость, два последних — увеличивают. Итак,

$$S = [\text{Mg}^{2+}] = c_{\text{PO}_4} = \sqrt{\frac{\text{PR}^y}{[\text{NH}_4^+]}}.$$

где

$$\text{PR}^y = \frac{\text{PR}^T}{\alpha_{\text{PO}_4^{3-}} f_{\text{Mg}^{2+}} f_{\text{NH}_4^+} f_{\text{PO}_4^{3-}}}.$$

Для вычисления PR^y необходимо рассчитать $\alpha_{\text{PO}_4^{3-}}$ в 0,100 М растворе хлорида аммония.

В примере 1 главы 2 найдено, что $K_{\text{NH}_4^+}^a = 5,68 \cdot 10^{-10}$, следовательно, в 0,1 М растворе хлорида аммония

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_4^+}^a c_{\text{NH}_4^+}} = \sqrt{5,68 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{-1}} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Рассчитаем теперь $\alpha_{\text{PO}_4^{3-}}$:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{PO}_4^{3-}} &= \frac{1}{1 + \frac{7,5 \cdot 10^{-6}}{4,68 \cdot 10^{-13}} + \frac{(7,5 \cdot 10^{-6})^2}{4,68 \cdot 10^{-13} \cdot 6,17 \cdot 10^{-8}} + \frac{(7,5 \cdot 10^{-6})^3}{4,68 \cdot 10^{-13} \cdot 6,17 \cdot 10^{-8} \cdot 7,8 \cdot 10^{-3}}} = \\ &= \frac{1}{1 + 1,6 \cdot 10^7 + 1,94 \cdot 10^9 + 3,0 \cdot 10^5} = 5 \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Для ионной силы 0,1 (0,1 М раствор хлорида аммония) в таблицах находим

$$f_{\text{NH}_4^+} = 0,81; f_{\text{Mg}^{2+}} = 0,44; f_{\text{PO}_4^{3-}} = 0,16.$$

Вычисляем PR^y

$$\text{PR}^y = \frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,81 \cdot 0,44 \cdot 0,16} = 8,8 \cdot 10^{-5}$$

и рассчитываем растворимость

$$S = \sqrt{\frac{8,8 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-1}}} = 2,97 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

При вычислении $\text{PR}^y_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4}$, пренебрегая влиянием ионной силы, получим $\text{PR}^y_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ и соответственно

$$S = \sqrt[3]{\frac{5,0 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-1}}} = 2,23 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

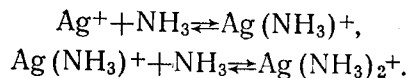
Если полученные результаты сравнить с растворимостью фосфата магния и аммония при ионной силе, равной нулю, и в отсутствие конкурирующих реакций

$$S = \sqrt[3]{\text{PR}^y_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4}} = \sqrt[3]{2,5 \cdot 10^{-13}} = 6,30 \cdot 10^{-5} \text{ М,}$$

то видно, что в данном случае без особых погрешностей, влиянием ионной силы можно пренебречь.

Пример 6. Рассчитайте растворимость йодида серебра в 1 М аммиаке.

Решение. Для расчета растворимости необходимо использовать PR^y , так как протекают конкурирующие реакции комплексообразования



Рассчитываем α_{Ag^+} :

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

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

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot 1 + 1,62 \cdot 10^7 \cdot 1^2} = 6 \cdot 10^{-8}.$$

Находим PR^y_{AgI} :

$$\text{PR}^y_{\text{AgI}} = \frac{\text{PR}^y}{\alpha_{\text{Ag}^+}} = \frac{9,98 \cdot 10^{-17}}{6 \cdot 10^{-8}} = 1,7 \cdot 10^{-9}.$$

Рассчитываем растворимость:

$$S = \sqrt{\text{PR}^y} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-9}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

РАСЧЕТ УСЛОВИЙ РАСТВОРЕНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ ОСАДКОВ

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

Увеличение концентрации одного из ионов осадка приводит к уменьшению концентрации других ионов осадка в растворе. Отсюда растворимость соединения A_mB_n в присутствии одноименного иона (например, В) вычисляют так:

$$S_{\text{A}_m\text{B}_n} = \sqrt[m]{\frac{\text{PR}_{\text{A}_m\text{B}_n}}{m^n [\text{B}]^n}}.$$

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

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

Пример 7. Рассчитайте pH начала осаждения гидроксида магния из 0,010 М раствора хлорида магния.

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

Для простоты расчетов примем $f_{\text{Mg}^{2+}}^2$ и f_{OH^-} равными единице. В этом случае

$$\text{PR}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \cong \text{PR}^y_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

Отсюда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{PR}^y_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,12 \cdot 10^{-11}}{1,0 \cdot 10^{-2}}} = 3,35 \cdot 10^{-5} \text{ М;}$$

$$\text{pH} = 9,52.$$

Пример 8. Рассчитайте pH количественного осаждения карбоната бария 0,5 М раствором карбоната аммония.

Решение. Условие количественного осаждения — снижение исходной концентрации осаждаемого иона до $1 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$

Таким образом, задача сводится к отысканию условий, при которых равновесная концентрация карбонат-иона удовлетворяет величине произведения растворимости. Принимаем коэффициенты активности равными единице, т. е. для расчета используем PR^y .

Рассчитаем, какова должна быть равновесная концентрация карбонат-иона, чтобы осаждение было полным:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{PR}^y_{\text{BaCO}_3}}{1 \cdot 10^{-6}} = \frac{5,13 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 10^{-6}} = 5,13 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

С другой стороны, равновесная концентрация карбонат-ионов связана с общей концентрацией карбоната аммония соотношением

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

где $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$ — коэффициент, зависящий от pH.

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K^a_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K^a_{\text{H}_2\text{CO}_3} K^a_{\text{HCO}_3^-}}}.$$

По условиям задачи

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

Таким образом,

$$1 \cdot 10^{-2} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{5 \cdot 10^{-11}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{4 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11}}},$$

$$[\text{H}^+]^2 + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-7} [\text{H}^+] - 22 \cdot 3 \cdot 10^{-16} = 0,$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-4 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \pm \sqrt{20 \cdot 25 \cdot 10^{-14} + 0 \cdot 89 \cdot 10^{-14}}}{2} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ М};$$

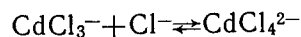
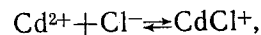
$$\text{pH} = 8,3.$$

Пример 9. Выпадет ли осадок сульфида кадмия, если через раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ М кадмия и 1 М соляной кислоты, пропустить до насыщения сероводород ($c_{\text{H}_2\text{S}} = 0,1$ М)?

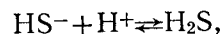
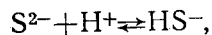
Решение. Осадок сульфида кадмия выпадет, если

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] > \text{PP}_{\text{CdS}}^{\gamma}.$$

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



и с участием сульфид-иона



то условие образования осадка надо записать так:

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} c_{\text{Cd}} \alpha_{\text{S}^{2-}} c_{\text{S}} > \text{PP}_{\text{CdS}}^{\gamma}$$

(полагаем ионную силу равной единице). Находим $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$. Для этого запишем уравнение материального баланса

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

или

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

В таблицах находим $\beta_1 = 1,12 \cdot 10^2$, $\beta_2 = 3,98 \cdot 10^2$, $\beta_3 = 2,51 \cdot 10^2$, $\beta_4 = 7,94 \cdot 10^2$.

Решив уравнение, получаем значение $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ в 1 М соляной кислоте:

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{c_{\text{Cd}}} = \frac{1}{1 + 1,12 \cdot 10^2 \cdot 1 + 3,98 \cdot 10^2 \cdot 1^2 + 2,51 \cdot 10^2 \cdot 1^3 + 7,94 \cdot 10^2 \cdot 1^4} =$$

$$= \frac{1}{1 + 112 + 398 + 251 + 794} = 6,4 \cdot 10^{-4}.$$

Находим $\alpha_{\text{S}^{2-}}$ при pH 0 (1 М раствор соляной кислоты):

$$c_{\text{S}} = [\text{S}^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HS}}^a} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{H}_2\text{S}}^a K_{\text{HS}}^a} \right),$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1 \cdot 10^{-7}} + \frac{1}{1 \cdot 10^{-7} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13}}} = 1,3 \cdot 10^{-20}.$$

Отсюда

$$6,4 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,3 \cdot 10^{-20} \cdot 1 \cdot 10^{-1} = 8 \cdot 10^{-28}.$$

Поскольку эта величина меньше $\text{PP}_{\text{CdS}}^{\gamma} = 7,94 \cdot 10^{-27}$, осадок не выпадет.

Пример 10. К 0,01 М раствору нитрата серебра добавили столько аммиака, что его избыток составляет 0,01 М. При какой минимальной концентрации хлорид-иона выпадет осадок хлорида серебра?

Решение. Запишем условие образования осадка

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > \text{PP}_{\text{AgCl}}^{\gamma}.$$

Чтобы ответить на вопрос задачи, необходимо рассчитать равновесную концентрацию иона серебра. Для этого запишем уравнение материального баланса

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

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

Берем из таблиц значения: $\beta_1 = 2,09 \cdot 10^3$, $\beta_2 = 1,62 \cdot 10^7$. Далее находим

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

$$= \frac{0,01}{1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot (0,01) + 1,62 \cdot 10^7 \cdot (0,01)^2} = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

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

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,6 \cdot 10^{-5}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте растворимость хромата серебра:
 - а) при ионной силе, равной нулю;
 - б) в 0,010 М растворе нитрата калия.
2. Рассчитайте растворимость фосфата цинка:

- а) при ионной силе, равной нулю;
- б) в 0,010 М растворе хлорида калия;
- в) в 0,010 М растворе хлорида аммония.
3. Рассчитайте растворимость гидроксида магния:
 - а) при ионной силе, равной нулю;
 - б) в 0,05 М растворе хлорида калия;
 - в) в 0,05 М растворе хлорида аммония.
4. Рассчитайте растворимость хромата бария:
 - а) при ионной силе, равной нулю;
 - б) при pH 4,0 (образованием $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ пренебречь).
5. Выпадет ли осадок сульфата стронция, если к 1 мл 0,010 М раствора нитрата стронция прибавить равный объем насыщенного раствора сульфата кальция?
6. Рассчитайте pH полного осаждения оксалата кальция 0,100 М раствором оксалата аммония.
7. Рассчитайте pH полного осаждения гидроксида магния.
8. Рассчитайте растворимость фосфата магния и аммония в 0,10 М растворе хлорида аммония.
9. Можно ли разделить магний и железо(III) осаждением в виде гидроксидов из раствора, содержащего по 0,010 М хлорида железа(III) и магния?
10. Почему фосфат кальция растворяется в 1,0 М уксусной кислоте, а фосфат железа(III) не растворяется?
11. К раствору, содержащему равные количества ионов бария и кальция, добавили равный объем 0,100 М раствора карбоната аммония и 0,100 М раствора оксалата аммония. Какие соединения выпадут в осадок?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

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

11. В каких случаях по величинам произведений растворимости можно сравнивать растворимость малорастворимых соединений?
12. Сформулируйте условия образования и растворения осадка.
13. Как влияет температура на растворимость осадка?
14. Почему растворимость в одних случаях увеличивается с повышением температуры, а в других уменьшается?
15. Каковы причины растворимости малорастворимых соединений:
 - а) в кислотах;
 - б) в щелочах?
16. Как рассчитать константу равновесия реакции растворения малорастворимого соединения в кислоте?
17. Сформулируйте условия превращения менее малорастворимого в более растворимое.
18. Что такое фракционное осаждение? Приведите примеры.
19. Сравните степень влияния электростатических взаимодействий ионов и конкурирующих химических реакций на растворимость осадков.
20. Приведите примеры влияния природы растворителя на растворимость малорастворимых соединений.
21. Растворяется ли фосфат магния и аммония в кислотах? Какие продукты образуются в зависимости от силы кислоты?
22. Как объяснить, что только свежесожденный сульфат стронция растворяется в кислотах?
23. Почему сульфат кальция растворяется в сульфате аммония?
24. Как перевести сульфаты катионов II группы в карбонаты?
25. Почему в уксуснокислой среде из смеси катионов бария, стронция и кальция в осадок выпадает только хромат бария? Как добиться полноты осаждения хромата бария?
26. Почему при действии бихромата калия на раствор соли бария выпадает хромат бария?
27. Почему хромат бария растворяется в уксусной кислоте при нагревании?
28. В чем можно растворить хромат стронция? Как зависит состав раствора от силы кислоты?
29. Напишите реакции растворения фосфата кальция в уксусной и соляной кислоте.
30. Дайте обоснование возможности разделения ионов бария, стронция и кальция с помощью сульфатно-карбонатно-оксалатного метода.

ЛИТЕРАТУРА

- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1979, т. 1, гл. 5.
- Янсон Э. Ю., Путинь Я. К. Теоретические основы аналитической химии. М., Высшая школа, 1980, гл. 8.
- Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Клечко. М., Химия, 1979, гл. 7.
- Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л., Химия, 1978, гл. V.

Глава 5

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе многих методов обнаружения и определения веществ, особенно в титриметрических. Для характеристики окислительно-восстановительных процессов в отличие от других типов химических реакций чаще используют не константу равновесия, а другую фундаментальную величину — стандартный электродный потенциал.

СТАНДАРТНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

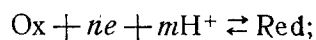
Для обратимой окислительно-восстановительной полуреакции $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ зависимость равновесного потенциала E от активностей окисленной (Ox) и восстановленной (Red) форм выражается уравнением Нернста:

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

E° — стандартный электродный потенциал. При 20°C

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

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



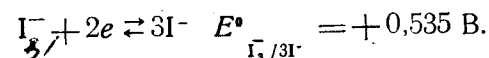
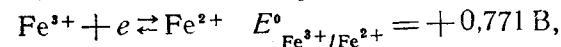
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox} a_{H^{+}}^m}{a_{Red}}.$$

Окислительно-восстановительная реакция является сочетанием двух полуреакций. Для определения направления реакции необходимо найти разность стандартных потенциалов. Положительная разность стандартных потенциалов указывает на протекание реакции слева направо. При этом необходимо помнить, что обе полуреакции должны быть записаны в форме полуреакций восстановления. Согласно соглашению о знаках электродных потенциалов (Стокгольм, 1953) термин «электродный потенциал» относится

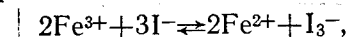
исключительно к реакциям, записанным в форме восстановления. Вычитая одну полуреакцию из другой, составляют уравнение полной окислительно-восстановительной реакции. Разность стандартных потенциалов находят, не изменяя знаков потенциалов, приведенных в таблицах, если последние составлены в соответствии с соглашением о знаках электродных потенциалов.

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

Решение. Записываем соответствующие полуреакции и находим в таблицах значения стандартных потенциалов:



Составляем полную окислительно-восстановительную реакцию, вычитая вторую полуреакцию из первой



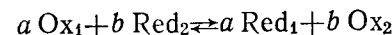
и находим разность потенциалов

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^{\circ}_{I_3^{-}/I^{-}} = 0,771 - 0,535 = +0,236 \text{ В}.$$

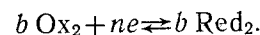
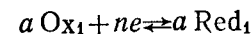
Положительная разность потенциалов указывает на протекание реакции в направлении окисления йодид-иона железом (III). К тому же выводу приходим, вычитая первую полуреакцию из второй, поскольку в этом случае разность потенциалов будет отрицательной.

Глубина протекания реакции определяется константой равновесия.

Реакцию окисления-восстановления



можно представить в виде двух полуреакций



Запишем для каждой полуреакции уравнение Нернста

$$E_1 = E^{\circ}_{Ox_1/Red_1} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{Ox_1}^a}{a_{Red_1}^a},$$

$$E_2 = E^{\circ}_{Ox_2/Red_2} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{Ox_2}^b}{a_{Red_2}^b}.$$

При равновесии $E_1 = E_2$, поэтому

$$E^{\circ}_{Ox_1/Red_1} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{Ox_1}^a}{a_{Red_1}^a} = E^{\circ}_{Ox_2/Red_2} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{Ox_2}^b}{a_{Red_2}^b}.$$

Преобразовав это выражение, получаем

$$E^{\circ}_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^{\circ}_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = \frac{0,058}{n} \lg \frac{a^b_{\text{Ox}_2} a^a_{\text{Red}_1}}{a^b_{\text{Red}_2} a^a_{\text{Ox}_1}}.$$

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

$$K_p = \frac{n(E^{\circ}_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^{\circ}_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2})}{0,058} \quad (5-1)$$

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

Пример 2. Рассчитайте термодинамическую константу равновесия реакции между железом (III) и йодидом калия.

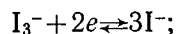
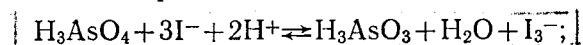
Решение. Величины стандартных потенциалов обеих полуреакций даны в предыдущем примере. Подставляем их в уравнение (5-1):

$$\lg K_p = \frac{\Delta E^{\circ} \cdot 2}{0,058} = \frac{(0,77 - 0,535) \cdot 2}{0,058} = 8,10;$$

$$K_p = 1,2 \cdot 10^8.$$

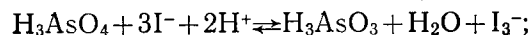
Пример 3. Определите направление реакции и рассчитайте константу равновесия реакции между арсенатом натрия и йодидом калия при pH 0.

Решение. Запишем уравнения полуреакций и найдем в таблицах значения стандартных потенциалов:



$$E^{\circ}_{\text{H}_3\text{AsO}_4, 2\text{H}^+/\text{H}_3\text{AsO}_3} = +0,559 \text{ В}, \quad E^{\circ}_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-} = +0,535 \text{ В}.$$

Для полной окислительно-восстановительной реакции



$$\Delta E^{\circ} = 0,559 - 0,535 = +0,024 \text{ В}.$$

Положительная разность потенциалов указывает на протекание реакции слева направо. Находим константу равновесия:

$$\lg K_p = \frac{\Delta E^{\circ} \cdot 2}{0,058} = \frac{0,024 \cdot 2}{0,058} = 0,83;$$

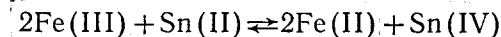
$$K_p = 6,8.$$

Как и следовало ожидать, глубина протекания реакции невелика, поскольку разность потенциалов при pH 0 небольшая.

Располагая величинами констант равновесия, можно найти равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции.

Пример 4. Рассчитайте равновесные концентрации железа (III), железа (II), олова (II) и олова (IV) в растворе после установления равновесия реакции между 0,1 М раствором FeCl_3 и 0,1 М раствором SnCl_2 .

Решение. Рассчитываем величину константы равновесия реакции



из величин стандартных потенциалов полуреакции:

$$\lg K_p = \frac{[E^{\circ}_{\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}} - E^{\circ}_{\text{Sn(IV)}/\text{Sn(II)}}] \cdot 2}{0,058} = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,058} = 21;$$

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

Большая величина константы позволяет считать, что, реакция прошла практически полностью. Судя по стехиометрии, в реакцию вступило 0,1 М железа (III) и 0,05 М олова (II). Поэтому равновесная концентрация железа (II) равна исходной концентрации железа (III), концентрация олова (II) — избыточной концентрации хлорида олова (II), т. е. 0,05 М, а концентрация олова (IV) — концентрации олова (II), вступившего в реакцию: $[\text{Fe(II)}] = 0,1 \text{ М}$; $[\text{Sn(II)}] = 0,05 \text{ М}$; $[\text{Sn(IV)}] = 0,05 \text{ М}$.

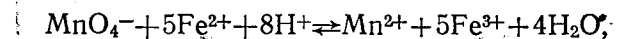
$$K_p = \frac{[\text{Fe(II)}]^2 [\text{Sn(IV)}]}{[\text{Fe(III)}]^2 [\text{Sn(II)}]} = \frac{0,1^2 \cdot 0,05}{[\text{Fe(III)}]^2 \cdot 0,05} = 1 \cdot 10^{21}.$$

Отсюда

$$[\text{Fe(III)}] = \sqrt{\frac{0,1^2}{1 \cdot 10^{21}}} = 3,2 \cdot 10^{-11} \text{ М}.$$

Пример 5. Рассчитайте равновесную концентрацию железа (II) в растворе после установления равновесия реакции между 0,01 М раствором перманганата калия и 0,05 М раствором сульфата железа (II) в 0,18 М соляной кислоте.

Решение. Рассчитаем величину константы равновесия реакции



используя табличные значения стандартных потенциалов:

$$\lg K_p = \frac{(E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}) \cdot n}{0,058} = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,058} = 63,8;$$

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

Судя по константе равновесия, реакция прошла практически полностью, поэтому можно считать, что $[\text{Fe}^{3+}] = 0,05 \text{ М}$; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,01 \text{ М}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ М}$.

$$K_p = \frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] [\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{H}^+]^8} = \frac{0,01 (0,05)^5}{x \cdot (5x)^5 \cdot (0,10)^8} = 1 \cdot 10^{64};$$

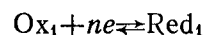
$$x = \sqrt[6]{4,16 \cdot 10^{-63}} = 2,7 \cdot 10^{-9}, \quad [\text{Fe}^{2+}] = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ М}.$$

РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПОЛУРЕАКЦИЙ

В справочных таблицах приведены стандартные потенциалы для многих окислительно-восстановительных полуреакций.

Если стандартный потенциал полуреакции в таблицах отсутствует, а полуреакцию можно представить как сочетание двух или более реакций, то его можно вычислить на основе табличных данных.

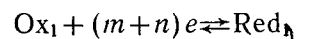
Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием двух полуреакций. Если стандартные потенциалы полуреакций



и



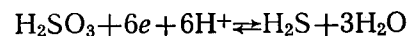
известны (E_1^0 и E_2^0 соответственно), стандартный потенциал полуреакции



можно рассчитать по формуле

$$E^0 = \frac{nE_1^0 + mE_2^0}{m+n} \quad (5-2)$$

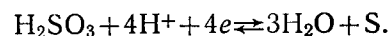
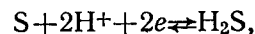
Пример 6. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



исходя из величины стандартных потенциалов

$$E^0_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = +0,14 \text{ В} \text{ и } E^0_{\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}} = +0,45 \text{ В.}$$

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



Сочетание их дает полуреакцию:

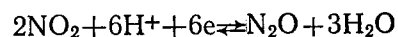


стандартный потенциал которой требуется рассчитать.

По формуле (5-2) находим

$$E^0_{\text{H}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{S}} = \frac{2E^0_1 + 4E^0_2}{6} = \frac{2 \cdot 0,14 + 4 \cdot 0,45}{6} = 0,35 \text{ В.}$$

Пример 7. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции

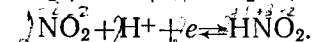
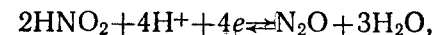


исходя из величин стандартных потенциалов

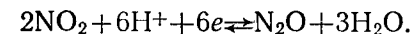
$$E^0_{\text{HNO}_2/\text{N}_2\text{O}} = 1,297 \text{ В},$$

$$E^0_{\text{NO}_2/\text{HNO}_2} = 1,093 \text{ В.}$$

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



Удваиваем коэффициенты во второй полуреакции для уравнивания числа атомов азота и, складывая полуреакции, получаем



По формуле (5-2) находим

$$E^0_{\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}} = \frac{4E^0_1 + 2E^0_2}{6} = \frac{4 \cdot 1,297 + 2 \cdot 1,093}{6} = 1,229 \text{ В.}$$

Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием полуреакции окисления или восстановления и реакции осаждения. Довольно часто приходится встречаться с тем, что окисленная или восстановленная форма или одновременно и та и другая являются малорастворимыми соединениями.

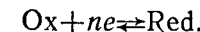
Пусть окисленная форма в полуреакции представляет собой малорастворимое соединение. Полуреакция



получается при сочетании



и



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

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}};$$

$$\text{PP}_{\text{OxA}} = a_{\text{Ox}} a_{\text{A}}.$$

Выразим a_{Ox} из PP_{OxA} :

$$a_{\text{Ox}} = \frac{\text{PP}_{\text{OxA}}}{a_{\text{A}}}$$

и подставим в уравнение Нернста

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{PP}_{\text{OxA}}}{a_{\text{Red}} a_{\text{A}}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \text{PP}_{\text{OxA}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{\text{Red}} a_{\text{A}}}.$$

Если a_{Red} и a_{A} равны единице, последнее слагаемое равно нулю, то

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \text{PP}_{\text{OxA}}.$$

Сумма этих двух констант является стандартным потенциалом полуреакции



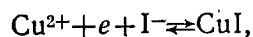
Итак,

$$E^\circ_{\text{Ox}A/\text{Red}} = E^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \Pi P_{\text{Ox}A}. \quad (5-3)$$

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

$$E^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}A} = E^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\Pi P_{\text{Red}A}}. \quad (5-4)$$

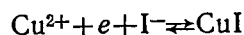
Пример 8. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



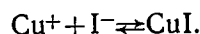
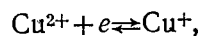
если

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = +0,16 \text{ В}; \quad \Pi P_{\text{CuI}} = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

Решение. Полуреакцию



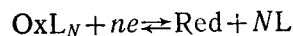
можно получить исходя из двух полуреакций



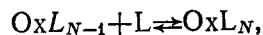
По формуле (5-4) находим

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} &= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,058 \lg \frac{1}{\Pi P_{\text{CuI}}} = \\ &= 0,16 + 0,058 \lg \frac{1}{1,1 \cdot 10^{-12}} = 0,85 \text{ В}. \end{aligned}$$

Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием полуреакции окисления или восстановления и реакции комплексообразования. Если окисленная форма связана в комплексное соединение, то полуреакцию



можно представить сочетанием реакций комплексообразования



и полуреакции окисления-восстановления



Для простоты примем, что в условиях протекания реакции создан большой избыток лиганда, т. е. $c_L \gg c_{\text{Ox}}$. В этом случае можно считать, что образуется только $\text{Ox}L_N$.

Найдем в справочных таблицах константу устойчивости комплекса $\text{Ox}L_N (\beta_N)$ и стандартный потенциал полуреакции

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

$$\beta_N = \frac{a_{\text{Ox}L_N}}{a_{\text{Ox}} a_L^N} \cdot \frac{a_{\text{Ox}} a_L^N}{a_{\text{Ox}} a_L^N}$$

Запишем выражение для a_{Ox} :

$$a_{\text{Ox}} = \frac{a_{\text{Ox}L_N}}{\beta_N a_L^N}$$

и подставим в уравнение Нернста

$$\begin{aligned} E &= E^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}L_N}}{\beta_N a_L^N a_{\text{Red}}} = E^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}} + \\ &+ \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\beta_N} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}L_N}}{a_L^N a_{\text{Red}}}. \end{aligned}$$

При условии, что $a_{\text{Ox}L_N}$, a_L и a_{Red} равны единице, первые два слагаемых и будут определять стандартный потенциал пары $\text{Ox}L_N/\text{Red}$:

$$E^\circ_{\text{Ox}L_N/\text{Red}} = E^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\beta_N}. \quad (5-5)$$

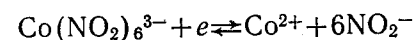
Несложно показать, что если в комплекс связана восстановленная форма, то

$$E^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}L_P} = E^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \beta_N. \quad (5-6)$$

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

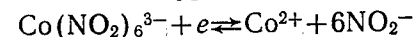
$$E^\circ_{\text{Ox}L_N/\text{Red}L_P} = E^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta_P}{\beta_N}. \quad (5-7)$$

Пример 9. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



исходя из величин $E^\circ_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = +1,81 \text{ В}$ и $\beta_6 = 1 \cdot 10^{22}$.

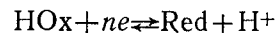
Решение. Поскольку в комплекс связана окисленная форма, то стандартный потенциал полуреакции



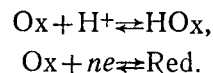
находим по формуле (5—5):

$$E^{\circ}_{\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}/\text{Co}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} + 0,058 \lg \frac{1}{\beta_{\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}}} = \\ = 1,81 + 0,058 \lg \frac{1}{1 \cdot 10^{22}} = +0,53 \text{ В.}$$

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



можно представить сочетанием реакции протонирования и восстановления



Константа равновесия первой реакции представляет собой константу диссоциации кислоты HOx:

$$K^a_{\text{HOx}} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Ox}}}{a_{\text{HOx}}}.$$

Выразим a_{Ox} из константы диссоциации

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

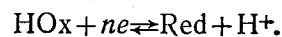
и подставим в уравнение Нернста

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K^a_{\text{HOx}} a_{\text{HOx}}}{a_{\text{H}^+} a_{\text{Red}}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln K^a_{\text{HOx}} + \\ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{HOx}}}{a_{\text{H}^+} a_{\text{Red}}}.$$

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

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln K^a_{\text{HOx}}.$$

Оба слагаемых являются константами; сумма их представляет стандартный потенциал полуреакции



Итак,

$$E^{\circ}_{\text{HOx/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln K^a_{\text{HOx}}. \quad (5-8)$$

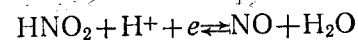
Аналогичным образом можно вывести выражение для расчета стандартного потенциала полуреакции, в которой протонируется восстановленная форма

$$E^{\circ}_{\text{Ox/HRed}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{K^a_{\text{HRed}}}. \quad (5-9)$$

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

$$E^{\circ}_{\text{HOx/HRed}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K^a_{\text{HOx}}}{K^a_{\text{HRed}}}. \quad (5-10)$$

Пример 10. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



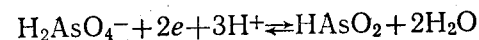
исходя из величин

$$E^{\circ}_{\text{NO}_2^-/\text{NO}} = 1,202 \text{ В} \text{ и } K^a_{\text{HNO}_2} = 6,2 \cdot 10^{-4}.$$

Решение. Протонируется окисленная форма, поэтому, используя формулу (5—8), получаем

$$E^{\circ}_{\text{HNO}_2/\text{NO}} = E^{\circ}_{\text{NO}_2^-/\text{NO}} + 0,058 \lg K^a_{\text{HNO}_2} = 1,202 + \\ + 0,058 \lg 6,2 \cdot 10^{-4} = 1,02 \text{ В.}$$

Пример 11. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



исходя из величин

$$E^{\circ}_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-} = 0,609 \text{ В,}$$

$$K^a_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} = 1,15 \cdot 10^{-7} \text{ и } K^a_{\text{HAsO}_2} = 5 \cdot 10^{-10}.$$

Решение. Протонируются и окисленная и восстановленная формы, поэтому используем формулу (5—10)

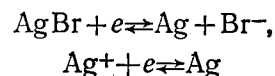
$$E^{\circ}_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2} = E^{\circ}_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-} + \frac{0,058}{2} \lg \frac{K^a_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}}{K^a_{\text{HAsO}_2}} = \\ = 0,609 + 0,029 \lg \frac{1,15 \cdot 10^{-7}}{5 \cdot 10^{-10}} = 0,68 \text{ В.}$$

**РАСЧЕТ ПРОИЗВЕДЕНИЙ РАСТВОРИМОСТИ
И КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ
ПО ВЕЛИЧИНАМ СТАНДАРТНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ**

Знание величин стандартных потенциалов полуреакций, в состав которых входят малорастворимые или комплексные соединения, позволяет решить и обратную задачу — определить произведение растворимости или константу устойчивости комплексного соединения.

Пример 12. Рассчитайте произведение растворимости бромида серебра исходя из величин стандартных потенциалов систем AgBr/Ag и Ag^+/Ag .

Решение. Запишем уравнения полуреакций



и найдем в таблицах величины соответствующих стандартных потенциалов

$$E^\circ_{\text{AgBr}/\text{Ag}} = +0,071 \text{ В} \text{ и } E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,779 \text{ В}.$$

Поскольку

$$E^\circ_{\text{AgBr}/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,058 \lg \text{PP}_{\text{AgBr}},$$

то отсюда находим

$$\lg \text{PP}_{\text{AgBr}} = \frac{E^\circ_{\text{AgBr}/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}}{0,058} = \frac{0,071 - 0,779}{0,058} = -12,550;$$

$$\text{PP}_{\text{AgBr}} = 2,8 \cdot 10^{-13}.$$

Пример 13. Рассчитайте константу устойчивости комплекса CdL_4^{2-} , если известно, что стандартные потенциалы полуреакций $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$ и $\text{CdL}_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{L}^-$ равны соответственно $-0,403 \text{ В}$ и $-0,958 \text{ В}$.

Решение. Для полуреакции



стандартный потенциал можно выразить через E° полуреакции $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$ и β_4 для CdL_4^{2-} следующим образом:

$$E^\circ_{\text{CdL}_4^{2-}/\text{Cd}} = E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} + \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{\beta_4}.$$

Отсюда

$$-0,958 = -0,403 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{\beta_4};$$

$$\lg \beta_4 = \frac{0,555}{0,029} = 19,14;$$

$$\beta_4 = 1,4 \cdot 10^{19}.$$

ФОРМАЛЬНЫЙ (РЕАЛЬНЫЙ) ПОТЕНЦИАЛ

Стандартные потенциалы пригодны для расчетов равновесий в системах, когда можно пренебречь электростатическими взаимодействиями и конкурирующими химическими реакциями с участием окисленной или восстановленной формы. Для уменьшения ошибок расчетов в реальных условиях можно воспользоваться формальными потенциалами.

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

Пример 14. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами железа(III) и олова(II) в 1 М растворе соляной кислоты.

Решение. Поскольку для обеих полуреакций в таблицах приведены формальные потенциалы, измеренные в 1 М растворе соляной кислоты $E^\circ_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} (1 \text{ М HCl}) = 0,700 \text{ В}$, $E^\circ_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} (1 \text{ М HCl}) = 0,14 \text{ В}$, можно воспользоваться ими для вычисления константы равновесия реакции.

По формуле (5—1) находим

$$\lg K_p = \frac{\Delta E^\circ_n}{0,058} = \frac{(0,700 - 0,14) \cdot 2}{0,058} = 19,31;$$

$$K_p = 2,05 \cdot 10^{19}.$$

Сравним полученный результат с величиной константы равновесия, рассчитанной по величинам стандартных потенциалов $E^\circ_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0,771 \text{ В}$, $E^\circ_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} = 0,154 \text{ В}$.

$$\lg K_p = \frac{(0,771 - 0,154) \cdot 2}{0,058} = 21,28;$$

$$K_p = 1,91 \cdot 10^{21}.$$

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

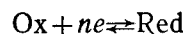
Формальный потенциал в отличие от стандартного зависит от ионной силы раствора, а также от природы и концентрации посторонних электролитов. Если константы конкурирующих равновесий и концентрации посторонних электролитов известны, а ион-

ная сила не слишком высока или ею можно пренебречь, то исходя из величины стандартного потенциала полуреакции можно вычислить формальный потенциал и использовать его в дальнейших расчетах. При этом надо проявлять осторожность, так как неучет какого-либо равновесия в системе может привести к большим ошибкам. Рассмотрим несколько несложных и практически важных случаев.

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

$$\beta_m^r = \frac{a_{OxL_m}}{a_{Ox} a_L^m}$$

Для полуреакции



напишем уравнение Нернста

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

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

$$E = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} a_{Ox}}{f_{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}}{[Red]}$$

Поскольку

$$a_{Ox} = \frac{[Ox]}{c_{Ox}} = \frac{[OxL_m] f_{OxL_m}}{\beta_m^r [L]^m f_L^m c_{Ox}}$$

то после несложных преобразований получаем

$$E = E^\circ_{Ox/Red} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\beta_m^r} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[L]^m} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{OxL_m} f_{Ox}}{f_L^m f_{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OxL_m]}{[Red]}$$

Слагаемым, включающим коэффициенты активности, обычно можно пренебречь. При любой известной концентрации L и концентрациях OxL_m и Red , равных одному молю, первые три слагаемых и дают формальный потенциал полуреакции $OxL_m + ne \rightleftharpoons Red + mL$;

$$E_{OxL_m/Red}^{0'} = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\beta_m^r} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[L]^m} \quad (5-11)$$

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

уравнением

$$E_{Ox/Red}^{0'} = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \beta_m^r + \frac{RT}{nF} \ln [L]^m \quad (5-12)$$

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

Пример 15. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ в 2 М растворе фторида аммония в условиях доминирования комплекса FeF_5^{2-} .

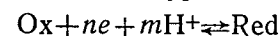
Решение. Для расчета формального потенциала воспользуемся уравнением (5-11):

$$E_{Fe(III)/Fe(II)}^{0'}(2M NH_4F) = E^\circ_{Fe(III)/Fe(II)} + 0,058 \lg \frac{1}{\beta_5} + 0,058 \lg \frac{1}{[F^-]^5}$$

Комплекс FeF_5^{2-} доминирует в растворе только при большой избыточной концентрации фторид-иона по отношению к ионам Fe^{3+} , следовательно, можно приравнять равновесную концентрацию фторид-ионов к общей концентрации фторида аммония. Поэтому

$$E_{Fe(III)/Fe(II)}^{0'} = 0,77 + 0,058 \lg \frac{1}{1,26 \cdot 10^{15}} + 0,058 \lg \frac{1}{2^5} = -0,21 \text{ В.}$$

Расчет формального потенциала полуреакции, протекающей с участием ионов водорода. Для полуреакции



запишем уравнение Нернста

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

и преобразуем его

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

При равенстве a_{Ox} и a_{Red} единице получаем

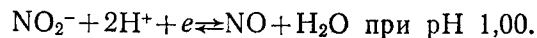
$$E = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+}^m$$

Отсюда

$$E_{Ox/Red}^{0'} = E^\circ_{Ox/Red} - 0,058 \frac{m}{n} \text{pH} \quad (5-13)$$

где $E^\circ_{Ox/Red}$ — потенциал полуреакции при pH, равном нулю.

Пример 16. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции

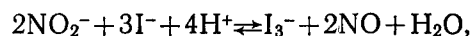


Решение. Найдя в таблицах $E^\circ_{\text{NO}_2^-, 2\text{H}^+/\text{NO}}$ при pH 0 (1,202 В), рассчитываем формальный потенциал полуреакции при pH 1,00 по уравнению (5—13):

$$E^\circ_{\text{NO}_2^-, 2\text{H}^+/\text{NO}} = E^\circ_{\text{NO}_2^-, 2\text{H}^+/\text{NO}} - 0,058 \frac{m}{n} \text{pH} = 1,202 - 2 \cdot 0,058 \cdot 1,00 = 1,09 \text{ В}.$$

Пример 17. При каком pH константа равновесия реакции между нитрит-ионом и йодид-ионом принимает значение, большее 10?

Решение. Запишем выражение константы равновесия для реакции



используя формальный потенциал полуреакции

$$\lg K_p = \frac{2(E^\circ_{\text{NO}_2^-, 2\text{H}^+/\text{NO}} - E^\circ_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-})}{0,058}.$$

Поскольку

$$E^\circ_{\text{NO}_2^-, 2\text{H}^+/\text{NO}} = E^\circ_{\text{NO}_2^-, 2\text{H}^+/\text{NO}} - 0,058 \frac{m}{n} \text{pH} = 1,202 - 0,116 \text{ pH}, \text{ то}$$

$$\lg K_p = \frac{\Delta E^\circ \cdot 2}{0,058} = \frac{(1,202 - 0,116 \text{ pH} - 0,535) \cdot 2}{0,058}.$$

Следовательно,

$$1 < \frac{(0,667 - 0,116 \text{ pH}) \cdot 2}{0,058};$$

$$\text{pH} < 5,5.$$

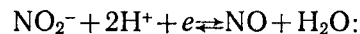
ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{AgI} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$ исходя из величины E° полуреакции $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$.
2. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$ исходя из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$.
3. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Ag}_2\text{S} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$ исходя из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$.
4. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$ исходя из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{AlF}_6^{3-} + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 6\text{F}^-$.

5. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$ исходя из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$.
6. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ исходя из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
7. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3e \rightleftharpoons \text{Bi} + 3\text{OH}^-$ исходя из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}$.
8. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$, если известен стандартный потенциал полуреакции $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{NH}_3$.
9. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ исходя из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.
10. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Cu}^{2+} + e + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}$ исходя из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$.
11. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ исходя из величин стандартных потенциалов полуреакций $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ и $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$.
12. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$, исходя из величин стандартных потенциалов полуреакций $\text{IO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{IO}^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$.
13. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{VO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$, исходя из величин стандартных потенциалов полуреакций $\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.
14. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$, исходя из стандартных потенциалов полуреакций $\text{H}_2\text{SO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (+0,35 В и +0,17 В).
15. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, исходя из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$.
16. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $2\text{HNO}_2 + 6e + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, исходя из величины E° полуреакции $2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.
17. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, исходя из величины E° полуреакции $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$.
18. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, исходя из величины E° полуреакции $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
19. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + 4\text{CN}^-$ в 2 М растворе цианида калия.
20. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $\text{Cu}^{2+} +$

+4CN⁻ + e ⇌ Cu(CN)₄³⁻ в 1 М растворе цианида калия.

21. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции



- при pH 5;
 - при pH 7;
 - при pH 10.
22. Определите направление и рассчитайте константу равновесия реакции между арсенитом натрия и йодом в смеси 0,01 М угольной кислоты и 0,02 М гидрокарбоната натрия.
23. Определите направление и рассчитайте константу равновесия реакции между хлоридом олова(II) и хлоридом железа(III) в отсутствие и в присутствии 1 М фторида натрия.
24. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами железа(II) и церия(IV) в 1 М растворе серной кислоты.
25. Может ли железо(III) окислить йодид-ион в 1 М растворе фторида натрия?
26. Может ли железо(II) восстановить серебро(I) в 1 М растворе хлорида натрия?
27. Можно ли с помощью олова(II) восстановить:
- Br₂ до Br⁻;
 - Fe(III) до Fe(II);
 - Fe(III) до Fe(0)?
28. В каких условиях можно разделить медь(II) и кадмий(II) с помощью металлического железа?
29. До какого состояния будет восстановлено железо(III) металлическим алюминием в подкисленном растворе?
30. Почему перекись водорода не может окислить хром(III) в кислой среде до хрома(VI)?
31. Какие реакции и в какой последовательности будут происходить при насыщении сероводородом кислого раствора, содержащего ионы железа(III) и бихромат-ионы? Охарактеризуйте полноту протекания реакций.
32. Рассчитайте pH, при котором будет образовываться осадок сульфида железа(III). (Расчет провести для условий, когда константа равновесия реакции больше 10.)
33. Рассчитайте минимальное значение $\text{PR}_{\text{мес}}$, при котором бинарный сульфид MeS может растворяться в 1 М растворе азотной кислоты (влиянием ионной силы пренебречь).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Что такое окислительно-восстановительная полуреакция?
- Что такое реакция окисления-восстановления?
- Что называется электродным потенциалом?
- Как определяется знак электродного потенциала в соответствии с рекомендациями ЮПАК?
- Что такое стандартный электродный потенциал?

- Что такое обратимая окислительно-восстановительная система?
- Приведите примеры обратимых и необратимых окислительно-восстановительных систем.
- Как можно определить электродный потенциал обратимой окислительно-восстановительной системы?
- Как устроен гальванический элемент? Сформулируйте правила записи и обозначения гальванического элемента.
- Что является практическим критерием проверки обратимости окислительно-восстановительной системы?
- Напишите уравнение Нернста и поясните значения всех входящих в него величин.
- Что такое формальный (реальный) потенциал?
- Как влияет ионная сила на величину электродного потенциала? Покажите, как связаны стандартный и реальный потенциалы.
- Как влияют конкурирующие реакции комплексообразования или осаждения с окисленной (восстановленной) формой на величину потенциала?
- Как оценить изменение потенциала за счет связывания окисленной (восстановленной) формы в комплекс?
- Как оценить влияние на потенциал связывания окисленной или восстановленной формы в малорастворимое соединение?
- Как влияет pH среды на величину потенциала? Выведите формулу зависимости потенциала от pH для полуреакции, протекающей с участием ионов водорода или гидроксидов.
- Как определить направление реакции окисления-восстановления?
- Как определить полноту протекания реакции окисления-восстановления?
- Выведите формулу для расчета константы равновесия реакции окисления-восстановления.
- Как можно изменить направление реакции окисления-восстановления?
- Приведите примеры использования окислительно-восстановительных реакций для растворения малорастворимых соединений.
- Назовите основные окислители и восстановители, используемые в анализе для разделения и обнаружения ионов. Напишите соответствующие полуреакции.
- Как изменяются окислительно-восстановительные свойства перекиси водорода в зависимости от условий реакции? Напишите соответствующие полуреакции.
- В каких условиях проводят окисление с помощью персульфата аммония? Напишите реакции, объясняющие роль катализатора, и объясните необходимость проведения реакции в кислой среде.
- В каких условиях следует проводить реакцию образования надхромовой кислоты?

27. Почему нельзя проводить реакцию обнаружения цинка с помощью сероводорода в растворе, содержащем хромат-ионы?
28. Почему избыток хлорид-ионов мешает обнаружению иона марганца по реакции образования перманганата?
29. Почему не удастся обнаружить ион марганца(II) действием окислителя на концентрированные растворы солей марганца(II)?
30. В каких условиях надо проводить реакцию обнаружения иона кобальта(II) с помощью нитрита калия?
31. Будут ли различаться продукты разложения кобальтинитрита калия при действии на него разбавленной и концентрированной соляной кислотой?
32. Приведите примеры использования реакций окисления-восстановления, используемых для разделения ионов:
 - а) меди и кадмия;
 - б) висмута и сурьмы.
33. Почему реакцию между висмутом(III) и оловом(II) следует проводить в щелочной среде, а реакцию между оловом(II) и ртутью(II) — в кислой?
34. Напишите реакции взаимодействия бромид- и йодид-ионов с хлорной водой и объясните, в какой последовательности они протекают.
35. Напишите реакции окисления-восстановления, пригодные для удаления нитрит-иона из раствора.
36. В каких условиях нитрат-ион можно восстановить до:
 - а) аммиака;
 - б) нитрит-иона?
37. Можно ли избирательно окислить ванадий(IV) в присутствии марганца(II) и хрома(III)?
38. Чем можно избирательно восстановить ванадий(V) до ванадия(IV) в присутствии титана(III) и хрома(III)?
39. Какой газообразный восстановитель пригоден для избирательного восстановления железа(III) в присутствии хрома(III) и титана(IV)?
40. Чем можно избирательно восстановить марганец(VII) в присутствии хрома(VI) и ванадия(V)?

ЛИТЕРАТУРА

- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1979, т. 1, гл. 14.
- Янсон Э. Ю., Путинин Я. К. Теоретические основы аналитической химии. М., Высшая школа, 1980, гл. 6.
- Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Клячко. М., Химия, 1979, гл. 12.
- Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1978, гл. 12.
- Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л., Химия, 1978, гл. VI.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение / Пер. с англ. под ред. П. К. Агасяна. М., Химия, 1978, гл. 9.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Гравиметрическое определение состоит из ряда этапов: отбор пробы для анализа, растворение пробы, получение осаждаемой формы, фильтрование и промывание осадка, высушивание или прокаливание до получения постоянной массы гравиметрической формы и взвешивание ее, вычисление результатов определения. На некоторых этапах необходимы расчеты. Так, следует рассчитать величину навески пробы и количество осадителя, потери осадка при промывании и объем промывной жидкости, вычислить результат с определенной степенью точности и провести статистическую обработку результатов, вывести, если необходимо, формулу анализируемого соединения. Некоторые из перечисленных вычислений носят приближенный характер, например расчет величины навески и количества осадителя или объема промывной жидкости, другие же следует провести с высокой точностью.

Расчет величины навески

Величина навески анализируемого вещества зависит от процентного содержания определяемого компонента, массы осаждаемой и гравиметрической форм, чувствительности весов и содержания определяемого компонента в гравиметрической форме. Есть формулы¹, связывающие все перечисленные факторы и позволяющие рассчитать величину навески для ряда параллельных определений с заданной ошибкой взвешивания. Для применения этих формул необходимы некоторые предварительные статистические оценки.

Расчет величины навески для выполнения одного определения можно провести проще, воспользовавшись формулой

$$g = \frac{mF}{p} \cdot 100,$$

где g — искомая навеска, г; m — масса гравиметрической формы, г; p — процентное содержание определяемого компонента; F — гравиметрический фактор.

Масса гравиметрической формы определяется, с одной стороны, погрешностью весов, с другой стороны, оптимальной массой осаждаемой формы. Погрешность обычных аналитических весов составляет $1 \cdot 10^{-4}$ г. Поскольку относительная ошибка гравиметрического определения не должна превышать 0,1%, погрешность весов должна составлять не больше 0,1% от минимальной массы гравиметрической формы. Отсюда

$$m \geq \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-1}} \cdot 100, \text{ т. е. } m \geq 0,1 \text{ г.}$$

¹ Кольтгоф И. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ. М.; Л., Госхимиздат, 1948, с. 294.

Оптимальная масса осаждаемой формы зависит от размеров воронки для фильтрования и тигля для высушивания или прокаливания осадка. В зависимости от структуры осадка она может колебаться в следующих интервалах (в г) ¹:

аморфный ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и т. п.)	0,07—0,1
кристаллический, легкий (CaCO_3 и т. п.)	0,1—0,15
кристаллический, тяжелый (BaSO_4 и т. п.)	0,2—0,4
кристаллический, очень тяжелый (PbSO_4 , AgCl и т. п.)	до 0,5

Эти примерные критерии служат основанием для оценки массы гравиметрической формы.

Пример 1. Какую навеску стали, содержащей около 5% никеля, следует взять для определения никеля в виде диметилглиоксимата?

Решение. Диметилглиоксимат никеля — скрытокристаллический осадок, внешне напоминающий аморфный, поэтому проводим расчет, полагая оптимальной массу осаждаемой формы, равной 0,1 г. Гравиметрическая и осаждаемая форма в данном случае совпадают, поэтому принимаем $m=0,1$ г. Найдя в справочнике гравиметрический фактор, рассчитываем величину навески:

$$g = \frac{1 \cdot 10^{-1} \cdot 0,2032}{5} \cdot 100 \cong 0,4 \text{ г.}$$

Пример 2. Какую навеску руды, содержащей около 20% железа, нужно взять для определения железа в виде оксида железа?

Решение. Осаждаемой формой при определении железа является гидрат оксида железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, относящийся к типу аморфных осадков. Примем массу осаждаемой формы равной 0,1 г. Масса гравиметрической формы будет меньше вследствие потери воды при прокаливании. Однако минимальная масса гравиметрической формы не должна быть меньше 0,1 г, поэтому полагаем $m=0,1$ г. F находим по таблицам.

$$g = \frac{1 \cdot 10^{-1} \cdot 0,6994}{20} \cdot 100 \cong 0,3 \text{ г.}$$

Пример 3. Рассчитайте навеску почвы для определения влажности, если предположительно влажность не превышает 8%.

Решение. Минимальная потеря массы при высушивании не должна быть меньше 0,1 г, что составляет 8% от навески, следовательно,

$$g \geq \frac{0,1}{8} \cdot 100 \geq 1,2 \text{ г.}$$

Пример 4. Можно ли выполнить гравиметрическое определение серы в чугунах из навески 0,2 г, если содержание серы в чугунах колеблется в интервале 0,1—2%?

¹ Ярославцев А. А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. М., Высшая школа, 1979, с. 73.

Решение. Рассчитаем массу гравиметрической формы BaSO_4 , которая получится из 0,2 г чугуна при максимальном содержании серы:

$$m = \frac{0,2 \cdot 2}{0,1374 \cdot 100} \cong 0,03 \text{ г.}$$

Как видно, для определения даже максимального содержания серы необходимо увеличить навеску пробы чугуна по меньшей мере в 3 раза.

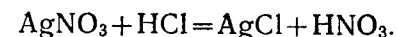
Расчет количества осадителя

Принято считать осаждение практически полным, если количество осаждаемой формы, остающейся в растворе, не превышает ошибку взвешивания ($1 \cdot 10^{-4}$ г). Для более полного выделения в осадок осаждаемого иона в раствор при осаждении вводят избыток осадителя по сравнению с рассчитанным по стехиометрии реакции.

Избыток осадителя определяется растворимостью осаждаемой формы. Обычно в методиках гравиметрического определения указывается избыток осадителя, необходимый для полного выделения определяемого иона. Если осадитель летучий, то рекомендуется использовать 2—3-кратный избыток его, в случае же нелетучего осадителя ограничиваются введением 30—50%-ного избытка.

Пример 5. Сколько миллилитров 5%-ного раствора нитрата серебра необходимо взять для количественного осаждения хлорида серебра из 200 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора соляной кислоты?

Решение. Рассчитываем стехиометрическое количество нитрата серебра по реакции



В 200 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора соляной кислоты содержится 0,073 г HCl , поэтому

$$m_{\text{AgNO}_3} = \frac{\text{мол. масса AgNO}_3}{\text{мол. масса HCl}} m_{\text{HCl}} = \frac{170 \cdot 0,073}{36,5} \cong 0,34 \text{ г.}$$

Учитывая приближенный характер расчетов, принимаем плотность 5%-ного раствора нитрата серебра равной единице и находим

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{0,34}{5} \cdot 100 = 6,8 \text{ мл.}$$

Поскольку нитрат серебра — нелетучее вещество, для количественного осаждения хлорид-ионов достаточно взять 30%-ный избыток осадителя. Следовательно,

$$V_{\text{AgNO}_3} = 6,8 + 2,0 = 8,8 \cong 9 \text{ мл.}$$

Пример 6. Какой объем 0,1 М раствора соляной кислоты необходим для количественного осаждения хлорида серебра из 200 мл раствора, содержащего 10 мг нитрата серебра?

Решение. Вычисляем необходимое количество соляной кислоты по стехиометрии реакции осаждения

$$m_{\text{HCl}} = \frac{\text{мол. масса HCl}}{\text{мол. масса AgNO}_3} m_{\text{AgNO}_3} = \frac{36,5 \cdot 10^{-1}}{170} \approx 0,02 \text{ г.}$$

Принимаем плотность 0,1 М раствора соляной кислоты равной единице, поэтому

$$V_{\text{HCl}} = \frac{0,02 \cdot 1000}{3,65} \approx 6 \text{ мл.}$$

Поскольку соляная кислота летуча, для полного осаждения ионов серебра можно взять ее в 2 раза больше, т. е. 12 мл.

Пример 7. Какой объем 2%-ного раствора 8-оксихинолина, взятого с 10%-ным избытком, необходим для полного осаждения 8-оксихинолината магния из 100 мл раствора, содержащего 50 мг хлорида магния?

Решение. Вычисляем количество 8-оксихинолина (Ох) по стехиометрии реакции

$$\text{MgCl}_2 + 2\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 + 2\text{HCl};$$

$$m_{\text{Ох}} = \frac{2 \cdot \text{мол. масса Ох} \cdot m_{\text{MgCl}_2}}{\text{мол. масса MgCl}_2} = \frac{2 \cdot 145 \cdot 50 \cdot 10^{-2}}{95} = 0,15 \text{ г.}$$

Принимая плотность раствора 8-оксихинолина равной единице, находим необходимый объем осадителя:

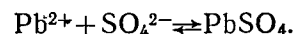
$$V_{\text{Ох}} = \frac{0,15 \cdot 100}{2} = 7,5 \text{ мл.}$$

С учетом 10%-ного избытка осадителя получаем, что

$$V_{\text{Ох}} = 7,5 + 0,8 = 8,3 \text{ мл.}$$

Пример 8. Сколько граммов свинца будет потеряно за счет растворимости сульфата свинца при осаждении из 100 мл $1,00 \cdot 10^{-3}$ М раствора нитрата свинца эквивалентным и полуторакратным избытком серной кислоты?

Решение. Реакция осаждения свинца



Для приближенного расчета воспользуемся термодинамическим произведением растворимости. Пренебрежем изменением объема раствора при осаждении и побочной реакцией связывания сульфат-ионов в гидросульфат-ионы.

При прибавлении эквивалентного количества серной кислоты

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\text{ПР}_{\text{PbSO}_4}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Это соответствует содержанию свинца в 100 мл раствора

$$m_{\text{Pb}^{2+}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \cdot 0,100 \cdot 207,2 = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

В присутствии избытка осадителя

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{PbSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

Введение полуторакратного избытка серной кислоты означает, что концентрация сульфат-иона в растворе равна $2,50 \cdot 10^{-3}$ М. Следовательно,

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{2,50 \cdot 10^{-3}} = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ М,}$$

или в пересчете на 100 мл раствора

$$m_{\text{Pb}^{2+}} = 6,4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,100 \cdot 207,2 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Пример 9. При каком значении pH осаждение оксалата кальция 0,1 М раствором оксалата аммония будет количественным?

Решение. Осаждение можно считать количественным, если содержание кальция в растворе не будет превышать ошибки взвешивания, т. е. $1 \cdot 10^{-4}$ г (или $2,5 \cdot 10^{-6}$ М). Пренебрегая влиянием ионной силы на растворимость осадка, рассчитаем равновесную концентрацию оксалат-иона, необходимую для количественного осаждения кальция:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{2,5 \cdot 10^{-6}} = 0,92 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

С другой стороны,

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

отсюда

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{0,92 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-1}} = 1 \cdot 10^{-2}.$$

Напишем выражение для α -коэффициента:

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}} =$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{5,89 \cdot 10^{-5}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{5,89 \cdot 10^{-5} \cdot 5,62 \cdot 10^{-2}}} = 1 \cdot 10^{-2}.$$

После преобразования получаем

$$9 \cdot 10^{-3} [\text{H}^+]^2 + 50,58 \cdot 10^{-5} [\text{H}^+] - 33,1 \cdot 10^{-7} = 0.$$

Решая уравнение, находим

$$[H^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М};$$

$$pH = 4,3.$$

Расчет объема промывной жидкости

Для освобождения осадка от адсорбированных примесей применяют промывание. Кристаллические осадки с низкой растворимостью можно промывать водой. Для очистки аморфных осадков следует использовать промывные жидкости; обычно это разбавленные растворы летучих электролитов, предотвращающие пептизацию осадка. Осадки с высокой растворимостью промывают растворами электролитов, содержащих одноименный с осадком ион.

Существуют два приема промывания осадка: промывание на фильтре и промывание декантацией. Первый способ рекомендуется для очистки объемистых аморфных осадков, второй — для кристаллических. И в том и другом случае очистка от примесей более эффективна, если разделить промывную жидкость на несколько небольших порций, которые добавляются последовательно после полного стекания каждой предыдущей порции с осадка на фильтре (при первом способе промывания) или сливания жидкости с осадка (при втором способе). Концентрация посторонних веществ c_n , остающихся в осадке после n -го промывания, выражается формулой

$$c_n = c_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V} \right)^n,$$

где c_0 — исходная концентрация постороннего вещества; V — объем одной порции промывной жидкости; V_0 — объем жидкости, удерживаемой осадком. Зная c_n , можно вычислить массу примесей, оставшихся в осадке

$$m_n = c_n V_0 \text{ (моль)} \text{ или}$$

$$m_n = c_n V_0 \cdot \text{мол. масса примеси (г)}.$$

Теоретически подсчитанное количество примеси несколько меньше остающегося в осадке на практике, так как примеси удерживаются осадком вследствие адсорбции.

Использовать большой объем промывной жидкости нельзя, поскольку потери за счет растворимости могут превзойти ошибку взвешивания. Можно рассчитать потери при промывании за счет растворимости исходя из произведения растворимости осадка и состава промывной жидкости.

Пример 10. Сравните количество посторонних веществ, оставшихся в осадке, при промывании сульфата бария 100 мл воды порциями по 10 мл и по 20 мл, если объем удерживаемой воды равен 1 мл, а исходная концентрация примесей составляет $1 \cdot 10^{-2}$ М.

Решение. Вычисляем концентрацию примесей, оставшихся в осадке после десятикратного промывания

$$c_{10} = \left(\frac{1}{1+10} \right)^{10} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ М}$$

и пятикратного промывания осадка

$$c_5 = \left(\frac{1}{1+20} \right)^5 \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ М}.$$

Промывание десятью порциями, меньшими по объему, эффективнее, чем промывание пятью порциями большего объема.

Пример 11. Сколько миллиграммов хлорида натрия останется в осадке сульфата бария после пяти промываний декантацией порциями по 20 мл, если исходная концентрация хлорида натрия составляла $1,0 \cdot 10^{-2}$ М, а объем удерживаемой осадком жидкости 3 мл?

Решение. Концентрация хлорида натрия, оставшегося в осадке, равна

$$c_5 = \left(\frac{1}{3+20} \right)^5 \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ М}.$$

Это соответствует

$$m_5 = c_5 V_5 \cdot \text{мол. масса NaCl} = 1,5 \cdot 10^{-10} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot 58,5 = 3 \cdot 10^{-11} \text{ г}.$$

Пример 12. Сколько раз следует промыть водой порциями по 10 мл осадок сульфата бария, полученный осаждением сульфат-ионов из $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора сульфата натрия 100%-ным избытком хлорида бария, если концентрация оставшихся в осадке хлоридов натрия и бария не должна превышать $3 \cdot 10^{-7}$ М? Объем остающейся на фильтре воды равен 1 мл.

Решение. Концентрация хлорида натрия после осаждения составляет $2 \cdot 10^{-2}$ М. Избыток хлорида бария создает концентрацию $1 \cdot 10^{-2}$ М. Таким образом, суммарная концентрация примесей равна $3 \cdot 10^{-2}$ М. Подставим исходные данные в формулу для расчета числа необходимых промываний

$$3 \cdot 10^{-7} \text{ М} = \left(\frac{1}{1+10} \right)^n \cdot 3 \cdot 10^{-2}.$$

Преобразуя, получаем

$$3 \cdot 10^{-7} = 10^{-n} \cdot 3 \cdot 10^{-2}.$$

Отсюда находим, что $n=5$. Таким образом, для отмывания сульфата бария от примесей в данном случае достаточно пяти промываний.

Пример 13. Достаточно ли трехкратного промывания осадка гидрата оксида железа порциями промывной жидкости по 10 мл для очистки от примеси хлорида калия, концентрация кото-

рого в исходном растворе $1 \cdot 10^{-1}$ М, а объем удерживаемой осадком жидкости 1 мл?

Решение. По формуле промывания осадка находим концентрацию хлорида калия, оставшегося в осадке

$$c_2 = \left(\frac{1}{1+10} \right)^3 \cdot 1 \cdot 10^{-1} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Соответственно

$$m_3 c_3 V_0 \cdot \text{мол. масса KCl} = 1 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 74,5 = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$$

Оставшееся в осадке количество хлорида калия меньше ошибки взвешивания. Следовательно, достаточно промыть осадок три раза, чтобы практически полностью удалить примесь хлорида калия.

Пример 14. Сколько граммов осадка будет потеряно при промывании монооксалата кальция водой (0,2 л) и таким же объемом 0,1 %-ного раствора оксалата аммония?

Решение. При промывании осадок частично растворяется в промывной жидкости, поэтому задача сводится к определению растворимости осадка в воде и в присутствии одноименного иона.

Пренебрегаем влиянием ионной силы и протеканием конкурирующих химических реакций (см. пример 14).

Если осадок промывают водой, то

$$S = \sqrt{\text{ПР}^{\text{т}}_{\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{2,99 \cdot 10^{-9}} = 5,46 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Если промывают раствором оксалата аммония, то

$$S = \frac{\text{ПР}^{\text{т}}_{\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{2,99 \cdot 10^{-9}}{7 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

Учитывая объем воды и раствора оксалата аммония, находим

$$S = 5,46 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-1} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М или}$$

$$S = 1,1 \cdot 10^{-5} \cdot \text{мол. масса Ca} = 1,1 \cdot 10^{-5} \cdot 40,08 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

при промывании водой и

$$S = 4,2 \cdot 10^{-7} \cdot 2 \cdot 10^{-1} \cdot 40,08 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ г}$$

при промывании раствором оксалата аммония.

Пример 15. Рассчитать потери от промывания (в граммах) осадка гидроксида железа аммиачным буферным раствором (0,125 М аммиак + 1,25 М хлорид аммония), если на промывание затрачено 0,2 л буферного раствора.

Решение. Задача сводится к определению растворимости гидроксида железа при данной концентрации гидроксид-ионов. Вычисляем концентрацию гидроксид-ионов при заданных концентрациях компонентов буферного раствора

$$[\text{OH}^-] = K^b_{\text{NH}_3} \cdot \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+}} = 1,76 \cdot \frac{0,125}{1,25} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Находим растворимость гидроксида железа, принимая коэффициенты активности равными единице:

$$S = \frac{\text{ПР}^{\text{т}}_{\text{Fe(OH)}_3}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{2,88 \cdot 10^{-27}}{(1,8 \cdot 10^{-6})^3} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ М.}$$

Учитывая объем промывной жидкости, рассчитываем потерю осадка

$$m = 4,9 \cdot 10^{-10} \cdot 0,2 \cdot \text{мол. масса Fe(OH)}_3 = \\ = 4,9 \cdot 10^{-10} \cdot 0,2 \cdot 106,8 = 1 \cdot 10^{-8} \text{ г.}$$

Пример 16. Какое максимальное количество воды можно использовать для промывания осадка сульфата бария массой 1 г?

Решение. Ошибка гравиметрического определения не должна превышать 0,1%; таким образом, потеря осадка должна быть не более $1 \cdot 10^{-3}$ г, или $4 \cdot 10^{-6}$ моль. Растворимость сульфата бария в воде рассчитываем, принимая коэффициенты активности равными единице

$$S = \sqrt{\text{ПР}^{\text{т}}_{\text{BaSO}_4}} = \sqrt{1,05 \cdot 10^{-10}} \approx 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Следовательно, объем воды должен быть

$$V = \frac{4 \cdot 10^{-6}}{1,02 \cdot 10^{-5}} = 0,4 \text{ л.}$$

Обработка результатов гравиметрического анализа

Гравиметрически можно определить содержание одного или нескольких компонентов в анализируемом образце, можно провести и полный элементный анализ химического соединения. Данные гравиметрического элементного анализа могут служить также и для установления формулы соединения.

Вычисление процентного содержания определяемого компонента. Содержание определяемого компонента в анализируемом образце X рассчитывают по формуле

$$X, \% = \frac{\text{масса гравиметрической формы} \cdot F \cdot 100}{\text{масса навески}}.$$

Здесь F — гравиметрический фактор, который отражает содержание определяемого компонента в гравиметрической форме и выражается следующим образом:

$$F = \frac{a \cdot \text{мол. масса определяемого компонента}}{b \cdot \text{мол. масса гравиметрической формы}},$$

где a и b — стехиометрические коэффициенты при определяемом элементе в гравиметрической форме и определяемом компоненте соответственно.

В некоторых случаях соединения в числителе и знаменателе в формуле не связаны через общий элемент. Так бывает при определении элементов косвенными методами. Однако, зная стехио-

метрические соотношения между соединениями, можно найти гравиметрический фактор.

Пример 17. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении магния в виде фосфата магния и аммония.

Решение. Гравиметрической формой в данном случае служит пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$, т. е. $a=2$, $b=1$ и

$$F = \frac{2 \cdot \text{мол. масса } Mg}{\text{мол. масса } Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \cdot 24,30}{222,55} = 0,2184.$$

Пример 18. Вычислите гравиметрический фактор при определении калия по схеме $K \rightarrow K_2PtCl_6 \rightarrow Pt$.

Решение. Находим стехиометрические соотношения между соединениями схемы

$$2K \equiv K_2PtCl_6 \equiv Pt,$$

$$F = \frac{2 \cdot \text{мол. масса } K}{\text{мол. масса } Pt} = \frac{2 \cdot 39,098}{195,09} = 0,4008.$$

Пример 19. Каково содержание оксида кальция в известняке, если при определении кальция из навески 0,4000 г получено 0,4340 г сульфата кальция?

Решение. Найдя гравиметрический фактор,

$$F = \frac{\text{мол. масса } CaO}{\text{мол. масса } CaSO_4} = \frac{56,08}{136,14} = 0,4119,$$

вычисляем содержание CaO в известняке

$$P_{CaO} = \frac{0,4340 \cdot 0,4119}{0,4000} \cdot 100 = 44,69\%.$$

Если два компонента анализируемой смеси образуют малорастворимые соединения с осадителем, то процентное содержание каждого из компонентов можно рассчитать, зная навеску смеси и массу осадка.

Обозначив компоненты смеси X и Y , а соответствующие гравиметрические формы PX и PY , составляем систему уравнений:

$$m_X + m_Y = m_1,$$

$$m_{PX} + m_{PY} = m_2.$$

Выразив массы PX и PY через массы X и Y и соответствующие гравиметрические факторы и подставив найденные выражения во второе уравнение, получаем

$$m_X \cdot \frac{\text{мол. масса } PX}{\text{мол. масса } X} + m_Y \cdot \frac{\text{мол. масса } PY}{\text{мол. масса } Y} = m_2,$$

или

$$\frac{m_X}{F_X} + \frac{m_Y}{F_Y} = m_2.$$

Решая полученное уравнение совместно с первым уравнением, несложно найти m_X и m_Y .

Пример 20. При добавлении нитрата серебра к навеске 0,2000 г смеси этилхлорида и этилбромидов получено 0,4023 г осадка. Рассчитайте процентное содержание обоих соединений в смеси.

Решение. При добавлении нитрата серебра к смеси этилхлорида и этилбромидов выпадает осадок, представляющий собой смесь хлорида и бромидов серебра. Составим систему уравнений, обозначив C_2H_5Cl через X и C_2H_5Br через Y :

$$m_X + m_Y = 0,2000,$$

$$m_{AgCl} + m_{AgBr} = 0,4023.$$

Выразим m_{AgCl} и m_{AgBr} через массы X и Y и соответствующие гравиметрические факторы

$$m_X \cdot \frac{\text{мол. масса } AgCl}{\text{мол. масса } X} + m_Y \cdot \frac{\text{мол. масса } AgBr}{\text{мол. масса } Y} = m_X \cdot 2,2215 +$$

$$+ m_Y \cdot 1,7232 = 0,4023.$$

Выразим m_X из первого уравнения

$$m_X = 0,2000 - m_Y$$

и подставим во второе уравнение

$$2,2215 \cdot m_X + 1,7232 (0,2000 - m_X) = 0,4023.$$

Преобразуя, получаем

$$0,4983X + 0,3425 = 0,4023.$$

Отсюда

$$X = 0,1200 \text{ г},$$

$$X = \frac{0,1200 \cdot 100}{0,2000} = 60,00\%;$$

$$Y = 0,2000 - 0,1200 = 0,0800 \text{ г},$$

$$Y = 40,00\%.$$

Вывод формулы анализируемого соединения. Для установления формулы химического соединения по данным определения элементов, входящих в его состав (например, А, В, С), следует найти соотношение числа атомов по формуле

$$\frac{a}{\text{мол. масса } A} : \frac{b}{\text{мол. масса } B} : \frac{c}{\text{мол. масса } C},$$

где a , b и c — процентные содержания А, В и С, найденные в результате анализа соединения. Полученное соотношение дробных чисел заменяют соотношением целых чисел.

Пример 21. При анализе оксида фосфора получены следующие результаты: Р — 43,6%, О — 56,4%. Выведите формулу соединения.

Решение. Находим отношение числа атомов в молекуле оксида фосфора P_xO_y

$$x:y = \frac{43,6}{30,97} : \frac{56,4}{16,00} = 1,4:3,5.$$

Разделив оба числа на меньшее из них, получаем

$$x:y = 1:2,5.$$

Удваиваем оба члена полученного соотношения, чтобы выразить его в целых числах

$$x:y = 2:5.$$

Следовательно, формула анализируемого соединения — P_2O_5 .

ЗАДАЧИ

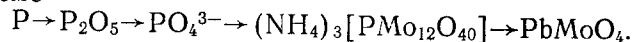
1. Найдите гравиметрические факторы при определении компонентов, приведенных в левом столбце, если гравиметрической формой служили соединения, представленные в правом столбце:

а) B_2O_3	$K[BF_4]$;
б) Ag	Ag_2CrO_4 ;
в) $Mo_7O_{24}^{6-}$	$(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$;
г) $Mo_7O_{24}^{6-}$	$P_2O_5 \cdot 24MoO_3$;
д) MoO_3	$SiO_2 \cdot 12MoO_3$;
е) Al	Al_2O_3 ;
ж) FeO	Fe_2O_3 ;
з) Al_2O_3	$Al(C_9H_6NO)_3$;
и) NiO	$Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$;
к) K_2O	$K_2[PtCl_6]$.

2. Выразите гравиметрические факторы при определении следующих компонентов (гравиметрической формой во всех случаях служит сульфат бария): Ba^{2+} , SO_4^{2-} , H_2SO_4 , S, BaO, SO_2 , $BaSO_4$.

3. Выразите гравиметрические факторы при определении P_2O_5 , если гравиметрической формой служили следующие соединения: $Mg_2P_2O_7$, $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$, $Zn_2P_2O_7$, $Ca_3(PO_4)_2$.

4. Выразите гравиметрический фактор при определении фосфора по схеме



5. Вычислите гравиметрический фактор при определении фторид-иона по схеме $F^- \rightarrow CaF_2 \rightarrow CaSO_4$.

6. Выразите гравиметрические факторы при определении следующих компонентов (гравиметрической формой служил Fe_2O_3): Fe, FeO, Fe_2O_3 , $Fe_2(SO_4)_3$.

7. Выразите гравиметрические факторы при определении Ca, если в качестве гравиметрической формы использованы следующие соединения: CaO, $CaSO_4$, $CaCO_3$, CaC_2O_4 .

8. Какую навеску зерна следует взять для определения влажности, если допустимое содержание влаги в зерне составляет 4%?

9. Рассчитайте навеску медного купороса для определения кристаллизационной воды.

10. Какие навески суперфосфата надо взять для определения кальция с последующим взвешиванием в виде $CaSO_4$ и фосфора в виде фосфата магния и аммония с прокаливанием до пирофосфата магния?

11. Какие навески известняка надо взять для определения кальция в виде оксалата кальция с использованием в качестве гравиметрической формы:

а) оксида кальция;

б) сульфата кальция?

12. Достаточно ли 5 г мирабилита $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ для выполнения трех параллельных определений кристаллизационной воды, если содержание примесей обычно не превышает 7%?

13. Можно ли гравиметрически определить кремний в стали? (Содержание кремния в сталях не превышает 0,1%.)

14. Какую навеску латуни нужно взять для определения олова в виде диоксида? (Содержание олова в латунях не превышает 6%.)

15. Какую навеску типографского сплава следует взять для определения свинца (в виде $PbSO_4$), если содержание его колеблется в интервале 70—80%?

16. Рассчитайте навеску бронзы, содержащей около 80% меди, для определения меди электрогравиметрическим методом.

17. Сколько граммов листьев нужно взять для определения зольности, если обычно остаток после сжигания не превышает 0,1%?

18. Сколько миллилитров минеральной воды, содержащей 0,5 г/л сульфата натрия, необходимо для выполнения трех параллельных гравиметрических определений сульфата в виде сульфата бария?

19. Сколько раз нужно промыть водой порциями по 10 мл осадок сульфата бария, полученного осаждением бария из 0,025 М раствора хлорида бария 100%-ным избытком серной кислоты, чтобы концентрация примесей, остающихся в осадке, не превышала $7,5 \cdot 10^{-7}$ М? (Объем воды, остающейся в осадке, примите равным 1 мл.)

20. Сравните количество примесей, остающихся в осадке оксалата кальция, после промывания осадка декантацией 200 мл промывной жидкости порциями по 25,0 и 50,0 мл, если концентрация примесей в исходном растворе равна $2 \cdot 10^{-2}$ М, а объем жидкости, остающейся после декантации, 1 мл.

21. Достаточно ли двукратного промывания осадка фосфата магния и аммония порциями промывной жидкости по 10,0 мл для отмывания от избытка дигидрофосфата аммония, если его концентрация в исходном растворе $2,0 \cdot 10^{-1}$ М? (Объем жидкости, остающейся в осадке, 1,0 мл.)

22. Сравните количество примесей в осадке гидроксида железа после промывания декантацией шестью порциями по 15 мл и семью порциями по 10 мл промывной жидкости. Концентрация примесей в исходном растворе равна 0,1 М, объем жидкости после декантации — 3 мл.
23. Сравните количество нитрата натрия, оставшегося в осадке сульфата свинца после промывания его на фильтре тремя порциями по 10 мл и пятью порциями по 6 мл промывной жидкости, если концентрация хлорида натрия в исходном растворе равна 0,2 М, а объем задерживаемой осадком жидкости — 1 мл.
24. Достаточно ли трехкратного промывания на фильтре порциями по 10 мл осадка молибдата свинца, осажденного из 0,1 М раствора нитрата свинца 0,1 М раствором молибдата натрия, взятым с 10%-ным избытком?
25. Сколько раз нужно промыть декантацией порциями по 20 мл осадок хромата бария для очистки его от примеси хромата калия? Исходная концентрация примеси $3 \cdot 10^{-2}$ М, объем удерживаемой жидкости 2 мл.
26. Сколько граммов сульфата свинца будет потеряно при промывании 200 мл:
 - а) воды;
 - б) 0,001 М раствора серной кислоты?
27. Можно ли промыть осадок фосфата магния и аммония 200 мл воды?
28. Какова должна быть концентрация раствора соляной кислоты, используемого для промывания осадка хлорида серебра?
29. Рассчитайте ошибку (в %) при определении цинка в виде фосфата цинка и аммония за счет потерь при промывании 0,5 г осадка 250 мл воды.
30. Какова потеря никеля при промывании осадка диметилглиоксимата никеля 0,5 л воды?
31. Сколько граммов примесей останется в осадке гидроксидов железа и алюминия при промывании его декантацией сначала тремя порциями по 10 мл, а затем двумя порциями по 15 мл, если примесей в жидком растворе было 2 г в 100 мл, а объем удерживаемой осадком жидкости 3 мл?
32. Каким минимальным количеством воды можно отмыть осадок сульфата свинца порциями по 5 мл от нитрата калия, адсорбированного осадком из 0,1 М раствора нитрата калия?
33. Какое максимальное количество воды можно использовать при промывании осадка хромата бария?
34. Какое максимальное количество 0,01 %-ного раствора соляной кислоты можно использовать для промывания AgCl ?
35. Каково содержание железа в руде, если из навески 0,7020 г получено 0,4344 г Fe_2O_3 ?
36. Каково содержание меди в сплаве, если после электролиза раствора, полученного растворением навески 0,4000 г, получено 0,1235 г чистой меди?

37. Для определения диоксида кремния в природном силикате была взята навеска 0,5050 г. Масса тигля с прокаленным диоксидом кремния была 8,7360 г, а после обработки плавиковой кислотой и прокаливании она составила 8,4350 г. Каково содержание диоксида кремния в силикате?
38. Установите формулу соединения, если получены следующие результаты элементного анализа: Fe — 63,64%, S — 36,36%.
39. Выведите формулу соединения на основании следующих результатов анализа: Na_2SO_4 — 44,09%, H_2O — 55,91%.
40. После прокаливании навески доломита 0,3680 г получена смесь оксидов магния и кальция массой 0,1830 г. Каково содержание оксида магния и оксида кальция в образце?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите основные операции в гравиметрическом анализе в порядке их выполнения.
2. Назовите основные способы отбора большой пробы из гомогенных жидкостей, газов и твердых веществ.
3. Что такое представительная проба?
4. Какие существуют способы сокращения большой пробы?
5. Назовите основные формы нахождения воды в твердых веществах.
6. Как влияют температура и влажность на содержание кристаллизационной, адсорбированной, сорбированной и окклюзированной воды в твердых веществах?
7. Как влияет степень измельчения образца на содержание влаги?
8. Зачем и как высушивают анализируемый образец?
9. Назовите основные способы определения воды.
10. Перечислите основные способы перевода пробы в растворенное состояние.
11. Чем отличается спекание от сплавления? В каких случаях выгодно провести спекание?
12. Какие факторы влияют на величину навески анализируемого вещества?
13. Приведите формулу для расчета величины навески.
14. Назовите примерный интервал допустимой величины навески в зависимости от структуры осадка.
15. Назовите основные способы гравиметрических определений.
16. В чем заключается сущность методов отгонки (прямого и косвенного) и метода осаждения?
17. Перечислите важнейшие неорганические и органические осадители.
18. В чем заключаются преимущества органических осадителей перед неорганическими?
19. Чем обусловлена избирательность органических реагентов? Какими способами можно повысить избирательность?
20. Сформулируйте основные положения теории аналогий взаим-

действия неорганических и органических реагентов с ионами металлов.

21. Что такое функционально-аналитические группы?
22. В каком случае осаждение считается практически полным?
23. Как рассчитывают необходимое количество осадителя?
24. Зачем применяют избыток осадителя? Как влияют свойства осадителя на величину избытка осадителя?
25. Перечислите основные требования, предъявляемые к осаждаемой форме.
26. Приведите схему образования осадка.
27. Какие индивидуальные свойства осаждаемого соединения и каким образом влияют на структуру осадка?
28. Что такое коэффициент формы осадка? Что такое относительное пересыщение?
29. Как влияет соотношение скоростей процессов агрегации и ориентации на структуру осадка?
30. Как условия осаждения влияют на структуру осадка?
31. Что такое инкубационный период? Чем определяется его продолжительность?
32. Что такое микропересыщение?
33. Как зависит растворимость осадка от размера частиц?
34. Каким образом можно получать монодисперсные осадки?
35. Какова роль разбавления, перемешивания, регулирования температуры, скорости добавления осадителя при выделении кристаллических и аморфных осадков?
36. Сформулируйте условия аналитического выделения кристаллических осадков.
37. Сформулируйте условия аналитического выделения аморфных осадков.
38. Объясните роль кислотности в процессе образования осадка.
39. В чем заключается сущность метода возникающих реагентов? В чем его преимущества перед классическими методами осаждения?
40. Приведите примеры осаждения из гомогенного раствора:
 - а) регулированием pH среды;
 - б) регулированием концентрации осаждаемого иона;
 - в) путем синтеза осадителя в растворе из компонентов.
41. В чем заключается процесс старения осадка?
42. Охарактеризуйте процессы термического старения и остальдовского созревания. Какова их роль при старении осадков различной структуры?
43. Какова цель промывания осадка? Какие приемы промывания осадка существуют?
44. В чем преимущества промывания осадка декантацией по сравнению с промыванием на фильтре?
45. Приведите формулу зависимости концентрации примесей в осадке от числа промываний осадка.
46. Как рассчитать необходимое и достаточное число промываний осадка?

47. Как рассчитать потери определяемого вещества при промывании осадка?
48. Чем руководствуются при выборе фильтра?
49. Чем руководствуются при выборе промывной жидкости для промывания аморфных и кристаллических осадков?
50. Чем вызывается прохождение осадка через фильтр при длительном промывании водой? Как это предотвратить?
51. Что такое коллоидная частица? Приведите схему строения коллоидных частиц сульфида мышьяка(III), гидроксида железа(III), кремниевой кислоты, йодида серебра.
52. Какие способы получения коллоидных систем известны?
53. Чем обусловлена устойчивость коллоидных систем?
54. Что такое лиофильные и лиофобные коллоидные системы? Каковы различия в их свойствах (чувствительность к коагуляции, вязкость, содержание воды в продукте высушивания)?
55. Что такое порог коагуляции? Чем он определяется?
56. Что такое пептизация?
57. Перечислите основные причины загрязнения осадка.
58. Чем соосаждение отличается от совместного и последующего осаждения?
59. Каковы причины адсорбции ионов на поверхности осадка? Какие ионы адсорбируются осадком в первую очередь?
60. Сформулируйте правила адсорбции Панета — Фаянса — Гана.
61. Какие факторы влияют на величину адсорбированных осадком примесей?
62. Дайте графическое изображение зависимости количества адсорбированных примесей от величины поверхности осадка и концентрации примеси в растворе.
63. Как влияет порядок сливания растворов на предпочтительную адсорбцию катионов или анионов?
64. Что такое окклюзия? Как влияет скорость добавления осадителя на количество окклюдированных осадком примесей?
65. Что такое изоморфизм? Каковы условия изоморфного замещения иона (пары ионов) в кристаллической решетке? Приведите примеры.
66. Сформулируйте правило Хлопина. При каких значениях коэффициента распределения фаза макрокомпонента будет обогащаться микрокомпонентом?
67. Что такое коллектор?
68. Приведите примеры использования неорганических и органических коллекторов для концентрирования микропримесей.
69. Перечислите способы уменьшения соосаждения.
70. Как используется явление обменной адсорбции для повышения чистоты осадка?
71. Что такое переосаждение? Как очистить осадок от окклюдированных примесей?
72. Что такое последующее осаждение? Приведите примеры.
73. Какие требования предъявляются к гравиметрической форме?
74. Что такое гравиметрический фактор?

ЛИТЕРАТУРА

- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1979, т. 1, гл. 6; т. 2, гл. 27, 28.
- Янсон Э. Ю., Путнинь Я. К. Теоретические основы аналитической химии. М., Высшая школа, 1980, гл. II.
- Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Клячко. М., Химия, 1979, гл. 8—10.
- Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1978, гл. 2, 4.
- Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л., Химия, гл. IX.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифтве Г. Химическое разделение и измерение / Пер. с англ. под ред. П. К. Агасяна. М., Химия, 1978, т. 1, гл. 8.
- Алексеев В. Н. Количественный анализ. М., Химия, 1972, гл. II—IV.

Глава 7

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

При титровании расходуется количество реагента, эквивалентное количеству титруемого вещества. Отсюда вытекает необходимость обнаружения момента окончания реакции, т. е. точки эквивалентности. Способы обнаружения конца титрования разнообразны: визуальные (индикаторные и безиндикаторные), физико-химические, физические. Для выбора метода обнаружения конца титрования, выбора индикатора и оценки ошибки титрования полезны кривые титрования. Кривые титрования представляют собой графическое изображение зависимости какого-либо параметра системы, связанного с концентрацией титруемого иона или титранта, от состава раствора в процессе титрования. Такими параметрами могут служить величина pH, потенциал, электропроводность и т. п. Для расчета этих параметров пользуются выражениями констант равновесия соответствующих химических реакций, протекающих между титруемым веществом и титрантом. При расчетах часто делают некоторые допущения, не оказывающие заметного влияния на конечный результат. Например, можно пренебречь изменением объема раствора в процессе титрования, принять ионную силу равной нулю, не вводить температурные поправки.

Можно выделить два способа построения кривых титрования. Первый основан на расчете величины изменяющегося параметра при изменении состава раствора в отдельные моменты титрования. Для этого используют формулы зависимости величины переменного параметра от концентрации титруемого вещества или титранта.

Второй способ предполагает вывод и использование общего уравнения кривой титрования.

Первый способ более прост и полезен при ознакомлении с принципом построения кривых, так как при этом фиксируется внимание на составе раствора в различные моменты титрования. Вто-

рой способ является более общим, он удобен при расчете кривых с привлечением ЭВМ; для ручных расчетов общее уравнение приходится упрощать.

Если для построения кривых титрования не используется общее уравнение, то необходимо провести четыре типа расчетов, соответствующих различным участкам кривой:

- 1) до начала титрования;
- 2) до точки эквивалентности (область буферных растворов);
- 3) в точке эквивалентности;
- 4) за точкой эквивалентности.

По оси абсцисс откладывают либо объем титранта (в миллилитрах), либо степень оттитрованности, т. е. долю оттитрованного вещества.

Степень оттитрованности f выражается отношением количества добавленного титранта к исходному количеству титруемого вещества:

$$f = \frac{c_t V_t}{c_0 V_0}, \quad \checkmark$$

Здесь c_t и c_0 — концентрации растворов титранта и титруемого вещества соответственно; V_0 — исходный объем титруемого вещества; V_t — добавленный объем титранта.

Степень оттитрованности можно выразить также отношением объемов титранта в данной точке и в точке эквивалентности. А если концентрации титранта и титруемого вещества одинаковы, то

$$f = \frac{V_t}{V_0}, \quad \checkmark$$

Величину f можно выразить в процентах. Очевидно, в начале титрования $f=0$, в точке эквивалентности $f=1$ (100%), до точки эквивалентности $f<1$ (<100%), за точкой эквивалентности $f>1$ (>100%).

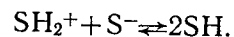
По оси ординат откладывают либо переменный параметр (можно величину, пропорциональную ему), либо логарифм переменного параметра. В первом случае получается линейная кривая титрования, во втором — логарифмическая.

Линейная кривая титрования выражается двумя прямолинейными участками, пересекающимися в точке эквивалентности. Они нашли применение для определения точки эквивалентности с помощью физико-химических методов, когда переменным параметром является какое-либо физическое свойство, пропорциональное концентрации. Для выбора индикатора и определения ошибки титрования более удобны логарифмические кривые титрования.

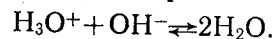
Логарифмическая кривая титрования представляет собой S-образную кривую, на которой имеются области плавного и резкого изменения логарифма переменного параметра. Резкое изменение наблюдается вблизи точки эквивалентности; эта область называется скачком титрования. Границы скачка оценивают исходя из заданной точности титрования.

ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Метод кислотно-основного титрования основан на протолитических реакциях



В частности, для водных растворов



Метод применим для определения концентрации кислот (соляная, уксусная и т. п.), оснований (гидроксид натрия, карбонат натрия, аммиак и т. п.), амфолитов (гидрокарбонат натрия, дигидрофосфат натрия и т. п.).

Изменяющимся параметром при построении кривых титрования служит величина pH раствора. Для расчета pH используются формулы, приведенные в гл. 2.

Вычисление концентрации ионов водорода обычно проводят с точностью до двух значащих цифр. Такая точность вполне достаточна для выбора индикатора и оценки индикаторных ошибок титрования. Поэтому даже если концентрация ионов водорода может быть вычислена с большей точностью, значения pH можно округлять до второго знака после запятой.

✓ Титрование одноосновных кислот

Рассмотрим способы вычисления pH в моменты титрования, соответствующие различным участкам кривой титрования.

[До начала титрования. Раствор содержит только титруемую кислоту; pH раствора до начала титрования рассчитывают по исходной концентрации кислоты,] используя в зависимости от силы кислоты формулы (2—2, 2—4) или (2—5). Если в таблицах не приведена константа диссоциации кислоты, но имеется константа диссоциации сопряженного основания, расчет проводят, используя дополнительно формулу (2—1).

Итак, в случае титрования сильной кислоты,

$$[\text{H}^+] = c_0,$$

слабой кислоты

$$\vee [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}}^a \cdot c_0}, \text{ если } h < 5\%.$$

или

$$\vee [\text{H}^+] = \frac{-K_{\text{HA}}^a \pm \sqrt{(K_{\text{HA}}^a)^2 + 4K_{\text{HA}}^a c_0}}{2},$$

если $h > 5\%$.

До точки эквивалентности. Растворы представляют собой смесь неоттитрованной кислоты и сопряженного основания. Формула, используемая для расчета pH, зависит от силы титруемой кислоты.

а. При титровании сильной кислоты pH рассчитывают по концентрации неоттитрованной кислоты, поскольку сопряженное основание слишком слабо, чтобы оказать влияние на кислотно-основное равновесие, поэтому

$$[\text{H}^+] = \frac{V_0 c_0 - c_{\text{T}} V_{\text{T}}}{V_0 + V_{\text{T}}} = \frac{(1-f)c_0 V_0}{V_0 + V_{\text{T}}}.$$

Если $c_0 = c_{\text{T}}$, то

$$[\text{H}^+] = \frac{c_0 (V_0 - V_{\text{T}})}{V_0 + V_{\text{T}}}.$$

Без учета изменения объема раствора в процессе титрования

$$[\text{H}^+] = \frac{V_0 c_0 - V_{\text{T}} c_{\text{T}}}{V_0 - V_{\text{T}}} = \frac{V_0 c_0}{V} - \frac{V_{\text{T}} c_{\text{T}}}{V_0} = c_0 - f c_{\text{T}}.$$

Если $c_0 = c_{\text{T}}$, то

$$[\text{H}^+] = c_0 (1-f),$$

или, если величина f выражена в процентах,

$$[\text{H}^+] = \frac{c_0 (100-f)}{100}.$$

б. При титровании слабой кислоты образующиеся растворы представляют собой буферные смеси. Расчет pH в этом случае следует проводить по формуле (2—14).

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HA}}^a \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} = K_{\text{HA}}^a \frac{V_0 c_0 - V_{\text{T}} c_{\text{T}}}{V_{\text{T}} c_{\text{T}}} = K_{\text{HA}}^a \frac{1-f}{f},$$

или

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HA}}^a \frac{100-f}{f}.$$

Как видно, в этой области кривой титрования pH не зависит от разбавления раствора.

Следует заметить, что допущения, сделанные при выводе формулы (2—14), вблизи точки эквивалентности оказываются неприемлемыми и для расчета pH необходимо использовать более сложные формулы¹.

В точке эквивалентности. Раствор содержит только основание A^- в количестве, равном исходному количеству титруемой кислоты:

а) при титровании сильной кислоты образуется очень слабое сопряженное основание, поэтому pH раствора определяется кислотно-основными свойствами растворителя и рассчитывается по величине константы автопротолиза растворителя:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{SH}}};$$

¹ Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. М., Мир, 1975, с. 174.

б) при титровании слабой кислоты образуется сопряженное основание с более ярко выраженными основными свойствами, чем у растворителя, поэтому рН раствора определяется концентрацией основания и рассчитывается по формуле (2—7).

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K^b_{\text{A}} \cdot c_{\text{A}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}}{K^a_{\text{HA}}} \cdot c_{\text{A}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}}{K^a_{\text{HA}}} \frac{V_0 c_0}{V_0 + V_{\text{T}}}} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} K^a_{\text{HA}} (V_0 + V_{\text{T}})}{V_0 c_0}}$$

Если $c_0 = c_{\text{T}}$, то

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} c_0}{K^a_{\text{HA}}}} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} K^a_{\text{HA}}}{c_0}}$$

Без учета изменения объема раствора при титровании

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{W}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{W}}}{\sqrt{K^b_{\text{A}} \cdot c_0}} = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} K^a_{\text{HA}}}{c_0}}$$

За точкой эквивалентности. Раствор представляет собой смесь слабого и сильного оснований. Более сильное основание подавляет диссоциацию слабого основания, и поэтому рН раствора определяется избытком добавленного титранта, поэтому

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_{\text{T}} c_{\text{T}} - V_0 c_0}{V_0 + V_{\text{T}}} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{W}}}{[\text{OH}^-]}$$

Если $c_{\text{T}} = c_0$, то

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_0 (V_{\text{T}} - V_0)}{V_0 + V_{\text{T}}} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{W}} (V_0 + V_{\text{T}})}{c_0 (V_{\text{T}} - V_0)}$$

Без учета изменения объема раствора в процессе титрования

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_{\text{T}} c_{\text{T}} - V_0 c_0}{V_0} = \frac{V_0 c_{\text{T}}}{V_0} - c_0 = f c_{\text{T}} - c_0$$

Если $c_{\text{T}} = c_0$, то

$$[\text{OH}^-] = c_0 (f - 1) \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{W}}}{c_0 (f - 1)}$$

или

$$[\text{H}^+] = \frac{100 \cdot K_{\text{W}}}{c_0 (f - 100)}$$

если величина f выражена в процентах.

На кривых титрования одноосновных кислот наблюдается один скачок. На величину скачка титрования влияет ряд факторов.

Концентрация кислоты — чем ниже концентрация титруемой кислоты, тем меньше скачок титрования.

Температура. Величина константы автопротолиза воды, входящей в формулы для расчета рН, зависит от температуры — с повышением температуры величина константы автопротолиза замет-

но возрастает. Поэтому с повышением температуры рН воды, а также водных растворов оснований уменьшается. Это приводит к смещению точки эквивалентности и ветви кривой за точкой эквивалентности в область меньших значений рН; в результате скачок титрования уменьшается. При изменении температуры рН растворов кислот и буферных смесей изменяется в меньшей степени.

Природа титруемой кислоты. Чем меньше константа диссоциации кислоты, тем выше рН растворов в начале титрования и в области буферного действия. Чем слабее титруемая кислота, тем сильнее сопряженное основание, образующееся при титровании. Отсюда ясно, что с уменьшением константы диссоциации кислоты точка эквивалентности и начальная ветвь кривой титрования смещаются в область более высоких значений рН, однако за точкой эквивалентности кривая остается без изменений, и скачок титрования уменьшается.

Чем слабее кислота, тем меньше скачок титрования. При каком же минимальном значении константы диссоциации кислоты возможно обнаружение точки эквивалентности с помощью кислотно-основных индикаторов? Величина скачка не должна быть меньше интервала перехода окраски индикатора, обычно лежащего в пределах $K^a_{\text{инд}} \pm 1$. Следовательно, необходимо выполнение условия $K^a_{\text{HAC}_0} > 10^{-10} - 10^{-11}$. Это становится очевидным, если вспомнить, что $[\text{H}^+]_{\text{т.э.}} = \sqrt{K^a_{\text{HA}} c_0}$, а при добавлении 1% избытка основания рН раствора становится равным 10—11. Действительно, например, при титровании кислоты с $K^a_{\text{HA}} = 10^{-8}$ в точке эквивалентности образуется сопряженное основание с $K^b_{\text{A}} = 10^{-6}$. Следовательно, при исходной концентрации кислоты 10^{-2} М в точке эквивалентности

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{W}}}{\sqrt{K^b_{\text{A}} c_0}} \approx \frac{1 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{1 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}} \approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ М};$$

$$\text{pH} = 10.$$

Это означает, что титровать можно кислоты с $K^a_{\text{HA}} > 10^{-8}$ при исходной концентрации раствора $> 10^{-2}$ М.

Пример 1. Постройте кривую титрования 100,0 мл 0,1000 н. раствора соляной кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия. Решение. По условию $c_0 = c_{\text{T}} = 0,1000$, $V_0 = 100,0$.

До начала титрования

$$[\text{H}^+] = c_0 = 0,1000;$$

$$\text{pH} = 1,00.$$

До точки эквивалентности

$$[\text{H}^+] = c_0 \frac{V_0 - V_{\text{T}}}{V_0 + V_{\text{T}}}$$

Например, при добавлении 50,0 мл раствора гидроксида натрия

$$[H^+] = 0,1000 \frac{100,0 - 50,0}{100,0 + 50,0} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ M};$$

$$\text{pH} = 1,48.$$

В точке эквивалентности

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M};$$

$$\text{pH} = 7,00.$$

За точкой эквивалентности

$$[OH^-] = c_0 \frac{V_T - V_0}{V_0 + V_T};$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Например, при добавлении 101,0 мл раствора гидроксида натрия

$$[OH^-] = 0,1000 \frac{101,0 - 100,0}{101,0 + 100,0} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M};$$

$$\text{pOH} = 3,30;$$

$$\text{pH} = 14,00 - 3,30 = 10,70.$$

Результаты вычислений приведены в табл. 7—1.

Таблица 7-1.

Значения pH при титровании 0,1000 н. раствора соляной кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия

f, %	Не оттитровано HCl, %	Избыток NaOH, %	pH-определяющий компонент	Формула расчета $[H^+]$	pH
0	100,0	—	HCl	$[H^+] = c_0$	1,00
50,0	50,0	—	»	$[H^+] = c_0 \frac{V_0 - V_T}{V_0 + V_T}$	1,48
90,0	10,0	—	»	»	2,28
99,0	1,0	—	»	»	3,30
99,9	0,1	—	»	»	4,30
100,0	—	—	H ₂ O	$[H^+] = \sqrt{K_w}$	7,00
100,1	—	0,1	NaOH	$[H^+] = \frac{K_w (V_0 + V_T)}{c_0 (V_T - V_0)}$	9,70
101,0	—	1,0	»	»	10,70
110,0	—	10,0	»	»	11,67

По данным табл. 7—1 строим кривую титрования (рис. 7—1). Пренебрежение изменением объема раствора в процессе титрования дает ошибку в вычислениях pH в десятых долях. Например,

если добавлено 50% гидроксида натрия, то

$$[H^+] = 0,1000 \frac{100,0 - 50,0}{100,0} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M};$$

$$\text{pH} = 1,3,$$

тогда как при учете изменения объема, pH равен 1,48 (см. табл. 7—1). В данном случае это не важно: скачок титрования большой и кривая, построенная без учета изменения объема раствора, не приведет к затруднению при подборе индикатора.

Пример 2. Постройте кривую титрования 100,0 мл 0,1000 н. раствора уксусной кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия.

Решение. Титруется слабая кислота

$$(K^a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}).$$

По условию $c_0 = c_T = 0,1000$, $V_0 = 100,0$.

До начала титрования

$$[H^+] = \sqrt{K^a_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_0} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1000} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$

$$\text{pH} = 2,88.$$

Таблица 7-2

Значения pH при титровании 0,1000 н. раствора уксусной кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия

f, %	Состав раствора, %		pH-определяющие компоненты	Формула расчета $[H^+]$	pH
	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻			
0	100,0	—	CH ₃ COOH	$[H^+] = \sqrt{K^a_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_0}$	2,88
50,0	50,0	50,0	смесь CH ₃ COOH и CH ₃ COO ⁻	$[H^+] = K^a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \frac{100-f}{f}$	5,06
90,0	10,0	90,0	»	»	5,76
99,0	1,0	99,0	»	»	6,76
100,0	—	100,0	CH ₃ COO ⁻	$[H^+] = \sqrt{\frac{2K_w K^a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_0}}$	8,72
101,0	—	100,0 + 1,0 NaOH	NaOH	$[H^+] = \frac{K_w (V_0 + V_T)}{c_0 (V_T - V_0)}$	10,70
110,0	—	100,0 + 10,0 NaOH	»	»	11,67

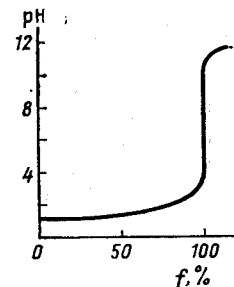


Рис. 7—1. Кривая титрования 0,1000 н. раствора соляной кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия

До точки эквивалентности. В любой момент титрования в растворе существует буферная смесь, состоящая из неоттитрованной уксусной кислоты и образовавшегося при титровании ацетата натрия. Поскольку рН буферной смеси практически не зависит от разбавления, расчет проводим без учета изменения объема раствора:

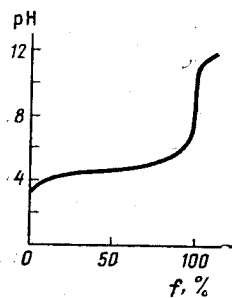


Рис. 7—2. Кривая титрования 0,1000 н. раствора уксусной кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия

$$[H^+] = K^a_{CH_3COOH} \frac{100-f}{f}$$

Например, при добавлении 50,0 мл гидроксида натрия ($f=50\%$)

$$[H^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{100-50}{50} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ М;}$$

$$pH = 4,76.$$

В точке эквивалентности. В растворе находится слабое основание (ацетат-ион),

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K^a_{CH_3COOH} \cdot 2}{c_0}} =$$

$$= \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 2}{0,1000}} = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ М;}$$

$$pH = 8,72.$$

За точкой эквивалентности. Величина рН раствора определяется только избытком добавленного титранта, так как ацетат-ион слабое основание. Расчет рН проводится так же, как в предыдущем примере, результаты приведены в табл. 7—2. По данным табл. 7—2 строим кривую титрования (рис. 7—2).

Титрование многоосновных кислот

Число скачков, наблюдаемых на кривых титрования многоосновных кислот, зависит от абсолютного значения последовательных констант диссоциации, а также от их соотношения. Напомним, что одноосновная кислота с $K^a_{HA} < 10^{-8}$ оттитрована быть не может. Это условие справедливо и для многоосновных кислот, растворы которых можно рассматривать как смесь одноосновных кислот. Для кислот H_nA , имеющих последовательные константы диссоциации больше 10^{-8} , число скачков титрования зависит от соотношения констант. Если соотношение $\leq 10^2$ — 10^3 , то на кривой титрования наблюдается один скачок, соответствующий оттитровыванию сразу всех протонов многоосновной кислоты. Это происходит потому, что в растворе нет кислоты, способной подавить диссоциацию остальных. Правда, при соотношении констант $\sim 10^3$ на кривой титрования в области первого скачка наблюдается слабо выраженный перегиб, но не столь резкий, чтобы можно было

провести постадийное титрование кислоты. Например, для шавелевой кислоты константы диссоциации равны $5,62 \cdot 10^{-2}$ и $5,89 \cdot 10^{-5}$, соответственно, поэтому на кривой титрования наблюдается только один хорошо выраженный скачок, пригодный для количественного определения. Отчетливо выраженные скачки титрования, соответствующие постадийному титрованию протонов многоосновной кислоты, наблюдаются только в том случае, если соотношение констант диссоциации $\geq 10^4$.

Рассмотрим построение кривой титрования двухосновной кислоты с последовательными константами диссоциации, различающимися более чем в 10^4 раз.

До начала титрования. Раствор содержит только кислоту H_2A . Поскольку различие в величинах констант диссоциации большое, можно пренебречь диссоциацией по второй стадии и титруемый раствор рассматривать как раствор одноосновной кислоты. В зависимости от силы кислоты рН следует рассчитывать по формуле (2—4) или (2—5).

До точки эквивалентности. Раствор представляет собой смесь неоттитрованной кислоты H_2A и сопряженного основания HA^- , т. е. буферную смесь. Расчет рН следует проводить по формуле (2—14), если титруют не слишком разбавленный раствор.

В первой точке эквивалентности. В растворе находится основание HA^- , образовавшееся в результате титрования кислоты H_2A . Поскольку HA^- амфолит, то для расчета рН следует взять подходящую для конкретного случая (в зависимости от величин $K^a_{H_2A}$, $K^a_{HA^-}$ и c_{HA^-}) одну из формул (2—9)—(2—13).

За первой точкой эквивалентности. Раствор представляет собой смесь неоттитрованной кислоты HA^- и образующегося в результате титрования сопряженного основания A^{2-} , т. е. буферную смесь. Для расчета рН вновь пригодна формула 2—14.

Во второй точке эквивалентности. Раствор содержит основание A^{2-} , обычно достаточно сильное, чтобы можно было пренебречь диссоциацией его по второй стадии. Поэтому расчет рН можно провести по формуле (2—7) или (2—8).

За второй точкой эквивалентности. В растворе находится смесь слабого основания A^{2-} и сильного основания-титранта. Поскольку именно последний определяет рН раствора, расчет проводят по формуле (2—3).

Пример 3. Постройте кривую титрования 100,0 мл 0,1000 н. раствора сернистой кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия.

Решение. На кривой титрования двухосновной сернистой кислоты будут наблюдаться два четких скачка титрования, поскольку обе константы достаточно велики

$$(K^a_{H_2SO_3} = 1,3 \cdot 10^{-2}, K^a_{HSO_3^-} = 6,8 \cdot 10^{-8})$$

и соотношение констант $> 10^4$.

✓ До начала титрования. Степень диссоциации сернистой кислоты по первой стадии равна почти 36%, поэтому для расчета pH используется формула (2—5):

$$[H^+] = \frac{-K^a_{H_2SO_3} + \sqrt{(K^a_{H_2SO_3})^2 + 4K^a_{H_2SO_3}c_0}}{2}$$

$$= \frac{-1,3 \cdot 10^{-2} + \sqrt{(1,3 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1000}}{2} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

pH = 1,52.

✓ До первой точки эквивалентности.

$$[H^+] = K^a_{H_2SO_3} \frac{c_{H_2SO_3}}{c_{HSO_3^-}} = K^a_{H_2SO_3} \frac{100-f}{f}$$

Например, при добавлении 25,0 мл раствора гидроксида натрия (f = 50%):

$$[H^+] = 1,3 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{100-50}{50} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

pH = 1,89.

✓ В первой точке эквивалентности. В этот момент f = 100%, т. е. в растворе содержится только гидросульфит-ион в концентрации в 1,5 раза меньшей, чем исходная концентрация сернистой кислоты (за счет разбавления раствора при титровании). Строго говоря, для расчета pH следует использовать формулу (2—12), так как

$$K^a_{HSO_3^-} \gg K^a_{H_2O}, \text{ но } C_{HSO_3^-}$$

сопоставима с величиной

$$K^a_{H_2SO_3}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K^a_{H_2SO_3} K^a_{HSO_3^-} c_{HSO_3^-}}{K^a_{H_2SO_3} + c_{HSO_3^-}}}$$

$$= \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-2} \cdot 6,8 \cdot 10^{-8} \cdot 6,7 \cdot 10^{-2}}{1,3 \cdot 10^{-2} + 6,7 \cdot 10^{-2}}} = 2,62 \cdot 10^{-5} \text{ М};$$

pH = 4,58.

В данном случае практически тот же результат получается при использовании формулы (2—13), пригодной при условии, когда

$$K^a_{HSO_3^-} c_{HSO_3^-} > K_w \text{ и } c_{HSO_3^-} > K^a_{H_2SO_3}$$

$$[H^+] = \sqrt{K^a_{H_2SO_3} K^a_{HSO_3^-}} = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-2} \cdot 6,8 \cdot 10^{-8}} = 2,97 \cdot 10^{-5} \text{ М};$$

pH = 4,53.

Таблица 7-3

Значения pH при титровании 0,1000 н. раствора сернистой кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия

f, %	Состав раствора, %	pH-определяющие компоненты	pH
0	H ₂ SO ₃ (100)	H ₂ SO ₃	1,52
50	H ₂ SO ₃ (50) и HSO ₃ ⁻ (50)	смесь H ₂ SO ₃ и HSO ₃ ⁻	1,89
90	H ₂ SO ₃ (10) и HSO ₃ ⁻ (90)	"	2,84
99	H ₂ SO ₃ (1) и HSO ₃ ⁻ (99)	"	3,89
100	H ₂ SO ₃ (100)	HSO ₃ ⁻	4,58
101	HSO ₃ ⁻ (99) и SO ₃ ²⁻ (1)	смесь HSO ₃ ⁻ и SO ₃ ²⁻	5,21
110	HSO ₃ ⁻ (90) и SO ₃ ²⁻ (10)	"	6,25
150	HSO ₃ ⁻ (50) и SO ₃ ²⁻ (50)	"	7,20
190	HSO ₃ ⁻ (10) и SO ₃ ²⁻ (90)	"	8,17
200	SO ₃ ²⁻ (200)	SO ₃ ²⁻	9,93
201	SO ₃ ²⁻ (200) и NaOH (1)	NaOH	10,70
210	SO ₃ ²⁻ (200) и NaOH (10)	"	11,70

✓ За первой точкой эквивалентности.

$$[H^+] = K^a_{HSO_3^-} \frac{c_{HSO_3^-}}{c_{SO_3^{2-}}} = 6,8 \cdot 10^{-8} \frac{200-f}{f-100}$$

Например, при добавлении 75,0 мл титранта (f = 150%):

$$[H^+] = 6,8 \cdot 10^{-8} \frac{200-150}{50} = 6,8 \cdot 10^{-8} \text{ М};$$

pH = 7,20.

✓ Во второй точке эквивалентности. В этот момент f = 200%, т. е. в растворе содержится только сульфат-ион в концентрации в два раза меньшей, чем исходная концентрация сернистой кислоты, поэтому

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K^a_{HSO_3^-}}{c_0}}$$

$$= \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 6,8 \cdot 10^{-8} \cdot 2}{0,1000}} = 1,17 \cdot 10^{-10} \text{ М};$$

pH = 9,93.

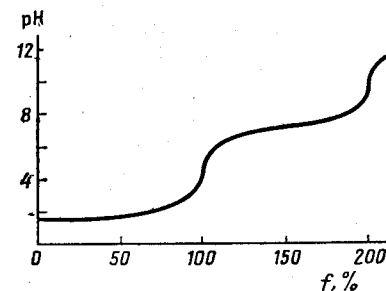


Рис. 7—3. Кривая титрования 0,1000 н. раствора сернистой кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия

✓ За второй точкой эквивалентности. Величина pH определяется концентрацией избыточного количества титранта

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_0(V_T - V_0)}{V_T + V_0}$$

Результаты вычислений приведены в табл. 7—3. По данным табл. 7—3 построена кривая титрования (рис. 7—3).

Титрование одноосновных оснований

Рассмотрим способы вычисления pH в моменты титрования, соответствующие различным участкам кривой титрования.

✓ До начала титрования. Раствор содержит только титруемое основание; pH раствора рассчитывают по исходной концентрации основания, используя в зависимости от силы основания формулы (2—3, 2—7) или (2—8). В случае титрования сильного основания:

$$[\text{OH}^-] = c_0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{c_0}$$

слабого основания:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_0}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b c_0}}, \text{ если } h < 5\%$$

или

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b \pm \sqrt{(K_b)^2 + 4K_b c_0}}{2}, \text{ если } h > 5\%$$

✓ До точки эквивалентности. Растворы представляют собой смесь неоттитрованного основания и сопряженной кислоты.

а. При титровании сильного основания pH рассчитывают по концентрации неоттитрованного основания, поскольку сопряженная кислота слишком слаба, чтобы оказать влияние на кислотно-основное равновесие:

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_0 c_0 - V_T c_T}{V_0 + V_T} = \frac{(1-f)c_0 V_0}{V_0 + V_T}$$

$$\text{Если } c_0 = c_T, \text{ то } [\text{OH}^-] = \frac{c_0(V_0 - V_T)}{V_0 + V_T}$$

Без учета изменения объема в процессе титрования

$$[\text{OH}^-] = c_0 - f c_T$$

Если $c_0 = c_T$, то $[\text{OH}^-] = c_0(1-f)$ или, если величина f выражена в процентах,

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_0(100-f)}{100}$$

б. При титровании слабого основания образующиеся растворы представляют собой буферные смеси. Расчет pH проводят по формуле (2—14):

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{BH}^+}}{c_B} = K_a \frac{f}{1-f}$$

или

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{100-f}{f}$$

Как и в случае построения кривых титрования слабых кислот, вблизи точки эквивалентности необходимо пользоваться более сложными формулами¹.

✓ В точке эквивалентности. Раствор содержит только слабую кислоту BH^+ в количестве, равном исходному количеству титруемого основания.

а. При титровании сильного основания образуется очень слабая сопряженная кислота, поэтому pH раствора определяется кислотно-основными свойствами растворителя. Для водных растворов

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w}$$

б. При титровании слабого основания образуется сопряженная кислота, pH раствора рассчитывают по формуле (2—4):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \frac{K_w}{K_b} c_{\text{BH}^+}} = \sqrt{\frac{K_w c_0}{K_b(V_0 + V_T)}}$$

Если $c_0 = c_T$, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w c_0}{K_b \cdot 2}}$$

✓ За точкой эквивалентности. Раствор представляет собой смесь слабой и сильной (титранта) кислот. Величина pH раствора определяется избытком добавленного титранта, поскольку сильная кислота подавляет диссоциацию слабой кислоты:

$$[\text{H}^+] = \frac{V_T c_T - V_0 c_0}{V_0 + V_T}$$

Если $c_0 = c_T$, то

$$[\text{H}^+] = \frac{c_0(V_T - V_0)}{V_T + V_0}$$

Без учета изменения объема в процессе титрования

$$[\text{H}^+] = f c_T - c_0$$

¹ Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. М., Мир, 1975, с. 174.

Если $c_T = c_0$, то $[H^+] = c_0(f-1)$, или, если величина f выражена в процентах,

$$[H^+] = c_0 \frac{f-100}{100}.$$

На кривых титрования одноосновных оснований наблюдается один скачок, величина которого зависит от тех же факторов, что и величина скачка на кривых титрования одноосновных кислот.

Пример 4. Постройте кривую титрования 100,0 мл 0,1000 н. раствора аммиака 0,1000 н. раствором соляной кислоты.

Решение. Титруется слабое основание ($K_{NH_3}^b = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

По условию $c_0 = c_T = 0,1000$, $V_0 = 100,0$.

До начала титрования:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{NH_3}^b c_0} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1000} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ М};$$

$$pOH = 2,88;$$

$$pH = 14,00 - 2,88 = 11,12.$$

До точки эквивалентности:

$$[H^+] = K_{NH_4^+}^a = \frac{K_w}{K_{NH_3}^b} \cdot \frac{f}{100-f} = 5,68 \cdot 10^{-10} \frac{f}{100-f}.$$

Таблица 7-4

Значения pH при титровании 0,1000 н. раствора аммиака 0,1000 н. раствором соляной кислоты

f, %	Состав раствора, %		pH-определяющие компоненты	Формула расчета $[H^+]$	pH
	NH ₃	NH ₄ ⁺			
0	100,0	—	NH ₃	$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{NH_3}^b c_0}}$	11,12
50,0	50,0	50,0	смесь NH ₃ и NH ₄ ⁺	$[H^+] = K_{NH_4^+}^a \frac{f}{100-f}$	9,25
90,0	10,0	90,0	»	»	8,29
99,0	1,0	99,0	»	»	7,25
100,0	—	100,0	NH ₄ ⁺	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{NH_4^+}^a c_0}{2}}$	5,27
100,1	—	100,0 + 1 HCl	HCl	$[H^+] = \frac{c_0(V_T - V_0)}{V_0 + V_T}$	3,30
110,0	—	100,0 + 10 HCl	»	»	2,32

Например, при добавлении 50,0 мл титранта ($f = 50\%$):

$$[H^+] = 5,68 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{50}{100-50} = 5,68 \cdot 10^{-10} \text{ М};$$

$$pH = 9,25.$$

В точке эквивалентности:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{NH_4^+}^a c_0}{2}} = \sqrt{\frac{5,68 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1000}{2}} = 5,33 \cdot 10^{-6} \text{ М};$$

$$pH = 5,27.$$

За точкой эквивалентности:

$$[H^+] = \frac{c_0(V_T - V_0)}{V_T + V_0}.$$

Например, при добавлении 110,0 мл титранта

$$[H^+] = \frac{0,1000(110,0 - 100,0)}{100,0 + 110,0} = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ М};$$

$$pH = 2,32.$$

Результаты расчета приведены в табл. 7—4. По данным табл. 7—4 строим кривую титрования (рис. 7—4).

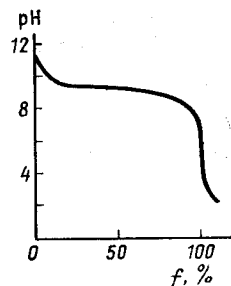


Рис. 7—4. Кривая титрования 0,1000 н. раствора аммиака 0,1000 н. раствором соляной кислоты

Титрование многоосновных оснований

Построение кривых титрования многоосновных оснований принципиально не отличается от построения кривых титрования многоосновных кислот. Убедимся в этом на конкретном примере.

Пример 5. Постройте кривую титрования 100,0 мл 0,1000 н. раствора карбоната натрия 0,1000 н. раствором соляной кислоты.

Решение. Титруется двухосновное основание; последовательные константы диссоциации отличаются более чем в 10^4 раз:

$$K_{CO_3^{2-}}^b = \frac{K_w}{K_{HCO_3^-}^a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,0 \cdot 10^{-11}} = 2,0 \cdot 10^{-4};$$

$$K_{HCO_3^-}^b = \frac{K_w}{K_{H_2CO_3}^a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

До начала титрования. В растворе содержится основание, карбонат-ион, степень диссоциации которого не превышает 5%, поэтому для расчета pH используется формула (2—7):

$$[OH^-] = \sqrt{K_{CO_3^{2-}}^b c_0} = \sqrt{2,0 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1000} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ М};$$

$$pOH = 2,35;$$

$$pH = 14,00 - 2,35 = 11,65.$$

До первой точки эквивалентности. Раствор представляет собой смесь неоттитрованного карбонат-иона и образующегося гидрокарбонат-иона (буферная смесь):

$$[H^+] = K^a \frac{c_{HCO_3^-}}{c_{CO_3^{2-}}} = K^a \frac{f}{100-f}$$

Например, при добавлении 25,0 мл титранта ($f=50\%$):

$$[H^+] = 5,0 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{50}{100-50} = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ М;}$$

$$pH = 10,30.$$

В первой точке эквивалентности. В этот момент $f=100\%$, т. е. в растворе содержится только гидрокарбонат-ион в концентрации в 1,5 раза меньшей, чем исходная концентрация карбоната натрия. Для расчета pH используется формула (2-13), так как

$$K^a_{HCO_3^-} \frac{c_{HCO_3^-}}{c_{H_2CO_3}} \gg K_w \text{ и } c_{HCO_3^-} \gg K^a_{H_2CO_3}$$

$$[H^+] = \sqrt{K^a_{H_2CO_3} K^a_{HCO_3^-}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5,0 \cdot 10^{-11}} = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ М;}$$

$$pH = 8,33.$$

Таблица 7-5

Значения pH при титровании 0,1000 н. раствора карбоната натрия 0,1000 н. раствором соляной кислоты

f, %	Состав раствора, %	pH-определяющие компоненты	pH
0	CO ₃ ²⁻ (100)	CO ₃ ²⁻	11,65
50	CO ₃ ²⁻ (50) и HCO ₃ ⁻ (50)	смесь CO ₃ ²⁻ и HCO ₃ ⁻	10,30
90	CO ₃ ²⁻ (10) и HCO ₃ ⁻ (90)	„	9,35
99	CO ₃ ²⁻ (1) и HCO ₃ ⁻ (99)	„	8,31
100	HCO ₃ ⁻ (100)	HCO ₃ ⁻	8,33
101	HCO ₃ ⁻ (99) и H ₂ CO ₃ (1)	смесь HCO ₃ ⁻ и H ₂ CO ₃	8,35
110	HCO ₃ ⁻ (90) и H ₂ CO ₃ (10)	„	7,35
150	HCO ₃ ⁻ (50) и H ₂ CO ₃ (50)	„	6,35
190	HCO ₃ ⁻ (10) и H ₂ CO ₃ (90)	„	5,39
199	HCO ₃ ⁻ (1) и H ₂ CO ₃ (99)	„	4,36
200	H ₂ CO ₃ (100)	H ₂ CO ₃	3,85
201	H ₂ CO ₃ (100), HCl (1)	HCl	3,30
210	H ₂ CO ₃ (100), HCl (10)	„	2,32

За первой точкой эквивалентности. Раствор представляет собой смесь неоттитрованного гидрокарбонат-иона и образующейся угольной кислоты (буферная смесь), поэтому

$$[H^+] = K^a_{H_2CO_3} \frac{c_{H_2CO_3}}{c_{HCO_3^-}} = K^a_{H_2CO_3} \frac{f-100}{200-f}$$

Например, при добавлении 75,0 мл титранта ($f=150\%$):

$$[H^+] = 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{150-100}{200-150} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ М;}$$

$$pH = 6,35.$$

Во второй точке эквивалентности. Раствор содержит угольную кислоту. Учитывая, что максимальная растворимость углекислого газа составляет $4,5 \cdot 10^{-2}$ М, концентрация угольной кислоты не может превышать $4,5 \cdot 10^{-2}$ М:

$$[H^+] = \sqrt{K^a_{H_2CO_3} c_{H_2CO_3}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,5 \cdot 10^{-2}} = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ М;}$$

$$pH = 3,85.$$

За второй точкой эквивалентности величина pH определяется концентрацией титранта

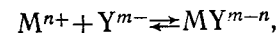
$$[H^+] = \frac{c_0(V_T - V_0)}{V_T + V_0}$$

Результаты вычислений представлены в табл. 7-5. По данным табл. 7-5 была построена кривая титрования (рис. 7-5).

ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ХЕЛАТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

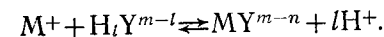
Хелатометрическое титрование основано на реакции между ионами металла и полиаминокарбоновыми кислотами (комплексонами). Чаще всего в качестве титранта используют этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) или ее динатриевую соль.

Реакцию между металлом и комплексом можно выразить уравнением



где Y^{m-} — анион комплексона.

Учитывая, что в зависимости от pH в той или иной степени протекает конкурирующая кислотно-основная реакция с участием Y^{m-} , реакцию нужно записывать следующим образом:



Состояние равновесия этой реакции характеризуется условной

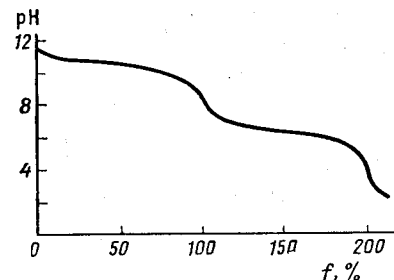


Рис. 7-5. Кривая титрования 0,1000 н. раствора карбоната натрия 0,1000 н. раствором соляной кислоты

константой устойчивости комплексопата

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{[M]c_Y} = \beta_{MY}^p \alpha_Y,$$

где β_{MY}^p — табличная константа устойчивости комплексопата, приводимая обычно для ионной силы 0,1; α_Y — коэффициент, учитывающий степень протекания конкурирующей кислотно-основной реакции с участием аниона комплексопата.

$$\alpha_Y = \frac{K_1 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1[H^+] + \dots + K_1 K_2 \dots K_n},$$

где $K_1, K_2, \dots, K_n$ — константы диссоциации комплексопата.

Кривую титрования строят в координатах отрицательный логарифм равновесной концентрации металла — объем титранта (или степень оттитрованности). Принцип построения кривых титрования тот же, что и в методе кислотно-основного титрования.

✓ До начала титрования. В отсутствие конкурирующих реакций с участием металла равновесная концентрация металла равна его исходной концентрации c_0 , поэтому $pM = -\lg c_0$.

✓ До точки эквивалентности. Величина pM определяется концентрацией неоттитрованного металла, так как диссоциацией комплексопата в условиях избытка металла обычно можно пренебречь. Следовательно,

$$[M] = \frac{V_0 c_0 - V_T c_T}{V + V_T}.$$

✓ В точке эквивалентности. Для расчета pM необходимо использовать условную константу устойчивости комплексопата. Поскольку в данный момент в растворе нет избытка ни металла, ни титранта, то

$$[M] = c_Y \text{ и } [MY] = c_0.$$

Следовательно,

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{[M]c_Y} = \frac{c_0}{[M]^2}.$$

Отсюда

$$[M] = \sqrt{\frac{c_0}{\beta_{MY}}};$$

$$pM = \frac{1}{2}(pc_0 + \lg \beta_{MY}).$$

✓ За точкой эквивалентности. При дальнейшем прибавлении титранта концентрация комплексопата остается постоянной $[MY] = c_0$. Следовательно,

$$[M] = \frac{[MY]}{\beta_{MY}c_Y} = \frac{c_0}{\beta_{MY}c_Y};$$

$$pM = pc_0 + \lg \beta_{MY} + \lg c_Y.$$

Заметим, что при добавлении 100%-ного избытка титранта

$$[MY] = c_Y = c_0, \text{ т. е. } pM = \lg \beta_{MY}.$$

Из приведенных уравнений видно, что величина pM не зависит от pH раствора до точки эквивалентности, но зависит от pH в точке эквивалентности и во всех остальных точках, следующих за ней.

Пример 6. Постройте кривые титрования 100,0 мл 0,100 М раствора хлорида магния 0,100 М раствором ЭДТА при pH 6,0; 8,0 и 9,0 и ионной силе 0,1. Конкурирующими реакциями с участием иона магния пренебречь.

Решение. Рассчитаем условную константу устойчивости комплексопата магния при pH 6,0; 8,0 и 9,0, взяв табличное значение константы устойчивости при ионной силе 0,1 ($\beta_{MgY}^p = 4,9 \cdot 10^8$). Величины α_Y — коэффициентов при различных значениях pH приводятся в литературе¹; при pH 6,0 $\alpha_Y = 2,2 \cdot 10^{-5}$, при pH 8,0 $\alpha_Y = 5,4 \cdot 10^{-3}$ и при pH 9,0 $\alpha_Y = 5,2 \cdot 10^{-2}$.

Следовательно:

$$\begin{array}{lll} pH \ 6,0 & \beta_{MgY} = 1,1 \cdot 10^4, & \lg \beta = 4,0; \\ pH \ 8,0 & \beta_{MgY} = 2,6 \cdot 10^6, & \lg \beta = 6,4; \\ pH \ 9,0 & \beta_{MgY} = 2,5 \cdot 10^7, & \lg \beta = 7,4. \end{array}$$

До начала титрования

$$pMg = -\lg c_0 = 1,0.$$

До точки эквивалентности

$$[Mg^{2+}] = c_0 \frac{V_0 - V_T}{V + V_T} = 0,100 \frac{100,0 - V_T}{100,0 + V_T}.$$

В точке эквивалентности

$$pMg = \frac{1}{2}(pc_0 + \lg \beta_{MgY}) = \frac{1}{2}(1,0 + \lg \beta_{MgY}).$$

Таблица 7-6

Значения pMg при титровании 0,100 М раствора хлорида магния 0,100 М раствором ЭДТА

f, %	Состав раствора, %			pMg		
	Mg ²⁺	Y	MgY	pH 6,0	pH 8,0	pH 9,0
0	100	—	—	1,0	1,0	1,0
50	50	—	50	1,5	1,5	1,5
90	10	—	90	2,3	2,3	2,3
99	1	—	99	3,3	3,3	3,3
100	—	—	100	2,5	3,7	4,2
110	—	10	100	2,7	5,1	6,1
150	—	50	100	3,3	5,7	6,7
200	—	100	100	4,0	6,4	7,9

¹ Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М., Мир, 1979, т. 1, с. 307.

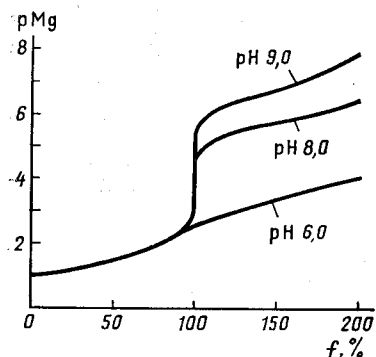
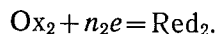
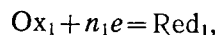


Рис. 7—6. Кривая титрования 0,1000 М раствора хлорида магния 0,1000 М раствором ЭДТА

ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

При окислительно-восстановительном титровании в растворе протекают полуреакции



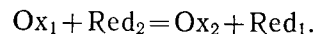
Любой участник этих полуреакций может быть как титрантом, так и титруемым веществом. Так, если титрантом является Ox_1 , то титруемое вещество — Red_2 ; если титрант Ox_2 , титруемое вещество — Red_1 . И наоборот, в качестве титрантов могут выступать Red_1 или Red_2 , а титруемыми веществами будут Ox_2 и Ox_1 соответственно.

Для каждой полуреакции в соответствии с уравнением Нернста (влиянием ионной силы пренебрегаем)

$$E_1 = E^\circ_1 + \frac{0,058}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}, \quad (\text{I})$$

$$E_2 = E^\circ_2 + \frac{0,058}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}. \quad (\text{II})$$

При титровании между титрантом и титруемым веществом протекает реакция



После добавления каждой порции титранта в растворе устанавливается равновесие. Система приобретает потенциал E , зависящий от соотношения концентраций исходных веществ и продуктов. Поэтому логично в качестве изменяющегося параметра при построении кривых титрования использовать потенциал системы. При равновесии потенциалы полуреакций равны

$$E = E_1 = E_2,$$

За точкой эквивалентности

$$\begin{aligned} p\text{Mg} &= p c_0 + \lg \beta_{\text{MgY}} + \lg c_Y = \\ &= 1,0 + \lg \beta_{\text{MgY}} + \lg c_Y, \end{aligned}$$

где

$$c_Y = c_0 \frac{V_T - V_0}{V_T + V_0}.$$

При 100%-ном избытке титранта

$$p\text{Mg} = \lg \beta_{\text{MgY}}.$$

Результаты расчета приведены в табл. 7—6. Кривые титрования, построенные по данным табл. 7—6, приведены на рис. 7—6.

поэтому для расчета E можно использовать и уравнение (I), и уравнение (II). При выборе уравнения руководствуются соображениями удобства и простоты вычислений. До точки эквивалентности удобно использовать уравнение для полуреакции с участием титруемого вещества, после точки эквивалентности — уравнение полуреакции с участием титранта. Действительно, до точки эквивалентности весь добавленный титрант превращается в сопряженную форму, поэтому для расчета потенциала сначала необходимо вычислить константу равновесия реакции, чтобы найти равновесную концентрацию титранта. Расчет упрощается, если воспользоваться полуреакцией с участием титруемого вещества, поскольку концентрации окисленной и восстановленной форм его найти легко: количество сопряженной формы титруемого вещества, образовавшейся при титровании, равно количеству добавленного титранта. За точкой эквивалентности картина обратная: все титруемое вещество превращено в сопряженную форму и равновесная концентрация исходной формы ничтожно мала. Чтобы найти ее, опять необходима константа равновесия реакции. Поэтому удобнее воспользоваться полуреакцией с участием титранта, концентрации окисленной и восстановленной форм которого найти легко: в результате титрования образуется столько же сопряженной формы титранта, сколько титруемого вещества содержалось в исходном растворе.

При построении кривых окислительно-восстановительного титрования потенциал системы до начала титрования не рассчитывают, поскольку в исходном растворе известна концентрация только одной из сопряженных форм титруемого вещества.

До точки эквивалентности. Пусть титруемое вещество — восстановитель, тогда

$$E = E^\circ_1 + \frac{0,058}{n_1} \lg \frac{f}{100-f}.$$

Если титруемое вещество — окислитель, то

$$E = E^\circ_1 + \frac{0,058}{n_1} \lg \frac{100-f}{f}.$$

За точкой эквивалентности. Если титруемое вещество восстановитель, а титрант — окислитель,

$$E = E^\circ_2 + \frac{0,058}{n_2} \lg \frac{f-100}{100}.$$

В случае, если титрант — восстановитель,

$$E = E^\circ_2 + \frac{0,058}{n_2} \lg \frac{100}{f-100}.$$

В точке эквивалентности неудобно рассчитывать потенциал ни по полуреакции титранта, ни по полуреакции титруемого вещества, поскольку в обоих случаях концентрация одной из сопряженных форм исчезающе мала. Чтобы не прибегать к громоздким вычислениям с использованием константы равновесия (хотя это и воз-

можно), используем следующий несложный прием. Запишем уравнение Нернста в точке эквивалентности для каждой полуреакции

$$E_{т.э.} = E_1^0 + \frac{0,058}{n_1} \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$E_{т.э.} = E_2^0 + \frac{0,058}{n_2} \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

Сложим оба уравнения, предварительно умножив их на n_1 и n_2 соответственно

$$(n_1 + n_2) E_{т.э.} = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0 + \frac{0,058 \cdot n_1 n_2}{n_1 n_2} \lg \frac{[Ox_1] [Ox_2]}{[Red_1] [Red_2]}$$

Обратим внимание на выражение под знаком логарифма. В точке эквивалентности концентрации реагирующих веществ находятся в стехиометрических отношениях:

$$\frac{[Ox_1]}{[Red_2]} = \frac{n_2}{n_1}, \quad \frac{[Ox_2]}{[Red_1]} = \frac{n_1}{n_2}$$

Другими словами,

$$\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = \frac{[Red_2]}{[Ox_2]}$$

Следовательно, величина под знаком логарифма равна 1.

$$(n_1 + n_2) E_{т.э.} = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0, \\ E_{т.э.} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} \quad (7-1)$$

Как видно, во все уравнения для расчета E входят величины стандартных потенциалов. Если в процессе титрования возможно протекание конкурирующей реакции или нельзя пренебречь ионной силой, стандартные потенциалы следует заменить формальными.

На величину скачка на кривой окислительно-восстановительного титрования влияет ряд факторов.

Природа титруемого вещества и титранта. Чем больше разница стандартных потенциалов титруемого вещества и титранта, тем больше скачок титрования.

Величина рН. Если в полуреакциях окисления-восстановления участвуют ионы водорода, их концентрация входит в уравнение Нернста и, следовательно, влияет на величину скачка титрования. В этом случае вместо стандартного потенциала используют формальный

$$E^0 = E^0 - 0,058 \frac{m}{n} \text{ рН},$$

где m — стехиометрический коэффициент при H^+ .

Конкурирующие реакции комплексобразования с участием окисленной или восстановленной форм. В этом случае, так же как и в предыдущем, следует при расчете кривой титрования пользоваться формальными потенциалами вместо стандартных.

Таблица 7-7

Значения E при титровании 0,1000 н. раствора сульфата железа (II) сульфатом церия (IV) в 1 М H_2SO_4

f, %	Состав раствора, %	Потенциал-определяющая система	Формула расчета	E, В
10	Fe(II) (90), Fe(III) (10), Ce(III) (10)	Fe(III)/Fe(II)	$E = 0,68 + 0,058 \lg \frac{10}{100-10}$	0,62
50	Fe(II) (50), Fe(III) (50), Ce(III) (50)	"	$E = 0,68 + 0,058 \lg \frac{50}{100-50}$	0,68
90	Fe(II) (10), Fe(III) (90), Ce(III) (90)	"	$E = 0,68 + 0,058 \lg \frac{90}{100-90}$	0,74
100	Fe(III) (100), Ce(III) (100)	Fe(III)/Ce(III)	$E = \frac{0,68+1,44}{2}$	1,06
110	Fe(III) (100), Ce(III) (10), Ce(IV) (100)	Ce(IV)/Ce(III)	$E = 1,44 + 0,058 \lg \frac{110-100}{100}$	1,38
150	Fe(III) (100), Ce(III) (100), Ce(IV) (50)	"	$E = 1,44 + 0,058 \lg \frac{150-100}{100}$	1,42
200	Fe(III) (100), Ce(III) (100), Ce(IV) (100)	"	$E = 1,44 + 0,058 \lg \frac{200-100}{100}$	1,44

Пример 7. Постройте кривую титрования 100,0 мл 0,1000 н. раствора сульфата железа(II) 0,1000 н. раствором сульфата церия(IV) в 1 М H_2SO_4 .

Решение. В справочных таблицах есть формальные потенциалы пар Fe(III)/Fe(II) и Ce(IV)/Ce(III) в 1 М растворе серной кислоты: $E^0_{Fe(III)/Fe(II)} = +0,68$ В и $E^0_{Ce(IV)/Ce(III)} = +1,44$ В. Воспользуемся ими для расчета кривой титрования. В данном случае титруемое вещество — восстановитель, титрант — окислитель.

До точки эквивалентности

$$E = E^0_{Fe(III)/Fe(II)} + 0,058 \lg \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]} = \\ = 0,68 + 0,058 \lg \frac{f}{100-f}$$

В точке эквивалентности

$$E_{т.э.} = \frac{E^0_{Fe(III)/Fe(II)} + E^0_{Ce(IV)/Ce(III)}}{1+1} =$$

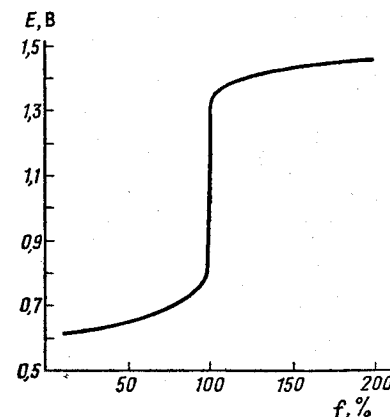


Рис. 7-7. Кривая титрования 0,1000 н. раствора сульфата железа (II) 0,1000 н. раствором сульфата церия (IV) в 1 М H_2SO_4

$$= \frac{0,68 + 1,44}{2} = 1,06 \text{ В.}$$

За точкой эквивалентности

$$E = E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}^{0'} + 0,058 \lg \frac{[\text{Ce(IV)}]}{[\text{Ce(III)}]} = 1,44 + 0,058 \lg \frac{100}{f-100}.$$

Результаты вычислений приведены в табл. 7—7. По данным табл. 7—7 построена кривая титрования (рис. 7—7).

ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Метод осадительного титрования основан на образовании малорастворимых соединений при взаимодействии титруемого вещества и титранта. Метод применяется в основном для определения ионов серебра, галогенид- и тиоцианат-ионов.

Кривую титрования строят в координатах отрицательный логарифм равновесной концентрации титруемого вещества — объем титранта (или степень оттитрованности). Вместо логарифма концентрации титруемого иона по оси ординат можно отложить логарифм равновесной концентрации титранта. Для выбора индикатора достаточно рассчитать одну из этих кривых.

До начала титрования. В отсутствие конкурирующих реакций равновесная концентрация титруемого иона А равна его исходной концентрации c_0 , следовательно,

$$pA = -\lg c_0.$$

До точки эквивалентности. Величина pA определяется концентрацией неоттитрованного иона А, поскольку растворимость образующего соединения в условиях избытка одноименного иона очень мала. С учетом изменения объема при титровании

$$[A] = \frac{V_0 c_0 - V_T c_T}{V_0 + V_T}.$$

Если $c_0 = c_T$, то

$$[A] = \frac{c_0 (V_0 - V_T)}{V_0 + V_T}.$$

Пренебрегая изменением объема в процессе титрования и полагая $c_0 = c_T$, получаем

$$[A] = c_0 (1 - f),$$

или $[A] = \frac{c_0 (100 - f)}{100}$, если f выражена в процентах.

Концентрация титранта (В) связана с концентрацией титруемого иона через произведение растворимости

$$[B] = \frac{PP_{AB}}{[A]} \text{ и } pB = pPP_{AB} - pA.$$

В точке эквивалентности. В растворе нет ни избытка титруемого иона, ни избытка титранта, поэтому равновесная концент-

рации А определяется растворимостью осадка (AB)

$$[A] = [B] = \sqrt{PP_{AB}}$$

для бинарного соединения.

За точкой эквивалентности. В растворе имеется избыток титранта, т. е. избыток одноименных ионов В. Поэтому

$$[A] = \frac{PP_{AB}}{[B]} \text{ и } pA = pPP_{AB} - pB.$$

С учетом изменения объема

$$[B] = \frac{V_T c_T - V_0 c_0}{V_0 - V_T}.$$

При $c_0 = c_T$

$$[B] = \frac{c_0 (V_T - V_0)}{V_0 - V_T}.$$

Пренебрегая изменением объема и полагая $c_0 = c_T$, получаем

$$[B] = c_0 (f - 1), \text{ или}$$

$$[B] = \frac{c_0 (f - 100)}{100},$$

если f выражена в процентах.

Пример 8. Постройте кривую титрования 100,0 мл 0,1000 н. раствора нитрата серебра 0,1000 н. раствором бромида калия. Изменением объема при титровании пренебрегите.

Решение. По условию $c_0 = c_T = 0,1000 \text{ н.}$

$$V_0 = 100,0.$$

До начала титрования

$$[Ag^+] = c_0 = 0,1000 \text{ М}$$

$$pAg = 1,00 \text{ и } pBr = pPP_{AgBr} - pAg = 12,28 - pAg.$$

До точки эквивалентности

$$[Ag^+] = \frac{c_0 (100 - f)}{100} = \frac{0,1000 (100 - f)}{100} = (100 - f) \cdot 10^{-3}.$$

В точке эквивалентности

$$[Ag^+] = \sqrt{PP_{AgBr}} = \sqrt{5,2 \cdot 10^{-13}} = 7,21 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

За точкой эквивалентности

$$[Ag^+] = \frac{PP_{AgBr}}{[Br^-]},$$

$$[Br^-] = \frac{c_0 (f - 100)}{100} = (f - 100) \cdot 10^{-3}.$$

Таблица 7-8

Значения pAg при титровании 0,1000 н. раствора нитрата серебра 0,1000 н. раствором бромида калия

$f, \%$	Не оттитровано $Ag^+, \%$	Избыток $Br^-, \%$	Формула расчета $[Ag^+]$	pAg
0	100,0	—	$[Ag^+] = c_0$	1,0
50,0	50,0	—	$[Ag^+] = (100 - f) \cdot 10^{-3}$	1,3
90,0	10,0	—	»	2,0
99,0	1,0	—	»	3,0
99,9	0,1	—	»	4,0
100,0	—	—	$[Ag^+] = \sqrt{PP_{AgBr}}$	6,1
100,1	—	0,1	$[Ag^+] = \frac{PP_{AgBr}}{(f - 100) \cdot 10^{-3}}$	8,3
101,0	—	1,0	»	9,3
110,0	—	10,0	»	10,3

Таблица 7-9

Значения pBr при титровании 0,1000 н. раствора нитрата серебра 0,1000 н. раствором бромида калия

$f, \%$	Не оттитровано $Ag^+, \%$	Избыток $Br^-, \%$	Формула расчета	pBr
0	100,0	—		
50,0	50,0	—	$[Br^-] = 12,3 - pAg$	11,0
90,0	10,0	—	»	10,3
99,0	1,0	—	»	9,3
99,9	0,1	—	»	8,3
100,0	—	—	$[Br^-] = \sqrt{PP_{AgBr}}$	6,1
100,1	—	0,1	$[Br^-] = \frac{c_0(f - 100)}{100}$ или $[Br^-] = 12,3 - pAg$	4,0
101,1	—	1,0	»	3,0
110,0	—	10,0	»	2,0

Результаты вычислений приведены в табл. 7—8. По данным табл. 7—8 строим кривую титрования (рис. 7—8).

С учетом изменения объема раствора при титровании мы получили бы расхождения в десятых долях pAg . Например, при до-

бавлении 50% титранта

$$[Ag^+] = \frac{c_0(V_0 - V_T)}{V_0 + V_T} = \frac{0,1000(100 - 50)}{100 + 50} = 3,3 \cdot 10^{-2} M,$$

$pAg = 1,48$ (вместо 1,3, см. табл. 7—8).

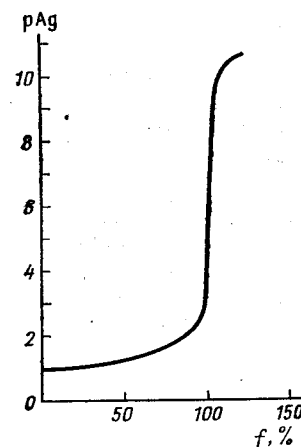


Рис. 7—8. Кривая титрования 0,1000 н. раствора нитрата серебра 0,1000 н. раствором бромида калия

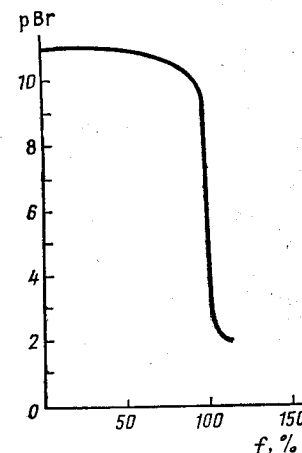


Рис. 7—9. Кривая титрования 0,1000 н. раствора бромида калия 0,1000 н. раствором нитрата серебра

Аналогично можно построить кривую титрования в координатах: $pBr - f$.

Кривая по данным табл. 7—9 представлена на рис. 7—9. Как видно, обе кривые титрования симметричны.

РАСЧЕТ ИНДИКАТОРНЫХ ОШИБОК ТИТРОВАНИЯ

Очень редко удастся подобрать индикатор, окраска которого изменялась бы строго по достижении pH , pM или E в точке эквивалентности. В результате всегда возникает систематическая ошибка, поскольку титрование заканчивается либо раньше, либо позже точки эквивалентности. Правильный выбор индикатора позволяет свести ошибку к минимуму. Для этого полезно уметь рассчитывать индикаторные ошибки титрования.

Удобнее всего было бы выражать ошибку титрования через разность объемов титранта, необходимого для достижения точки эквивалентности и затраченного для достижения перехода окраски индикатора. Практически это невозможно, так как известен только объем титранта, израсходованный на титрование с данным индикатором. Поэтому ошибку выражают как разность между исходным количеством титруемого вещества и количеством его, оставшимся при достижении конечной точки титрования, расчи-

танным по величине pH и E в момент перехода окраски индикатора.]

Рассмотрим примеры вычисления индикаторных ошибок титрования.

Метод кислотно-основного титрования

Титрование сильной кислоты сильным основанием или наоборот. Пусть для титрования взято V_0 мл раствора сильной кислоты с нормальностью N_0 . Следовательно, исходное количество кислоты равно $\frac{N_0 V_0}{1000}$.

Если индикатор имеет $pT < pH_{т.э.}$, то титрование заканчивается раньше точки эквивалентности; на это затрачивается V_T мл титранта. Следовательно, в момент перехода окраски индикатора количество неоттитрованной кислоты равно

$$\frac{[H^+](V_0 + V_T)}{1000}.$$

Нетрудно видеть, что $[H^+] = 10^{-pT}$. Строго говоря, концентрация ионов водорода в растворе определяется не только неоттитрованной кислотой, но и диссоциацией воды. Поэтому следует ввести поправку на диссоциацию воды:

$$X = \frac{V_0 + V_T}{1000} ([H^+] - [OH^-]) = \frac{V_0 + V_T}{1000} \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right).$$

Отсюда относительная ошибка титрования равна:

$$\Delta, \% = \frac{V_0 + V_T}{N_0 V_0} \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right). \quad (7-2)$$

Если титранта добавлено больше, чем нужно для достижения точки эквивалентности ($[H^+] \ll K_w/[H^+]$), знак ошибки меняется.

В большинстве случаев (за исключением титрования очень разбавленных растворов и применения индикаторов с pT , очень близким к $pH_{т.э.}$) диссоциацией воды можно пренебречь и упростить формулы для расчета.

Итак, при титровании сильной кислоты

$$\Delta, \% = - \frac{(V_0 + V_T) 10^{-pT}}{N_0 V_0} \cdot 100, \text{ если } pT < pH_{т.э.}; \quad (7-3)$$

$$\Delta, \% = + \frac{(V_0 + V_T) 10^{-(14-pT)}}{N_0 V_0} \cdot 100, \text{ если } pT > pH_{т.э.} \quad (7-4)$$

Для сильного основания

$$\Delta, \% = - \frac{(V_0 + V_T) 10^{-(14-pT)}}{N_0 V_0} \cdot 100, \text{ если } pT > pH_{т.э.}; \quad (7-5)$$

$$\Delta, \% = + \frac{(V_0 + V_T) 10^{-pT}}{N_0 V_0} \cdot 100, \text{ если } pT < pH_{т.э.} \quad (7-6)$$

Пример 9. Рассчитайте ошибку титрования 10,0 мл 0,1000 н. раствора соляной кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия с индикатором метиловым оранжевым (pT 4,0).

Решение. В данном случае титрование закончено до достижения точки эквивалентности ($pT < pH_{т.э.}$) и ошибка титрования определяется количеством неоттитрованной кислоты. Расчет проводим по формуле (2), полагая, что израсходовано около 10 мл титранта:

$$\Delta = - \frac{20,0 \cdot 1 \cdot 10^{-4}}{10,0 \cdot 1,000 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 = -0,2\%.$$

Пример 10. Рассчитайте ошибку титрования 10,0 мл 0,1000 н. раствора соляной кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия с индикатором фенолфталеином (pT 9,0).

Решение. Поскольку $pT > pH_{т.э.}$, то при применении индикатора фенолфталеина раствор перетитрован. Следовательно, ошибка титрования определяется избыточным количеством добавленного титранта. По формуле (3) находим

$$\Delta = + \frac{20,0 \cdot 10^{-(14-9)}}{10,0 \cdot 1,000 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 = +0,02\%.$$

Пример 11. Рассчитайте ошибку титрования 10,0 мл 0,1000 н. раствора гидроксида натрия 0,0500 н. раствором соляной кислоты с индикатором тимолфталеином (pT 10,0).

Решение. При применении индикатора тимолфталеина гидроксид натрия будет недотитрован, так как соляной кислоты добавлено меньше, чем нужно для достижения точки эквивалентности ($pT > pH_{т.э.}$). Учитывая, что на титрование 10,0 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия требуется примерно 20 мл 0,0500 н. раствора соляной кислоты, по формуле (3) находим ошибку титрования:

$$\Delta = - \frac{30,0 \cdot 10^{-(14-10)}}{10,0 \cdot 1,000 \cdot 10^{-1}} = -0,3\%.$$

Титрование слабой кислоты сильным основанием. Если для титрования слабой кислоты сильным основанием применяют индикатор с $pT > pH_{т.э.}$, то ошибка в этом случае определяется избытком добавленного титранта, поскольку раствор перетитрован. Следовательно, для вычисления ошибки титрования пригодна формула (3), применявшаяся ранее для вычисления ошибки титрования сильной кислоты сильным основанием.

Пример 12. Рассчитайте ошибку титрования 0,1000 н. раствора уксусной кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина (pT 9,0).

Решение. При титровании уксусной кислоты гидроксидом натрия в точке эквивалентности в растворе содержится ацетат натрия, pH равен 8,72 (см. пример 2). Поскольку в данном случае

$pT > pN_{т.э.}$, раствор перетитрован и ошибка титрования равна:

$$\Delta = + \frac{20,0 \cdot 10^{-14-9}}{10,0 \cdot 1,000 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 = +0,02\%.$$

Если титрование слабой кислоты НА сильным основанием ведут в присутствии индикатора с $pT < pN_{т.э.}$, то в момент перехода окраски индикатора остается недотитрованным некоторое количество кислоты НА. Равновесие между недотитрованной НА и образовавшимся в результате титрования сопряженным основанием А- описывается константой диссоциации НА

$$K^a_{НА} = \frac{[H^+][A^-]}{[НА]}.$$

Отсюда

$$\frac{\text{количество неоттитрованной НА}}{\text{количество оттитрованной НА}} = \frac{[НА]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K^a_{НА}} = \frac{10^{-pT}}{K^a_{НА}} = \frac{a}{b}.$$

Поскольку $a+b=100\%$, то относительная ошибка титрования составляет:

$$-\Delta, \% = \frac{a}{a+b} \cdot 100.$$

Пример 13. Рассчитайте ошибку титрования 0,1000 н. раствора уксусной кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора метилового оранжевого (pT 4,0).

Решение. Титрование закончено раньше точки эквивалентности, так как $pN_{т.э.}$ равен 8,72 (см. пример 2). Следовательно, в растворе в момент перехода окраски индикатора остается неоттитрованная уксусная кислота. Рассчитаем сколько процентов уксусной кислоты осталось неоттитровано:

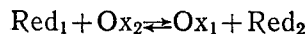
$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[H^+]}{K^a_{CH_3COOH}} = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1,76 \cdot 10^{-4}} = \frac{5,68}{1}.$$

Отсюда

$$\Delta = [CH_3COOH] = \frac{5,68}{6,68} \cdot 100 = -85\%.$$

Метод окислительно-восстановительного титрования

Допустим, что для фиксирования конца титрования восстановителя (Red_1) стандартным раствором окислителя (Ox_2) по реакции



применяется окислительно-восстановительный индикатор с интервалом перехода окраски $E^0_{инд} \pm 0,058/n$. В момент изменения окраски индикатора $E = E^0_{инд}$ и

$$E^0_{инд} = E^0_{Ox_1/Red_1} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}.$$

Если $E^0_{инд} < E_{т.э.}$, то часть Red_1 недотитрована и наблюдается отрицательная ошибка титрования. Абсолютную ошибку титрования вычислить легко:

$$E^0_{инд} = E^0_{Ox_1/Red_1} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{100-X}{X}.$$

Здесь X — количество недотитрованного восстановителя или абсолютная ошибка, выраженная в процентах.

Пример 14. Вычислить ошибку титрования железа(II) раствором бихромата калия по дифениламину в отсутствие фосфорной кислоты.

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77 \text{ В}, E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = +1,33 \text{ В},$$

$$E^0_{\text{дифениламина}} = +0,76 \text{ В}.$$

Решение. Реакция между железом(II) и бихромат-ионом $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ прекратится, когда потенциал системы станет равным +0,76 В. Потенциал в точке эквивалентности равен

$$E_{т.э.} = \frac{6 \cdot 1,33 + 0,77}{7} = 1,25 \text{ В}.$$

Так как $E^0_{инд} < E_{т.э.}$, то останется неоттитрованным $X\%$ железа(II):

$$0,76 = 0,77 + 0,058 \lg \frac{100-X}{X};$$

$$0,058 \lg \frac{100-X}{X} = -0,01;$$

$$X = -87\%.$$

Ясно, что условия титрования следует изменить (добавить фосфорную кислоту), чтобы уменьшить ошибку.

ЗАДАЧИ

1. Постройте кривые титрования:

- 0,200 н. раствора соляной кислоты 0,100 н. раствором гидроксида натрия;
- 0,100 н. раствора муравьиной кислоты 0,100 н. раствором гидроксида натрия;
- 0,150 н. раствора маннитборной кислоты 0,100 н. раствором гидроксида натрия;
- 0,030 н. раствора угольной кислоты 0,100 н. раствором гидроксида натрия;
- 0,100 н. раствора фосфорной кислоты 0,100 н. раствором гидроксида натрия;
- 0,100 н. раствора гидрокарбоната натрия 0,100 н. раствором соляной кислоты;

- ж) 0,05000 н. раствора тетрабората натрия 0,1000 н. раствором соляной кислоты;
 - з) 0,050 н. раствора серной кислоты 0,050 н. раствором гидроксида натрия;
 - и) 0,010 н. дигидрофосфата натрия 0,010 н. раствором соляной кислоты;
 - к) раствора, содержащего 0,10 М гидрокарбоната натрия и 0,20 М карбоната натрия, 0,10 М раствором соляной кислоты.
2. Для каждого из указанных в задаче 1 веществ подберите такой индикатор, чтобы ошибка титрования не превышала 1%.
 3. Рассчитайте ошибку титрования, если для проведения титрования (задача 1) в качестве индикаторов взяты:
 - а) нейтральный красный;
 - б) тимоловый синий;
 - в) фенолфталеин;
 - г) метиловый красный;
 - д) метиловый оранжевый;
 - е) фенолфталеин;
 - ж) тимоловый синий.
 4. На титрование 50,0 мл раствора, содержащего соляную и фосфорную кислоты, израсходовано 25,0 мл 0,100 н. раствора гидроксида натрия в присутствии метилового красного. Если продолжить титрование в присутствии тимолового синего, то расходуется еще 10,0 мл раствора гидроксида натрия. Рассчитайте концентрации соляной и фосфорной кислот.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Общие сведения о титриметрическом методе анализа

1. Перечислите основные требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии.
2. Приведите классификацию методов титриметрии по типу химической реакции и по способу титрования.
3. Какова единица измерения объема? Дайте определение литра, миллилитра.
4. Перечислите способы выражения концентрации растворов. Что такое химический эквивалент, эквивалентная масса?
5. Дайте определение первичного и вторичного стандарта. Перечислите требования, предъявляемые к первичным стандартам. Что такое фиксанал?
6. Изложите сущность метода пипетирования и метода отдельных навесок. Как рассчитать результаты титрования в этих методах?
7. Что такое титр по определяемому веществу?
8. Что такое кривая титрования? В каких координатах строится кривая титрования в методе:
 - а) кислотно-основного титрования;

- б) окислительно-восстановительного титрования;
 - в) комплексометрического титрования;
 - г) осадительного титрования?
9. Что такое точка эквивалентности, конечная точка титрования?
 10. Что такое скачок титрования?
 11. Какие факторы влияют на вид кривой титрования (величина скачка, положение точки эквивалентности) в методе:
 - а) кислотно-основного титрования;
 - б) окислительно-восстановительного титрования;
 - в) комплексометрического титрования;
 - г) осадительного титрования?

Метод кислотно-основного титрования

1. Рассчитайте эквивалентную массу карбоната натрия, бикарбоната натрия, тетрабората натрия, карбоната кальция, оксалата натрия, йодата калия, окиси ртути, щавелевой кислоты, янтарной кислоты, бензойной кислоты, бифталата калия, бийодата калия.
2. Назовите вторичные стандартные растворы, применяемые в методе кислотно-основного титрования.
3. Почему раствор щелочи не должен содержать карбонат-ион? Перечислите несколько способов приготовления раствора щелочи, не содержащего карбонат-ион.
4. Как меняется вид кривой (величина скачка, положение точки эквивалентности) при изменении:
 - а) концентрации растворов;
 - б) констант диссоциации кислот или оснований;
 - в) температуры?
5. Каковы предельные значения концентрации кислот и оснований, а также константы диссоциации кислот или оснований, при которых наблюдается скачок титрования?
6. Можно ли прямым методом титровать борную кислоту, соли аммония, соли уксусной, муравьиной, щавелевой кислот, угольную кислоту по второй ступени и фосфорную кислоту по третьей ступени?
7. При каком условии возможно раздельное титрование смеси кислот (или многоосновных кислот по ступеням)? Можно ли оттитровать по ступеням щавелевую, серную кислоту?
8. Изложите сущность ионной, хромоформной и ионно-хромоформной теорий индикаторов.
9. Рассмотрите равновесия в растворах индикаторов. Что такое кажущаяся константа индикатора? Что такое интервал перехода окраски индикатора? Что такое рТ?
10. Дайте характеристику одноцветных и двухцветных, универсальных и смешанных индикаторов. Приведите примеры. Объясните механизм их действия.
11. Как влияют температура, ионная сила раствора, коллоидообразование в растворе на показания индикатора?

12. Дайте характеристику индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина (формулу, интервал перехода окраски, цвет, показатель титрования).
13. Что такое индикаторная ошибка титрования? К какому типу ошибок она относится?
14. Как рассчитывают индикаторную ошибку при титровании:
 - а) сильной кислоты сильным основанием;
 - б) сильного основания сильной кислотой;
 - в) слабой кислоты сильным основанием?
15. Дайте обоснование необходимости титрования в неводных средах. В чем заключаются преимущества применения неводных растворителей?
16. Как используется дифференцирующий эффект растворителя при титровании смеси кислот или оснований?
17. С какой целью используют смешанные растворители при титровании?
18. Приведите методы определения карбонат- и гидроксид-ионов при совместном присутствии.
19. Приведите метод определения карбонат- и бикарбонат-ионов при совместном присутствии.
20. Изложите сущность метода Кьельдаля для определения азота в органических соединениях. Как можно использовать метод Кьельдаля для определения азота в нитритах, нитратах, азосоединениях?
21. Приведите методы определения азота в солях аммония (диаллизионный и формальдегидный). Дайте обоснование выбора того или иного индикатора в каждом случае.
22. Как оттитровать угольную кислоту по второй и фосфорную кислоту по третьей ступеням?

Метод окислительно-восстановительного титрования

1. Чем определяется величина скачка на кривой титрования? Приведите примеры приемов увеличения скачка титрования.
2. В каких случаях кривая титрования симметрична, а в каких — асимметрична относительно точки эквивалентности?
3. Приведите примеры индикаторов, специфически реагирующих с одной из форм окислительно-восстановительной пары.
4. Приведите примеры окислительно-восстановительных индикаторов.
5. Напишите уравнение для интервала потенциалов перехода окраски индикатора.
6. Как вычислить индикаторную ошибку титрования в методе окислительно-восстановительного титрования?
7. Что называется индуцированной реакцией?
8. Что называется актором, индуктором и акцептором?
9. Что называется фактором индукции?
10. Чем отличаются цепные индуцированные реакции от сопряженных индуцированных реакций?

11. Чем индуктор отличается от катализатора?
12. Приведите примеры цепных и индуцированных сопряженных реакций.
13. Назовите в системе перманганат — железо(II) — хлорид-ион:
 - а) первичную реакцию;
 - б) индуцированную реакцию;
 - в) актор;
 - г) индуктор;
 - д) акцептор.
14. Приведите схемы возможных механизмов индуцированного окисления хлорид-ионов перманганатом.
15. Объясните роль смеси Рейнгартта — Циммермана в ингибировании индуцированной реакции окисления хлорид-ионов.
16. Что еще может быть использовано для ингибирования этой реакции?
17. Что называется катализатором? Какова роль катализатора в реакции?
18. Приведите примеры гомогенных каталитических реакций.
19. Приведите примеры автокаталитических реакций.
20. Перечислите требования, которыми руководствуются при проведении предварительного окисления или восстановления.
21. Назовите окислители, применяемые для предварительного окисления:
 - а) газообразные;
 - б) гомогенные;
 - в) твердые.
 Охарактеризуйте их с точки зрения окислительной способности и практических удобств.
22. Назовите восстановители, применяемые для предварительного восстановления:
 - а) газообразные;
 - б) гомогенные;
 - в) твердые.
 Охарактеризуйте их с точки зрения восстановительной способности и практических удобств.
23. Напишите реакции, протекающие при применении:
 - а) пероксида водорода в щелочной и кислой средах (окисление);
 - б) персульфата аммония.
 Что используют в качестве катализатора?
24. Охарактеризуйте окислительно-восстановительную способность пары йод — йодид-ион.
25. Назовите первичные стандарты, применяемые для установления нормальности тиосульфата натрия.
26. Назовите стандартные вещества (5—6), применяемые для установления нормальности тиосульфата натрия. Назовите индикаторы, применяемые в йодометрии.
27. Как получить чистый йод? Как приготовить раствор йода? Как установить нормальность раствора йода?

28. Как изменяется нормальность тиосульфата натрия во времени? Напишите реакции.
29. Зачем при приготовлении раствора тиосульфата натрия прибавляют карбонат натрия?
30. Рассчитайте грамм-эквивалент тиосульфата натрия и йода.
31. Почему при использовании бихромата калия в качестве исходного вещества нормальность тиосульфата натрия устанавливают косвенным методом? Является ли это необходимым при использовании других стандартных веществ?
32. Назовите продукты реакции взаимодействия тиосульфата с сильными и слабыми окислителями.
33. Напишите реакцию взаимодействия тиосульфата натрия с йодом (с указанием промежуточных реакций).
34. Чем ограничена возможность проведения реакции тиосульфата с йодом в кислой и щелочной средах?
35. Назовите индикаторы, применяемые в йодометрии.
36. Опишите прямые и косвенные методы в йодометрии и дайте обоснование выбора того или иного метода.
37. Почему крахмал прибавляют в самом конце титрования?
38. Почему определение меди проводят в слабокислой среде? Почему необходим большой избыток йодида калия? Почему при определении меди в латуни необходимо после растворения полностью удалить азотную кислоту? Назовите другие источники ошибок.
39. Укажите условия йодометрического определения мышьяка(III) и мышьяка(V). Охарактеризуйте окислительно-восстановительную систему мышьяк(V) — мышьяк(III). Почему определение мышьяка(III) следует проводить в буферном растворе? Как выбирают необходимое значение pH? Из каких компонентов создают буферную смесь?
40. Укажите условия йодометрического определения:
 - а) сульфидов и сульфатов;
 - б) нитритов;
 - в) железа(III);
 - г) пероксида водорода;
 - д) свободных брома и хлора;
 - е) хрома(VI) и хрома(III).
41. Как проводят анализ белильной извести и диоксида свинца?
42. Напишите реакцию, используемую для йодометрического определения кислот.
43. Назовите первичные стандарты, применяемые для установления нормальности перманганата калия.
44. Какими химическими реакциями, протекающими в растворе, обусловлено изменение нормальности перманганата калия?
45. Напишите схему взаимодействия перманганат-иона с оксалат-ионом.
46. Какие восстановители применяют для предварительного восстановления железа(III)? Напишите реакции.

47. Назовите компоненты смеси Рейнгаардта и объясните их роль в процессе титрования железа(II).
48. Укажите условия перманганатометрического определения:
 - а) пероксида водорода;
 - б) нитрит-иона;
 - в) диоксида марганца;
 - г) иона кальция;
 - д) марганца(II).
49. Сравните достоинства и недостатки бихроматометрии с другими методами титриметрического анализа с использованием окислительно-восстановительных реакций.
50. Почему титрование растворов бихромата проводят в кислой среде?
51. Напишите окислительно-восстановительные реакции для дифениламина.
52. Приведите примеры применения бихроматометрии для определения восстановителей (прямого и косвенного), определения окислителей.
53. Рассчитайте ошибку титрования железа(II) бихроматом:
 - а) в отсутствие фосфорной кислоты;
 - б) в присутствии фосфорной кислоты.
54. Укажите условия бихроматометрического определения железа(II), железа(III).
55. Назовите стандартные вещества и индикаторы, применяемые в броматометрии.
56. Почему титрование раствором бромата проводят в кислой среде?
57. Напишите реакции, протекающие при титровании раствором бромата.
58. Как устанавливают конец титрования при броматометрическом титровании сурьмы(III)?

Метод комплексометрического титрования

1. Перечислите основные требования к реакциям, применяемым в методе комплексометрического титрования?
2. Какие факторы влияют на величину скачка титрования?
3. Чем объясняется ограниченность применения неорганических реагентов в комплексометрическом титровании?
4. Назовите способы обнаружения конечной точки титрования.
5. Изложите сущность метода хелатометрии.
6. Объясните сущность прямого, обратного, вытеснительного и косвенного приемов хелатометрического титрования. В каких случаях применяется каждый из названных приемов?
7. Что такое металлохромные индикаторы?
8. Напишите равновесие в растворе металлохромного индикатора.
9. Назовите важнейшие металлохромные индикаторы. Каким требованиям они должны удовлетворять?

10. Приведите примеры универсальных и специфических металлохромных индикаторов?
11. Как повысить селективность хелатометрического титрования? Приведите примеры.
12. Приведите графическую формулу ЭДТА. Какова дентатность ЭДТА?
13. Какова стехиометрия комплексов ЭДТА? Приведите графическую формулу комплексов двух- и трехзарядных ионов металлов с ЭДТА.
14. Напишите уравнения реакций образования протонированных, нормальных и гидроксокомплексов ЭДТА.
15. Как готовят раствор ЭДТА?
16. Какие вещества могут быть использованы для стандартизации раствора ЭДТА?
17. В каких условиях проводят титрование ионов кальция раствором ЭДТА?
18. Как проводят хелатометрическое определение кальция и магния при совместном присутствии?
19. Почему следует удалить аммонийные соли при титровании кальция в присутствии магния?
20. В каких условиях проводят титрование железа(III) раствором ЭДТА? Укажите состав комплекса железа с сульфосалициловой кислотой в условиях проведения титрования.
21. В каких условиях проводят титрование алюминия(III) раствором ЭДТА? Объясните необходимость обратного титрования. Почему реакцию алюминия(III) с ЭДТА проводят при нагревании?
22. Как проводят определение сульфат-иона с помощью ЭДТА? Как проводят определение сульфата в присутствии кальция и магния?

Метод осадительного титрования

1. Перечислите требования, предъявляемые к реакциям в осадительном титровании.
2. В каких случаях кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, а в каких — асимметрична?
3. Чем определяется величина скачка титрования?
4. Объясните возможность титрования галогенидов при совместном присутствии.
5. Назовите способы обнаружения конечной точки осадительного титрования.
6. Как вычислить ошибку титрования? Приведите упрощенную и уточненную формулу для расчета ошибки титрования.
7. Какие осложнения при титровании вносят адсорбция одноименных ионов и образование твердых растворов?
8. Сформулируйте условия применения (интервал pH, концентрация) хромата калия для обнаружения конечной точки титрования хлорид-иона нитратом серебра.

9. Можно ли титровать по методу Мора бромид- и йодид-ионы?
10. Изложите сущность метода Гей-Люссака.
11. Изложите сущность метода Фольгарда для определения ионов серебра и галогенид-ионов.
12. Укажите условия применения железоаммонийных квасцов в качестве индикатора по методу Фольгарда.
13. Как повысить точность титрования хлорид-иона по методу Фольгарда?
14. На чем основано применение адсорбционных индикаторов в методе осадительного титрования?
15. Как связана величина pK^a адсорбционного индикатора с интервалом pH, в котором возможно титрование с данным индикатором?
16. Изложите сущность меркурометрического титрования.
17. Назовите первичные и вторичные стандартные растворы, используемые в меркурометрическом титровании.
18. Назовите индикаторы, используемые в меркурометрическом титровании.
19. Укажите условия меркурометрического титрования галогенид- и роданид-ионов.

ЛИТЕРАТУРА

- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1979, т. 1, гл. 7—11, 15, 16.
- Янсон Э. Ю., Путинь Я. К. Теоретические основы аналитической химии. М., Высшая школа, 1980, гл. 12—16.
- Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Клячко. М., Химия, 1979, гл. 6, 11, 15—21.
- Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1978, гл. 9—11, 13.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение / Пер. с англ. под ред. П. К. Агасяна. М., Химия, 1978, гл. 4, 6, 10.
- Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л., Химия, 1978, гл. X.
- Алексеев В. Н. Количественный анализ. М., Химия, 1972, гл. V, VIII, IX.

Глава 8

ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ

В научных исследованиях и практической деятельности степень достоверности результатов измерения и расчета не менее важна, чем сам результат. Любому измерению присуща некоторая погрешность. Уметь оценить погрешность результата необходимо каждому химику. В общем случае это сложная задача. Однако, пользуясь некоторыми правилами и законами, можно оценить достоверность измерений и учесть ошибки при окончательных выводах.

По происхождению ошибки химического анализа классифицируют на систематические и случайные.

Систематические ошибки возникают под действием постоянных причин. Такие ошибки можно выявить, устранить или учесть при расчетах. Они постоянны во всех измерениях или изменяются с определенной закономерностью. Систематические ошибки имеют определенный знак. Случайные ошибки возникают в результате неконтролируемых изменений в условиях измерения. Случайные ошибки нельзя измерить и учесть, но можно оценить по законам математической статистики.

Величина систематической ошибки служит оценкой правильности измерения или метода измерения. Правильность отражает близость полученного результата к истинному. Истинное значение обычно неизвестно. Сравнение часто проводят с действительным значением. Действительное значение a — это экспериментально полученное или расчетное значение, настолько близкое к истинному, что может быть использовано вместо него. За действительное значение, например, может быть принято определяемое содержание в стандартном образце.

Случайные погрешности характеризуют разброс результатов в серии измерений и определяют воспроизводимость измерений или метода.

Ошибки можно выразить абсолютной и относительной величинами.

$$D = x_i - \mu;$$

здесь D — абсолютная ошибка (в тех же единицах, что и измеряемая величина); x_i — единичное измерение; μ — истинное значение.

$$D, \% = \frac{x_i - \mu}{\mu} \cdot 100,$$

или

$$D, \% = \frac{|x_i - \mu|}{\mu} \cdot 100,$$

здесь D — относительная ошибка (в процентах).

Пример 1. В стандартном образце сплава, содержащего $1,2 \cdot 10^{-2}\%$ магния, атомно-абсорбционным методом найдено $1,1 \cdot 10^{-2}\%$ магния. Найдите абсолютную и относительную ошибку.

Решение. $D = 1,1 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-2} = -1,0 \cdot 10^{-3}\%$.

$$D = \frac{-1,0 \cdot 10^{-3}}{1,2 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 = -8,3 \cdot 10^{-2}\%.$$

Результат единичного измерения не может служить надежной оценкой содержания определяемого компонента в образце или основой для заключений, которые можно было бы сделать из экспериментальных данных. Для получения надежного результата проводится серия параллельных измерений в идентичных условиях. Результат единичного измерения в такой серии называется вариантом, а вся серия — рядом вариантов, выборочной совокупностью или просто выборкой.

Центр распределения выборки

В качестве центра распределения используют среднее $\bar{x}$ (реже медиану M):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n},$$

где x_i — единичный результат серии (варианта); n — число вариантов.

Медиана — это тот единичный результат, относительно которого число результатов с большим и меньшим значениями одинаково. При нечетном количестве результатов медиана совпадает с центральным результатом выборки, при четном — она является средним арифметическим двух центральных результатов.

Пример 2. Найдите среднее и медиану результатов определения сульфат-иона в растворе серной кислоты (в %): 24,05; 24,21; 24,33; 24,05; 24,22.

Решение. Находим среднее:

$$\bar{x} = \frac{24,05 + 24,21 + 24,33 + 24,05 + 24,22}{5} = \frac{120,86}{5} = 24,172.$$

Для нахождения медианы располагаем результаты в порядке возрастания: 24,05; 24,05; 24,21; 24,22; 24,33. В данном случае медианой является центральный результат

$$M = 24,21.$$

Пример 3. Найдите медиану результатов определения влажности почвы (%): 5,31; 4,99; 5,26; 5,10.

Решение. Располагаем результаты в порядке возрастания: 4,99; 5,10; 5,26; 5,31. В данном случае имеется два центральных значения, поскольку количество результатов — четное число, поэтому

$$M = \frac{5,10 + 5,26}{2} = 5,18.$$

Критерии воспроизводимости

Критериями воспроизводимости служат отклонения от среднего, среднее отклонение от среднего, отклонение и среднее отклонение от медианы, размах варьирования, дисперсия и стандартное отклонение. Отклонения могут быть выражены как абсолютными, так и относительными величинами.

Отклонение от среднего. Отклонение от среднего d — это разность между единичным результатом и средним без учета знака. Среднее отклонение $\bar{d}$ — это среднее арифметическое из единичных отклонений:

$$d = |x_i - \bar{x}|,$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}.$$

Пример 4. Найдите отклонения от среднего и среднее отклонение результатов определения объема колбы (мл): 50,05; 50,15; 49,90; 50,16; 50,00.

Решение. Находим среднее выборки:

$$\bar{x} = \frac{50,05 + 50,15 + 49,90 + 50,16 + 50,00}{5} = \frac{250,26}{5} = 50,052 \text{ мл.}$$

Находим единичные отклонения:

$$\begin{aligned} d_1 &= 50,05 - 50,052 = 0,00, \\ d_2 &= 50,15 - 50,052 = 0,10, \\ d_3 &= 49,90 - 50,052 = 0,15, \\ d_4 &= 50,16 - 50,052 = 0,11, \\ d_5 &= 50,00 - 50,052 = 0,05. \end{aligned}$$

Вычисляем среднее отклонение:

$$\bar{d} = \frac{0,00 + 0,10 + 0,15 + 0,11 + 0,05}{5} = 0,082 \text{ мл.}$$

Отклонение от медианы. Отклонение от медианы — это разность между единичным результатом и медианой выборки без учета знака. Среднее отклонение от медианы — это среднее арифметическое из отклонений от медианы.

Пример 5. Найдите отклонение от медианы и среднее отклонение от медианы результатов примера 4.

Решение. Располагаем результаты выборки в порядке возрастания: 49,90; 50,00; 50,05; 50,15; 50,16. Видим, что $M = 50,05$ мл.

Находим единичные отклонения:

$$|49,90 - 50,05| = 0,15,$$

$$|50,00 - 50,05| = 0,05,$$

$$|50,05 - 50,05| = 0,00,$$

$$|50,15 - 50,05| = 0,10,$$

$$|50,16 - 50,05| = 0,11.$$

Среднее отклонение от медианы равно

$$\frac{0,15 + 0,05 + 0,00 + 0,10 + 0,11}{5} = 0,082 \text{ мл.}$$

Пример 6. Найдите относительное отклонение максимального и минимального результатов выборки примера 4.

Решение. Находим отклонения:

$$d_{\text{макс}} = |x_{\text{макс}} - \bar{x}| = 50,16 - 50,052 = 0,11 \text{ мл;}$$

$$\frac{d_{\text{макс}}}{\bar{x}} 100 = \frac{0,11 \cdot 100}{50,052} = 0,22\%;$$

$$d_{\text{мин}} = |x_{\text{мин}} - \bar{x}| = 49,90 - 50,052 = 0,15 \text{ мл;}$$

$$\frac{d_{\text{мин}}}{\bar{x}} 100 = \frac{0,15 \cdot 100}{50,052} = 0,30\%.$$

Пример 7. Найдите относительное отклонение второго результата от медианы выборки примера 4.

Решение. $x_2 = 50,15$ мл;

$$\frac{|x_2 - M|}{M} \cdot 100 = \frac{|50,15 - 50,05|}{50,05} \cdot 100 = 0,20\%.$$

Размах варьирования (диапазон выборки). Размах варьирования w — это разность между максимальным и минимальным значениями выборки

$$w = x_{\text{макс}} - x_{\text{мин}}.$$

Пример 8. Каков размах варьирования выборки, приведенной в примере 4?

Решение. Максимальное значение выборки — 50,16, минимальное значение — 49,90.

$$w = 50,16 - 49,90 = 0,26 \text{ мл.}$$

Дисперсия и стандартное отклонение. Более строгими критериями воспроизводимости, чем отклонение и размах варьирования, являются дисперсия и стандартное отклонение.

Следует различать дисперсию и стандартное отклонение генеральной совокупности и выборочной совокупности (ряда из n вариантов, выборки). Генеральная совокупность представляет собой гипотетическую совокупность, охватывающую все мыслимые результаты от $-\infty$ до $+\infty$. Выборочная совокупность — это конечный ряд из n вариантов. При $n > 20$ ряд можно считать генеральной

совокупностью с достаточной степенью приближения. В генеральной совокупности среднее и истинное значения совпадают. В выборочной совокупности среднее может отличаться от истинного значения. В генеральной совокупности все результаты и отклонения от среднего — независимые величины, т. е. число степеней свободы f равно числу вариант n . В выборке число степеней свободы равно числу вариант минус число связей, накладываемых на выборку.

И дисперсия и стандартное отклонение характеризуют рассеяние вариант относительно среднего. Дисперсию выборки (V) вычисляют по формуле

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}.$$

Число степеней свободы меньше числа вариант на единицу, так как исключается степень свободы, связанная с определением среднего. Если известно истинное значение, то

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}.$$

Стандартное отклонение представляет собой квадратный корень из дисперсии, взятый с положительным знаком, и имеет размерность измеряемой величины:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$$

Если известно истинное значение или выборка достаточно велика, стандартное отклонение σ выражается так:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}.$$

Стандартное отклонение генеральной совокупности и выборки связаны между собой:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} s = \sigma.$$

Приблизительно стандартное отклонение можно оценить по размаху варьирования:

$$s = \frac{w}{\sqrt{n}},$$

$$s = \frac{w}{k},$$

где k — фактор отклонения, приводимый в справочниках для разного числа n .

Используется также относительное стандартное отклонение s_r :

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}.$$

Пример 9. Рассчитайте дисперсию и стандартное отклонение (абсолютное и относительное) выборки результатов примера 4.

Решение. Воспользуемся величинами отклонений, подсчитанными в примере 4.

$$V = \frac{0,00 + (0,10)^2 + (0,15)^2 + (0,11)^2 + (0,05)^2}{5-1} = 1,2 \cdot 10^{-2};$$

$$s = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-2}} = 0,11 \text{ мл.}$$

Для вычисления s_r используем значение среднего, найденное в примере 4.

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{0,11}{50,052} = 2,2 \cdot 10^{-3}.$$

Пример 10. Рассчитайте стандартное отклонение по размаху варьирования выборки примера 4.

Решение. Возьмем значение w из примера 8. Фактор отклонения k находим в таблицах.

$$s = \frac{w}{k} = \frac{0,26}{2,32} = 0,12 \text{ мл.}$$

Объединение выборок по воспроизводимости

Оценка воспроизводимости тем надежнее, чем больше число измерений. Число легко выполнимых измерений увеличить нетрудно. При сложных и трудоемких измерениях можно объединить результаты разных выборок, если они получены для проб, не очень сильно отличающихся по составу, в идентичных условиях. Число степеней свободы объединенной выборки меньше суммарного числа вариант на количество выборок, так как в каждой выборке число степеней свободы на единицу меньше, чем число измерений.

Для объединенной выборки

$$s = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_m - \bar{x})^2}{n_1 + n_2 + \dots + n_m - m}},$$

где m — число объединяемых выборок и

$$V = \frac{(n_1 - 1)V_1 + (n_2 - 1)V_2 + \dots + (n_m - 1)V_m}{n_1 + n_2 + \dots + n_m - m}.$$

Пример 11. При определении содержания калия в одном из заливов Каспийского моря пламенно-фотометрическим методом

были отобраны 6 проб морской воды. Найдите дисперсию и стандартное отклонение по объединенным результатам.

№ пробы	К, г/л				
1	3,44	3,58	3,30		
2	2,35	2,43	2,71	2,48	
3	1,11	1,05			
4	1,03	0,95	1,04		
5	1,80	1,95	1,83		
6	2,06	2,16	2,10	2,21	2,06

Решение. Находим среднее, отклонения от среднего, сумму квадратов отклонений и дисперсию для каждой пробы:

№ пробы	$\bar{x}$	d	Σd^2	V
1	3,44	$3,44 - 3,44 = 0,00$	0,0000	0,0196
		$3,58 - 3,44 = 0,14$	0,0196	
		$3,30 - 3,44 = 0,14$	0,0196	
		$\Sigma = 0,0392$		
2	2,49	$2,35 - 2,49 = 0,14$	0,0196	0,0239
		$2,43 - 2,49 = 0,06$	0,0036	
		$2,71 - 2,49 = 0,22$	0,0484	
		$2,48 - 2,49 = 0,01$	0,0001	
		$\Sigma = 0,0717$		
3	1,08	$1,11 - 1,08 = 0,03$	0,0009	0,0018
		$1,05 - 1,08 = 0,03$	0,0009	
		$\Sigma = 0,0018$		
4	1,01	$1,03 - 1,01 = 0,02$	0,0004	0,00245
		$0,95 - 1,01 = 0,06$	0,0036	
		$1,04 - 1,01 = 0,03$	0,0009	
		$\Sigma = 0,0049$		
5	1,86	$1,80 - 1,86 = 0,06$	0,0036	0,0063
		$1,95 - 1,86 = 0,09$	0,0081	
		$1,83 - 1,86 = 0,03$	0,0009	
		$\Sigma = 0,0126$		
6	2,10	$2,06 - 2,10 = 0,04$	0,0016	0,0047
		$2,16 - 2,10 = 0,06$	0,0036	
		$2,10 - 2,10 = 0,00$	0,0000	
		$2,21 - 2,10 = 0,11$	0,0121	
		$2,06 - 2,10 = 0,04$	0,0016	
		$\Sigma = 0,0189$		

$$s = \sqrt{\frac{0,0392 + 0,0717 + 0,0018 + 0,0049 + 0,0126 + 0,0189}{3 + 4 + 2 + 3 + 3 + 5 - 6}} =$$

$$= \sqrt{\frac{0,1491}{14}} = 0,103 \text{ г/л};$$

$$V = \frac{2 \cdot 0,0196 + 3 \cdot 0,0239 + 1 \cdot 0,0018 + 2 \cdot 0,00245 + 2 \cdot 0,0063 + 4 \cdot 0,0047}{14} =$$

$$= \frac{0,1491}{14} = 1,1 \cdot 10^{-2}.$$

ОЦЕНКА ПРАВИЛЬНОСТИ

Если истинное значение известно, то правильность характеризуется разностью между полученным результатом и истинным. Чаще всего истинное значение неизвестно. Тогда оценка правильности проводится с использованием данных по воспроизводимости (при условии отсутствия систематической ошибки, что заранее устанавливают специальными приемами). Оценка правильности при этом заключается в нахождении *доверительных границ* (*доверительного интервала* δ), в пределах которых с определенной доверительной вероятностью находится истинное значение. Доверительная вероятность P показывает, сколько вариант из 100 попадает в данный интервал. Иногда вместо доверительной вероятности пользуются уровнем значимости α :

$$\alpha = 1 - P.$$

Величина P может быть выражена в процентах.

Величина доверительного интервала определяется воспроизводимостью результатов, числом их и доверительной вероятностью. Связь между всеми этими величинами выводится на основе законов нормального распределения для генеральной совокупности и t -распределения для выборочной совокупности.

Для выборки (ряда из n вариант)

$$\delta = \frac{t_p s}{\sqrt{n}},$$

где s — стандартное отклонение выборки; t_p — коэффициент Стьюдента, приводимый в таблицах для разных доверительных вероятностей P и разных степеней свободы.

$$t_p = \frac{\bar{x} - \mu}{s},$$

следовательно,

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_p s}{\sqrt{n}}.$$

Для генеральной совокупности

$$\delta = \frac{z_p \sigma}{\sqrt{n}},$$

где σ — стандартное отклонение генеральной совокупности; z_p — табулированный коэффициент, зависящий от доверительной вероятности P :

$$z_p = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma}$$

Отсюда

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z_p \sigma}{\sqrt{n}}$$

При одной и той же доверительной вероятности коэффициент z меньше, чем коэффициент t , поэтому доверительный интервал при использовании z и σ уже, чем при использовании t и s . При увеличении числа вариант в выборке $t \rightarrow z$. Если предварительно определить σ , проделав большое количество измерений (≥ 20), можно пользоваться коэффициентом z вместо t для оценки доверительного интервала. Такой прием целесообразен при проведении серийных анализов, так как, однажды затратив время и труд на оценку σ , можно в дальнейшем ограничиться малым количеством однотипных измерений, сохраняя при этом достаточно узкий доверительный интервал. Помогает в оценке σ и объединение выборок.

Располагая статистическими критериями, можно решить вопрос о необходимом и достаточном числе параллельных измерений для получения надежного результата или оценить вероятность попадания результата в определенный интервал при заданном числе измерений.

Пример 12. Найдите доверительный интервал и доверительные границы по результатам, приведенным в примере 4 ($P=0,90$).

Решение. Вычисляем стандартное отклонение, воспользовавшись значениями отклонений от среднего, найденными в примере 4:

$$s = \sqrt{\frac{(0,00)^2 + (0,10)^2 + (0,15)^2 + (0,11)^2 + (0,05)^2}{5-1}} = 0,11.$$

Находим по таблицам коэффициент Стьюдента для $f=n-1=5-1=4$ и $P=0,90$ и вычисляем доверительный интервал:

$$\delta = \frac{t_{0,90} s}{\sqrt{n}} = \frac{2,13 \cdot 0,11}{\sqrt{5}} = 0,10.$$

Используя значение среднего (см. пример 4), находим доверительные границы

$$50,052 + 0,10 = 50,152,$$

$$50,052 - 0,10 = 49,952.$$

Поскольку недостоверность результата заключена уже в первой цифре после запятой, округляем среднее до 50,0. Итак, доверительные границы результата: 50,1 мл и 49,9 мл.

Пример 13. Найдите доверительные границы и доверительный интервал для среднего первой пробы (см. пример 11) с доверительной вероятностью 90 и 95%.

Решение. Число результатов в объединенной выборке равно 20, поэтому можно считать ее генеральной совокупностью с достаточным приближением и принять рассчитанное стандартное отклонение s равным σ . Находим коэффициент z (при $P=0,90$ и $P=0,95$ и $f=2$) по таблицам. Следовательно, доверительные интервалы равны:

$$\delta = \frac{1,64 \cdot 0,10}{\sqrt{3}} = 9,4 \cdot 10^{-2} \text{ (при } P=0,90\text{),}$$

$$\delta = \frac{1,96 \cdot 0,10}{\sqrt{3}} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ (при } P=0,95\text{).}$$

Значение среднего возьмем из примера 11. И, наконец, находим, что доверительные границы

$$3,53 \text{ г/л и } 3,35 \text{ г/л (при } P=0,90\text{),}$$

$$3,5 \text{ г/л и } 3,3 \text{ г/л (при } P=0,95\text{).}$$

Пример 14. При определении калия в морской воде пламенно-фотометрическим методом получены следующие результаты (г/л): 0,94; 0,84; 1,05. Найдите доверительный интервал для среднего с доверительной вероятностью 90%: а) опираясь только на приведенные данные; б) опираясь на данные примера 11.

Решение. а) Вычисляем среднее и стандартное отклонения выборки:

$$\bar{x} = \frac{0,94 + 0,84 + 1,05}{3} = 0,943;$$

$$s = \sqrt{\frac{(0,94-0,943)^2 + (0,84-0,943)^2 + (1,05-0,943)^2}{3-1}} = 0,10.$$

Для выборки из трех вариантов следует пользоваться законами t -распределения. Находим коэффициент Стьюдента при $P=0,90$. Отсюда

$$\mu = 0,943 \pm \frac{2,92 \cdot 0,10}{\sqrt{3}} = 0,943 \pm 0,17 = 0,9 \pm 0,2 \text{ (г/л).}$$

б) Учитывая, что стандартное отклонение объединенной выборки (см. пример 11) можно считать стандартным отклонением генеральной совокупности σ , используем коэффициент z :

$$\mu = 0,943 \pm \frac{1,64 \cdot 0,10}{\sqrt{3}} = 0,943 \pm 0,095 = 0,9 \pm 0,1 \text{ (г/л).}$$

Пример 15. Сколько измерений необходимо для определения рН сыворотки крови с доверительным интервалом 0,01 единицы

pH и доверительной вероятностью 95%, если предварительно установлено, что $\sigma = 0,0065$?

Решение. Используем коэффициент z , поскольку известно значение σ .

$$\delta = \frac{z_{0,95}\sigma}{\sqrt{n}}, \text{ отсюда } n = \left(\frac{z_{0,95}\sigma}{\delta}\right)^2 = \left(\frac{1,96 \cdot 0,0065}{0,01}\right)^2 = 1,62 \approx 2.$$

Таким образом, для выполнения поставленной задачи достаточно сделать два измерения.

Пример 16. Стандартное отклонение атомно-абсорбционного метода определения кальция в сыворотке крови, полученное на основании пяти измерений, равно 0,010 мкг/мл. Сколько параллельных определений нужно сделать, чтобы с вероятностью 95% результат определения кальция попал в доверительный интервал 0,020 мкг/мл?

Решение. Запишем выражение для доверительного интервала:

$$\delta = \frac{t_{0,95}}{\sqrt{n}};$$

$$0,020 = \frac{t_{0,95} \cdot 0,010}{\sqrt{n}}.$$

Отсюда

$$\frac{t_{0,95}}{\sqrt{n}} = \frac{0,020}{0,010} = 2,0.$$

Как видно, в найденном выражении имеются две неизвестные величины, поэтому применяем метод подбора: пользуясь таблицами значений t -коэффициентов, подбираем такое n , чтобы соблюдалось условие

$$\frac{t_{0,95}}{\sqrt{n}} \leq 2,0.$$

$$\text{Если } n = 2, \text{ то } \frac{12,71}{\sqrt{2}} = 8,99 > 2,0;$$

$$\text{если } n = 3, \text{ то } \frac{4,30}{\sqrt{3}} = 3,67 > 2,0;$$

$$\text{если } n = 4, \text{ то } \frac{3,18}{\sqrt{4}} = 1,59 < 2,0.$$

Следовательно, для попадания результата определения в заданный интервал необходимо проделать не менее четырех измерений.

ИСКЛЮЧЕНИЕ ДАННЫХ

Для решения вопроса об исключении из серии выпадающего результата существует ряд приемов. Простейший из них, применяемый при $n \geq 5$, заключается в отбрасывании наибольшего и наименьшего результатов.

Более строгий подход основан на использовании статистических критериев, в частности Q -критерия, представляющего собой частное от деления разности между выпадающим и ближайшим к нему результатами на размах варьирования. Полученное значение $Q_{\text{эксп}}$ сравнивают с табличным значением $Q_{\text{крит}}$ (так называемым критическим значением $Q_{\text{крит}}$) при заданных доверительных вероятностях и числе результатов. Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$, выпадающий результат исключают, и, наоборот, если $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$, результат исключить нельзя — он принадлежит выборке.

Если выборка очень мала ($n=3$), следует провести дополнительные измерения и затем включить их в выборку. Если такой возможности нет, лучше для дальнейшей обработки пользоваться медианой, а не средним.

Пример 17. Получены следующие результаты определения меди в латуни (%): 12,29; 12,24; 12,48; 12,20. Решите вопрос об исключении выпадающего результата ($P=0,90$).

Решение. Выпадающий результат — 12,48. Располагаем результаты в порядке возрастания: 12,20; 12,24; 12,29; 12,48.

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{12,48 - 12,29}{12,48 - 12,20} = 0,68.$$

По таблицам¹ находим $Q_{\text{крит}}$:

$$Q_{\text{крит}} = 0,76 \text{ при } n=4 \text{ и } P=0,90.$$

Очевидно, $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$, следовательно, результат 12,48 нужно оставить в выборке.

СРАВНЕНИЕ ВЫБОРОК

Чтобы решить вопрос, принадлежат ли разные выборки одной совокупности, можно воспользоваться статистическими методами проверки гипотез, в частности нуль-гипотезы. Нуль-гипотеза строится на предположении о неразличимости статистических критериев выборок при заданной доверительной вероятности. Подтверждение нуль-гипотезы, полученное из сравнения экспериментальных и табулированных статистических оценок, говорит о принадлежности сравниваемых выборок к одной совокупности. В зависимости от имеющихся исходных сведений для проверки выполнения нуль-гипотезы можно использовать разные критерии и решать разные проблемы.

Если известны дисперсии или стандартные отклонения разных выборок, можно сравнить их и решить вопрос о принадлежности этих выборок одной совокупности по воспроизводимости. Например, можно сравнить воспроизводимость двух методов определения одной и той же величины.

¹ Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М., Мир, 1979, т. 1, с. 84.

При этом целесообразно использовать статистический критерий F -распределения (F -критерий, или критерий Фишера).

$$F = \frac{V_1}{V_2} = \frac{s_1^2}{s_2^2},$$

где $V_1 > V_2$ или $s_1^2 > s_2^2$.

Нуль-гипотеза строится на предположении о неразличимости дисперсий или стандартных отклонений. Рассчитывают F -критерий по экспериментальным данным $F_{\text{эксп}}$ и сравнивают найденное значение с табличным значением $F_{\text{табл}}$ при заданных доверительных вероятностях и числе степеней свободы в выборках.

Если $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$, нуль-гипотеза подтверждается, если $F_{\text{эксп}} > F_{\text{табл}}$ — отвергается.

Пример 18. Получены следующие результаты определения марганца в стали (%): 0,80; 0,81; 0,78; 0,83 (фотометрическим методом); 0,76; 0,70; 0,74 (спектральным методом). Сравните воспроизводимость методов (при доверительной вероятности 0,95).

Решение. Вычисляем дисперсии обеих выборок:

$$V_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^4 (0,805 - x_i)^2}{3} =$$

$$= \frac{(0,805 - 0,80)^2 + (0,805 - 0,81)^2 + (0,805 - 0,78)^2 + (0,805 - 0,83)^2}{3} =$$

$$= \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{3} = 4,3 \cdot 10^{-4},$$

$$V_2 = \frac{\sum_{i=1}^3 (0,73 - x_i)^2}{2} = \frac{(0,73 - 0,76)^2 + (0,73 - 0,70)^2 + (0,73 - 0,74)^2}{2} =$$

$$= \frac{1,9 \cdot 10^{-3}}{2} = 9,5 \cdot 10^{-4}.$$

Вычислим $F_{\text{эксп}}$, учитывая, что $V_2 > V_1$:

$$F_{\text{эксп}} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{9,5 \cdot 10^{-4}}{4,3 \cdot 10^{-4}} = 2,2.$$

Находим $F_{\text{табл}}$ ($P=0,95$), учитывая, что числа степеней свободы выборки с большей дисперсией стоят в горизонтальном ряду таблиц, а числа степеней свободы выборки с меньшей дисперсией — в вертикальном ряду: $F_{\text{табл}}=9,6$. Как видно, $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$, следовательно, воспроизводимость фотометрического и спектрального методов определения марганца одинакова.

Установив однородность дисперсий выборок, можно решать вопросы о принадлежности единичных результатов выборок к одной совокупности и о правильности того или иного метода определения.

Если известны средние выборки с однородной дисперсией, можно судить о принадлежности всех результатов одной выборке. Сравнение средних позволяет решить ряд важных задач, например установить идентичность материалов, проанализированных каким-либо методом, выявить систематическую ошибку при измерении на разных приборах.

Сравнивают выражения для истинных значений выборок:

$$\mu_1 = \bar{x}_1 \pm \frac{t_p s}{\sqrt{n_1}}, \text{ или } \mu_1 = \bar{x}_1 \pm \delta_1;$$

$$\mu_2 = \bar{x}_2 \pm \frac{t_p s}{\sqrt{n_2}}, \text{ или } \mu_2 = \bar{x}_2 \pm \delta_2.$$

Стандартное отклонение s рассчитывают по данным объединенной выборки.

Нуль-гипотеза строится на предположении об идентичности μ_1 и μ_2 , т. е. незначимости различия $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$:

$$\bar{x}_1 \pm \frac{t_p s}{\sqrt{n_1}} = \bar{x}_2 \pm \frac{t_p s}{\sqrt{n_2}}.$$

После преобразования получаем:

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = \pm t_p s \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}.$$

Здесь $\pm t_p s \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}$ — доверительный интервал δ для объединенной выборки.

Если $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| < t_p s \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}$, нуль-гипотеза подтверждается,

если $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| > t_p s \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}$ — отвергается.

Можно поступить и другим образом: сравнить значения t -коэффициента, рассчитанного по экспериментальным данным $t_{\text{эксп}}$ с табличным значением $t_{\text{табл}}$ при заданной доверительной вероятности:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}}.$$

Если $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$, нуль-гипотеза подтверждается, если $t_{\text{эксп}} > t_{\text{табл}}$ — отвергается.

Пример 19. Можно ли объединить результаты определения марганца в стали, приведенные в примере 18, для нахождения истинного содержания?

Решение. Для решения вопроса об объединении выборок сравним их средние, создав нуль-гипотезу с привлечением t -кри-

терия. Поскольку воспроизводимость обоих методов одинакова (пример 18), объединяем выборки для вычисления стандартного отклонения.

$$s = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-3} + 1,9 \cdot 10^{-3}}{4 + 3 - 2}} = 2,5 \cdot 10^{-2} (\%)$$

Вычисляем разность $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ по статистическим критериям, найдя t -коэффициент при $P=0,95$ и $f=5$:

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = 2,57 \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{4+3}{4 \cdot 3}} = 4,9 \cdot 10^{-2}$$

Экспериментально наблюдаемая разность $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = 0,805 - 0,73 = 7,5 \cdot 10^{-2}$ больше расчетной, следовательно, нуль-гипотеза не подтверждается и результаты определения марганца объединить нельзя. По-видимому, в одном из методов допущена систематическая ошибка.

Пример 20. Можно ли смешать остатки медного купороса из двух склянок, если при определении в нем воды методом отгонки получены следующие результаты (%):

1 склянка — 36,40; 36,54; 36,71;

2 склянка — 35,90; 35,95; 36,08.

Доверительная вероятность 0,95.

Решение. Вычисляем средние в каждой выборке:

$$\bar{x}_1 = \frac{36,40 + 36,54 + 36,71}{3} = 36,55,$$

$$\bar{x}_2 = \frac{35,90 + 35,95 + 36,08}{3} = 35,98.$$

Рассчитываем стандартное отклонение, объединяя обе выборки:

$$s = \sqrt{\frac{0,0225 + 0,0001 + 0,0256 + 0,0064 + 0,0009 + 0,01}{6 - 2}} = 0,12\%$$

Проверяем нуль-гипотезу:

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = t_{0,95} s \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}} = 2,78 \cdot 0,12 \sqrt{\frac{3+3}{3 \cdot 3}} = 0,27.$$

Экспериментальная разность средних $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = 36,55 - 35,98 = 0,57$ больше доверительного интервала δ , следовательно, нуль-гипотеза отвергается. Смешивать медный купорос из разных склянок не следует.

Если известно истинное значение какой-либо величины и среднее выборки, сравнение их позволяет установить наличие или отсутствие систематической ошибки. Например, анализируя стандартный образец, можно оценить правильность нового метода анализа.

Для этого используют выражение для доверительного интервала:

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{t_{ps}}{\sqrt{n}}, \text{ или}$$

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{z_{ps}}{\sqrt{n}}, \text{ если имеется значение } \sigma.$$

Нуль-гипотеза основывается на предположении о незначимости различия между $\bar{x}$ и μ .

По экспериментальным данным вычисляют доверительный интервал при заданных доверительной вероятности и числе степеней свободы и сравнивают с экспериментально найденной разностью $\bar{x}$ и μ .

Если $|\bar{x} - \mu| < \frac{t_{ps}}{\sqrt{n}}$, гипотеза подтверждается,

если $|\bar{x} - \mu| > \frac{t_{ps}}{\sqrt{n}}$ — отвергается.

Как и при сравнении средних, можно также воспользоваться сравнением расчетного и табличного t -коэффициентов.

Пример 21. Допущена ли систематическая ошибка при определении хрома новым фотометрическим методом в стандартном образце стали с содержанием хрома 0,35%, если получены следующие результаты (%): 0,30; 0,34; 0,33; 0,29? Доверительная вероятность 95%.

Решение. Находим статистические оценки выборки:

$$\bar{x} = \frac{0,30 + 0,34 + 0,33 + 0,29}{4} = 0,315;$$

$$s = \sqrt{\frac{(0,015)^2 + (0,025)^2 + (0,015)^2 + (0,025)^2}{4 - 1}} = 2,4 \cdot 10^{-2}.$$

Вычисляем доверительный интервал при $P=0,95$ и $f=3$:

$$\delta = \frac{3,18 \cdot 2,4 \cdot 10^{-2}}{4} = 3,8 \cdot 10^{-2}.$$

Экспериментальная разность, равная

$$|\bar{x} - \mu| = |0,315 - 0,35| = 0,035,$$

меньше доверительного интервала, следовательно, нуль-гипотеза подтверждается. Систематическая ошибка в новом методе анализа отсутствует.

Нуль-гипотезы можно создавать и на основе других статистических критериев, например на основе сравнения доверительных интервалов выборок с одинаковой дисперсией.

ПРАВИЛА СУММИРОВАНИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ

Способ вычисления суммарной ошибки определяется видом погрешности (абсолютной или относительной, систематической или

случайной) и родом арифметических действий, произведенных над экспериментальными значениями величины.

Можно руководствоваться следующими правилами.

Систематические ошибки

Абсолютная ошибка суммы равна сумме абсолютных ошибок слагаемых. Для суммы $x=a+b+c$

$$\Delta x = \Delta a + \Delta b + \Delta c,$$

где x — суммарная ошибка; a , b и c — значения определяемых величин; Δa , Δb и Δc — абсолютные ошибки величин.

Абсолютная ошибка разности равна разности абсолютных ошибок слагаемых. Для разности $x=a-b$

$$\Delta x = \Delta a - \Delta b.$$

Относительная ошибка произведения равна сумме относительных ошибок сомножителей. Для произведения $x=a \cdot b \cdot c$

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta c}{c}.$$

Относительная ошибка частного равна разности относительных ошибок числителя и знаменателя. Для частного $x = \frac{a}{b}$

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b}.$$

Относительная ошибка степени равна относительной ошибке величины, возводимой в степень, умноженной на показатель степени. Для степени $x=a^p$

$$\frac{\Delta x}{x} = p \frac{\Delta a}{a}.$$

Абсолютная ошибка логарифма равна относительной ошибке логарифмируемой величины, умноженной на 0,434. Для выражения $x=\lg a$

$$\Delta x = 0,434 \frac{\Delta a}{a}.$$

Случайные ошибки

Абсолютное стандартное отклонение суммы равно квадратному корню из суммы квадратов абсолютных стандартных отклонений. Для суммы $a+b+c$

$$s_x = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}.$$

То же справедливо для абсолютного стандартного отклонения разности. Для разности $a-b-c$

$$s_x = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}.$$

Относительное стандартное отклонение произведения равно квадратному корню из суммы квадратов относительных стандартных отклонений сомножителей. Для произведения abc

$$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}.$$

Аналогично для относительного стандартного отклонения частного $\frac{a}{b}$

$$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 - \left(\frac{s_b}{b}\right)^2}.$$

Относительное стандартное отклонение степени равно относительному стандартному отклонению величины, возводимой в степень, умноженной на показатель степени. Для выражения a^p

$$\frac{s_x}{x} = p \frac{s_a}{a}.$$

Абсолютное стандартное отклонение логарифма равно относительному стандартному отклонению логарифмируемой величины, умноженной на 0,434:

$$s_x = 0,434 \frac{s_a}{a}.$$

Как видно из приведенных правил, ошибка суммы или разности определяется абсолютными величинами ошибок, а ошибка произведения или частного — относительными величинами. Однако, определив относительную ошибку, можно, если нужно, рассчитать абсолютную ошибку и, наоборот, можно найти относительную ошибку по абсолютной.

Пример 22. Найдите абсолютную и относительную ошибки общей массы изделий из платины, если масса каждого из изделий, взвешенных на весах с разной систематической ошибкой, составляла (в г): тигля — 4,05 (+0,01), чашки — 27,84 (+0,02), крышки тигля — 2,18 (—0,03), наконечников к щипцам — 3,44 (+0,01).

Решение. Складываем абсолютные ошибки определения массы каждого изделия: $\Delta m = 0,01 + 0,02 + (-0,03) + 0,01 = +0,01$. Для нахождения относительной ошибки сначала складываем массы изделий: $m = 4,05 + 27,84 + 2,18 + 3,44 = 37,51$, затем находим

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{0,01}{37,51} \cdot 100 = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{‰}.$$

Пример 23. Из подготовленной к инвентаризации платиновой посуды с общей массой 37,51 (+0,01) г взяли тигель массой 4,05 (+0,01) г. Найдите абсолютную ошибку массы оставшейся посуды.

Решение. Применяем закон вычитания абсолютных ошибок: $\Delta m = 0,01 - 0,01 = 0,00$.

Пример 24. Найдите абсолютную и относительную ошибки общей массы трех платиновых тиглей, если при взвешивании получены следующие результаты для каждого тигля (г): 6,07; 10,40; 8,33 с относительной ошибкой 0,3%; —0,5%; 1,0% соответственно.

Решение. Находим абсолютные ошибки массы каждого тигля:

$$\Delta m_1 = \frac{6,07 \cdot 0,3}{100} = 0,018,$$

$$\Delta m_2 = \frac{10,40 \cdot (-0,5)}{100} = -0,052,$$

$$\Delta m_3 = \frac{8,33 \cdot 1,0}{100} = 0,083.$$

Применяем закон сложения абсолютных ошибок:

$$\Delta m = 0,018 + (-0,052) + 0,083 = 0,049.$$

Суммарная масса тиглей равна

$$m = 6,07 + 10,40 + 8,33 = 24,80.$$

Находим относительную ошибку суммарной массы:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{0,049}{24,80} \cdot 100 = 0,20\%.$$

Пример 25. Найдите абсолютную систематическую ошибку в концентрации раствора, приготовленного растворением 100,00 г сульфата меди, взвешенного на весах с ошибкой взвешивания 20 мг, в колбе объемом 200,0 мл, измеренным с ошибкой —0,2 мл.

Решение. Концентрацию раствора вычисляем по формуле

$$c = \frac{m}{v} = \frac{100,00}{200,0} = 0,500 \text{ г/мл.}$$

Для вычисления ошибки находим сначала относительную ошибку каждой из величин, входящих в формулу

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{0,020}{100,00} = 2 \cdot 10^{-4},$$

$$\frac{\Delta v}{v} = -\frac{0,2}{200,0} = -1 \cdot 10^{-3}.$$

Вычисляем относительную ошибку частного

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta m}{m} - \frac{\Delta v}{v} = 1 \cdot 10^{-4} - (-1 \cdot 10^{-3}) = 1,1 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-3}.$$

Находим абсолютную ошибку частного

$$\Delta c = \frac{m}{v} \cdot \frac{\Delta c}{c} = 0,500 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл.}$$

Пример 28. Слили по 100 мл растворов соляной кислоты с концентрацией (г/л) 0,50 ($\pm 0,02$), 3,11 ($\pm 0,01$) и 1,80 ($\pm 0,03$). В скобках указаны стандартные отклонения. Найдите абсолютное стандартное отклонение для полученного раствора.

Решение. Вычисляем абсолютное стандартное отклонение суммы

$$s = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2} = \sqrt{(0,02)^2 + (0,01)^2 + (0,03)^2} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ (г/л).}$$

Пример 27. При бихроматометрическом определении железа в руде были получены следующие результаты титрования (мл): 6,60; 6,63; 6,61; 6,59; 6,64. Объем пипетки 9,95 ($\pm 1 \times 10^{-2}$) мл, нормальность раствора бихромата калия 0,04959 ($\pm 9 \cdot 10^{-5}$) н., объем колбы 200,0 ($\pm 0,2$) мл, навеска руды 0,6601 ($\pm 4 \cdot 10^{-4}$) г. В скобках указаны стандартные отклонения. Найдите абсолютное стандартное отклонение результата определения железа в руде.

Решение. Содержание железа рассчитываем по формуле

$$\text{Fe, \%} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \bar{V}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{колбы}} \cdot \Xi_{\text{Fe}} \cdot 100}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000 \cdot p},$$

где Ξ — эквивалентная масса железа; p — навеска руды; $\bar{V}$ — средний объем, пошедший на титрование.

Вычисляем средний объем

$$\bar{V} = \frac{6,60 + 6,63 + 6,61 + 6,59 + 6,64}{5} = 6,614 \text{ (мл).}$$

Находим стандартное отклонение для $\bar{V}$:

$$s = \sqrt{\frac{(6,61 - 6,60)^2 + (6,63 - 6,61)^2 + (6,61 - 6,61)^2 + (6,61 - 6,59)^2 + (6,64 - 6,61)^2}{5-1}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ мл.}$$

Вычисляем содержание железа в руде:

$$\text{Fe} = \frac{0,04959 \cdot 6,614 \cdot 200,0 \cdot 55,85 \cdot 100}{9,94 \cdot 1000 \cdot 0,6661} = 55,33\%.$$

Найдем относительные стандартные отклонения s_r величин, входящих в формулу расчета содержания железа:

$$\text{для объема пипетки } s_r = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{9,94} = 1 \cdot 10^{-3};$$

для нормальности раствора бихромата калия $s_r =$

$$= \frac{9 \cdot 10^{-5}}{0,04959} = 2 \cdot 10^{-3};$$

для объема колбы $S_r = \frac{0,2}{200,0} = 1 \cdot 10^{-3}$;

для навески руды $s_r = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,6601} = 0,6 \cdot 10^{-3}$;

для объема раствора бихромата калия

$$s_r = \frac{2,4 \cdot 10^{-2}}{6,61} = 3,6 \cdot 10^{-3}.$$

Вычисляем относительное стандартное отклонение результата определения железа:

$$s_r = \sqrt{(1 \cdot 10^{-3})^2 + (2 \cdot 10^{-3})^2 + (0,6 \cdot 10^{-3})^2 + (3,6 \cdot 10^{-3})^2} = \sqrt{18,32 \cdot 10^{-6}} = 4,3 \cdot 10^{-3}.$$

Находим абсолютное стандартное отклонение

$$s = 4,3 \cdot 10^{-3} \cdot 55,33 = 0,24.$$

Результаты можно выразить следующим образом:

$$\text{Fe, \%} = 55,33 \pm 0,24 (\%).$$

Поскольку недостоверность заключена во второй цифре после запятой, округляем результат:

$$\text{Fe, \%} = 55,3 \pm 0,2.$$

Пример 28. Какова ошибка вычисления растворимости фосфата кальция, если

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1,00 \cdot 10^{-26} \pm 2 \cdot 10^{-26}?$$

Решение.

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 (\mu = 0);$$

$$s_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{m^n n^n}} = \sqrt{\frac{1,00 \cdot 10^{-26}}{3^3 \cdot 2^2}} = 9,62 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

Найдем относительное стандартное отклонение величины

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}:$$

$$s_r = \frac{2 \cdot 10^{-26}}{1,00 \cdot 10^{-26}} = 2 \cdot 10^{-3}.$$

Находим относительное стандартное отклонение результата вычисления растворимости, пользуясь правилом для оценки ошибки при извлечении корня:

$$s_r = \frac{1}{5} \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-3}.$$

Абсолютная ошибка вычисления растворимости составляет

$$s_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} s_r = 9,62 \cdot 10^{-2} \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

ЗАДАЧИ

1. Потеря кальция за счет растворимости при гравиметрическом определении в виде оксалата кальция 1,2 мг. Какова относительная ошибка определения кальция в известняке с содержанием 51,5% СаО, если масса пробы, взятой для анализа, составляла 0,5500 г.?
2. Систематическая ошибка при определении рН за счет неправильной настройки рН-метра 0,1 единицы рН. Какова абсолютная и относительная ошибка при измерении рН в растворе, содержащем $1,0 \cdot 10^{-4}$ М соляной кислоты?
3. При гравиметрическом определении бария в растворе хлорида бария студент потерял при перенесении осадка на фильтр 2,1 мг осадка сульфата бария. Найдите абсолютную и относительную ошибки, если исходная проба содержала 0,3400 г бария.
4. При определении нормальности раствора соляной кислоты студент допускал систематическую ошибку — 0,15 мл при отмеривании аликвотной части 0,1000 н. раствора карбоната натрия пипеткой емкостью 10,00 мл. Найдите абсолютную и относительную ошибки определения нормальности раствора соляной кислоты, если на титрование аликвотной части карбоната натрия понадобилось 9,50 мл титранта.
5. Найдите среднее и медиану результатов определения хлорид-иона в сточной воде (мг/л): 8,75; 8,81; 8,75; 8,90.
6. Найдите медиану результатов определения кальция в природной воде (мг/мл): 4,25; 4,00; 4,00; 4,41; 4,60.
7. Найдите среднее отклонение и среднее отклонение от медианы выборок, приведенных в задачах 5 и 6.
8. Студент получил следующие результаты при титровании раствора карбоната натрия соляной кислоты (мл): 10,31; 10,26; 10,21; 10,55; 10,27. Найдите:
 - а) среднее и медиану;
 - б) размах варьирования;
 - в) стандартное отклонение (абсолютное и относительное);
 - г) доверительный интервал ($P=0,95$).
9. Преподаватель выдал пяти студентам одинаковую задачу для определения бария в растворе хлорида бария. Студенты получили следующие результаты (г): 0,1180; 0,1188; 0,1163; 0,1170; 0,1161. Найдите:
 - а) среднее и медиану;
 - б) размах варьирования;
 - в) отклонение от среднего и от медианы;
 - г) стандартное отклонение по размаху варьирования;
 - д) стандартное отклонение и дисперсию;
 - е) доверительный интервал ($P=0,95$).
10. При выплавке легированной стали измерили содержание углерода в различных пробах и получили следующие результаты (%): 0,42; 0,44; 0,47; 0,41; 0,44; 0,43; 0,40; 0,43. Найдите

среднее, стандартное отклонение и доверительные границы ($P=90\%$ и 99%).

11. Для определения калия в сточной воде использовали пламенно-фотометрический метод (по предварительным данным стандартное отклонение метода $\sigma=1,1 \cdot 10^{-3}$ мг/л) и получили следующие результаты: 12,4; 12,8; 12,3; 12,4. Найдите доверительный интервал и доверительные границы ($P=0,95$ и $0,99$).
12. При определении кремния в листьях пшеницы фотометрическим методом получены следующие результаты (%): $1,2 \cdot 10^{-4}$; $1,4 \cdot 10^{-4}$; $1,2 \cdot 10^{-4}$. Найдите доверительный интервал ($P=0,90$).
13. При измерении pH крови больного были получены следующие результаты: 6,95; 6,93; 6,95. Найдите доверительный интервал, если предварительно найдено $\sigma=1 \cdot 10^{-2}$ единиц pH ($P=0,95$).
14. При анализе стандартного образца стали, содержащего $8 \cdot 10^{-4}\%$ циркония, получены следующие данные (%): $8,2 \cdot 10^{-4}$; $8,0 \cdot 10^{-4}$; $8,4 \cdot 10^{-4}$; $7,8 \cdot 10^{-4}$; $7,7 \cdot 10^{-4}$. Сколько параллельных определений должен сделать лаборант, чтобы с вероятностью 95% попасть в интервал значений $6 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$?
15. При хелатометрическом определении кальция в сыворотке крови больных получены следующие результаты (мгк·мл⁻¹):
1-й больной — 128; 130; 131;
2-й больной — 105; 110; 114; 107;
3-й больной — 141; 144;
4-й больной — 101; 98; 96; 103; 102;
5-й больной — 92; 93; 96;
6-й больной — 129; 131; 129; 127.

Найдите дисперсию и стандартное отклонение объединенной выборки.

16. При хелатометрическом определении кальция в сыворотке крови получены следующие результаты (мгк·мл⁻¹): 98; 102; 103. Найдите доверительные границы для результата определения, используя данные задачи 15 ($P=0,99$).
17. При определении фосфора в тканях из организма животного фотометрическим методом получены следующие результаты (%):
печень — $3 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$;
сердце — $0,8 \cdot 10^{-3}$; $0,9 \cdot 10^{-3}$; $1,2 \cdot 10^{-3}$;
почки — $5 \cdot 10^{-2}$; $7 \cdot 10^{-2}$.

Найдите дисперсию и стандартное отклонение, объединив результаты.

18. Сколько параллельных измерений нужно проделать, чтобы с вероятностью 90% попасть в интервал значений 0,72—0,75% кремния при анализе чугуна с содержанием 0,73% кремния, если предварительно определено $\sigma=9 \cdot 10^{-3}\%$?

19. Сколько измерений нужно сделать, чтобы сузить доверительный интервал, найденный в задаче 13, в два раза?
20. При определении константы диссоциации фенолового красного методом изобестических точек получены следующие значения: $3,60 \cdot 10^{-8}$; $3,02 \cdot 10^{-8}$; $2,24 \cdot 10^{-8}$. Найдите доверительный интервал и доверительные границы. Допущена ли систематическая ошибка в определении константы?
21. Методика полярографического определения ртути в сточных водах характеризуется стандартным отклонением $s=1,0 \times 10^{-5}\%$. Сколько определений нужно сделать, чтобы с вероятностью 90% результат определения ртути попал в интервал $\pm 2 \cdot 10^{-5}\%$?
22. Студент получил следующие результаты определения нормальности раствора соляной кислоты: 0,1003; 0,1004; 0,1003; 0,1008. Следует ли исключить выпадающий результат?
23. Определяя константу диссоциации кислоты, химик получил следующие значения: $4,27 \cdot 10^{-4}$; $4,63 \cdot 10^{-4}$; $4,18 \cdot 10^{-4}$. Должен ли он оставить все результаты для дальнейшей обработки?
24. Анализируя стандартный образец стали с содержанием 0,62% никеля, студент получил следующие результаты: 0,61; 0,60; 0,58; 0,70. Оцените воспроизводимость и правильность результата.
25. Два студента определяли нормальность раствора соляной кислоты и получили следующие результаты (н):
1-й студент — 0,1113; 0,1112; 0,1109; 0,1111;
2-й студент — 0,1106; 0,1103; 0,1107; 0,1105.

Значима ли разница между результатами, полученными студентами ($P=0,99$)?

26. При определении кальция в сыворотке крови хелатометрическим и атомно-абсорбционным методами получены соответственно следующие результаты (мгк·мл⁻¹): 104; 103; 108; 107 и 111; 109; 111. Можно ли объединить данные, полученные обоими методами, для вычисления результата определения ($P=0,95$)?
27. При определении кальция в стандартном образце известняка с содержанием 30,10% студент получил следующие результаты гравиметрического определения: 29,80; 29,41; 29,90; 30,00. Допущена ли систематическая ошибка ($P=0,95$)?
28. Сравните результаты, полученные спектрофотометрическим и полярографическим методами, если при определении циркония в магний-циркониевом сплаве получены следующие данные в процентах:
спектрофотометрический метод — 15; 12; 13; 16; 17;
полярографический метод — 17,0; 16,5; 19,0; 15,5; 18,0; 15,60. Можно ли объединить результаты для нахождения результата анализа?
29. Среднее из пяти результатов определения магния в доломите гравиметрическим методом равно 10,21%, а среднее из трех

результатов определения магния в том же образце хелатометрическим методом — 10,40%. Установлено, что выборки имеют однородную дисперсию, равную $3,6 \cdot 10^{-3}$. Можно ли объединить результаты, найденные обоими методами, для оценки результата?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое результат единичного определения и результат анализа?
2. Почему единичный результат не может быть принят за результат анализа?
3. Что такое истинное и действительное значения определяемого содержания?
4. Что такое параллельные определения?
5. Что такое ошибка (погрешность) результата?
Дайте определение абсолютной и относительной ошибок.
6. Что такое генеральная совокупность и выборочная совокупность (выборка)?
7. Что такое варианты?
8. Дайте определение среднего и медианы.
9. В каких случаях целесообразно использовать среднее, а в каких — медиану для оценки результата анализа?
10. Приведите классификацию ошибок по происхождению. Дайте определение систематической и случайной ошибок.
11. Что такое индивидуальные, инструментальные и методические ошибки?
12. Какие способы выявления систематических ошибок Вы знаете?
13. Что такое стандартный образец? Как его готовят?
14. Опишите приемы релятивизации и рандомизации ошибок.
15. Что такое воспроизводимость? Какие критерии используются для оценки воспроизводимости? Дайте определение отклонения, среднего отклонения размаха варьирования, дисперсии, стандартного отклонения.
16. Что такое степень свободы? Как она связана с числом вариантов в выборке?
17. Как выражается дисперсия и стандартное отклонение генеральной и выборочной совокупности?
18. В каких случаях можно считать выборочную совокупность генеральной с достаточной и хорошей степенями приближения?
19. Что такое правильность?
20. Что такое доверительный интервал и доверительные границы?
21. Как выражается доверительный интервал при разной доверительной вероятности для генеральной и выборочной совокупности?
22. Что такое объединенная выборка по воспроизводимости?
23. Что такое уровень значимости?

24. В каком случае доверительный интервал уже (при одной и той же доверительной вероятности): при использовании законов нормального распределения или t -распределения?
25. Какие Вы знаете приемы исключения выпадающего результата?
26. Что такое нуль-гипотеза?
27. Какие статистические критерии можно использовать для проверки нуль-гипотезы?
28. Как выявить систематическую ошибку, пользуясь истинным значением и статистическими оценками выборки?
29. Сформулируйте правила суммирования систематических и случайных погрешностей.

ЛИТЕРАТУРА

- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1979, т. 1, гл. 4.
- Доерфель К. Статистика в аналитической химии / Пер. с нем. под ред. В. В. Налимова. М., Мир, 1969.
- Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1978, гл. 3.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифтс Г. Химическое разделение и измерение / Пер. с англ. под ред. П. К. Агасяна. М., Химия, 1978, т. 1, гл. 2.
- Термины, определения и обозначения метрологических характеристик анализа вещества (рекомендации ИЮПАК). — Ж. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 1021—1022; 1975, т. 30, с. 2058—2063.

Глава 9

ГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЙ

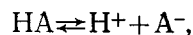
Графические способы описания равновесий очень удобны, наглядны, лаконичны и полезны, позволяют оценить состояние химической системы, погрешности измерений, константы реакций и т. п., не прибегая к сложным расчетам. Для описания ионных равновесий наибольшее распространение получили распределительные и концентрационно-логарифмические диаграммы.

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫЕ ДИАГРАММЫ

Распределительная диаграмма представляет собой зависимость мольных долей компонентов системы от фактора, влияющего на равновесие системы. Например, в растворах комплексных соединений распределительная диаграмма выражает зависимость мольных долей всех комплексных частиц от равновесной концентрации лиганда, в кислотно-основной системе — мольных долей протонированных и непротонированных частиц от pH. Мольные доли можно выразить в процентах от общей концентрации вещества.

Построение распределительных диаграмм для кислотно-основных систем

В растворе слабой одноосновной кислоты НА устанавливается равновесие



характеризуемое константой диссоциации кислоты НА:

$$K_{\text{HA}}^a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (9-1)$$

Условие материального баланса для раствора одноосновной кислоты записывается следующим образом:

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (9-2)$$

Выразим равновесную концентрацию НА, используя уравнения 9-1 и 9-2:

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + \frac{K_{\text{HA}}^a [\text{HA}]}{[\text{H}^+]} = [\text{HA}] \left(1 + \frac{K_{\text{HA}}^a}{[\text{H}^+]} \right) = [\text{HA}] \frac{K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]};$$

$$[\text{HA}] = \frac{c_{\text{HA}} [\text{H}^+]}{K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]} \quad (9-3)$$

Найдем равновесную концентрацию A^- , используя те же уравнения:

$$c_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}^a} + [\text{A}^-] = [\text{A}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HA}}^a} \right) = [\text{A}^-] \frac{K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]}{K_{\text{HA}}^a};$$

$$[\text{A}^-] = \frac{c_{\text{HA}} K_{\text{HA}}^a}{K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]} \quad (9-4)$$

Выразим мольные доли НА и A^- :

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{c_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]} \quad (9-5)$$

$$\alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{c_{\text{HA}}} = \frac{K_{\text{HA}}^a}{K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+]} \quad (9-6)$$

Очевидно, что $\alpha_{\text{HA}} + \alpha_{\text{A}^-} = 1$, или 100%.

Запишем уравнение материального баланса для раствора двухосновной кислоты:

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

Решая это уравнение совместно с уравнениями для констант диссоциации H_2A по первой и второй ступеням

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

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

получаем выражения для равновесных концентраций:

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{A}}^a [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}}^a}; \quad (9-7)$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}} K_{\text{H}_2\text{A}}^a [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{A}}^a [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}}^a}; \quad (9-8)$$

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

и выражения для мольных долей H_2A , HA^- и A^{2-} :

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{A}}^a [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}}^a}; \quad (9-10)$$

$$\alpha_{\text{HA}^-} = \frac{[\text{HA}^-]}{c_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{A}}^a [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{A}}^a [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}}^a}; \quad (9-11)$$

$$\alpha_{\text{A}^{2-}} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{c_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}}^a}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{A}}^a [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}}^a} \quad (9-12)$$

Аналогичным образом можно рассчитать мольные доли равновесных форм в растворах кислот с большим числом протонов. Из уравнений (9-5), (9-6) и (9-10)–(9-12) следует, что относительное количество любой формы при данном рН не за-

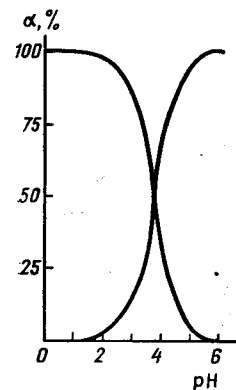


Рис. 9-1. Распределительная диаграмма для раствора муравьиной кислоты

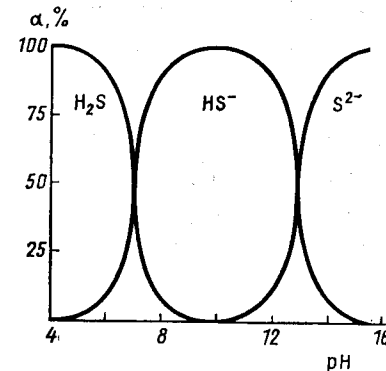


Рис. 9-2. Распределительная диаграмма для раствора сероводородной кислоты

висит от общей концентрации кислоты. Заметим, что знаменатель в уравнениях (9-5), (9-6) и (9-7)–(9-12) одинаков, в дальнейшем это значительно облегчит вычисления.

График, построенный в координатах α — рН, и представляет собой распределительную диаграмму. Диаграммы следует строить

в интервале рН, равном $pK_{HA} \pm 2$. За пределами этого интервала равновесная концентрация одной из форм практически равна нулю, а другой — 100%. На рис. 9—1 и 9—2 представлены распределительные диаграммы для одноосновной и двухосновной кислот.

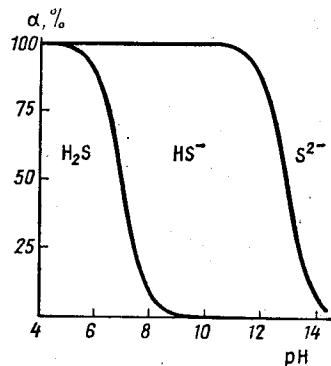


Рис. 9—3. Диаграмма доминирующих областей для раствора сероводородной кислоты

Диаграммы для растворов одно- и многоосновных оснований строят аналогичным образом.

Заметим, что точки пересечения кривых на диаграммах дают значения констант диссоциации кислот. Построение диаграмм подобного рода используется как метод графического нахождения констант диссоциации кислот и оснований по экспериментальным данным.

Очевидно, что для одноосновной кислоты α_{HA} — степень образования (см. уравнение 9—5). В то же время α_A — является степенью диссоциации кислоты (см. уравнение 9—6), поскольку $[A^-] = [H^+]$. Соответственно кривая α_{HA} — рН

является кривой образования, а кривая α_A — рН — кривой диссоциации кислоты.

Кривые α — рН на диаграммах многоосновных кислот не тождественны кривым образования и диссоциации, поскольку $[H^+] \neq [A^-]$. В этом случае степень образования определяется средним числом связанных протонов

$$\bar{n}_H = \frac{c_H - [H^+]}{c_{H_nA}} \quad (9-13)$$

Существует другой способ представления диаграмм распределения. По оси ординат откладывают не молярные доли, а суммы молярных долей отдельных форм. Первая кривая на таких диаграммах (рис. 9—3) строится в координатах

α_{H_nA} — рН, вторая — $(\alpha_{H_nA} + \alpha_{H_{n-1}A})$ — рН, третья —

$(\alpha_{H_{n-2}A} + \alpha_{H_{n-1}A} + \alpha_{H_nA})$ — рН

и т. д. Области, заключенные между кривыми на таких диаграммах, отвечают областям доминирования той или иной формы. Такие диаграммы иногда называют диаграммами областей доминирования формы. Если провести вертикальную линию, параллельную оси ординат, при определенном значении рН, то отрезки, отсекаемые на ней кривыми, пропорциональны величинам α определенных форм.

Пример 1. Постройте распределительную диаграмму для раствора муравьиной кислоты в интервале рН 1,00—6,00.

Решение. Запишем уравнение материального баланса для раствора муравьиной кислоты:

$$c_{HCOOH} = [HCOOH] + [HCOO^-]$$

и найдем в таблицах $K_{HCOOH}^a = 1,78 \cdot 10^{-4}$.

По формулам (9—5) и (9—6) вычислим молярные доли $HCOOH$ и $HCOO^-$:

$$\alpha_{HCOOH} = \frac{[HCOOH]}{c_{HCOOH}} = \frac{[H^+]}{K_{HCOOH}^a + [H^+]} = \frac{[H^+]}{1,78 \cdot 10^{-4} + [H^+]}$$

$$\alpha_{HCOO^-} = \frac{[HCOO^-]}{c_{HCOOH}} = \frac{K_{HCOOH}^a}{K_{HCOOH}^a + [H^+]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-4}}{1,78 \cdot 10^{-4} + [H^+]}$$

В таблице 9—1 приведены результаты вычислений, проведенных через единицу рН в интервале от 1,00 до 7,00. Например, при рН 3,00:

$$\alpha_{HCOOH} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{1,78 \cdot 10^{-4} + 1,0 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{1,178 \cdot 10^{-3}} = 0,85, \text{ или } 85\%$$

$$\alpha_{HCOO^-} = \frac{1,78 \cdot 10^{-4}}{1,78 \cdot 10^{-4} + 1,0 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-4}}{1,178 \cdot 10^{-3}} = 0,15, \text{ или } 15\%$$

Таблица 9-1

Значения молярных долей $HCOOH$ и $HCOO^-$ (%)

pH	HCOOH	HCOO ⁻
1,00	100	0
2,00	98	2
3,00	85	15
4,00	36	64
5,00	5	95
6,00	0	100

Таблица 9-2

Величины молярных долей H_2S , HS^- , S^{2-} (%)

pH	α_{H_2S}	α_{HS^-}	$\alpha_{S^{2-}}$
4,00	100	0	0
5,00	99	1	0
6,00	91	9	0
7,00	50	50	0
8,00	9	91	0
9,00	1	99	0
10,00	0	100	0
11,00	0	99	1
12,00	0	88	12
13,00	0	43	57
14,00	0	7	93

Распределительная диаграмма для муравьиной кислоты, построенная по данным табл. 9—1, приведена на рис. 9—1.

Кривая образования муравьиной кислоты (кривая α_{HCOOH} — рН) и кривая диссоциации (кривая α_{HCOO^-} — рН) пересекаются при рН 3,75, равном pK_{HCOOH}^a .

Пример 2. Постройте распределительную диаграмму раствора сероводородной кислоты в интервале рН 4,00—14,00.

Решение. Запишем уравнение материального баланса для раствора сероводородной кислоты

$$c_{H_2S} = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

В таблицах находим $K_{H_2S}^a = 1,0 \cdot 10^{-7}$ и $K_{HS^-}^a = 1,3 \cdot 10^{-13}$.

По формулам (9—10)—(9—12) вычисляем молярные доли всех частиц в растворе:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{S}}^a [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{S}}^a K_{\text{HS}^-}^a} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + 1,0 \cdot 10^{-7} [\text{H}^+] + 1,3 \cdot 10^{-20}};$$

$$\alpha_{\text{HS}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{S}}^a [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{S}}^a [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{S}}^a K_{\text{HS}^-}^a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-7} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + 1,0 \cdot 10^{-7} [\text{H}^+] + 1,3 \cdot 10^{-20}};$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{S}}^a K_{\text{HS}^-}^a}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{S}}^a [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{S}}^a K_{\text{HS}^-}^a} = \frac{1,3 \cdot 10^{-20}}{[\text{H}^+]^2 + 1,0 \cdot 10^{-7} [\text{H}^+] + 1,3 \cdot 10^{-20}}.$$

Результаты вычисления представлены в табл. 9—2.

Распределительная диаграмма сероводородной кислоты, построенная по данным табл. 9—2, приведена на рис. 9—2. Кривые пересекаются при pH 7,00 и 12,90, что соответствует $pK_{\text{H}_2\text{S}}^a$ и $pK_{\text{HS}^-}^a$ (7,00 и 12,89 соответственно).

Для построения диаграммы доминирующих областей вычислим суммы молярных долей при разных pH (табл. 9—3).

Таблица 9-3
Суммы молярных долей H_2S и HS^- (%)

pH	$\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$	$\alpha_{\text{H}_2\text{S}} + \alpha_{\text{HS}^-}$
4,00	100	100
5,00	99	100
6,00	91	100
7,00	50	100
8,00	9	100
9,00	1	100
10,00	0	100
11,00	0	99
12,00	0	88
13,00	0	43
14,00	0	7

На рис. 9—3 представлена диаграмма, построенная по данным табл. 9—3. Пользуясь распределительными диаграммами, можно провести оценку состояния системы при заданном значении pH.

Пример 3. Найдите равновесные концентрации муравьиной кислоты и формиат-иона в 0,10 М растворе формиата натрия с pH 4,25.

Решение. По распределительной диаграмме (см. рис. 9—1) находим, что молярные доли HCOOH и HCOO^- при pH 4,25 равны 26% и 74%. Следовательно, в 0,10 М растворе формиата натрия при pH 4,25 равновесные концентрации муравьиной кислоты и формиата натрия равны

$$[\text{HCOOH}] = \alpha_{\text{HCOOH}} c_{\text{HCOONa}} = 0,26 \cdot 0,10 = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$[\text{HCOO}^-] = \alpha_{\text{HCOO}^-} c_{\text{HCOONa}} = 0,74 \cdot 0,10 = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Пример 4. Найдите равновесные концентрации сероводородной кислоты, гидросульфид- и сульфид-ионов в 0,10 М растворе сероводорода при pH 7,2.

Решение. По диаграмме (см. рис. 9—2) находим молярные доли: $\alpha_{\text{H}_2\text{S}} = 35\%$, $\alpha_{\text{HS}^-} = 65\%$. Значение $\alpha_{\text{S}^{2-}}$ при pH 7,2 слишком мало и не может быть определено графически.

Следовательно, при pH 7,2 равновесные концентрации сероводорода и гидросульфида равны

$$[\text{H}_2\text{S}] = \alpha_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{H}_2\text{S}} = 0,35 \cdot 0,10 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$[\text{HS}^-] = \alpha_{\text{HS}^-} c_{\text{H}_2\text{S}} = 0,65 \cdot 0,10 = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Молярные доли частиц можно найти и по диаграмме доминирующих областей (см. рис. 9—3). Проводим вертикальную линию через точку на абсциссе 7,2. Кривая $(\alpha_{\text{H}_2\text{S}} + \alpha_{\text{HS}^-}) - \text{pH}$ пересекает ее на части, равные $\alpha_{\text{H}_2\text{S}} = 35\%$ и $\alpha_{\text{HS}^-} = 65\%$.

Построение распределительных диаграмм для растворов комплексных соединений

Расчеты распределительной диаграммы для растворов комплексных соединений напоминают расчеты при построении диаграмм многоосновных кислот. Уравнение материального баланса для раствора комплексного соединения ML_n записывается следующим образом:

$$c_{\text{M}} = [\text{M}] + [\text{ML}] + \dots + [\text{ML}_n].$$

Выразим равновесные концентрации комплексных частиц через $[\text{M}]$ и соответствующие константы устойчивости. При этом удобно использовать общие константы устойчивости $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$

$$[\text{ML}] = \beta_1 [\text{M}] [\text{L}]$$

$$[\text{ML}_2] = \beta_2 [\text{M}] [\text{L}]^2$$

$$\dots$$

$$[\text{ML}_n] = \beta_n [\text{M}] [\text{L}]^n.$$

Подставим найденные выражения в уравнение материального баланса

$$c_{\text{M}} = [\text{M}] + \beta_1 [\text{M}] [\text{L}] + \beta_2 [\text{M}] [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n [\text{M}] [\text{L}]^n =$$

$$= [\text{M}] (1 + \beta_1 [\text{L}] + \beta_2 [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n [\text{L}]^n).$$

Отсюда:

$$[\text{M}] = \frac{c_{\text{M}}}{1 + \beta_1 [\text{L}] + \beta_2 [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n [\text{L}]^n};$$

$$\alpha_{\text{M}} = \frac{[\text{M}]}{c_{\text{M}}} = \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{L}] + \beta_2 [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n [\text{L}]^n}. \quad (9-14)$$

Аналогично можно выразить равновесные концентрации и молярные доли всех комплексных частиц в системе.

$$[\text{ML}] = \beta_1 [\text{M}] [\text{L}] = \frac{c_{\text{M}} \beta_1 [\text{L}]}{1 + \beta_1 [\text{L}] + \beta_2 [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n [\text{L}]^n};$$

$$[ML_2] = \beta_2 [M] [L]^2 = \frac{c_M \beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n};$$

$$[ML_n] = \beta_n [M] [L]^n = \frac{c_M \beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n};$$

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n}; \quad (9-15)$$

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n}. \quad (9-16)$$

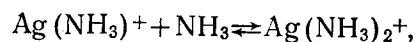
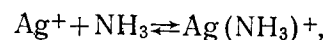
Диаграмма, построенная в координатах α — pL , является распределительной диаграммой раствора комплексного соединения. Следует обратить внимание, что по оси абсцисс откладывается равновесная, а не общая концентрация лиганда.

Для определения состояния системы при заданных условиях необходимо знание равновесной концентрации лиганда. Ее определяют предварительно экспериментально.

Так же как и в случае многоосновных кислот, распределительную диаграмму можно построить, откладывая по оси ординат суммы молярных долей комплексных частиц (диаграмма областей доминирования).

Пример 5. Постройте распределительную диаграмму для раствора аммиака серебра в интервале концентраций аммиака $1,0-1,0 \cdot 10^{-7}$ М.

Решение. В растворе устанавливаются следующие равновесия:



характеризуемые константами устойчивости

$$\beta_{Ag(NH_3)} = 2,09 \cdot 10^3 \quad \text{и} \quad \beta_{Ag(NH_3)_2} = 1,62 \cdot 10^7.$$

Вычисляем молярные доли всех частиц в растворе по формулам (9-14) — (9-16):

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1 + 2,09 \cdot 10^3 [NH_3] + 1,62 \cdot 10^7 [NH_3]^2};$$

$$\alpha_{Ag(NH_3)^+} = \frac{2,09 \cdot 10^3 [NH_3]}{1 + 2,09 \cdot 10^3 [NH_3] + 1,62 \cdot 10^7 [NH_3]^2};$$

$$\alpha_{Ag(NH_3)_2^+} = \frac{1,62 \cdot 10^7 [NH_3]^2}{1 + 2,09 \cdot 10^3 [NH_3] + 1,62 \cdot 10^7 [NH_3]^2}.$$

Результаты вычислений приведены в табл. 9-4. Распределительная диаграмма, построенная по данным табл. 9-4, приведена на рис. 9-4.

Таблица 9-4
Молярные доли Ag^+ , $Ag(NH_3)^+$
и $Ag(NH_3)_2^+$ (%)

pNH_3	α_{Ag^+}	$\alpha_{Ag(NH_3)^+}$	$\alpha_{Ag(NH_3)_2^+}$
0,00	0	0	100
1,00	0	0	100
2,00	0	1	99
3,00	5	11	84
4,00	73	15	12
5,00	98	2	0
6,00	100	0	0
7,00	100	0	0

Таблица 9-5
Суммы молярных долей комплексов (%)

pNH_3	$\alpha_{Ag(NH_3)^+} + \alpha_{Ag(NH_3)_2^+}$	$\alpha_{Ag(NH_3)_2^+}$
0,00	100	100
1,00	100	100
2,00	99	100
3,00	84	95
4,00	12	27
5,00	0	2
6,00	0	0
7,00	0	0

Построим диаграмму областей доминирования. Для этого вычислим суммы молярных долей комплексных частиц (табл. 9-5).

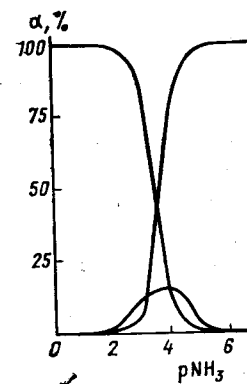


Рис. 9-4. Распределительная диаграмма для раствора аммиака серебра

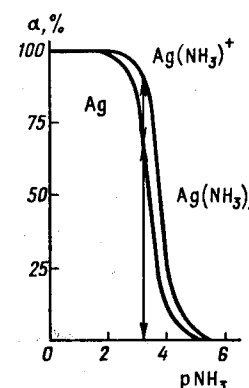


Рис. 9-5. Диаграмма доминирующих областей для раствора аммиака серебра

Диаграмма, построенная по данным табл. 9-5, приведена на рис. 9-5.

Пример 6. Найдите молярные доли и равновесные концентрации всех частиц в $0,10$ М растворе нитрата серебра, если равновесная концентрация аммиака равна $6,3 \cdot 10^{-4}$ М.

Решение. Вычисляем pNH_3 :

$$pNH_3 = -\lg 6,3 \cdot 10^{-4} = 3,20.$$

По диаграмме на рис. 9-4 находим:

$$\alpha_{Ag^+} = 74\%, \quad \alpha_{Ag(NH_3)^+} = 13\%,$$

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 13\%$$

Следовательно, в 0,1 М растворе AgNO_3 при $\text{pNH}_3=3,20$ равновесные концентрации равны

$$[\text{Ag}^+] = 0,74 \cdot 0,10 = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = 0,13 \cdot 0,10 = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,13 \cdot 0,10 = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Те же результаты получим, если воспользуемся диаграммой на рис. 9—5. Проведя вертикальную линию через точку на оси абсцисс 3,20, находим по точкам пересечения кривых с вертикалью

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = 74\%, \quad \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} = 13\%$$

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 13\%$$

Построение распределительных диаграмм для окислительно-восстановительных систем

Распределительные диаграммы в данном случае представляют собой зависимость мольных долей окисленной и восстановленной форм от потенциала. Для построения диаграмм используют уравнения Нернста и условие постоянства суммарной концентрации окисленной и восстановленной форм (условие материального баланса).

Пренебрегая ионной силой, имеем

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]};$$

$$[\text{Ox}] + [\text{Red}] = c.$$

Из уравнения Нернста следует, что

$$\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 10^{\frac{(E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{Ox/Red}}^0)n}{0,058}}$$

Обозначим правую часть равенства q . Очевидно, что

$$\frac{[\text{Ox}]}{c - [\text{Ox}]} = q, \quad \frac{c - [\text{Red}]}{[\text{Red}]} = q.$$

Преобразуем равенства

$$[\text{Ox}] + q[\text{Ox}] = cq, \quad [\text{Red}]q + [\text{Red}] = c;$$

$$[\text{Ox}](1+q) = cq, \quad [\text{Red}](1+q) = c.$$

Обозначая мольные доли окисленной и восстановленной форм

соответственно через α_{Ox} и α_{Red} , получаем

$$\alpha_{\text{Ox}} = \frac{[\text{Ox}]}{c} = \frac{q}{1+q},$$

$$\alpha_{\text{Red}} = \frac{[\text{Red}]}{c} = \frac{1}{1+q}.$$

Если в растворе протекают конкурирующие реакции с одной или с обеими формами, следует использовать величину формального потенциала вместо стандартного.

Пример 7. Постройте распределительную диаграмму для раствора, содержащего железо(III) и железо(II), в интервале 0,50—1,00 В.

Решение. Запишем условие материального баланса

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = c.$$

Из таблиц находим $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$. Вычисляем

$q = 10^{\frac{(E - 0,771)}{0,058}}$ и мольные доли железа(III) и железа(II). Результаты вычислений приведены в табл. 9—6. Диаграмма, построенная по данным табл. 9—6, приведена на рис. 9—6. Как видно, кривые пересекаются при $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 0,50$. Эта точка со-

Таблица 9-6
Величины q и мольных долей железа (III) и железа (II) (%)

$E, \text{ В}$	q	$\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$	$\alpha_{\text{Fe}^{2+}}$
0,50	$10^{-4,7}$	0	100
0,55	$10^{-3,8}$	0	100
0,60	$10^{-2,9}$	0	100
0,65	$10^{-2,1}$	1	99
0,70	$10^{-1,2}$	6	94
0,75	$10^{-0,3}$	32	68
0,80	$10^{0,5}$	76	24
0,85	$10^{1,4}$	96	4
0,90	$10^{2,2}$	99	1
0,95	$10^{3,1}$	100	0
1,00	$10^{4,0}$	100	0

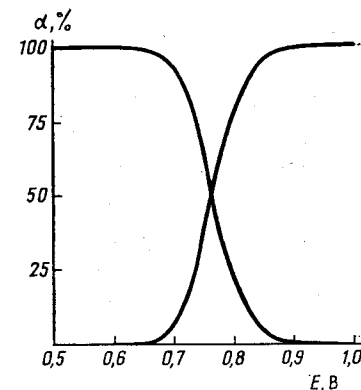


Рис. 9—6. Распределительная диаграмма для раствора, содержащего железо(III) и железо(II)

ответствует стандартному потенциалу системы (0,771 В). При $E > E^0$ в системе преобладает окисленная форма и, наоборот, при $E < E^0$ — восстановленная форма.

По диаграмме можно оценить состояние системы при данном потенциале, т. е. найти графически мольные доли и равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм.

Пример 8. Найдите равновесные концентрации железа(III) и железа(II) в 0,10 М сульфате железа(II) при потенциале 0,83 В.

Решение. По диаграмме на рис. 9—6 находим

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = 15\%, \quad \alpha_{\text{Fe}^{3+}} = 85\%$$

следовательно,

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,85 \cdot 0,10 = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,15 \cdot 0,10 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

КРИВЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИИИ

Как уже отмечалось, кривые α — pH совпадают с кривыми образования и диссоциации только в случае одноосновных кислот и оснований. В случае многоосновных кислот и оснований, так же как и комплексных соединений, эти кривые не тождественны. Чем меньше разница последовательных констант диссоциации или констант устойчивости, тем больше отличаются кривые α — pH от кривых образования и диссоциации.

Для построения кривых образования и диссоциации необходимо знание степени образования и степени диссоциации.

Степень образования $\bar{n}$ — это среднее число протонов, связанных с кислотным остатком, или среднее число лигандов, связанных с ионом металла (среднее лигандное число).

Степень образования можно выразить следующим образом:

$$\text{для кислот } \bar{n} = \frac{c_{\text{H}_n\text{A}} - [\text{H}^+]}{c_{\text{H}_n\text{A}}} = \frac{[\text{HA}] + 2[\text{H}_2\text{A}] + \dots + n[\text{H}_n\text{A}]}{c_{\text{H}_n\text{A}}},$$

$$\text{или } \bar{n} = \alpha_{\text{HA}} + 2\alpha_{\text{H}_2\text{A}} + \dots + n\alpha_{\text{H}_n\text{A}}; \quad (9-17)$$

$$\text{для комплексов } \bar{n} = \frac{c_{\text{M}} - [\text{L}]}{c_{\text{M}}} = \frac{[\text{ML}] + 2[\text{ML}_2] + \dots + n[\text{ML}_n]}{c_{\text{M}}},$$

$$\text{или } \bar{n} = \alpha_{\text{ML}} + 2\alpha_{\text{ML}_2} + \dots + n\alpha_{\text{ML}_n}. \quad (9-18)$$

Кривая зависимости $\bar{n}$ от pH или pL является кривой образования кислоты H_nA или комплекса ML_n .

Степень диссоциации равна $N - \bar{n}$, где N — максимальное число протонов, отдаваемых кислотой.

$$N - \bar{n} = N\alpha_{\text{A}^-} + (N-1)\alpha_{\text{HA}} + (N-2)\alpha_{\text{H}_2\text{A}} + \dots + \alpha_{\text{H}_{N-1}\text{A}}. \quad (9-19)$$

Кривая зависимости $(N - \bar{n})$ от pH называется кривой диссоциации.

Пример 7. Постройте кривые образования и диссоциации сероводородной кислоты.

Решение. Рассчитываем степень образования по формуле (9—17)

$$\bar{n} = \alpha_{\text{HS}^-} + 2\alpha_{\text{H}_2\text{S}}.$$

Рассчитываем степень диссоциации по формуле (9—19)

$$2 - \bar{n} = 2\alpha_{\text{S}^{2-}} + \alpha_{\text{HS}^-}, \text{ так как } N = 2.$$

Для расчета $\bar{n}$ и $N - \bar{n}$ воспользуемся значениями мольных долей, найденными в примере 2.

Результаты вычислений приведены в табл. 9—7.

Таблица 9-7
Величины степеней образования и диссоциации H_2S

pH	$\bar{n}$	$N - \bar{n}$
4,00	2,00	0,00
5,00	1,99	0,01
6,00	1,91	0,09
7,00	1,50	0,50
8,00	1,09	0,91
9,00	1,00	0,99
10,00	1,00	1,00
11,00	0,99	1,01
12,00	0,88	1,12
13,00	0,43	1,57
14,00	0,07	1,93

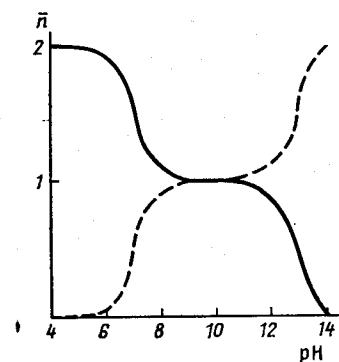


Рис. 9—7. Кривая образования и диссоциации сероводородной кислоты

Как видно, кривые, построенные по данным табл. 9—7, на рис. 9—7, имеют четко выраженные перегибы.

Пример 8. Постройте кривую образования аммиаката серебра.

Решение. Рассчитываем степень образования по формуле (9—18)

$$\bar{n} = \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} + 2\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2}.$$

Таблица 9-8
Степени образования аммиаката серебра

p NH ₃	$\bar{n}$	p NH ₃	$\bar{n}$
0,00	2,00	4,00	0,39
1,00	2,00	5,00	$2,4 \cdot 10^{-2}$
2,00	1,99	6,00	$2,1 \cdot 10^{-3}$
3,00	1,79	7,00	$2,1 \cdot 10^{-4}$

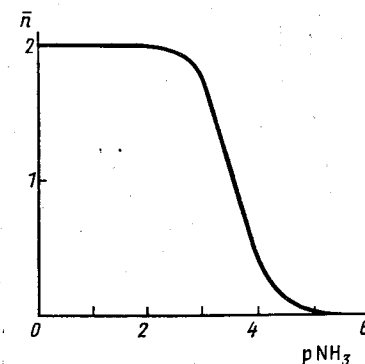


Рис. 9—8. Кривая образования аммиаката серебра

воспользовавшись величинами мольных долей, найденными в примере 5. Результаты расчета приведены в табл. 9—8. Кривая образования представлена на рис. 9—8.

Как видно, в отличие от кривой образования сероводородной кислоты на кривой образования аммиаката серебра незаметны перегибы, отвечающие отдельным формам. Такое различие связано с близостью констант устойчивости комплексных форм аммиаката серебра и достаточно большим различием констант диссоциации сероводородной кислоты.

КОНЦЕНТРАЦИОННО-ЛОГАРИФИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ

Концентрационно-логарифмическая диаграмма представляет собой зависимость логарифма равновесной концентрации компонентов системы от фактора, влияющего на равновесие. Для описания кислотно-основного равновесия диаграмму строят в координатах логарифм концентрации — pH, для окислительно-восстановительных систем — логарифм концентрации — потенциал. Для описания равновесий комплексообразования такие диаграммы не применяются, так как в системе обычно присутствует одновременно слишком много частиц и диаграмма теряет простоту и наглядность.

Для построения концентрационно-логарифмических диаграмм в отличие от распределительных необходимо знание общей концентрации. Диаграммы можно построить и для простых и для сложных равновесий (например, для одно- и многоосновных кислот и оснований, смесей сопряженных кислот и оснований).

Преимуществом концентрационно-логарифмических диаграмм является легкость их построения.

Построение концентрационно-логарифмических диаграмм для кислотно-основных систем

Концентрационно-логарифмическую диаграмму для слабой одноосновной кислоты можно построить, используя формулы (9—3, 9—4). Эти формулы, однако, достаточно сложны для построения графиков и поэтому целесообразно, сделав ряд допущений, упростить их.

Обозначим знаменатель в формулах (9—3) и (9—4) буквой F :

1. Пусть $pH = pK_{HA}^a$, тогда $F = 2[H^+]$ и по уравнению (9—3)

$$[HA] = \frac{c_{HA} [H^+]}{2[H^+]} = \frac{c_{HA}}{2};$$

по уравнению (9—4)

$$[A^-] = \frac{c_{HA}}{2};$$

$$\lg [HA] = \lg [A^-] = \lg c_{HA} - \lg 2 = \lg c_{HA} - 0,3. \quad (9--20)$$

2. Пусть $[H^+] \gg K_{HA}^a$, тогда $F \cong [H^+]$ и $[HA] = c_{HA}$

$$[A^-] = \frac{c_{HA} K_{HA}^a}{[H^+]};$$

$$\lg [HA] = \lg c_{HA}; \quad (9-21)$$

(прямая с наклоном 0)

$$\lg [A^-] = \lg c_{HA} + \lg K_{HA}^a - \lg [H^+] = \lg c_{HA} - pK_{HA}^a + pH. \quad (9-22)$$

(прямая с наклоном +1)

3. Пусть $[H^+] \ll K_{HA}^a$, тогда $F \cong K_{HA}^a$ и

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

$$[A^-] = c_{HA};$$

$$\lg [HA] = \lg c_{HA} + \lg [H^+] - \lg K_{HA}^a = \lg c_{HA} + pK_{HA}^a + pH; \quad (9-23)$$

(прямая с наклоном -1)

$$\lg [A^-] = \lg c_{HA}. \quad (9-24)$$

(прямая с наклоном 0)

Графическая зависимость логарифма концентраций равновесных форм от pH и представляет собой концентрационно-логарифмическую диаграмму. Очевидно, что в данном случае относительное количество любой формы при заданном pH зависит от общей концентрации кислоты.

Диаграмма выражается прямолинейными участками с наклонами 0, +1 и -1, пересекающимися в точке с координатами $pH = pK$ и $\lg [HA] = \lg c_{HA} - 0,3$. Таким образом, для построения концентрационно-логарифмической диаграммы в отличие от распределительной нет необходимости проводить вычисления.

Пример 9. Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0,10 М раствора муравьиной кислоты.

Решение. Для построения диаграммы наносим на график точку с координатами $pH = pK = 3,75$ и $\lg [HCOOH] = \lg c_{HCOOH} - 0,3 = -1,3$ (характеристическая точка). Через характеристическую точку проводим прямые с наклонами +1 и -1 в соответствии с уравнениями (9—22, 9—23). Проводим прямую с наклоном 0 (уравнение 9—21) через точку с ординатой $\lg c_{HCOOH} = -1,0$. Соединяем отрезки прямых так, чтобы они пересеклись в характеристической точке.

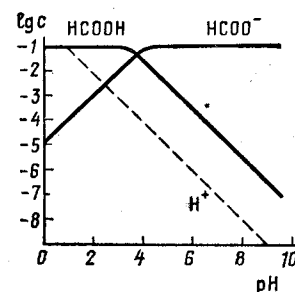


Рис. 9—9. Концентрационно-логарифмическая диаграмма для 0,10 М раствора муравьиной кислоты

Концентрационно-логарифмическая диаграмма для 0,10 М раствора муравьиной кислоты представлена на рис. 9—9.

Уравнения для построения концентрационно-логарифмической диаграммы для двухосновной кислоты можно получить, упростив уравнения (9—7)—(9—9).

1. Пусть $pH = pK_1$, тогда $K_1 K_2 \ll [H^+]^2$ и $K_1 K_2 \ll K_1 [H^+]$, поэтому $F = 2[H^+]^2$ и

$$\text{по уравнению (9—7): } [H_2A] = \frac{c_{H_2A} [H^+]^2}{2 [H^+]^2} = \frac{c_{H_2A}}{2};$$

$$\text{по уравнению (9—8): } [HA^-] = \frac{c_{H_2A} K_1^a [H^+]}{2 [H^+]^2} = \frac{c_{H_2A}}{2};$$

$$\text{по уравнению (9—9): } [A^{2-}] = \frac{c_{H_2A} K_1^a K_2^a}{2 [H^+]^2} = 0;$$

$$\lg [H_2A] = \lg [HA^-] = \lg c_{H_2A} - \lg 2 = \lg c_{H_2A} - 0.3. \quad (9-25)$$

2. Пусть $pH = pK_2$, тогда $[H^+]^2 \ll K_1^a [H^+]$ и $[H^+]^2 \ll K_1^a K_2^a$, поэтому $F = 2K_1^a K_2^a$ и

$$[H_2A] = \frac{c_{H_2A} [H^+]^2}{2 K_1^a K_2^a} = 0;$$

$$[HA^-] = \frac{c_{H_2A} K_1^a [H^+]}{2 K_1^a K_2^a} = \frac{c_{H_2A}}{2};$$

$$[A^{2-}] = \frac{c_{H_2A}}{2};$$

$$\lg [HA^-] = \lg [A^{2-}] = \lg c_{H_2A} - 0.3. \quad (9-26)$$

3. Пусть $[H^+] \gg K_1^a \gg K_2^a$, тогда

$$[H^+]^2 \gg K_1^a [H^+] \gg K_1^a K_2^a \text{ и } F = [H^+]^2,$$

$$[H_2A] = \frac{c_{H_2A} [H^+]^2}{[H^+]^2} = c_{H_2A};$$

$$[HA^-] = \frac{c_{H_2A} K_1^a [H^+]}{[H^+]^2} = \frac{c_{H_2A} K_1^a}{[H^+]};$$

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

$$\lg [H_2A] = \lg c_{H_2A}; \quad (9-27)$$

(прямая с наклоном 0)

$$\lg [HA^-] = \lg c_{H_2A} + \lg K_1^a - \lg [H^+] = \lg c_{H_2A} - pK_1^a + pH; \quad (9-28)$$

(прямая с наклоном +1)

$$\begin{aligned} \lg [A^{2-}] &= \lg c_{H_2A} + \lg K_1^a + \lg K_2^a - 2 \lg [H^+] = \\ &= \lg c_{H_2A} - pK_1^a - pK_2^a + 2pH; \end{aligned} \quad (9-29)$$

(прямая с наклоном +2)

4. Пусть $K_1^a > [H^+] > K_2^a$, тогда $K_1^a [H^+] \gg [H^+]^2$, $K_1^a [H^+] \gg K_1^a K_2^a$ и $F = K_1^a [H^+]$

$$[H_2A] = \frac{c_{H_2A} [H^+]^2}{K_1^a [H^+]} = \frac{c_{H_2A} [H^+]}{K_1^a};$$

$$[HA^-] = \frac{c_{H_2A} K_1^a [H^+]}{K_1^a [H^+]} = c_{H_2A};$$

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

$$\lg [H_2A] = \lg c_{H_2A} + \lg [H^+] - \lg K_1^a = \lg c_{H_2A} + pK_1^a - pH; \quad (9-30)$$

(прямая с наклоном -1)

$$\lg [HA^-] = \lg c_{H_2A}; \quad (9-31)$$

(прямая с наклоном 0)

$$\lg [A^{2-}] = \lg c_{H_2A} + \lg K_2^a - \lg [H^+] = \lg c_{H_2A} - pK_2^a + pH. \quad (9-32)$$

(прямая с наклоном +1)

5. Пусть $[H^+] \ll K_2^a \ll K_1^a$, тогда $K_1^a, K_2^a \gg [H^+]^2$, $K_1^a K_2^a \gg K_1^a [H^+]$, поэтому $F = K_1^a K_2^a$

$$[H_2A] = \frac{c_{H_2A} [H^+]^2}{K_1^a K_2^a};$$

$$[HA^-] = \frac{c_{H_2A} K_1^a [H^+]}{K_1^a K_2^a} = \frac{c_{H_2A} [H^+]}{K_2^a};$$

$$[A^{2-}] = c_{H_2A};$$

$$\begin{aligned} \lg [H_2A] &= \lg c_{H_2A} + 2 \lg [H^+] - \lg K_1^a - \lg K_2^a = \\ &= \lg c_{H_2A} + pK_1^a + pK_2^a - 2pH; \end{aligned} \quad (9-33)$$

(прямая с наклоном -2)

$$\lg [HA^-] = \lg c_{H_2A} + \lg [H^+] - \lg K_2^a = \lg c_{H_2A} + pK_2^a - pH; \quad (9-34)$$

(прямая с наклоном -1)

$$\lg [A^{2-}] = \lg c_{H_2A}. \quad (9-35)$$

(прямая с наклоном 0)

Как и в случае одноосновной кислоты диаграмма выражается рядом прямолинейных участков, пересекающихся в характеристических точках.

Пример 10. Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0,10 М раствора сероводородной кислоты.

Решение. Для построения диаграммы используем уравнения (9—25) — (9—35). Наносим на график точки с координатами $pH = pK_{H_2S} = 7,00$ и $\lg [H_2S] = \lg c_{H_2S} - 0,3 = -1,0 - 0,3 = -1,3$.

$$pH = pK_{HS^-} = 12,89 \text{ и } \lg [HS^-] = \lg c_{H_2S} - 0,3 = -1,0 - 0,3 = -1,3$$

(характеристические точки). Опускаем перпендикуляры на ось абсцисс из характеристических точек.

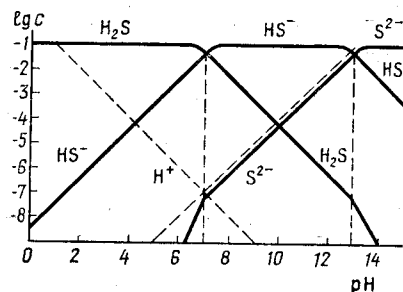


Рис. 9—10. Концентрационно-логарифмическая диаграмма для 0,10 М раствора сероводородной кислоты

Через первую характеристическую точку проводим прямую с наклоном +1 (уравнение 9—28) и прямую с наклоном —1 (уравнение 9—30) до пересечения со вторым перпендикуляром, а от точки пересечения — прямую с наклоном —2 (уравнение 9—33).

Через вторую характеристическую точку проводим прямую с наклоном —1 (уравнение 9—34) и прямую с наклоном +1 (уравнение 9—32) до пересечения с первым перпендикуляром, а от точки пересечения — прямую с наклоном +2 (уравнение 9—29).

Проводим прямые с наклоном 0 (уравнения 9—27, 9—31, 9—35) через точку с ординатой $\lg c_{H_2S} = -1,0$. Соединяем отрезки прямых так, чтобы они пересеклись в характеристических точках.

Концентрационно-логарифмические диаграммы позволяют провести приближенную оценку состояния системы. В качестве примера рассмотрим концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0,10 М раствора сероводородной кислоты, представленную на рис. 9—10.

Пример 11. Найдите pH и равновесные концентрации всех форм в 0,1 М растворе сероводородной кислоты по концентрационно-логарифмической диаграмме на рис. 9—10.

Решение. Наносим на диаграмму прямую, описываемую уравнением $pH = -\lg [H^+]$ (прямая с наклоном —1). В точке пересечения этой прямой с линией $[HS^-]$ справедливо условие $[H^+] = [HS^-]$; следовательно, 0,1 М раствор сероводородной кислоты имеет pH 4,1.

Зная pH, по диаграмме находим концентрации равновесных форм:

$$[S^{2-}] = 0, [HS^-] = 1 \cdot 10^{-4,1} \text{ М}, [H_2S] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ М}.$$

Проверяем правильность приближенного решения

$$c_S = 1 \cdot 10^{-4,1} + 1 \cdot 10^{-1} \approx 1 \cdot 10^{-1} \text{ М}.$$

Пример 12. Найдите равновесные концентрации сероводородной кислоты, гидросульфид- и сульфид-ионов в 0,1 М растворе сульфида натрия при pH 11,0.

Решение. По диаграмме на рис. 9—10 находим

$$[H_2S] = 1 \cdot 10^{-5,2} \text{ М} = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ М} \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ М};$$

$$[S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-3,2} \text{ М} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ М} \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ М};$$

$$[HS^-] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ М} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ М} \approx 1 \cdot 10^{-1} \text{ М}.$$

Построение концентрационно-логарифмических диаграмм для окислительно-восстановительных систем

Для построения диаграммы можно использовать уравнение Нернста.

Уравнение материального баланса для окислительно-восстановительной системы можно записать следующим образом:

$$[Ox] + [Red] = c.$$

Поэтому

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ox]}{c - [Ox]}, \quad (9-36)$$

или

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{c - [Red]}{[Red]}. \quad (9-37)$$

1. Пусть $E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0$. Тогда $[Ox] = [Red]$. Следовательно,

$$[Ox] = [Red] = \frac{1}{2}c;$$

$$\lg [Ox] = \lg [Red] = \lg c - 0,3.$$

2. Пусть $E_{Ox/Red} \gg E_{Ox/Red}^0$. В этих условиях доминирует окисленная форма, следовательно, можно принять, что $[Ox] = c$ и тогда зависимость $\lg [Ox]$ от E выражается уравнением

$$\lg [Ox] = \lg c. \quad (9-38)$$

(прямая с наклоном 0).

Для вывода уравнения зависимости $\lg [Red]$ от E для этой области потенциалов воспользуемся уравнением (9—37):

$$\lg \frac{c - [Red]}{[Red]} = \frac{[E - E^0] n}{0,058}.$$

Поскольку $c \gg [\text{Red}]$, то

$$\lg \frac{c}{[\text{Red}]} = \lg c - \lg [\text{Red}] = \frac{(E - E^\circ)n}{0,058},$$

отсюда

$$\lg [\text{Red}] = \lg c + \frac{(E^\circ - E)n}{0,058}. \quad (9-39)$$

3. Пусть $E_{\text{Ox/Red}} \ll E^\circ_{\text{Ox/Red}}$. В этих условиях доминирует восстановленная форма, следовательно,

$$\begin{aligned} [\text{Red}] &= c; \\ \lg [\text{Red}] &= \lg c \end{aligned} \quad (9-40)$$

(прямая с наклоном 0).

Для вывода уравнения зависимости $\lg [\text{Ox}]$ от E для этой области потенциалов воспользуемся уравнением (9-36)

$$\lg \frac{[\text{Ox}]}{c - [\text{Ox}]} = \frac{(E - E^\circ)n}{0,058}.$$

Поскольку $c \gg [\text{Ox}]$, то

$$\begin{aligned} \lg \frac{[\text{Ox}]}{c} &= \lg [\text{Ox}] - \lg c = \frac{(E - E^\circ)n}{0,058}; \\ \lg [\text{Ox}] &= \lg c - \frac{(E^\circ - E)n}{0,058}. \end{aligned} \quad (9-41)$$

Таким образом, для построения диаграммы проводят прямую, параллельную оси потенциалов на расстоянии $\lg c$. Наносят на эту прямую точку с абсциссой $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$ и смещают ее вниз на 0,3 единицы (характеристическая точка). Вычисляют $\lg [\text{Red}]$ для самого высокого значения потенциала заданного интервала и $\lg [\text{Ox}]$ — для самого низкого. Наносят полученные точки на диаграмму и соединяют их с характеристической точкой и далее плавными линиями — с прямой, параллельной оси абсцисс.

Пример 13. Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0,1 М раствора железа(III) в интервале 0,50—1,00 В.

Решение. Проводим прямую, параллельную оси абсцисс на расстоянии $-1,0$ по оси ординат. Наносим характеристическую точку с координатами: по оси абсцисс $+0,77$ и по оси ординат $-1,3$.

Вычисляем ординаты точек при самом высоком и самом низком значениях потенциала интервала по уравнениям (9-39, 9-41)

$$\begin{aligned} \lg [\text{Red}] &= -1,0 + \frac{0,77 - 1,00}{0,058} = -4,9, \\ \lg [\text{Ox}] &= -1,0 - \frac{0,77 - 0,50}{0,058} = -5,6 \end{aligned}$$

и наносим точки на диаграмму. Соединяем нанесенные точки с характеристической точкой и прямой, параллельной оси абсцисс.

Диаграмма представлена на рис. 9—11.

Пример 14. Найдите потенциал раствора, содержащего смесь $8 \cdot 10^{-2}$ М сульфата железа(III) и $2 \cdot 10^{-2}$ М сульфата железа(II).

Решение. Суммарная концентрация железа в растворе равна 0,1 М, следовательно, можно использовать диаграмму на рис. 9—11:

$$\lg 2 \cdot 10^{-2} = -1,7.$$

Находим по диаграмме потенциал

$$E = 0,80 \text{ В.}$$

Пример 15. Найдите равновесные концентрации железа(III) и железа(II) в 0,10 М растворе сульфата железа(II) при потенциале 0,91 В.

Решение. По диаграмме на рис. 9—11 находим

$$\begin{aligned} \lg [\text{Fe}^{3+}] &= -1,0, \text{ следовательно, } [\text{Fe}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ М;} \\ \lg [\text{Fe}^{2+}] &= -3,4, \text{ следовательно, } [\text{Fe}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М.} \end{aligned}$$

ДИАГРАММЫ рМ — рН В ХЕЛАТОМЕТРИИ

Для обнаружения конечной точки при хелатометрическом титровании наибольшее применение нашли химические индикаторы. Обычно это окрашенные органические соединения, способные к комплексообразованию с ионами титруемого металла (металлохромные индикаторы). Необходимыми требованиями к металлохромным индикаторам, как и к другим визуальным индикаторам, являются контрастность перехода окраски (значительное различие окраски до и после конечной точки) и изменение окраски при минимальном добавлении титранта. Эти требования, важные при любом типе титрования, приобретают особое значение в хелатометрии, поскольку основная реакция здесь осложнена большим числом факторов, чем при других типах титрования. Действительно, помимо взаимодействия иона металла и титранта, в растворе протекают реакции комплексообразования титруемого иона с индикатором, протонирования как титранта, так и индикатора. Возможны также реакции взаимодействия титруемого иона с растворителем и других катионов с титрантом или индикатором.

Главным условием успешного хелатометрического титрования является правильный выбор рН. Для этого удобно использовать

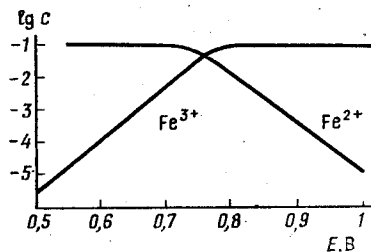


Рис. 9—11. Концентрационно-логарифмическая диаграмма для 0,1 М раствора железа (III)

диаграммы $pM-pH$ (диаграммы Рейли)¹, которые позволяют в наглядной форме показать влияние ряда факторов на равновесие в титруемой системе.

Для построения диаграммы следует рассчитать три кривые, учитывающие основные равновесия в растворе, а именно: взаимодействие иона металла с растворителем, взаимодействие иона металла с индикатором, взаимодействие иона металла с титрантом.

Кривая 1. Зависимость pM от pH в отсутствие индикатора и титранта.

Эту кривую рассчитывают исходя из начальной концентрации металла и констант равновесий конкурирующих реакций. Например, если ион металла склонен к образованию малорастворимого гидроксида, используют величину произведения растворимости последнего:

$$[M] = \frac{P_{M(OH)_n}}{[OH^-]^n},$$

или

$$[M] = \frac{P_{M(OH)_n} [H^+]^n}{K_w^n};$$

$$pM = pP_{M(OH)_n} + npH - 14n. \quad (9-42)$$

Аналогично можно вывести формулу для расчета pM при протекании и других конкурирующих реакций.

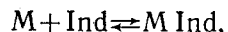
В отсутствие конкурирующих реакций зависимость pM от pH (кривая 1) выражается прямой, параллельной оси абсцисс:

$$pM = -\lg c_M, \quad (9-43)$$

где c_M — исходная концентрация металла.

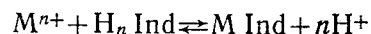
Кривая 2. Зависимость pM от pH в присутствии индикатора, но в отсутствие титранта.

Для расчета этой кривой следует рассмотреть равновесие



где Ind — индикатор.

Металлохромные индикаторы, как правило, являются слабыми многоосновными кислотами. Поэтому реакцию следует записать следующим образом:



(для комплекса состава $M : Ind = 1 : 1$).

Как видно, равновесие зависит от pH , следовательно, оно описывается условной константой устойчивости (β_{MInd}):

$$\beta_{MInd} = \beta_{табл} \alpha_{Ind},$$

где $\beta_{табл}$ — константа устойчивости комплекса $MInd$; α_{Ind} — ко-

эффициент, зависящий от pH ;

$$\alpha_{Ind} = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n},$$

где $K_1, \dots, K_{n-1}, K_n$ — последовательные константы диссоциации $H_n Ind$.

Запишем выражение для β_{MInd} :

$$\beta_{MInd} = \frac{[MInd]}{[M] c_{Ind}}.$$

Отсюда

$$[M] = \frac{[MInd]}{\beta_{MInd} c_{Ind}}.$$

Если принять, что $[MInd] = c_{Ind}$ (т. е. 50% индикатора находится в свободной форме, а 50% — в виде комплекса с металлом),

$$\text{то} \quad [M] = \frac{1}{\beta_{MInd}},$$

или

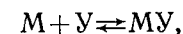
$$[M] = \frac{1}{\beta_{табл} \alpha_{Ind}}$$

и

$$pM = \lg \beta_{табл} + \lg \alpha_{Ind}. \quad (9-44)$$

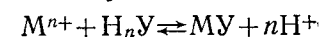
Кривая 3. Зависимость pM от pH в присутствии титранта.

В этом случае следует рассмотреть равновесие



где Y — титрант (например, ЭДТА).

Поскольку комплексоны — слабые кислоты, равновесие следует записать следующим образом:



и описать его условной константой устойчивости комплекса MY (β_{MY})

$$\beta_{MY} = \beta_{табл} \alpha_Y.$$

Здесь $\beta_{табл}$ — константа устойчивости MY при ионной силе 0,1; α — коэффициент, зависящий от pH ;

$$\alpha_Y = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n},$$

где $K_1, \dots, K_{n-1}, K_n$ — последовательные константы диссоциации комплексона

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{[M] c_Y}.$$

Отсюда

$$[M] = \frac{[MY]}{\beta_{MY} c_Y}.$$

Если добавлен 100%-ный избыток титранта, то $[MY] = c_Y$ и

¹ Reilly C. N. — Anal. Chem., 1965, vol. 37, p. 1298.

выражение упрощается:

$$[M] = \frac{1}{\beta_{MY}} = \frac{1}{\beta_{\text{табл}} \alpha_Y};$$

$$pM = \lg \beta_{\text{табл}} + \lg \alpha_Y. \quad (9-45)$$

Полезно рассчитать еще одну (вспомогательную) кривую, соответствующую добавлению эквивалентного количества титранта. В этом случае

$$[M] = \sqrt{\frac{c_M}{\beta_{MY}}},$$

или

$$[M] = \sqrt{\frac{c_M}{\beta_{\text{табл}} \alpha_Y}};$$

$$pM = 1/2 (pc_M + \lg \beta_{\text{табл}} + \lg \alpha_Y). \quad (9-46)$$

Очевидно, кривая 4 занимает среднее положение между кривыми 1 и 3.

Рассчитав кривые 1—4, наносят их на диаграмму. На ту же диаграмму наносят области существования различных форм индикатора.

Оптимальным следует считать рН, при котором отсутствуют конкурирующие реакции с участием титруемого иона металла,

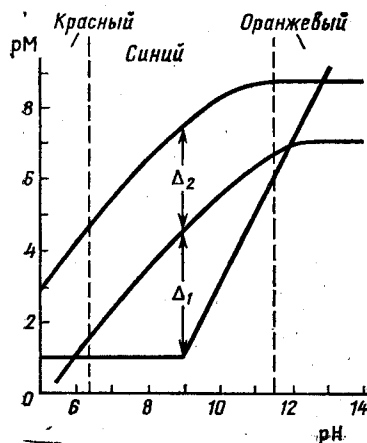


Рис. 9—12. Диаграмма рМ—рН. Титрование $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора хлорида магния $1 \cdot 10^{-2}$ М раствором ЭДТА в присутствии эрихромового черного Т

наблюдается контрастный и отчетливый переход окраски индикатора. Остановимся более подробно на каждом из этих требований.

Отсутствие конкурирующих реакций с ионом металла. Это условие соблюдается в области рН, где не достигается произведение растворимости гидроксидов или константа устойчивости комплекса металла с посторонними лигандами.

Контрастность перехода окраски. Металлохромные индикаторы представляют собой слабые кислоты, протонированные или непротонированные формы которых обладают разной окраской. Оптимальной следует считать ту область рН, в которой окраска свободного индикатора заметно для глаза отличается от окраски комплекса металла с индикатором.

Отчетливость перехода окраски в конечной точке титрования. Это означает, что изменение окраски должно быть заметным при добавлении очень небольшого объема титранта. Для характеристики отчетливости перехода окраски можно использовать индек-

сы Δ_1 и Δ_2 , предложенные Шмидом¹. Индекс Δ_1 характеризует устойчивость комплекса металла с индикатором, а индекс Δ_2 — степень вытеснения индикатора из комплекса $MInd$ титрантом. На диаграмме Δ_1 означает разность рМ между кривыми 2 и 1, а Δ_2 — разность рМ между кривыми 3 и 2. Очевидно, что в точке эквивалентности $\Delta_1 = \Delta_2$ при любом рН. Если $\Delta_1 < \Delta_2$ — точка эквивалентности не достигнута, раствор недотитрован, и, наоборот, если $\Delta_1 > \Delta_2$, — раствор перетитрован. Отсюда ясно, что для уменьшения индикаторной ошибки желательно минимальное различие между индексами Δ_1 и Δ_2 .

Для того чтобы переход окраски был резким, отчетливым, необходимо, чтобы величины Δ_1 и Δ_2 были возможно большими.

Оптимальной считается величина $\Delta_1 = \Delta_2 = 4$ единицы рМ (индикаторная ошибка при этом не превышает 0,1%). Увеличение Δ_1 или Δ_2 не дает заметного выигрыша. Уменьшение индексов до двух единиц рМ приводит к значительной ошибке. Однако если индекс Δ_2 достаточно велик, можно использовать индикатор с низким индексом Δ_1 .

Пример 16. Постройте диаграмму рМ—рН и выберите оптимальное значение рН для титрования 0,10 М раствора хлорида магния 0,10 М раствором ЭДТА с эрихромовым черным Т.

Решение. Расчет кривых целесообразно провести для значений рН > 6. Это обусловлено кислотно-основными свойствами эрихромового черного Т ($pK_{a2} = 6,3$ и $pK_{a3} = 11,6$). При рН < 6 невозможно образование комплекса металла с индикатором, так как большая часть его находится в недиссоциированной форме.

Рассчитываем кривую 1. Как известно, ион магния при определенном рН образует малорастворимый гидроксид $Mg(OH)_2$. Найдем рН начала образования гидроксида магния в 0,10 М растворе хлорида магния:

или

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{PP_{Mg(OH)_2}}{c_{Mg}}}$$

$$[H^+] = \frac{K_W}{\sqrt{\frac{PP_{Mg(OH)_2}}{c_{Mg}}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-11}}{0,10}}} = 9,5 \cdot 10^{-10};$$

$$pH = 9,0.$$

Таким образом, до рН 9,0 кривая 1 параллельна оси абсцисс. По уравнению (9—43) находим

$$pM = -\lg c_{Mg} = -\lg 0,10 = 1,0.$$

Для расчета рМ при рН > 9,0 воспользуемся уравнением (9—42):

$$pM = pPP_{Mg(OH)_2} + 2pH - 14,2 = -\lg 1,1 \cdot 10^{-11} + 2pH - 28 =$$

$$= -17,0 + 2pH.$$

¹ Reilly C. N., Schmid R. W. — Anal. Chem., 1959, vol. 31, p. 887.

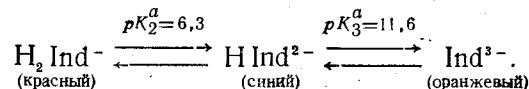
По полученному уравнению вычисляем рМ в зависимости от рН:

рН: 9,5; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0; 14,0;

рМ: 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0.

Строим кривую 1 (рис. 9—12, нижняя кривая).

Рассчитываем кривую 2. Эриохромовый черный Т диссоциирует по уравнению



Запишем выражение для α_{Ind} :

$$\alpha_{\text{Ind}} = \frac{10^{-11,6-6,3}}{[\text{H}^+]^2 + 10^{-6,3}[\text{H}^+] + 10^{-11,6-6,3}}$$

и для расчета рМ применим уравнение (9—44):

$$\text{pM} = \lg \beta_{\text{табл}} + \lg \alpha_{\text{Ind}} = 1,0 \cdot 10^7 + \lg \alpha_{\text{Ind}} = 7,0 + \lg \alpha_{\text{Ind}}$$

По полученному уравнению вычисляем рМ в зависимости от рН:

рН	6,0	7,0	8,0	9,0	9,5	10,0
α	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
$\lg \alpha$	-6,1	-4,7	-3,6	-2,6	-2,1	-2,1
рМ	0,9	2,3	3,4	4,4	4,9	5,4

рН	11,0	12,0	13,0	14,0
α	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,7	1	1
$\lg \alpha$	-0,7	-0,1	0	0
рМ	6,3	6,9	7,0	7,0

Строим кривую 2 (рис. 9—12, средняя кривая). При рН > 12 рМ не зависит от рН; доминирует одна форма индикатора (Ind^{3-}). При рН < 7 комплекс MInd не образуется, поэтому точка с координатами рН 6,0 и рМ 0,9 на диаграмме не нанесена.

Рассчитываем кривую 3. Для расчета рМ используем уравнение (9—45):

$$\text{pM} = \lg \beta_{\text{табл}} + \lg \alpha_{\text{Y}} = \lg 4,9 \cdot 10^8 + \lg \alpha_{\text{Y}}$$

(Значение α_{Y} при различных рН обычно приводятся в справочниках.)

По приведенному выше уравнению вычисляем рМ в зависимости от рН:

рН	6,0	7,0	8,0	9,0	9,5	10,0
α	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$
$\lg \alpha$	-4,6	-3,3	-2,3	-1,3	-0,8	-0,5
рМ	4,1	5,4	6,4	7,4	7,9	8,2

рН	11,0	12,0	13,0	14,0
α	$8,5 \cdot 10^{-1}$	1	1	1
$\lg \alpha$	-0,1	0	0	0
рМ	8,6	8,7	8,7	8,7

Строим кривую 3 (рис. 9—12, нижняя кривая). При рН > 9 доминирует одна форма ЭДТА и рМ не зависит от рН. Наносим на диаграмму области существования разных форм индикатора. Выбираем оптимальное значение рН.

Первое условие (отсутствие конкурирующих реакций) выполняется при рН < 9,0, пока не начал выпадать осадок гидроксида магния.

Второе условие (контрастность перехода окраски индикатора) выполняется в интервале рН 6,5—12,0; в этом интервале рН окраска переходит из красной в синюю. При рН < 6,5 изменения окраски не наблюдается, так как и свободный индикатор и комплекс окрашены в красный цвет. При рН > 12 переход окраски не контрастен (красный → оранжевый).

Третье условие (отчетливость перехода окраски) выполняется при максимальных величинах Δ_1 и Δ_2 и минимальной разности $\Delta_2 - \Delta_1$.

Составим таблицу значений Δ_1 и Δ_2 по данным таблиц расчета кривых 1, 2 и 3:

рН	7	8	9	9,5
Δ_1	1,3	2,4	3,4	2,9
Δ_2	3,1	3,0	3,0	3,0
$\Delta_2 - \Delta_1$	1,8	0,6	0,4	0,1

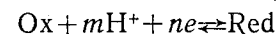
Как видно, оптимальным следует признать значение рН 9,0: Δ_1 и Δ_2 максимальны, а разность ($\Delta_2 - \Delta_1$) минимальна. При рН < 9,0 разность увеличивается, т. е. индикаторная ошибка (отрицательная, поскольку раствор будет недотитрован) возрастает.

Таким образом, на основании анализа диаграммы оптимальным значением рН титрования хлорида магния раствором ЭДТА следует считать 9,0. Близкое к оптимальному значению рН обеспечивает раствор, состоящий из эквимольных количеств аммиака и хлорида аммония.

ДИАГРАММЫ E — рН

Потенциал окислительно-восстановительных реакций, в которых участвуют ионы водорода или гидроксила, зависит от рН.

Для полуреакции



запишем уравнение Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} a_{\text{H}^+}^m = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} - \frac{RT}{nF} \frac{m}{n} \text{pH}.$$

При равенстве активностей (или концентраций при $\mu=0$) окисленной и восстановленной форм

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg a_{\text{H}^+}^m = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} - \frac{m}{n} 0,058 \text{ pH}. \quad (9-47)$$

Зависимость потенциала от pH можно изобразить графически в виде диаграмм E —pH. Диаграмма представляет собой ряд областей, разделенных прямыми линиями с определенными углами наклона. Каждая линия отвечает одной полуреакции, а области — той или иной форме системы. В областях, где потенциал не зависит от pH, линии раздела являются прямыми, параллельными оси абсцисс. В областях, где pH влияет на потенциал, линии раздела представляют собой прямые с углами наклона, равными $0,058 \frac{m}{n}$ В/рН. Вертикальные линии не связаны с окислительно-восстановительными процессами и разделяют области существования различно протонированных форм окислительно-восстановительной системы. Если в системе образуются малорастворимые продукты, вертикальные линии отвечают фазовым переходам и определяются растворимостью соединений.

Диаграммы позволяют установить области существования различных форм окислительно-восстановительной системы в определенной степени протонирования. Таким образом, диаграммы объединяют окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства системы.

Диаграммы E —pH строят при определенной концентрации компонентов. При изменении концентраций границы областей меняются.

Пример 17. Постройте диаграмму E —pH для окислительно-восстановительной системы мышьяк(V) — мышьяк(III) при концентрациях компонентов, равных 0,1 М в интервале pH 0—12 (ионной силой пренебречь).

Решение. В растворе наряду с реакцией окисления-восстановления протекают реакции протонирования и депротонирования, характеризующиеся константами диссоциации мышьяковой и мышьяковистой кислот:

$$K_{\text{H}_3\text{AsO}_4}^a = 6,4 \cdot 10^{-3} (pK = 2,13);$$

$$K_{\text{H}_2\text{AsO}_4}^a = 1,15 \cdot 10^{-7} (pK = 6,94);$$

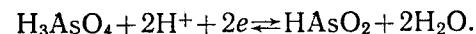
$$K_{\text{HAsO}_4}^a = 3,16 \cdot 10^{-12} (pK = 11,50);$$

$$K_{\text{HAsO}_2}^a = 5,00 \cdot 10^{-10} (pK = 9,30).$$

Поэтому в зависимости от pH полуреакции окисления-восстановления следует изображать разными схемами.

Выведем уравнения прямых для полуреакций, протекающих в различных областях pH.

1. При $\text{pH} < 2,19$ доминируют H_3AsO_4 и HAsO_2 . Полуреакцию можно записать следующим образом:

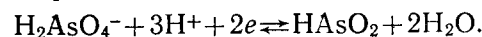


В таблицах находим $E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2}^0 = 0,56$ В. С помощью формулы (9—47) получаем искомое уравнение:

$$E = E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2}^0 - \frac{2}{2} 0,058 \text{ pH} = 0,56 - 0,058 \text{ pH}.$$

Это уравнение прямой с углом наклона 0,058 В/рН, отсекающей на оси ординат отрезок, равный 0,56 В.

2. В интервале pH от 2,19 до 6,94 протекает реакция

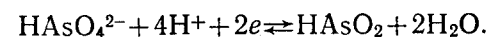


В таблицах находим $E_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2}^0 = 0,67$ В. После подстановки в формулу (9—47) имеем

$$E = E_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2}^0 - \frac{3}{2} 0,058 \text{ pH} = 0,67 - 0,087 \text{ pH},$$

(уравнение прямой с углом наклона 0,087 В/рН).

3. В интервале pH от 6,94 до 9,30 протекает реакция

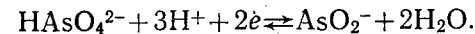


В таблицах находим $E_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{HAsO}_2}^0 = 0,88$ В. По формуле (9—47) находим

$$E = E_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{HAsO}_2}^0 - \frac{4}{2} 0,058 \text{ pH} = 0,88 - 0,116 \text{ pH}$$

(это прямая с углом наклона 0,116 В/рН).

4. В интервале pH от 9,30 до 11,50 протекает реакция



В таблицах находим $E_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-}^0 = 0,61$ В. Подставив в формулу (9—47), получаем

$$E = E_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-}^0 - \frac{3}{2} 0,058 \text{ pH} = 0,61 - 0,087 \text{ pH}$$

(уравнение прямой с углом наклона 0,087 В/рН).

По полученным уравнениям строим диаграмму (рис. 9—13). Проведя вертикальные линии через точки, ограничивающие начало и конец интервалов pH, получаем области существования той или иной формы окислительно-восстановительной системы. При низких значениях потенциалов в системе возможно образование твердой фазы (элементного мышьяка). Если бы имелись данные по растворимости мышьяка и As_2O_3 , можно было бы уточнить области существования $HAsO_2$ и AsO_2^- .

Пользуясь диаграммой, можно сделать заключение об оптимальных условиях использования арсенат-иона в качестве окислителя или арсенит-иона в качестве восстановителя.

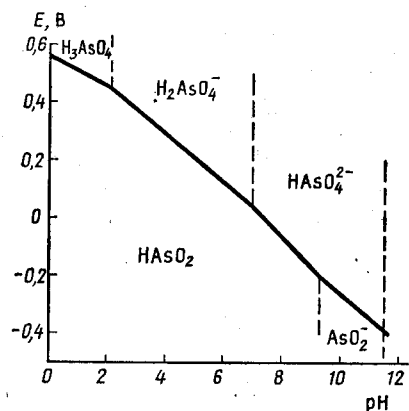


Рис. 9—13. Диаграмма E—pH для окислительно-восстановительной системы мышьяк (V) — мышьяк (III)

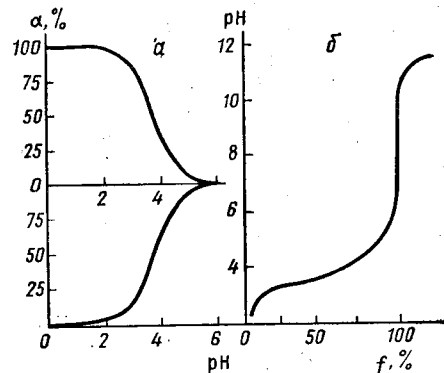
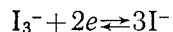


Рис. 9—14. Распределительная диаграмма (а) и кривая титрования (б) муравьиной кислоты

Пример 18. При каких значениях pH арсенат-ион может окислять йодид-ион, а арсенит-ион восстанавливать йод?

Решение. Кислотность раствора не влияет на потенциал полуреакции



вплоть до pH 9, пока йод не начнет окисляться до гипойодид-иона. Учитывая, что $E_{I_3^-/I^-}^0 = 0,535$ В, по диаграмме находим: мышьяк(V) способен окислять йодид-ион при $pH < 0,2$, а мышьяк(III) — восстанавливать йод при $pH > 0,2$.

СВЯЗЬ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ И КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

Распределительные диаграммы и кривые титрования. Нетрудно заметить, что распределительные диаграммы строят в тех же координатах, что и кривые титрования, только независимый параметр диаграммы (pH, E, pL) является зависимым переменным при построении кривой титрования. Мольная доля, откладываемая по оси ординат на распределительной диаграмме, соответ-

ствует степени оттитрованности на кривой титрования ($\alpha = 100 - f$). Это соотношение не всегда выполняется в начальном участке кривой титрования: при $f=0$ мольная доля не обязательно составляет 100%. Например, в растворах слабых кислот и оснований при $f=0$ мольная доля недиссоциированной формы определяется степенью диссоциации и не равна 100%.

Распределительную диаграмму можно разбить на отдельные кривые. Каждая кривая отражает зависимость мольной доли одной формы от переменного параметра. Например, распределительную диаграмму, изображенную на рис. 9—1, можно разбить на две кривые (см. рис. 9—14, а): одна из них описывает зависимость α_{HCOOH} от pH, другая — зависимость α_{HCOO^-} от pH. На рис. 9—14, б изображена кривая титрования 0,1 н. раствора муравьиной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия. Сопоставление зависимости α_{HCOOH} от pH и кривой титрования дает наглядную картину изменения равновесных концентраций форм муравьиной кислоты в процессе титрования. До начала титрования ($f=0$) раствор имеет pH 2,4. По диаграмме видим, что при pH 2,4 $\alpha_{HCOOH} = 96\%$, т. е. муравьиная кислота продиссоциировала на 96%. По мере добавления гидроксида натрия увеличивается pH и одновременно растет мольная доля формиат-иона. Еще до достижения точки эквивалентности (при pH 6) мольная доля недиссоциированной формы близка к нулю; в точке эквивалентности (pH 8,3) практически вся муравьиная кислота превращается в формиат-ион.

Как видно, ветвь кривой титрования до точки эквивалентности совпадает с кривой зависимости α_{HCOOH} от pH на распределительной диаграмме. Поэтому, имея распределительную диаграмму, можно построить кривую титрования и, наоборот, из кривой титрования легко построить распределительную диаграмму. Для построения кривой титрования нужно повернуть диаграмму на 90° против часовой стрелки и совместить на оси абсцисс точки, соответствующие $f=100\%$ и $\alpha_{HCOOH}=0$. За точкой эквивалентности кривую титрования строят обычным способом. Видим, что точка на кривой титрования с абсциссой $f=0$ не совпадает с точкой на диаграмме с ординатой $\alpha_{HCOOH}=100\%$.

Аналогичным образом можно было бы построить кривую титрования формиат-иона сильной кислотой, повернув зависимость α_{HCOO^-} от pH на диаграмме на 90° против часовой стрелки и совместив точки с координатами $f=100\%$ и $\alpha_{HCOO^-}=100\%$. Однако уже из диаграммы видно, что скачок титрования будет слишком мал, поскольку формиат-ион — слабое основание и полное оттитрование его наступает при $pH < 2$.

Сопоставление распределительных диаграмм и кривых титрования особенно полезно в случае титрования многоосновных кислот и оснований или многоступенчатого окислительно-восстановительного титрования. Например, на рис. 9—15 представлена распределительная диаграмма сернистой кислоты и соответствующая кривая титрования, построенная поворотом диаграммы на 90° .

против часовой стрелки. Видно, что в первой точке эквивалентности (рН 4,58) практически вся кислота находится в виде HSO_3^- -ионов, во второй точке эквивалентности — в виде SO_3^{2-} -ионов.

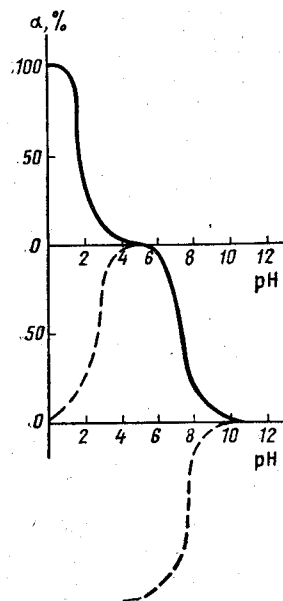


Рис. 9—15. Распределительная диаграмма и кривая титрования сернистой кислоты

Концентрационно-логарифмические диаграммы и кривые титрования. Еще проще построить кривую титрования по концентрационно-логарифмической диаграмме. Вспомним, что для построения этой диаграммы нет необходимости проводить расчеты (см. с. 185). Например, для построения диаграммы одноосновной слабой кислоты достаточно нанести на график характеристическую точку (точку с абсциссой $\text{pH} = \text{pK}'_{\text{HA}}$ и ординатой $\lg[\text{HA}] = \lg c_{\text{HA}} - 0,3$), провести через нее прямые с наклонами $+1,0$ и -1 и соединить все отрезки прямых в характеристической точке. Полезно также нанести зависимости $\lg[\text{H}^+]$ от рН и $\lg[\text{OH}^-]$ от рН, т. е. прямые с наклонами -1 и $+1$, пересекающиеся при рН 7.

Для построения кривой титрования нужно повернуть диаграмму на 90° против часовой стрелки (рис. 9—15). Характеристическая точка соответствует $f=50\%$ на кривой титрования. Точка пересечения кривой зависимости $\lg[\text{H}^+]$ от рН с кривой зависимости $\lg[\text{A}^-]$ от рН отвечает начальной точке титрования ($f=0$), так как здесь $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$. Точка пересечения кривой зависимости $\lg[\text{HA}]$ от рН от точки эквивалентности ($f=100\%$), поскольку здесь $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$. Промежуточные точки кривой титрования получают следующим образом: находят на диаграмме точку пересечения кривой зависимости $\lg[\text{H}^+]$ от рН

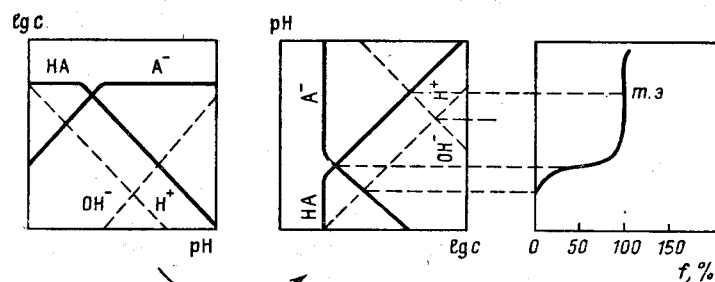


Рис. 9—16. Построение кривой титрования по концентрационно-логарифмической диаграмме

с прямой параллельной оси абсцисс с ординатой на единицу меньше, чем $\lg c_0$; эта точка соответствует $f=90\%$ на кривой титрования. Аналогично, проводя прямые с ординатами на две и на три единицы меньше, чем $\lg c_0$, находят точки, отвечающие $f=99\%$ и $f=99,9\%$.

Аналогично строят кривые титрования оснований и кривые окислительно-восстановительного титрования.

Пример. 19. Постройте кривую титрования $0,1$ н. раствора соляной кислоты $0,1$ н. раствором гидроксида натрия по концентрационно-логарифмической диаграмме.

Решение. Строим концентрационно-логарифмическую диаграмму $0,1$ н. раствора соляной кислоты. Для этого проводим

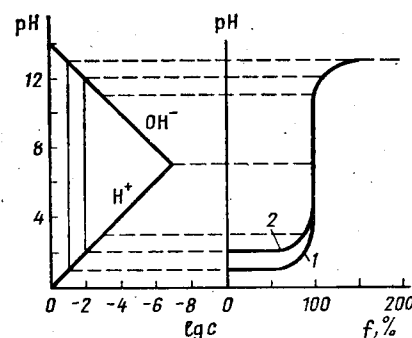


Рис. 9—17. Построение кривой титрования $0,1$ н. раствора соляной кислоты $0,1$ н. раствором гидроксида натрия по концентрационно-логарифмической диаграмме

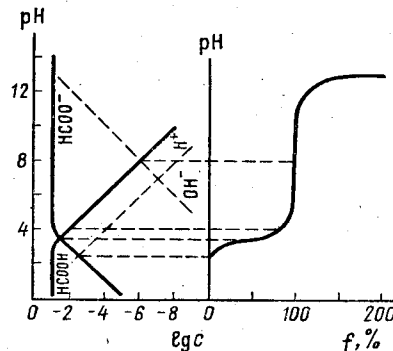


Рис. 9—18. Построение кривой титрования $0,1$ н. раствора муравьиной кислоты $0,1$ н. раствором гидроксида натрия по концентрационно-логарифмической диаграмме

прямые с наклоном -1 ($\lg[\text{H}^+] - \text{pH}$) и $+1$ ($\lg[\text{OH}^-] - \text{pH}$), пересекающиеся в характеристической точке с рН 7, и прямую, параллельную оси абсцисс с ординатой $\lg c_0 = -1$. Поворачиваем диаграмму на 90° против часовой стрелки (рис. 9—17). Находим на диаграмме значение рН, соответствующее разным значениям $\lg c$:

$\lg c = -2$	рН 2	$f = 90\%$
$\lg c = -3$	рН 3	$f = 99\%$
$\lg c = -4$	рН 4	$f = 99,9\%$

и переносим их на график в координатах $f - \text{pH}$. Точка эквивалентности лежит при $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, т. е. соответствует характеристической точке диаграммы ($\lg c = -7$, рН 7, $f=100\%$). Точно так же строят верхнюю ветвь кривой титрования, находя значения рН, соответствующие различным значениям $\lg c$, где c —

концентрация добавленного гидроксида натрия:

$\lg c = -4$	pH 10	$f = 100,1\%$
$\lg c = -3$	pH 11	$f = 101\%$
$\lg c = -2$	pH 12	$f = 110\%$
$\lg c = -1$	pH 13	$f = 200\%$

Пример 20. Постройте кривую титрования 0,1 н. раствора муравьиной кислоты 0,1 раствором гидроксида натрия по концентрационно-логарифмической диаграмме.

Решение. Воспользуемся концентрационно-логарифмической диаграммой, приведенной на рис. 9—9. Поворачивая диаграмму на 90° против часовой стрелки и находя значения pH, соответствующие различным значениям f , по пересечению прямых на диаграмме, получаем кривую титрования, изображенную на рис. 9—18. Пересечение прямой зависимости $\lg c_{\text{HCOO}^-}$ от pH с прямой зависимости $\lg [H^+]$ от pH дает значение pH в начале титрования, поскольку здесь $[HCOO^-] = [H^+]$. Следовательно, если pH = 2,4, то $f = 0$. Характеристическая точка отвечает $f = 50\%$, поскольку в ней $[HCOO^-] = [HCOOH]$, т. е. при $pH = pK_{\text{HCOOH}} = 3,75$, $f = 50\%$. При пересечении прямой $\lg c_{\text{HCOOH}}$ от pH с прямой с абсциссой на единицу меньше, чем $\lg c_0$ (т. е. с абсциссой -2), получаем значение pH на кривой титрования при $f = 90\%$. Точно так же можно найти и другие точки нижней ветви кривой титрования:

$\lg c_{\text{HCOOH}} = -2$	pH 4	$f = 90\%$
$\lg c_{\text{HCOOH}} = -3$	pH 5	$f = 99\%$
$\lg c_{\text{HCOOH}} = -4$	pH 6	$f = 99,9\%$

Точка пересечения прямой зависимости $\lg c_{\text{HCOOH}}$ от pH с прямой зависимости $\lg [OH^-]$ от pH соответствует точке эквивалентности, так как здесь $[HCOOH] = [OH^-]$. Следовательно, если pH = 8,3, то $f = 100\%$. За точкой эквивалентности кривую строят, как описано в предыдущем примере.

ЗАДАЧИ

1. Постройте распределительные диаграммы для растворов:

- уксусной кислоты;
- щавелевой кислоты;
- угольной кислоты;
- сернистой кислоты;
- винной кислоты;
- фосфорной кислоты;
- мышьяковой кислоты;
- мышьяковистой кислоты;
- этилендиаминтетрауксусной кислоты;
- аммиака;
- гидразина.

- Постройте концентрационно-логарифмические диаграммы для 0,10 М растворов соединений, указанных в задаче 1.
- Найдите величины констант диссоциации кислот и оснований, указанных в задаче 1, пользуясь построенными распределительными диаграммами.
- Пользуясь распределительными диаграммами, найдите:
 - мольные доли всех форм ЭДТА при pH 6,3; 8,2; 10,6;
 - равновесные концентрации карбоната и гидрокарбоната при pH 9,2 в 0,1 М растворе карбоната натрия;
 - концентрацию недиссоциированной фосфорной кислоты в 0,01 М растворе фосфорной кислоты при pH 3,2.
- Пользуясь концентрационно-логарифмическими диаграммами, найдите:
 - pH 0,10 М раствора винной кислоты;
 - pH 0,10 М раствора щавелевой кислоты;
 - равновесные концентрации всех форм в растворах, указанных в пунктах а) и б);
 - равновесную концентрацию сульфит-иона при pH 8,2.
- Постройте распределительные диаграммы для растворов:
 - цианида меди(I);
 - комплексоната магния;
 - фторида хрома(III);
 - оксалата магния;
 - цианида ртути(II).
- Постройте диаграммы областей доминирования для соединений, указанных в задаче 6.
- Постройте распределительную диаграмму для раствора, содержащего сульфаты церия(III) и церия(IV).
- Постройте кривые образования и диссоциации всех соединений, указанных в задачах 1 и 6.
- Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0,10 М раствора сульфата церия(IV).
- Постройте диаграмму pM—pH и выберите оптимальное значение pH для титрования 0,10 М раствора хлорида кальция 0,10 М раствором ЭДТА в присутствии мурексида.

ЛИТЕРАТУРА

- Батлер Дж. Н. Ионные равновесия / Пер. с англ. под ред. А. А. Пендина. Л., Химия, 1973.
- Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии / Пер. с польск. Б. Я. Каплана. М., Мир, 1975.
- Янсон Э. Ю., Путьинь Я. К. Теоретические основы аналитической химии. М., Высшая школа, 1980.
- Henrion G. Wissenschaft und fortschritt, 1972, Bd. 22, S. 69.
- Henrion G., Schmidt R., Marquardt D. Z. Chem., 1980, Bd. 20, Jg., Heft 12, S. 433.

ПРИЛОЖЕНИЕ

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ

Кислоты

Бензойная	$1,62 \cdot 10^{-6}$			
Борная	$5,75 \cdot 10^{-10}$			
Винная	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$		
Лимонная	$7,94 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$	
Маннитборная	$6 \cdot 10^{-5}$			
Мышьяковистая	$5,00 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-14}$		
Мышьяковая	$6,46 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$3,16 \cdot 10^{-12}$	
Муравьиная	$1,78 \cdot 10^{-4}$			
Сернистая	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$		
Сероводородная	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$		
Угольная	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$		
Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$			
Феноловый красный	$1 \cdot 10^{-8}$			
Фосфорная	$7,08 \cdot 10^{-3}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$	$4,68 \cdot 10^{-13}$	
Цианистоводородная	$6,5 \cdot 10^{-10}$			
Щавелевая	$5,62 \cdot 10^{-2}$	$5,89 \cdot 10^{-5}$		
ЭДТА	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-12}$

Основания

Аммиак	$1,76 \cdot 10^{-5}$	
Гидразин	$9,33 \cdot 10^{-7}$	$1,86 \cdot 10^{-14}$
Гидроксиламин	$9,33 \cdot 10^{-9}$	
Диэтиламин	$9,55 \cdot 10^{-4}$	
Мочевина	$1,5 \cdot 10^{-14}$	
Пиридин	$1,51 \cdot 10^{-9}$	

Константы устойчивости комплексов

	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$2,09 \cdot 10^3$	$1,62 \cdot 10^7$				
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$1,10 \cdot 10^9$			$1,00 \cdot 10^{33}$		
AlF_6^{3-}	$1,26 \cdot 10^7$	$9,55 \cdot 10^{11}$	$6,76 \cdot 10^{15}$	$3,39 \cdot 10^{18}$	$1,59 \cdot 10^{20}$	$4,68 \cdot 10^{20}$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	$6,61 \cdot 10^8$	$2,88 \cdot 10^{13}$	$1,41 \cdot 10^{14}$			
$\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$		$7,08 \cdot 10^{19}$	$3,55 \cdot 10^{20}$	$2,63 \cdot 10^{19}$		
CaY^{2-}	$3,72 \cdot 10^{10}$					
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$9,24 \cdot 10^2$	$2,95 \cdot 10^4$	$5,89 \cdot 10^5$	$3,63 \cdot 10^6$		
CdCl_4^{2-}	$1,12 \cdot 10^2$	$3,98 \cdot 10^2$	$2,51 \cdot 10^2$	$7,94 \cdot 10^2$		
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	97,7	$3,16 \cdot 10^3$	$2,69 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^5$	$1,35 \cdot 10^5$	$2,45 \cdot 10^4$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$2,00 \cdot 10^7$	$1,00 \cdot 10^{14}$	$1,26 \cdot 10^{20}$	$5,01 \cdot 10^{25}$	$6,31 \cdot 10^{30}$	$4,57 \cdot 10^{33}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$9,77 \cdot 10^3$	$2,14 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^{10}$	$1,07 \cdot 10^{12}$		
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$		$1,00 \cdot 10^{24}$	$3,98 \cdot 10^{28}$	$8,00 \cdot 10^{30}$		
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$						$1,00 \cdot 10^{31}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$						$1,00 \cdot 10^{24}$
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4^-$	$3,16 \cdot 10^3$			$1,41 \cdot 10^9$		
FeF_5^{2-}	$1,1 \cdot 10^8$	$5,50 \cdot 10^{10}$	$5,5 \cdot 10^{13}$	$5,5 \cdot 10^{13}$	$5,5 \cdot 10^{15}$	$1,26 \cdot 10^{18}$
$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	$7,94 \cdot 10^6$	$6,31 \cdot 10^{10}$	$2,00 \cdot 10^{11}$			
HgI_4^{2-}	$7,41 \cdot 10^{12}$	$6,61 \cdot 10^{23}$	$3,98 \cdot 10^{27}$	$1,51 \cdot 10^{30}$		

Произведения растворимости

AgBr	$4,90 \cdot 10^{-13}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,00 \cdot 10^{-29}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	CdS	$7,94 \cdot 10^{-27}$
AgI	$9,98 \cdot 10^{-17}$	Cu_2S	$2,51 \cdot 10^{-48}$
Ag_2CrO_4	$1,29 \cdot 10^{-12}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$3,72 \cdot 10^{-40}$
Ag_2S	$6,31 \cdot 10^{-50}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,12 \cdot 10^{-11}$
BaCO_3	$5,13 \cdot 10^{-9}$	MgNH_4PO_4	$2,51 \cdot 10^{-13}$
BaC_2O_4	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_3$	$7,94 \cdot 10^{-43}$
BaCrO_4	$1,18 \cdot 10^{-10}$	PbSO_4	$1,59 \cdot 10^{-8}$
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$4,27 \cdot 10^{-31}$	PbMoO_4	$1,0 \cdot 10^{-13}$
CaSO_4	$9,12 \cdot 10^{-6}$	SrSO_4	$3,47 \cdot 10^{-7}$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2,29 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1,59 \cdot 10^{-52}$
CaCO_3	$2,88 \cdot 10^{-9}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$9,12 \cdot 10^{-33}$

Стандартные потенциалы

Полуреакция	E, В
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,799
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,31
$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}$	0,215
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,61
$\text{Ce}(\text{IV}) + e \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{III})$	1,44
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0,1
$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1,81
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,37
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,16
$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,52
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,35
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{I}_3^- + 2e \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0,54
$\text{IO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,97
$\text{IO}^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,31
$2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,20
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,84
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0,69
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	0,14
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{Sn}(\text{IV}) + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{II})$	0,15
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,34
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,00

Формальные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем

Окислительно-восстановительная система	E°, В	Электролит
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,228 0,792 0,77	1M HCl 1M HClO ₄ 1M H ₂ SO ₄
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,274 0,776 0,674	1M HCl 1M HClO ₄ 1M H ₂ SO ₄
$\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}$	-0,551 -0,33	1M HCl 1M HClO ₄
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,700 0,732 0,68	1M HCl 1M HClO ₄ 1M H ₂ SO ₄
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,14 -0,29	1M HClO ₄ 1M H ₂ SO ₄

Критические значения Q-критерия (данные исключают, если при 90%-ной доверительной вероятности $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$)

n	Q _{крит}	n	Q _{крит}
3	0,94	7	0,51
4	0,76	8	0,47
5	0,64	9	0,44
6	0,56	10	0,41

Значения t при различной доверительной вероятности

Число степеней свободы	Значения t при доверительной вероятности, %			
	90	95	99	99,5
1	6,31	12,7	63,7	637
2	2,92	4,30	9,92	31,6
3	2,35	3,18	5,84	12,9
4	2,13	2,78	4,60	8,60
5	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,90	2,36	3,50	5,40
8	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,76	2,14	2,98	4,14
∞	1,64	1,96	2,58	3,29

Константы устойчивости комплексов некоторых металлов с ЭДТА ($\mu=0,1$, 25°C)

Катион	K_{MY}	Катион	K_{MY}
Mg^{2+}	$4,9 \cdot 10^8$	Cu^{2+}	$6,3 \cdot 10^{18}$
Ca^{2+}	$5,0 \cdot 10^{10}$	Zn^{2+}	$3,2 \cdot 10^{16}$
Ba^{2+}	$5,8 \cdot 10^7$	Cd^{2+}	$2,9 \cdot 10^{16}$
Fe^{2+}	$2,1 \cdot 10^{14}$	Hg^{2+}	$6,3 \cdot 10^{21}$
Co^{2+}	$2,0 \cdot 10^{16}$	Al^{3+}	$1,3 \cdot 10^{16}$
Ni^{2+}	$4,2 \cdot 10^{18}$	Fe^{3+}	$1,3 \cdot 10^{25}$

Величина мольной доли Y^{4-} в растворе ЭДТА при различных pH

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5,0	$2,5 \cdot 10^{-7}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$
7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$		

Задачи и вопросы, предлагавшиеся на олимпиадах по аналитической химии в МГУ

1. Напишите уравнение реакции, константа равновесия которой выражается следующим образом:

$$K = a_{\text{Cu}^{+}} / a_{\text{Cu}^{+}}^2$$

2. Вычислите растворимость бензойной кислоты в воде. Представьте графически зависимость растворимости бензойной кислоты от концентрации соляной кислоты в интервале $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-6}$ М.

$$(\text{ПР}_{\text{Сн}}, \text{соон} = 1,4 \cdot 10^{-6}).$$

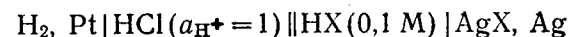
3. Какая навеска латуни была взята для определения меди, если объем 0,1000 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование 10,0 мл раствора, полученного после растворения навески в колбе вместимостью 100,0 мл, численно равен содержанию меди в образце?
4. В 200 мл воды растворено 117,0 мг хлорида натрия. На титрование этого раствора потребовалось 20,00 мл раствора нитрата серебра.

а) Какова молярная концентрация раствора нитрата серебра?

б) Представьте графически изменение массы осадка в процессе титрования.

5. Высота полярографической волны насыщенного раствора бромида свинца 26 мм. При тех же условиях высота волны 0,01 М раствора нитрата свинца 20 мм. Рассчитайте ПР бромида свинца.

6. ЭДС гальванического элемента



равна 0,281 В. Найдите термодинамическое произведение растворимости AgX при 25°C .

7. Через резервуар, содержащий 100 мл воды, барботируют аммиак со скоростью 5 л/мин, меняя воду каждый час. Предложите методы непрерывного контроля концентрации аммиака в резервуаре.

8. Получив результаты определения процентного содержания кислорода в оксиде сурьмы 16,55; 16,47; 16,90; 15,24; 16,70; 16,88 и рассчитав содержание сурьмы по разности, химик приписал соединению формулу $\text{Sb}_2\text{O}_{3,05}$. Прав ли он? (Доверительная вероятность 98%).

9. Растворимость хлорида ртути(II) при концентрации хлорид-иона от 0,1 до 1,0 М соответствует эмпирическому уравнению

$$S = 5,9 \cdot 10^{-6} + 7,9 \cdot 10^{-5} [\text{Cl}^-]. \quad (\text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1,1 \cdot 10^{-18}).$$

Найдите константы образования комплексов Hg_2Cl_2 и Hg_2Cl_3^- .

10. Исходя из величин стандартных потенциалов пар Pb^{2+}/Pb и $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$, постройте диаграмму зависимости $E - \text{pH}$. Укажите области устойчивости Pb , Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbO_2 , HPbO_2^- . $\text{P}^\circ_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 1 \cdot 10^{-15}$, константа равновесия реакции $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{HPbO}_2^- + \text{H}^+$ равна $1 \cdot 10^{-15}$.
11. Какие аналитические реагенты названы по имени ученых?
12. Прочитайте фамилию известного русского химика

Be C Ti Li Eu Rb Sn Bi

Ответы к задачам

Введение

1. 4; 2; 4; 3; 3. 2. 5; 2; 2; 3; 4; 4. 3. $1,00 \cdot 10^4$; $1,200 \cdot 10^3$. 4. Все. 5. 10,1; 1,14; 0,345; 0,346. 6. $2,00 \cdot 10^2$ мл. 7. а) 22,47; б) 10; в) 6,430. 8. а) 0,4502; б) 0,2960; в) 0,1. 9. а) $0,2 \cdot 10^{-3}$; б) $4,50 \cdot 10^{-2}$. 10. 0,147 М. 11. $1,4 \cdot 10^{-2}$ г. 12. 0,08 М. 13. $1,8 \cdot 10^{-12}$ М. 14. а) 61,2; б) $7 \cdot 10^{-7}$; в) 0,98. 15. а) 0,115; в) $4 \cdot 10^{-10}$. 16. а) 17,6. 17. а) 15,984; б) 0,9; в) $1,10 \cdot 10^{-5}$. 18. а) 0,1. 19. 9,13%. 20. $1,334 \times 10^{-5}$ М. 21. $5,78 \cdot 10^{-8}$ М. 22. 2,0; 3,91; 11,00. 23. 1,98. 26. $4 \cdot 10^{-6}$ М.

Глава 1

1. 0,776. 2. 0,505. 4. 0,87. 5. $8,9 \cdot 10^{-3}$ М. 6. $8,1 \cdot 10^{-3}$ М. 7. $1,6 \cdot 10^{-3}$ М. и $1,9 \cdot 10^{-3}$ М. 8. $2,67 \cdot 10^{-5}$. 10. $7,1 \cdot 10^{-2}$. 15. $9,5 \cdot 10^{-2}$ М. 16. $1,3 \cdot 10^{-7}$ М. 17. $2,7 \times 10^{-3}$ М. 18. 0,23 М. 19. 9,3.

Глава 2

1. а) 3,4; в) 1,88; г) 2,60. 2. а) 1,52; в) 6,15; г) 6,73. 3. 4,93. 4. 5,87. 5. 2,76. 6. 3,85. 7. 5,28. 8. а) 2,39; б) 4,68; в) 9,51; г) 11,87. 9. $1,00 \cdot 10^{-2}$ М; $5,0 \cdot 10^{-2}$ М; $8,0 \cdot 10^{-6}$ М. 11. 0,12 М. 12. 8,53. 13. 9,7. 15. 7,2. 16. 13,3. 19. 10,6. 20. 8,32. 21. 9,22. 23. 9,69. 24. 4,66. 25. 9,21. 26. 5,06. 27. 6,73. 28. 0,09. 29. 1,76. 30. 9,24. 31. 0,097 г. 32. а) 12,33; б) 7,51; в) 1,75. 33. а) $4 \cdot 10^{-3}$ М. 38. $5,26 \cdot 10^{-13}$. 39. 1,03. 40. $3,2 \cdot 10^{-17}$ М.

Глава 3

1. $1,5 \cdot 10^3$. 2. $4,1 \cdot 10^{13}$. 5. 0,01 М. 6. $3,2 \cdot 10^{-2}$ М. 7. 2 мл. 13. 2,6%; 97,4%. 16. Нет. 17. 3,8 М. 18. Нет. 19. Да. 20. $8,2 \cdot 10^{-8}$ М.

Глава 4

1. а) $6,8 \cdot 10^{-5}$ М; б) $8,6 \cdot 10^{-5}$ М. 2. а) $1,4 \cdot 10^{-7}$ М; б) $8 \cdot 10^{-4}$ М. 4. б) $1,9 \cdot 10^{-4}$ М. 5. Да. 6. 2,6. 7. 11,5. 8. $7,2 \cdot 10^{-2}$ М.

Глава 5

2. 0,45 В. 3. -0,72 В. 4. -1,66 В. 6. 0,63 В. 7. -0,38 В. 8. -0,40 В. 11. 0,34 В. 12. 1,08 В. 19. -0,42 В. 20. -1,63 В. 21. а) 0,61 В; в) 0,02 В. 22. $2,5 \cdot 10^{22}$. 23. $1 \cdot 10^{21}$; $4 \cdot 10^{-10}$. 25. Нет. 26. Нет. 27. а) Да; б) Нет; в) Нет.

Глава 6

1. а) 0,2765; в) 0,9638; ж) 0,8998; к) 0,1938. 4. 2P/12 PbMoO_4 . 5. 0,2791. 8. 2,5—5 г. 9. 0,5 г. 11. 0,2 г и 0,1 г. 12. Да. 13. Нет. 15. 0,6 г. 16. 0,2 г. 17. 100 г. 19. 5. 26. а) $7,7 \cdot 10^{-3}$ г; б) $9,6 \cdot 10^{-4}$ г. 27. $1,4 \cdot 10^{-2}$ г. 33. 100 мл. 35. 42,93%. 37. 59,60%. 39. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. 40. 71,64% и 29,36%.

Глава 8

1. 0,59%. 2. 0,1 рН и 2,5%. 3. 0,36%. 4. 0,016 н. и 1,54%. 5. 8,80 и 8,78 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$. 6. 4,25 $\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$. 7. 0,04 и 0,052 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$. 8. а) 10,32 и 10,37 мл; б) 0,34 мл; в) 0,133 мл и $1,29 \cdot 10^{-2}$ мл; г) 0,165 мл. 9. г) $1,2 \cdot 10^{-3}$ г. 10. $(0,43 \pm \pm 4 \cdot 10^{-2})\%$ при $P=90\%$. 11. $(12,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-3}$ и $(12,5 \pm 1,4) \cdot 10^{-3}$ $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$. 13. 1,1 рН. 14. 3. 15. 8 и 2,8 $\text{мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$. 16. 93,8—108,2 $\text{мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$. 18. 1. 21. 3. 22. Да. 23. Да. 25. Нет. 26. Да. 27. Нет.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Значение цифры и правила округления	5
Округление при арифметических действиях	6
Сложение и вычитание	6
Умножение и деление	6
Возведение в степень	7
Извлечение квадратного корня	7
Логарифмирование	7
Задачи	9
Литература	11
Глава 1. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ	11
Термодинамическая константа	11
Концентрационная константа	12
Реальная константа	13
Условная константа	16
Расчет реальных и условных констант	17
Общий подход к решению равновесий	18
Условие материального баланса	19
Условие электронейтральности	19
Задачи	21
Контрольные вопросы	22
Литература	23
Глава 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ	23
Основные положения протолитической теории кислот и оснований	24
Расчет pH растворов кислот и оснований	27
Расчет pH растворов сильных кислот и оснований	27
Расчет pH растворов слабых кислот	29
Расчет pH растворов слабых оснований	30
Расчет pH неводных растворов кислот и оснований	31
Расчет pH растворов амфолитов	33
Расчет pH буферных растворов	36
Расчет pH смесей кислот или оснований	39
Задачи	40
Контрольные вопросы	42
Литература	43
Глава 3. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ	44
Способы выражения констант устойчивости комплексных соединений	44
Функция образования	47
Степень образования комплекса и расчет равновесных концентраций	49
Задачи	55
Контрольные вопросы	56
Литература	58
Глава 4. РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ-РАСТВОРЕНИЯ	59
Способы выражения произведения растворимости	59

Расчет растворимости осадков	60
Расчет условий растворения и осаждения осадков	64
Задачи	67
Контрольные вопросы	68
Литература	69
Глава 5. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ	70
Стандартный электродный потенциал и константа равновесия реакции окисления-восстановления	70
Расчет стандартных потенциалов полуреакций	74
Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием двух полуреакций	74
Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием полуреакции окисления или восстановления и реакции осаждения	75
Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием полуреакции окисления или восстановления и реакции комплексообразования	76
Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием полуреакции окисления или восстановления и реакции протонирования	78
Расчет произведений растворимости и констант устойчивости комплексов по величинам стандартных потенциалов	80
Формальный (реальный) потенциал	81
Расчет формального потенциала полуреакции, протекающей в условиях комплексообразования с окисленной или восстановленной формой	82
Расчет формального потенциала полуреакции, протекающей с участием ионов водорода	83
Задачи	84
Контрольные вопросы	86
Литература	88
Глава 6. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	89
Расчет величины навески	89
Расчет количества осадителя	91
Расчет объема промывной жидкости	94
Обработка результатов гравиметрического анализа	97
Вычисление процентного содержания определяемого компонента	97
Вывод формулы анализируемого соединения	99
Задачи	100
Контрольные вопросы	103
Литература	106
Глава 7. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	106
Построение кривых титрования кислот и оснований	108
Титрование одноосновных кислот	108
Титрование многоосновных кислот	114
Титрование одноосновных оснований	118
Титрование многоосновных оснований	121
Построение кривых хелатометрического титрования	123
Построение кривых окислительно-восстановительного титрования	126
Построение кривых осадительного титрования	130
Расчет индикаторных ошибок титрования	133
Метод кислотно-основного титрования	134
Метод окислительно-восстановительного титрования	136
Задачи	137
Контрольные вопросы	138
Литература	145
Глава 8. ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ	145
Виды погрешностей	146
Оценка воспроизводимости	147
Центр распределения выборки	147
Критерии воспроизводимости	148

Объединение выборок по воспроизводимости	151
Оценка правильности	153
Исключение данных	156
Сравнение выборок	157
Правила суммирования погрешностей	161
Систематические ошибки	162
Случайные ошибки	162
Задачи	167
Контрольные вопросы	170
Литература	171
Глава 9. ГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЙ	171
Распределительные диаграммы	171
Построение распределительных диаграмм для кислотно-основных систем	172
Построение распределительных диаграмм для растворов комплексных соединений	177
Построение распределительных диаграмм для окислительно-восстановительных систем	180
Кривые образования и диссоциации	182
Концентрационно-логарифмические диаграммы	184
Построение концентрационно-логарифмических диаграмм для кислотно-основных систем	184
Построение концентрационно-логарифмических диаграмм для окислительно-восстановительных систем	189
Диаграммы $pM-pH$ в хелатометрии	191
Диаграммы $E-pH$	197
Связь диаграмм состояния и кривых титрования	200
Распределительные диаграммы и кривые титрования	200
Концентрационно-логарифмические диаграммы и кривые титрования	202
Задачи	204
Литература	205
Приложение	205
Ответы к задачам	213

Евгения Николаевна Дорохова, Галина Васильевна Прохорова

ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Зав. редакцией Н. М. Глазкова Редактор Л. И. Чиркова Художник Б. А. Менделеев
 Переплет художника Н. С. Филиппова Художественный редактор Ю. М. Добрянская
 Технический редактор К. С. Чистякова Корректоры Л. А. Айдарбекова, С. Ф. Будаева

Тематический план 1984 г. № 113

ИБ № 1867

Сдано в набор 15.08.83. Подписано к печати 30.03.84. Л-78835 Формат 60×90¹/₁₆.
 Бумага № 2 книжно-журнальная Гарнитура литературная. Высокая печать.
 Усл. печ. л. 13,5 Уч.-изд. л. 13,43 Тираж 8000 экз. Заказ 193. Цена 85 коп.
 Изд. № 2621

Ордена «Знак Почета» издательство Московского университета. 103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.

Типография ордена «Знак Почета» изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы