

И.Г. Карпенко

**КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.
РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Министерство просвещения Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И.Г. Карпенко

**КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.
РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УЧЕБНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

Челябинск
2023

УДК 543(076)(021)

ББК 24.4Я73

К 26

Карпенко, И.Г. Качественный анализ. Решение задач по аналитической химии: учебно-практическое пособие / И.Г. Карпенко; Министерство просвещения Российской Федерации, Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2023. – 96 с. – ISBN 978-5-907790-51-3. – Текст: непосредственный.

В пособии рассматриваются примеры заданий для самостоятельной работы студентов по аналитической химии модуля «Качественный анализ», приведены типовые задания и варианты их выполнения с подробным пояснением, задачи разного уровня сложности. Для теоретической подготовки к аудиторным занятиям в пособие включены вопросы и задания.

Пособие предназначено для методического обеспечения лабораторных занятий по аналитической химии, инструментальным (физико-химическим) методам анализа основной профессиональной образовательной программы по направлению подготовки 44.03.05 «Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки)» (уровень образования бакалавр), направленность «Биология. Химия».

Учебное пособие может использоваться учителями химии при проведении уроков, факультативных занятий, в том числе учителями, работающими в классах с углубленным изучением химии.

Рецензенты: Н.С. Гаранина, канд. хим. наук, учитель
МОУ «СОШ № 19 г. Челябинска»
А.А. Сутягин, канд. хим. наук, доцент

ISBN 978-5-907790-51-3.

© Карпенко И.Г., 2023

© Издательство Южно-Уральского государственного
гуманитарно-педагогического университета, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Пояснительная записка	5
Раздел 1. МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	
Вопросы для теоретической подготовки	8
Расчетные формулы раздела	10
Примеры выполнения типовых заданий	12
Раздел 2. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ	
Вопросы для теоретической подготовки	20
Расчетные формулы раздела	24
Примеры выполнения типовых заданий	27
Раздел 3. ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРОВ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	
Вопросы для теоретической подготовки	32
Расчетные формулы раздела	33
Примеры выполнения типовых заданий	37
Активность ионов, ионная сила	37
Электролитическая диссоциация	38
Раздел 4. ГИДРОЛИЗ	
Вопросы для теоретической подготовки	43
Расчетные формулы раздела	44
Примеры выполнения типовых заданий	47
Раздел 5. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ	
Вопросы для теоретической подготовки	51
Расчетные формулы раздела	52
Примеры выполнения типовых заданий	53

Раздел 6. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ	
Вопросы для теоретической подготовки	62
Примеры выполнения типовых заданий	62
Раздел 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ	
Вопросы для теоретической подготовки	71
Расчетные формулы раздела	72
Примеры выполнения типовых заданий	74
Раздел 8. РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ	
Вопросы для теоретической подготовки	77
Расчетные формулы раздела	78
Примеры выполнения типовых заданий	79
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	94

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Самостоятельная работа студентов на кафедре химии, экологии и методики обучения химии при изучении курса аналитической химии направлена:

1) на формирование у студентов понимания единства теории и практики аналитических исследований, системных знаний о химических и физико-химических процессах;

2) на освоение алгоритма поиска информации и алгоритма работы по заданному образцу (1-й уровень сложности), умение абстрагироваться от второстепенного материала, тренировать умение выделять существенные признаки.

При самостоятельной подготовке к занятиям значительная часть времени отводится на выполнение индивидуального задания – изучение теоретического материала по заданной теме с использованием лекций, учебников, рекомендованной литературы; решение расчетных задач по соответствующей теме.

Организация самостоятельной работы студентов включает два направления работы: аудиторную и внеаудиторную.

К аудиторной работе относятся:

- выполнение лабораторных работ;
- решение расчетных задач;
- контрольные вопросы к лабораторным работам;
- контроль результатов обучения (тестирование);
- работа с таблицами.

К внеаудиторной работе относятся:

- подготовка к аудиторным занятиям;

- решение расчетных задач;
- подготовка к лабораторным работам;
- выполнение индивидуальных внеаудиторных заданий;
- выполнение творческих заданий;
- подготовка докладов, рефератов.

Данное пособие поможет организовать самостоятельную работу студента в ходе аудиторной и внеаудиторной работы; предназначено для развития навыков самостоятельной работы. Его целью является повышение эффективности подготовки студентов к занятиям и, как следствие, повышение качества усвоения химии.

Содержание пособия охватывает основные разделы аналитической химии, соответствует программе курса аналитической химии, изучаемого в педагогических вузах по профилю «Биология. Химия».

В пособие включены список источников, которые необходимо использовать при изучении курса (учебники, учебные пособия, справочники, сборники задач и упражнений); вопросы для теоретической подготовки, расчетные формулы, используемые при решении задач и проведении расчетов (таблицы 1–7); примеры решения задач с подробным объяснением логики расчетов.

При работе над каждой темой студент начинает самостоятельно готовиться к занятию с изучения материала по вопросам для теоретической подготовки. Задачи для самостоятельного решения выполняются либо при подготовке к занятию по данной теме, либо после проведения занятия (по усмотрению преподавателя).

В случае затруднений при решении задач необходимо изучить примеры выполнения заданий, в которых приведены способы решения типичных и наиболее трудных задач с подробными пояснениями. В дальнейшем можно воспользоваться сборниками задач, перечисленными в списке рекомендуемой литературы, или обратиться за консультацией к преподавателю.

Помните, что только систематическая, целенаправленная, каждодневная самостоятельная работа является залогом успешного усвоения любой дисциплины. Желаем успеха!

Раздел 1
МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.
ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Вопросы для теоретической подготовки

1. Предмет аналитической химии.
2. Химический анализ.
3. Задачи, решаемые аналитической химией.
4. Связь аналитической химии с другими отраслями науки.
5. Значение аналитической химии.
6. Основные этапы развития аналитической химии.
7. Классификация методов аналитической химии.
8. Методы пробоотбора.
9. Типы аналитических реакций.
10. Характеристика аналитических реакций.
11. Чувствительность аналитических реакций. Методы ее повышения.
12. Понятия, характеризующие чувствительность аналитических реакций:
 - а) открываемый минимум;
 - б) предельная концентрация;
 - в) предельное разбавление;
 - г) минимальный объем предельно разбавленного раствора;
 - д) предел обнаружения, методы его снижения.

13. Маскирование. Специфичность, избирательность (селективность), специфические условия проведения реакций.
14. Анализ мокрым и сухим путем.
15. Термический анализ.
16. Метод растирания порошков.
17. Микрористаллоскопический анализ.
18. Капельный анализ.
19. Макро-, полу микро-, микро- и ультрамикрoанализ.
20. Разделение посредством осаждения.
21. Разделение посредством фазовых переходов: сублимация, зонная плавка, кристаллизация.
22. Классификация катионов и анионов на аналитические группы по кислотно-основной классификации.
23. Групповые реагенты и отношение ионов одной группы к ним.
24. Систематический и дробный анализ.

Расчетные формулы раздела

Таблица 1 – Расчетные формулы, характеризующие чувствительность аналитических реакций

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
1	2	3	4
1.1	Открываемый минимум	$m_{\text{MIN}} = \dots (\text{мкг}) = \dots \cdot 10^{-6} (\text{г})$ $m_{\text{MIN}} = C_{\text{ПРЕД.}} \cdot V_{\text{MIN}}$	m_{MIN} – открываемый минимум, мкг; $C_{\text{ПРЕД.}}$ – предел обнаружения, г/мл; V_{MIN} (раствора) – объем 1 капли раствора, мл
1.2	Предельная концентрация	$C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{m_{\text{MIN}}(\text{иона, мкг}) \cdot 10^{-6}}{V(\text{раствора})}$ $C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{m_{\text{MIN}}(\text{иона, г})}{V(\text{раствора})}$ $C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{m_{\text{MIN}}(\text{иона, г})}{V(\text{растворителя})}$	$C_{\text{ПРЕД.}}$ – предельная концентрация, г/мл; m_{MIN} – открываемый минимум, г; $V(\text{раствора})$ – объем раствора, мл; $V(\text{растворителя})$ – объем растворителя, мл

1	2	3	4
1.3	Предел обнаружения	$C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{m_{\text{MIN}}(\text{иона, г})}{V_{\text{MIN}}(\text{раствора})}$	<p>$C_{\text{ПРЕД.}}$ – предел обнаружения, г/мл; m_{MIN} – открываемый минимум, г; $V_{\text{MIN}}(\text{раствора})$ – объем 1 капли раствора, мл</p>
1.4	Предельное разбавление	$V_{\text{ПРЕД.}} = \frac{1}{C_{\text{ПРЕД.}}}$	<p>$V_{\text{ПРЕД.}}$ – предельное разбавление, мл/г; $C_{\text{ПРЕД.}}$ – предел обнаружения, г/мл</p>

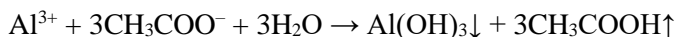
Примеры выполнения типовых заданий

1. Предельное разбавление ионов алюминия при микрокристаллоскопическом открытии равно 150 000 мл/г, минимальный объем исследуемого раствора равен 0,06 мл. Вычислить открываемый минимум.

Дано: $V_{\text{MIN}}(\text{раствора}) = 0,06 \text{ мл}$ $V_{\text{ПРЕД}} = 150\,000 \text{ мл/г}$

Найти: $m_{\text{MIN}}(\text{Al}^{3+}) = ?$

Решение:



Воспользуемся формулой (1.4) и вычислим предел обнаружения ионов алюминия:

$$V_{\text{ПРЕД.}} = \frac{1}{C_{\text{ПРЕД.}}}; \quad C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{1}{V_{\text{ПРЕД.}}} = \frac{1}{150000} = 6,67 \cdot 10^{-6} \text{ г/л.}$$

Преобразовав формулу (1.3), рассчитаем открываемый минимум ионов алюминия:

$$C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{m_{\text{MIN}}(\text{иона}) \cdot 10^{-6}}{V_{\text{MIN}}(\text{раствора})};$$

$$\begin{aligned} m_{\text{MIN}}(\text{Al}^{3+}) &= \frac{V_{\text{MIN}}(\text{раствора}) \cdot C_{\text{ПРЕД.}}(\text{Al}^{3+})}{10^{-6}} = \\ &= \frac{6,67 \cdot 10^{-6} \cdot 0,06}{10^{-6}} = 0,4 \text{ мкг.} \end{aligned}$$

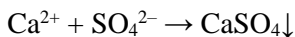
2. Открываемый минимум ионов кальция Ca^{2+} действием сульфат-ионов равен 0,04 мкг. Предельное разбавление раствора равно 1 : 1 250 000. Вычислить минимальный объем исследуемого раствора.

Дано: $m_{\text{MIN}}(\text{Ca}^{2+}) = 0,04 \text{ мкг} = 0,04 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ г}$

$V_{\text{ПРЕД.}} = 1\,250\,000 \text{ мл/г} = 1,25 \cdot 10^6 \text{ мл/г}$

Найти: $V_{\text{MIN}}(\text{раствора}) = ?$

Решение:



Воспользуемся формулами (1.3) и (1.4):

$$C_{\text{ПРЕД.}} = \frac{m_{\text{МИН}}(\text{иона, г})}{V_{\text{МИН}}(\text{раствора})} \quad \text{и} \quad V_{\text{ПРЕД.}} = \frac{1}{C_{\text{ПРЕД.}}}$$

$$V_{\text{ПРЕД.}} = \frac{1}{C_{\text{ПРЕД.}}} = \frac{V_{\text{МИН}}(\text{раствора})}{m_{\text{МИН}}(\text{Ca}^{2+})}; \quad V_{\text{ПРЕД.}} = \frac{V_{\text{МИН}}(\text{раствора})}{m_{\text{МИН}}(\text{Ca}^{2+}, \text{ г})};$$

$$\begin{aligned} V_{\text{МИН}}(\text{раствора}) &= m_{\text{МИН}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_{\text{ПРЕД.}} = \\ &= 4 \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot 1,25 \cdot 10^6 \text{ мл/г} = 0,05 \text{ мл.} \end{aligned}$$

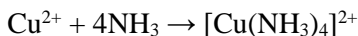
3. Минимальный объем исследуемого раствора, необходимый для открытия иона меди действием раствора аммиака, равен 0,05 мл; открываемый минимум этой реакции – 0,2 мкг. Определить предельную концентрацию ионов меди в растворе и предельное разбавление для указанной аналитической реакции.

$$\text{Дано: } m_{\text{МИН}}(\text{Cu}^{2+}) = 0,2 \text{ мкг} = 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ г}$$

$$V_{\text{МИН}}(\text{раствора}) = 0,05 \text{ мл}$$

$$\text{Найти: } V_{\text{ПРЕД.}} = ? \quad C_{\text{ПРЕД.}} = ?$$

Решение:



Воспользуемся формулами (1.3) и (1.4):

$$\begin{aligned} C_{\text{ПРЕД.}} &= \frac{m_{\text{МИН}}(\text{иона, г})}{V_{\text{МИН}}(\text{раствора})} = \frac{2 \cdot 10^{-7} \text{ г}}{0,05 \text{ мл}} = 4 \cdot \frac{10^{-6} \text{ г}}{\text{мл}} = \\ &= 0,000004 \text{ г/мл}; \end{aligned}$$

$$V_{\text{ПРЕД.}} = \frac{1}{C_{\text{ПРЕД.}}} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-6}} = 250000 \text{ мл/г,}$$

или 1:250000.

4. Определить принадлежность катионов и анионов основного компонента минерала магнезит – карбоната магния к аналитическим группам по кислотно-основной классификации.

Привести групповой реагент и уравнение реакции определяемого иона с ним.

Предложить качественные реакции, с помощью которых можно определить катионы и анионы, входящие в состав основного компонента минерала. Записать уравнение реакций, аналитический сигнал, указать условия их протекания, мешающие ионы, способ их удаления.

Составить план анализа предложенного вещества, доступный для обучающегося в средней школе в рамках проектно-исследовательской деятельности.

Решение:

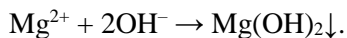
Запишем уравнения электролитической диссоциации основного компонента магнезита – карбоната магния в водном растворе:



Определим принадлежность катиона и аниона к аналитическим группам, укажем групповой реагент и аналитический сигнал при взаимодействии иона с групповым реагентом.

Mg^{2+} – катион относится к пятой аналитической группе (группа гидроксидов, не растворимых в избытке щелочей). Групповой реактив – щелочь (разбавленная, ~0,1 N) в избытке.

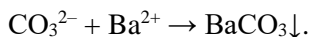
Сокращенное ионное уравнение взаимодействия иона магния с групповым реагентом имеет вид:



Аналитический сигнал – выпадение белого аморфного осадка, растворимого в кислотах и солях аммония.

CO_3^{2-} – анион относится к первой аналитической группе анионов (группа анионов, образующих с катионом бария соли, мало растворимые в воде). Групповой реактив – BaCl_2 (нейтральный или слабощелочной раствор, ~0,2–0,5 Н).

Сокращенное ионное уравнение взаимодействия карбонат-аниона с групповым реактивом имеет вид:



Аналитический сигнал – выпадение белого мелкокристаллического осадка, растворимого в кислотах (кроме серной кислоты).

Подберем качественные реакции на ионы, с помощью которых оптимально определяются заданные ионы. Для каждого иона существует достаточный набор качественных реактивов. Выбор реактива обусловлен его селективностью. Более эффективно использовать реактив, имеющий большую избирательность (в идеале, специфический) и меньшее количество мешающих ионов. Кроме того, учитывается доступность реагента, условия проведения самой реакции, токсичность (важно при работе в условиях школьной лаборатории).

Определение катиона магния

Для доказательства наличия ионов магния можно использовать магнезон и гидроортофосфат натрия. Оба реактива удовлетворяют предъявляемым требованиям.

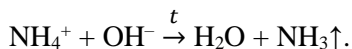
А. Магнезон, раствор в 1 Н NaOH (магнезон-I – *para*-нитробензолазорезорцин или магнезон-II – *para*-нитробензол-азо- α -нафтол). Данный реактив является специфическим для ионов магния.

Реакция основана на свойстве образующегося в результате взаимодействия со щелочью гидроксида магния адсорбировать некоторые красители. При адсорбции магнезон

изменяет свою окраску с красной или красно-фиолетовой на темно-синюю.

Аналитический сигнал – темно-синяя окраска раствора или заметный темно-синий осадок.

Мешающим ионом является ион аммония, не дающий выпасть осадку гидроксида магния. Удалить ион аммония можно доведением исследуемого раствора до слабощелочной среды гидроксидом натрия с последующим кипячением:



Условия проведения реакции

Среда в системе должна быть сильнощелочная: $\text{pH} > 10$. На предметное стекло следует нанести 1–2 капли исследуемого раствора, рядом поместить 1–2 капли щелочного раствора реактива. Соединить капли, «перечеркнув» стеклянной палочкой. Если среда недостаточно щелочная (желтая окраска продукта взаимодействия), нужно добавить несколько капель щелочи.

Б. Гидроортофосфат натрия Na_2HPO_4 , водный раствор, ~0,3–0,5 Н, в присутствии гидроксида аммония.

Уравнение реакции:



Аналитический сигнал – белый кристаллический осадок, растворимый в минеральных и уксусной кислотах. Кристаллы в виде перьев или гробиков (можно рассмотреть под микроскопом при проведении реакции микрокристаллоскопически на предметном стекле).

Условия проведения реакции

Реакции в пробирке мешают катионы практически всех аналитических групп (кроме первой). Их следует удалить либо проводить реакцию микрокристаллоскопически.

На предметное стекло поместить каплю анализируемого раствора, содержащего небольшое количество хлорида аммония. Выдержать в газовой камере с парами аммиака. Поместить в каплю кристалл Na_2HPO_4 . Рассмотреть образовавшиеся кристаллы через увеличительное стекло или микроскоп.

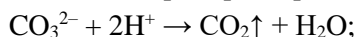
В связи с большим количеством мешающих ионов и достаточно требовательной техникой проведения эксперимента более предпочтительной для доказательства наличия ионов магния является реакция с магниезомом.

Определение карбонат-аниона

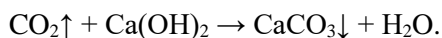
Реактив – соляная кислота в пробирке, заполненной известковой (баритовой) водой и закрытой пробкой с пипеткой, либо с отведением выделяющегося углекислого газа в пробирку с известковой (баритовой) водой (рис. 1А, 1Б).

Уравнения реакций:

– в пробирке с реакционной смесью



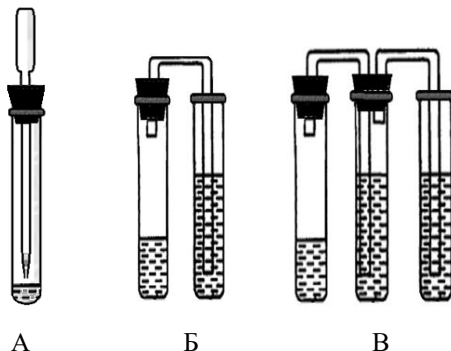
– в пипетке с известковой водой



Аналитический сигнал – выделение бесцветного газа в пробирке с реакционной смесью, помутнение в носике пипетки, заполненной известковой водой либо в пробирке-приемнике.

Перед проведением реакции следует приготовить заполненные известковой (баритовой) водой пипетку или пробирку с газоотводной трубкой. После добавления к исследуемому раствору соляной кислоты нужно быстро закрыть пробирку пробкой с пипеткой или газоотводной трубкой, опущенной в пробирку-приемник.

Эта же реакция является качественной в пробе на карбонат-анион.



А – с пипеткой, заполненной известковой (баритовой) водой;
 Б – с отведением выделяющегося углекислого газа в пробирку с известковой (баритовой) водой; В – с отведением выделяющегося углекислого газа в пробирку с известковой (баритовой) водой через пробирку с раствором окислителя

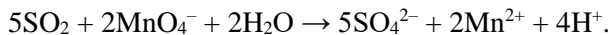
Рисунок 1 – Прибор для обнаружения газов

Известковая или баритовая вода для проведения опыта должна быть свежеприготовленной, прозрачной. Мешающими ионами в данной реакции являются сульфит-анионы, дающие аналогичный аналитический сигнал ($\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2\uparrow + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$).

Избежать влияния сульфит-анионов можно двумя способами:

1. В пробирку с реакционной смесью перед добавлением кислоты внести несколько капель 3 %-го пероксида водорода, при этом имеющиеся SO_3^{2-} окислятся до SO_4^{2-} , которые с кислотой не взаимодействуют ($\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$).

2. Пропустить выделяющиеся газы через подкисленный розовый раствор перманганата калия перед известковой (баритовой) водой (рис. 1В). При этом сернистый газ окисляется до сульфат-анионов и остается в средней пробирке:



План анализа $MgCO_3$:

А. Измельчить пробу магнезита в фарфоровой ступке.

Б. Растворить в соляной кислоте, параллельно улавливая выделяющийся углекислый газ пипеткой, заполненной известковой водой, либо отводя углекислый газ в пробирку-приемник. Одновременно доказывается наличие карбонат-аниона в минерале.

В. Отделить фильтрованием или центрифугированием нерастворенный остаток.

Г. Доказать в фильтрате (центрифугате) наличие катиона магния с помощью одного из реактивов (магнезон или гидроортофосфат магния).

Раздел 2

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Вопросы для теоретической подготовки

Методы выделения, разделения и концентрирования веществ

1. Применение и назначение методов.
2. Понятие и количественные характеристики разделения и концентрирования (обозначение, физический смысл, размерность, формула):
 - а) коэффициент распределения,
 - б) степень извлечения,
 - в) коэффициент распределения,
 - г) коэффициент концентрирования.

Экстракция

1. Экстракция как метод выделения, разделения и концентрирования веществ.
2. Основные термины процесса экстракции:
 - а) экстрагирование,
 - б) экстракция,
 - в) экстрагент,
 - г) разбавитель,
 - д) экстракт,
 - е) реэкстракт.
3. Физические процессы, лежащие в основе метода, их сущность.
4. Стадии экстракционного разделения веществ, их сущность:
 - а) образование экстрагируемых соединений;

б) распределение экстрагируемых соединений между фазами (водой и органическим растворителем);

в) реакции в органической фазе (диссоциация, ассоциация, полимеризация).

5. Количественные характеристики процесса экстракции (обозначение, физический смысл, размерность, формула):

а) коэффициент распределения,

б) константа распределения.

6. Условия экстракции вещества в органическую фазу, физико-химическое обоснование:

а) отсутствие заряда;

б) растворимость экстрагируемого соединения в органическом растворителе должна быть выше, чем в воде;

в) гидрофобность экстрагируемого соединения;

г) крупные размеры молекулы экстрагируемого соединения;

д) при экстрагировании ионных ассоциатов важны заряд и размер ионов;

е) при прочих равных условиях лучше экстрагируются более устойчивые комплексы.

7. Классификация экстрагируемых соединений по строению, природе связи, характеру взаимодействия с экстрагентом:

а) неионизированные соединения:

– координационно-несольватированные нейтральные соединения,

– внутрикислотные соединения,

– координационно-сольватированные нейтральные комплексы;

б) ионные ассоциаты:

– координационно-несольватированные ионные ассоциаты,

– комплексные кислоты.

8. Качественный и количественный анализ методом экстракции.

Хроматография

1. Хроматографический анализ.
2. История развития хроматографии.
3. Основы теории хроматографии.
4. Основные термины хроматографического анализа:
 - а) хроматография,
 - б) хроматографирование,
 - в) подвижная фаза,
 - г) неподвижная фаза,
 - д) носитель,
 - е) сорбция,
 - ж) абсорбция,
 - з) адсорбция,
 - и) хемосорбция,
 - к) капиллярная конденсация.
5. Физико-химические процессы и явления, на которых основан метод.
6. Процессы, протекающие при хроматографировании, и их сущность.
7. Требования к неподвижной фазе.
8. Требования к подвижной фазе.
9. Качественная характеристика в хроматографии – параметр удерживания (время, объем, расстояние, фактор удерживания) или специфический отклик в процессе детектирования.
10. Количественная характеристика – линейная зависимость количества вещества v от интенсивности какого-либо хроматографического параметра (высота или площадь пика на хроматограмме, площадь пятна, объем титранта и т. д.).
11. Этапы хроматографического анализа:
 - а) отбор и подготовка проб,
 - б) введение пробы в хроматографическую систему,

- в) хроматографирование,
- г) регистрация хроматограммы,
- д) обработка хроматограммы,
- е) расчет результатов.

12. Классификация хроматографических методов по различным признакам:

- а) по цели назначения;
- б) по агрегатному состоянию фаз, в которых производится разделение смеси (первая часть типа хроматографического разделения характеризует подвижную фазу);
- в) по форме проведения процесса (плоскостная, колоночная, капиллярная);
- г) по механизму, лежащему в основе разделения (адсорбционная, распределительная, ионообменная, гельхроматография);
- д) по способу относительного перемещения фаз (фронтальная, проявительная, вытеснительная).

13. Количественная характеристика плоскостной хроматографии – хроматографический фактор удерживания (R_f).

14. Характеристика основных хроматографических методов:

- а) жидкостная колоночная хроматография;
- б) твердожидкостная колоночная хроматография;
- в) ионообменная хроматография;
- г) гель-проникающая (молекулярно-ситовая) хроматография;
- д) тонкослойная хроматография;
- е) хроматография на бумаге;
- ж) газовая хроматография.

15. Качественный и количественный анализ хроматографическим методом.

Расчетные формулы раздела

Таблица 2 – Расчетные формулы, характеризующие процессы разделения и концентрирования

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
1	2	3	4
РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ			
2.1	Коэффициент распределения	$D = \frac{C_2}{C_1}$	<p>D – коэффициент распределения, безразмерная величина;</p> <p>C₁ – концентрация иона в исходной фазе, моль/л, г/л, г/мл;</p> <p>C₂ – концентрация иона в конечной фазе, моль/л, г/л, г/мл</p>
2.2	Степень извлечения	$R = \frac{v_2}{v_2 + v_1} \cdot 100\%$	<p>R – степень извлечения, %;</p> <p>v₂ – количество вещества или иона в конечной фазе, моль;</p> <p>v₁ – количество вещества или иона в исходной фазе, моль</p>

1	2	3	4
2.3	Коэффициент разделения	$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}$	$\alpha_{A/B}$ – коэффициент разделения, безразмерная величина; D_A – коэффициент распределения вещества А, безразмерная величина; D_B – коэффициент распределения вещества В, безразмерная величина
2.4	Коэффициент концентрирования	$S = \frac{v}{N} : \frac{v_{\text{ПРОБЫ}}}{N_{\text{ПРОБЫ}}}$	v и $v_{\text{ПРОБЫ}}$ – количество микрокомпонента в концентрате и пробе, моль; N и $N_{\text{ПРОБЫ}}$ – количество макрокомпонента в концентрате и пробе, моль

1	2	3	4
ЭКСТРАКЦИЯ			
2.5	Коэффициент распределения	$D = \frac{C_{\text{ОРГ.}}}{C_{\text{ВОДН.}}}$	<p>D – коэффициентом распределения вещества между органической и водной фазами, безразмерная величина;</p> <p>$C_{\text{ВОДН.}}$ – концентрация иона в водной фазе, моль/л, г/л, г/мл;</p> <p>$C_{\text{ОРГ.}}$ – концентрация иона в органической фазе, моль/л, г/л, г/мл</p>
ХРОМАТОГРАФИЯ			
2.6	Фактор удерживания R_f	$R_f = \frac{N_i}{N_{\text{Р-ЛЯ}}}$	<p>R_f – фактор удерживания, безразмерная величина;</p> <p>N_i – расстояние на бумаге (пластинке) от стартовой линии до центра пятна компонента, см;</p> <p>$N_{\text{Р-ЛЯ}}$ – расстояние от старта до фронта растворителя, см</p>

Примеры выполнения типовых заданий

1. При экстракционно-фотометрическом определении палладия его экстрагировали в дихлорэтан в форме нитрон-иодидного комплекса при равенстве объемов водной и органической фаз. Рассчитать коэффициент распределения и степень экстракции, если исходная концентрация ионов палладия в водной фазе $2,5 \text{ мкг/см}^3$; концентрация палладия в водной фазе после экстракции $0,020 \text{ мкг/см}^3$.

$$\text{Дано: } C_0(\text{Pd}^{2+}) = 2,5 \text{ мкг/см}^3 \quad C_{\text{водн.}}(\text{Pd}^{2+}) = 0,02 \text{ мкг/см}^3 \\ V_{\text{водн.}} = V_{\text{орг.}}$$

$$\text{Найти: } R(\text{Pd}^{2+}), \% = ? \quad D(\text{Pd}^{2+}) = ?$$

Решение:

Рассчитаем концентрацию палладия в органической фазе:

$$C_{\text{орг.}}(\text{Pd}^{2+}) = C_0(\text{Pd}^{2+}) - C_{\text{водн.}}(\text{Pd}^{2+}) = 2,48 \text{ мкг/см}^3.$$

Определим коэффициент распределения по формуле (2.5):

$$D(\text{Pd}^{2+}) = \frac{C_{\text{орг.}}}{C_{\text{водн.}}} = \frac{2,48}{0,02} = 124.$$

Таким образом, концентрация палладия в органической фазе (экстрагенте) превышает остаточную концентрацию в водной фазе в 124 раза.

Рассчитаем степень экстракции (степень извлечения) палладия в приведенных условиях по формуле (2.2):

$$R = \frac{v_2}{v_2 + v_1} \cdot 100 \%$$

Заменим количество вещества выражением, полученным из расчетной формулы молярной концентрации $C_M = \frac{\nu}{V}$, $\nu = C \cdot V$:

$$R = \frac{v_2}{v_2 + v_1} \cdot 100 \% =$$

$$= \frac{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] \cdot v_{\text{ОРГ.}}}{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] \cdot v_{\text{ОРГ.}} + [\text{Pd}_{\text{ВОДН.}}^{2+}] \cdot v_{\text{ВОДН.}}} \cdot 100 \%$$

Примем объем водной фазы за x мл, тогда $V_{\text{ОРГ.}} = V_{\text{ВОДН.}} = x$ мл.

Преобразуем полученную дробь:

$$R = \frac{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] \cdot x}{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] \cdot x + [\text{Pd}_{\text{ВОДН.}}^{2+}] \cdot x} \cdot 100 \% =$$

$$= \frac{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] \cdot x}{([\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] + [\text{Pd}_{\text{ВОДН.}}^{2+}]) \cdot x} \cdot 100 \% =$$

$$= \frac{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}]}{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}] + [\text{Pd}_{\text{ВОДН.}}^{2+}]} \cdot 100 \% = \frac{[\text{Pd}_{\text{ОРГ.}}^{2+}]}{[\text{Pd}_0^{2+}]} \cdot 100 \% = 99,2 \%$$

Таким образом при однократной экстракции в данных условиях извлекено из исходного раствора 99,2 % палладия.

2. Определите степень извлечения йода однократной экстракцией сероуглеродом из водной фазы при 25 °С, если аналитические концентрации йода в водной и органической фазах, находящихся в равновесии, равны $25,71 \cdot 10^{-5}$ и $0,1676$ моль/дм³ соответственно. Объем органической фазы в 5 раз меньше, чем водной.

Дано: $C_{\text{ВОДН.}}(\text{I}_2) = 25,71 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³

$C_{\text{ОРГ.}}(\text{I}_2) = 0,1676$ моль/дм³ $V_{\text{ВОДН.}} = V_{\text{ОРГ.}}$

Найти: $R(\text{Pd}^{2+}), \% = ?$ $D(\text{Pd}^{2+}) = ?$

Решение:

Определим коэффициент распределения иода по формуле (2.5):

$$D(I_2) = \frac{C_{\text{ОРГ.}}}{C_{\text{ВОДН.}}} = \frac{0,1676}{25,71 \cdot 10^{-5}} = 652.$$

Рассчитаем степень экстракции (степень извлечения) йода в приведенных условиях по формуле (2.2):

$$R = \frac{v_2}{v_2 + v_1} \cdot 100 \% = \frac{[I_2] \cdot v_{\text{ОРГ.}}}{[I_2] \cdot v_{\text{ОРГ.}} + [I_2] \cdot v_{\text{ВОДН.}}} \cdot 100 \%$$

Примем объем органической фазы за x мл, тогда $V_{\text{ВОДН.}} = 5 V_{\text{ОРГ}} = 5x$ мл.

Преобразуем полученную дробь:

$$\begin{aligned} R &= \frac{[I_{2\text{ОРГ.}}] \cdot x}{[I_{2\text{ОРГ.}}] \cdot 5x + [I_{2\text{ВОДН.}}] \cdot x} \cdot 100 \% = \\ &= \frac{[I_{2\text{ОРГ.}}] \cdot x}{([I_{2\text{ОРГ.}}] + 5 [I_{2\text{ВОДН.}}]) \cdot x} \cdot 100 \% = \\ &= \frac{[I_{2\text{ОРГ.}}]}{[I_{2\text{ОРГ.}}] + 5 [I_{2\text{ВОДН.}}]} \cdot 100 \% = \\ &= \frac{0,1676}{0,1676 + 5 \cdot 25,71 \cdot 10^{-5}} \cdot 100 \% = 99,24 \%. \end{aligned}$$

3. Ионы металла экстрагируют из водной фазы объемом 50 см^3 с концентрацией $\text{Me}^{n+} 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ при рН, равном 7, в форме хелата MeL_2 . Объем растворителя 10 см^3 . Концентрация экстрагента НЛ в органическом растворителе $10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. Рассчитать константу экст-

рации, если степень извлечения металла в органическую фазу составляет 40 %.

$$\text{Дано: } C_0(\text{Me}^{n+}) = 10^{-6} \text{ моль/дм}^3 \quad \text{pH} = 7$$

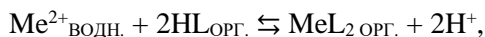
$$C_0(\text{HL}) = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$V_{\text{ВОДН.}} = 50 \text{ см}^3 \quad V_{\text{ОРГ.}} = 10 \text{ см}^3 \quad R(\text{Me}^{n+}), \% = 40 \%$$

Найти: $K_{\text{РАВН.}} = ?$

Решение:

Экстракция металла в органическую фазу описывается равновесием



$$K_{\text{РАВН.}} = \frac{[\text{MeL}_{2\text{ ОРГ.}}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Me}^{n+}_{\text{ВОДН.}}] \cdot [\text{HL}]^2}$$

Так как количество извлекаемого металла очень мало, мы можем пренебречь изменением концентраций ионов водорода и экстрагента в процессе и приравнять равновесные концентрации этих компонентов к начальной, то есть:

$$[\text{H}^+]_{\text{РАВН.}} \approx [\text{H}^+]_0 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{HL}]_{\text{РАВН.}} \approx [\text{HL}]_0 = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Для расчета концентраций ионов металла в водной и органической фазах воспользуемся значением степени извлечения и формулой (2.2).

Пусть $[\text{MeL}_{2\text{ ОРГ.}}] = x$ моль/л, тогда

$$[\text{MeL}_{2\text{ ВОДН.}}] = [\text{MeL}_{2\text{ 0}}] - [\text{MeL}_{2\text{ ОРГ.}}] = (10^{-6} - x) \text{ моль/л.}$$

Запишем выражение для степени извлечения металла в описанном процессе, подставим имеющиеся значения и введенные переменные:

$$R = \frac{v_2}{v_2 + v_1} \cdot 100 \%,$$

$$R = \frac{[\text{Me}_{\text{ОРГ.}}^{n+}] \cdot V_{\text{ОРГ.}}}{[\text{Me}_{\text{ОРГ.}}^{n+}] \cdot V_{\text{ОРГ.}} + [\text{Me}_{\text{ВОДН.}}^{n+}] \cdot V_{\text{ВОДН.}}} \cdot 100 \%,$$

$$\frac{x \cdot 10}{x \cdot 10 + (10^{-6} - x) \cdot 50} \cdot 100 \% = 40.$$

При решении уравнения получаем:

$$[\text{MeL}_{2,\text{ОРГ.}}] = x = 7,69 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{MeL}_{2,\text{ВОДН.}}] = (10^{-6} - 7,69 \cdot 10^{-7}) = 2,31 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем константу равновесия:

$$K_{\text{РАВН.}} = \frac{7,69 \cdot 10^{-7} \cdot (10^{-7})^2}{2,31 \cdot 10^{-7} \cdot (10^{-4})^2} = 3,3 \cdot 10^{-6}.$$

По значению константы экстракции (константы равновесия процесса экстракции) видно, что в системе несмешивающихся растворителей преобладает процесс перехода ионов металла в водную фазу, то есть извлечение в данных условиях мало эффективно. Следует использовать либо другие условия, либо многократную экстракцию.

Раздел 3
ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРОВ.
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ
СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вопросы для теоретической подготовки

Закон действующих масс
как теоретическая основа качественного анализа.
Теория электролитической диссоциации

1. Константа химического равновесия как теоретическое выражение закона действующих масс, ее значение в анализе.
2. Границы применимости закона действующих масс.
3. Понятия *активность ионов, ионная сила*.
4. Теория электролитической диссоциации.
5. Константа и степень диссоциации и их взаимосвязь.
6. Факторы, влияющие на константу и степень диссоциации.
7. Ионное произведение воды, рН и рОН.
8. Вывод расчетных формул для вычисления концентраций ионов водорода, гидроксид-ионов, рН и рОН в растворах слабых и сильных кислот и оснований.

Расчетные формулы раздела

Таблица 3 – Расчетные формулы, характеризующие состояние электролитов в растворе

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
1	2	3	4
АКТИВНОСТЬ ИОНОВ, ИОННАЯ СИЛА			
3.1	Ионная сила раствора	$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$	μ – ионная сила раствора, безразмерная величина; C_i – концентрация каждого иона в системе, моль/л;
3.2	Коэффициент активности	$-\lg f = 0,5 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$ $f = 10^{-\lg f}$	z_i – заряд каждого иона в системе, безразмерная величина, единицы заряда электрона;

1	2	3	4
3.3	Коэффициент активности	$\lg f = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu}$ округленное вычисление для сильно разбавленных растворов, при $C_M < 0,01$ моль/л	z – заряд иона, безразмерная величина, единицы заряда электрона; C – концентрация иона, моль/л; f – коэффициент активности, безразмерная величина;
3.4	Активность ионов	$a = f \cdot C$	a – активность иона, моль/л
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ			
3.5	Степень диссоциации	$\alpha = \frac{C_{\text{дис.}}}{C_{\text{общ.}}}$	α – степень диссоциации, безразмерная величина $C_{\text{дис.}}$ – концентрация электролита, диссоциировавшего на ионы, моль/л;
3.6	Степень диссоциации, ее связь с константой диссоциации	$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис.}}}{C}}$	$C_{\text{общ.}}$ – общая концентрация электролита, моль/л;

1	2	3	4
3.7	Константа диссоциации слабого электролита	$K_{\text{дис.}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \approx C \cdot \alpha^2$	C или [...] – концентрация электролита, моль/л; K _{дис.} – константа диссоциации, безразмерная величина;
3.8	Константа диссоциации воды	$K_{\text{дис.}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$ $K_{\text{дис.}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$	K _{дис.} (H ₂ O) – константа диссоциации воды при ст. условиях, безразмерная величина; K _w – ионное произведение воды;
3.9	Ионное произведение воды	$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ <i>при t = 22°C const</i>	pH – водородный показатель; pOH – гидроксильный показатель; K _{кисл.} – константа диссоциации слабой кислоты;
3.10	Водородный показатель	$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$	K _{осн.} – константа диссоциации слабого основания
3.11	Гидроксильный показатель	$\text{pH} = -\lg[\text{OH}^-]$	

1	2	3	4
3.12	Концентрация ионов водорода в растворе сильной кислоты	$[H^+] = [KISL.]$	
3.13	Концентрация гидроксид-анионов в растворе сильного основания	$[OH^-] = [OCH.]$	
3.14	Концентрация ионов водорода в растворе слабой кислоты	$[H^+] = \sqrt{K_{KISL.} \cdot C_{KISL.}}$	
3.15	Концентрация гидроксид-анионов в растворе слабого основания	$[OH^-] = \sqrt{K_{OCH.} \cdot C_{OCH.}}$	

Примеры выполнения типовых заданий

Активность ионов, ионная сила

1. Рассчитать активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,005 моль сульфата меди (II) и 0,001 моль сульфата алюминия.

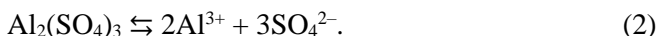
Дано: $C_M(\text{CuSO}_4) = 0,005$ моль/л

$C_M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,001$ моль/л

Найти: $a(\text{Cu}^{2+}) = ?$ $a(\text{Al}^{3+}) = ?$ $a(\text{SO}_4^{2-}) = ?$

Решение:

Запишем уравнения электролитической диссоциации солей в водном растворе:



Рассчитаем концентрацию каждого иона в растворе:

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{CuSO}_4] = 0,005 \text{ моль/л},$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 2 \cdot [\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 2 \cdot 0,001 \frac{\text{моль}}{\text{л}} =$$

$$= 0,002 \text{ моль/л},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_1 = [\text{CuSO}_4] = 0,005 \text{ моль/л},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_2 = 3 \cdot [\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 3 \cdot 0,001 \frac{\text{моль}}{\text{л}} =$$

$$= 0,003 \text{ моль/л},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{общ.}} = [\text{SO}_4^{2-}]_1 + [\text{SO}_4^{2-}]_2 =$$

$$= 0,005 \text{ моль/л} + 0,003 \text{ моль/л} = 0,008 \text{ моль/л}.$$

Определим ионную силу раствора по формуле (3.1):

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2,$$

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot [[\text{Cu}^{2+}] \cdot z(\text{Cu}^{2+})^2 + [\text{Al}^{3+}] \cdot z(\text{Al}^{3+})^2 +$$

$$+ [\text{SO}_4^{2-}] \cdot z(\text{SO}_4^{2-})^2] =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot [0,005 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 3^2 + 0,008 \cdot (-2)^2] = 0,035.$$

Рассчитаем коэффициенты активности ионов по формуле (3.2). Сокращенное вычисление не применяется, так как раствор по условию не является очень сильно разбавленным. Для ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} коэффициент активности будет одинаковым, так как модули зарядов этих ионов совпадают.

$$\begin{aligned} \lg f(\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}) &= -0,5 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = \\ &= -0,5 \cdot 2^2 \cdot \frac{\sqrt{0,035}}{1 + \sqrt{0,035}} = -0,3152 \end{aligned}$$

$$f(\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}) = 10^{\lg f} = 10^{\lg -0,3152} = 0,4839$$

$$\begin{aligned} \lg f(\text{Al}^{3+}) &= -0,5 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = -0,5 \cdot 3^2 \cdot \frac{\sqrt{0,035}}{1 + \sqrt{0,035}} = \\ &= -0,7092 \end{aligned}$$

$$f(\text{Al}^{3+}) = 10^{\lg f} = 10^{\lg -0,7092} = 0,1953$$

Рассчитаем активность присутствующих в растворе ионов:

$$a(\text{Cu}^{2+}) = C \cdot f = 0,005 \text{ моль/л} \cdot 0,4839 = 0,0024 \text{ моль/л},$$

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = C \cdot f = 0,008 \text{ моль/л} \cdot 0,4839 = 0,0038 \text{ моль/л},$$

$$a(\text{Al}^{3+}) = C \cdot f = 0,002 \text{ моль/л} \cdot 0,1953 = 0,0004 \text{ моль/л}.$$

Электролитическая диссоциация

1. Вычислить концентрацию ионов H^+ и CN^- и pH в 0,1 М растворе, если $K_{\text{д}}(\text{HCN}) = 7,2 \cdot 10^{-10}$.

Дано: $C_{\text{M}}(\text{HCN}) = 0,1 \text{ моль/л}$

Найти: $C_{\text{M}}(\text{H}^+) = ?$ $C_{\text{M}}(\text{CN}^-) = ?$ $\text{pH} = ?$

Решение:

Запишем уравнения электролитической диссоциации синильной кислоты в водном растворе и выражение для константы ее диссоциации.



$$K_{\text{д}}(\text{HCN}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

В выражении константы диссоциации два множителя неизвестны. Подобные задачи решаются с введением переменных.

Пусть $[\text{H}^+] = x$ моль/л, тогда $[\text{CN}^-] = [\text{H}^+] = x$ моль/л.

В знаменателе, при расчете равновесной концентрации синильной кислоты можем пренебречь концентрацией протисоциировавшей кислоты, так как синильная кислота – слабый электролит и $[\text{HCN}]_{\text{дис.}} \rightarrow 0$, то есть

$$[\text{HCN}]_{\text{равн.}} = [\text{HCN}]_{\text{общ.}} - [\text{HCN}]_{\text{дис.}} \approx [\text{HCN}]_{\text{общ.}}$$

Подставляем введенные обозначения в выражение константы диссоциации и решаем полученное уравнение:

$$7,2 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,1}$$

$$x^2 = 7,2 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1 = 72 \cdot 10^{-12}$$

$$x = \sqrt{72 \cdot 10^{-12}}$$

$$x = 8,5 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{CN}^-] = [\text{H}^+] = x \text{ моль/л} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 8,5 \cdot 10^{-6} = 5,07$$

2. Вычислить степень ионизации и pH в 0,2 N растворе муравьиной кислоты. Как изменится степень диссоциации и pH, если в 500 мл этого раствора растворили 1,71 г формиата натрия?

Дано: I. $C_N(\text{НСООН}) = 0,2$ моль/л
 II. $C_N(\text{НСООН}) = 0,2$ моль/л $v(\text{НСООН}) = 0,5$ л
 $+ m(\text{НСООНa}) = 1,71$ г
 Найти: $\alpha(\text{НСООН}) = ?$ $\text{pH} = ?$
 $\alpha_1(\text{НСООН}) = ?$ $\text{pH}_1 = ?$

Решение:

I. Запишем уравнения электролитической диссоциации муравьиной кислоты в водном растворе, выражение для константы ее диссоциации и ее значение:



$$K_{\text{дис}}(\text{НСООН}) = \frac{[\text{НСОO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{НСООН}]_{\text{РАВН. (НЕДИС)}}} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

Учитывая, что муравьиная кислота одноосновная, фактор ее эквивалентности равен 1, $C_M = C_N$.

Согласно формуле (3.6):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис.}}}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,2}} = \sqrt{36 \cdot 10^{-4}} = 6 \cdot 10^{-2} =$$

$= 0,06$ или 6 %.

По определению степени диссоциации (отношение концентрации, количества вещества или числа молекул продиссоциировавшего электролита к общему, формула (3.5) рассчитаем концентрацию продиссоциировавшей кислоты:

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис.}}}{C_{\text{общ.}}}$$

$$C_{\text{дис.}}(\text{НСООН}) = \alpha \cdot C_{\text{общ.}} = 0,024 \cdot 0,2 =$$

$$= 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}^+] = C_{\text{дис.}}(\text{НСООН}) = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 4,8 \cdot 10^{-3} = 2,32.$$

$$pH_1 = -\lg[H^+]_1 = -\lg 7,2 \cdot 10^{-5} = 4,14.$$

Рассчитаем, во сколько раз уменьшилась степень диссоциации муравьиной кислоты и на сколько увеличился водородный показатель при добавлении соли, содержащей одноименный анион:

$$\frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{6 \cdot 10^{-2}}{3,6 \cdot 10^{-4}} = \frac{1,667 \cdot 10^2}{1} = \frac{166,7}{1}.$$

Степень диссоциации уменьшилась в 166,7 раз.

$$pH_1 - pH = 4,14 - 2,32 = 1,81$$

Характер среды стал менее кислым, значение pH выросло на 1,81.

Раздел 4 ГИДРОЛИЗ

Вопросы для теоретической подготовки

1. Значение реакций гидролиза и амфотерности в анализе.
2. Вывод расчетных формул в растворах гидролизующих солей:
 - а) константа гидролиза,
 - б) концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов,
 - в) рН в растворе гидролизующейся соли,
 - г) степень гидролиза.
3. Способы усиления и подавления гидролиза.

Расчетные формулы раздела

Таблица 4 – Расчетные формулы, характеризующие процессы гидролиза

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
1	2	3	4
4.1	Константа гидролиза соли, гидролизующейся по аниону	$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{кисл.}}}$	β – степень гидролиза, безразмерная величина C – концентрация, моль/л;
4.2	Константа гидролиза соли, гидролизующейся по катиону	$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{осн.}}}$	$K_{\text{гидр.}}$ – константа гидролиза, безразмерная величина; K_{W} – ионное произведение воды;
4.3	Константа гидролиза соли, гидролизующейся по катиону и по аниону	$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}}$	$K_{\text{кисл.}}$ – константа диссоциации слабой кислоты;
4.4	Степень гидролиза соли, гидролизующейся по аниону	$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot C_{\text{соли}}}}$	$K_{\text{осн.}}$ – константа диссоциации слабого основания

1	2	3	4
4.5	Степень гидролиза соли, гидролизующейся по катиону	$\beta = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{осн.}} \cdot C_{\text{соли}}}}$	
4.6	Степень гидролиза соли, гидролизующейся по катиону и по аниону	$\frac{\beta}{1 - \beta} = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}}}$	
4.7	Концентрация ионов водорода в растворе соли, гидролизующейся по аниону	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}}$	
4.8	Концентрация ионов водорода в растворе соли, гидролизующейся по катиону	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн.}}}}$	

1	2	3	4
4.9	Концентрация ионов водорода в растворе соли, гидролизующейся по катиону и по аниону	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} \cdot K_{\text{кисл.}}}{K_{\text{осн.}}}}$	
4.10	Концентрация гидроксид-анионов в растворе соли, гидролизующейся по аниону	$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{кисл.}}}}$	
4.11	Концентрация гидроксид-анионов в растворе соли, гидролизующейся по катиону	$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} \cdot K_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}}$	
4.12	Концентрация гидроксид-анионов в растворе соли, гидролизующейся по катиону и по аниону	$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} \cdot K_{\text{осн.}}}{K_{\text{кисл.}}}}$	

Примеры выполнения типовых заданий

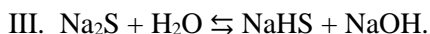
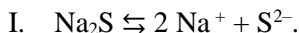
1. Вывести выражение для константы ступенчатого гидролиза Na_2S по первой ступени. Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и pH в 0,01 М растворе, считая, что гидролиз протекает по первой ступени.

Дано: $C_M(\text{Na}_2\text{S}) = 0,01$ моль/л

Найти: $K_{Г1}(\text{Na}_2\text{S}) = ?$ $\beta(\text{Na}_2\text{S}) = ?$ $\text{pH} = ?$

Решение:

Запишем молекулярное и ионное уравнения гидролиза сульфида натрия:



По уравнению II: $K_{\text{РАВН}} = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{S}^{2-}]}$.

$$K_{Г1} = K_{\text{РАВН}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{S}^{2-}]} [\text{H}_2\text{O}] =$$

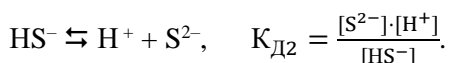
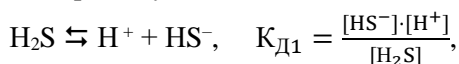
$$= \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{S}^{2-}]} \cancel{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]}$$

Для возможности подстановки в выражение справочных величин домножим **и числитель, и знаменатель** на концентрацию ионов H^+ или OH^- . Если в выражении фигурируют H^+ , то домножаем на $[\text{OH}^-]$, если имеются OH^- , то домножаем на $[\text{H}^+]$:

$$K_{Г1} = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]} =$$

→ Kw
→ ?

В числителе видим произведение концентраций ионов H^+ и OH^- , то есть ионное произведение воды. Вторая, обведенная, часть выражения представляет собой *перевернутую* константу диссоциации H_2S . Разберемся, константа какой ступени диссоциации H_2S присутствует в выражении. Для этого запишем уравнения диссоциации H_2S и выражения для K_d по первой и второй ступени:



При сравнении ионов, входящих в константы диссоциации H_2S и в искомое выражение, видим, что в знаменателе K_{Γ} представлена K_{d2} (H_2S):

$$K_{\Gamma 1} = \frac{\overbrace{[HS^-]}^{K_w} \cdot \overbrace{[OH^-]}^{K_w} \cdot [H^+]}{\underbrace{[S^{2-}]}_{\frac{1}{K_{d2}}}} = \frac{K_w}{K_{d2}(H_2S)} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-13}} = 7,7 \cdot 10^{-2},$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{7,7 \cdot 10^{-2}}{0,1}} = 0,88 \text{ (88 \%)}.$$

Из уравнения II найдем концентрацию гидроксид-анионов:

$$\beta = \frac{C_{\text{ГИДР.}}}{C_{\text{ОБЩ.}}},$$

$$[OH^-] = C_{\text{ГИДР.}} = \beta \cdot C_{\text{ОБЩ.}} = 0,88 \cdot 0,1 = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Из формулы для ионного произведения воды рассчитаем концентрацию ионов водорода и рН:

$$K_W = [H^+] \cdot [OH^-],$$

$$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{8,8 \cdot 10^{-2}} = \frac{10 \cdot 10^{-13}}{8,8 \cdot 10^{-2}} =$$

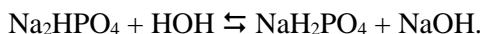
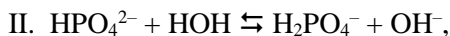
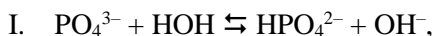
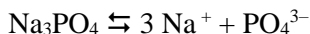
$$= 1,14 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = -\lg[H^+] = -\lg 1,14 \cdot 10^{-11} = 10,94.$$

2. Сравнить степень гидролиза ортофосфата натрия в 0,1 М растворе по первой и второй ступеням.

Решение:

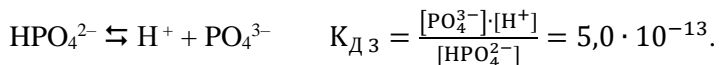
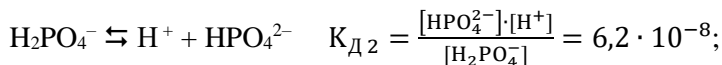
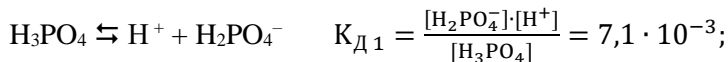
Запишем уравнение диссоциации и молекулярные и ионные уравнения гидролиза ортофосфата натрия по первой и второй ступеням:



Соль гидролизуется по аниону, поэтому рассчитываем степень гидролиза по формуле (4.4):

$$\beta = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{соли}}}}.$$

Так как образующая соль кислота многоосновная, следует определить, по какой ступени константа диссоциации кислоты входит в состав выражения степени гидролиза. Для этого запишем уравнения диссоциации H_3PO_4 и выражения для K_d по первой, второй и третьей ступеням:



Таким образом, первой ступени гидролиза – равновесию между фосфат- и гидрофосфат анионами ($\text{PO}_4^{3-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$) соответствует третья ступень диссоциации ортофосфорной кислоты, а второй ступени гидролиза – равновесию между гидрофосфат- и дигидрофосфат-анионами ($\text{HPO}_4^{2-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$) соответствует вторая ступень диссоциации кислоты.

Рассчитаем и сравним степень гидролиза ортофосфата:

$$\beta_1 = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл.3}} \cdot C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{5,0 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-1}}} = 0,447 (44,7 \%),$$

$$\beta_2 = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл.2}} \cdot C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-1}}} =$$

$$= 1,27 \cdot 10^{-3} (0,127 \%),$$

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{0,447}{1,27 \cdot 10^{-3}} = 351,9.$$

Таким образом, степень гидролиза по первой ступени превышает степень гидролиза по второй ступени в 351,9 раз, то есть гидролиз по первой ступени идет более полно.

Раздел 5

БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Вопросы для теоретической подготовки

1. Буферные системы, использование в анализе.
2. Типы буферных растворов, примеры.
3. Характеристики буферных смесей:
 - а) поддерживаемое значение рН,
 - б) буферная емкость.
4. Механизм действия буферных систем разных типов.
5. Расчет рН в буферных растворах.
6. Расчет буферной емкости.
7. Составление буферных смесей с заданным значением рН.

Расчетные формулы раздела

Таблица 5 – Расчетные формулы, характеризующие буферные смеси

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
5.1	Концентрация ионов водорода в буферной смеси, образованной слабой кислотой и ее солью	$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$	$[\text{H}^+]$ – концентрация ионов водорода, моль/л; $K_{\text{кисл.}}$ – константа диссоциации кислоты; $C_{\text{кисл.}(соли)}$ – концентрация кислоты (соли), моль/л
5.2	Концентрация гидроксид-анионов в буферной смеси, образованной слабым основанием и его солью	$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн.}} \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}$	$[\text{OH}^-]$ – концентрация гидроксид-анионов, моль/л; $K_{\text{осн.}}$ – константа диссоциации основания; $C_{\text{осн.}(соли)}$ – концентрация основания (соли), моль/л

Примеры выполнения типовых заданий

1. Вычислить pH буферной смеси уксусной кислоты и ацетата натрия, содержащей компоненты в концентрации 0,1 моль/дм³. Рассчитать, как изменится pH при добавлении к 1 л смеси 0,01 моль хлороводорода.

Дано: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1$ моль/л

$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,1$ моль/л + $[\text{HCl}] = 0,01$ моль/л

Найти: pH = ? pH₁ = ?

Решение:

Запишем уравнения диссоциации компонентов буферной смеси и укажем направление смещения равновесия в каждом случае:



Из выражения для константы диссоциации слабого электролита – уксусной кислоты выразим и рассчитаем концентрацию ионов водорода в растворе. Для этого найдем равновесные концентрации ацетат-анионов и уксусной кислоты:

$$K_{\text{дис.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{РАВН. (НЕДИС.)}}} =$$

$$= 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Уксусная кислота – электролит слабый, степень ее диссоциации невелика. Кроме того, присутствие сильного электролита – ацетата натрия, содержащего одноименный ацетат-анион, смещает равновесие диссоциации кислоты в обратном направлении, поэтому, диссоциированной частью уксусной кислоты мы можем пренебречь:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{НЕДИС.}} \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ОБЩ.}} \approx 0,1 \text{ моль/л.}$$

Ацетат-анионы поступают в раствор при диссоциации двух веществ – ацетата натрия и уксусной кислоты. Концентрацию ацетат-анионов определяет сильный электролит, диссоциацией слабой кислоты пренебрегаем:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{CH}_3\text{COONa}] \approx 0,1 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ОБЩ.}}}{[\text{CH}_3\text{COONa}]} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,1} =$$

$$= 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Для расчета концентрации ионов водорода можно воспользоваться формулой (5.1):

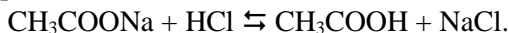
$$[\text{H}^+] = K_{\text{КИСЛ.}} \frac{C_{\text{КИСЛ.}}}{C_{\text{СОЛИ}}} = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} =$$

$$= 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем pH в исходной буферной смеси:

$$\text{pH} = -\lg 1,74 \cdot 10^{-5} = 4,76.$$

При добавлении к буферной смеси соляной кислоты произойдет реакция:



То есть концентрация соли – ацетата натрия уменьшится, а уксусной кислоты – увеличится. Рассчитаем новые концентрации указанных ионов:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_1 = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{НОВ.}} =$$

$$= [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + [\text{HCl}] = 0,1 + 0,01 = 0,11 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}]_1 = [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 - [\text{CH}_3\text{COONa}]_{\text{ПРОРЕАГ.}} =$$

$$= [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 - [\text{HCl}] = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{H}^+]_1 = \frac{K \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_1}{[\text{CH}_3\text{COONa}]_1} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,11}{0,09} =$$

$$= 2,127 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{pH}_1 = -\lg 2,127 \cdot 10^{-5} = 4,67.$$

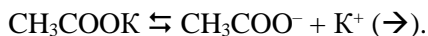
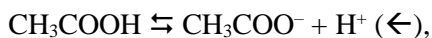
2. Какой объем 0,25 М раствора ацетата калия CH_3COOK следует прибавить к 50 мл 1 М раствора уксусной кислоты CH_3COOH , чтобы получить буферную систему с $\text{pH} = 3,0$?

Дано: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1$ моль/л $V_{\text{р-ра}}\text{CH}_3\text{COOH} = 0,05$ л
 $\text{pH}_1 = 3$ $[\text{CH}_3\text{COOK}] = 0,25$ моль/л

Найти: $V_{\text{р-ра}}(\text{CH}_3\text{COOK}) = ?$

Решение:

Запишем уравнения диссоциации компонентов буферной смеси и укажем направление смещения равновесия в каждом случае:



Слабым электролитом в указанной системе является уксусная кислота, запишем ее константу диссоциации: $K_{\text{дис.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Рассчитаем концентрацию ионов водорода, которая должна поддерживать приготовленная буферная смесь:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \text{ отсюда } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Буферная система по условию образована слабой кислотой и ее солью. Расчет ведем по формуле (5.1)

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

Рассчитаем отношение концентраций (количества вещества) кислоты и ее соли в заданной буферной смеси:

$$\frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{\nu(\text{CH}_3\text{COOH})}{\nu(\text{CH}_3\text{COOK})} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{кисл.}}} = \frac{10^{-3}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = \frac{57,5}{1},$$

то есть количество вещества соли в готовой буферной смеси должно быть в 57,5 раз меньше, чем кислоты.

По формуле для молярной концентрации найдем количество кислоты в исходном растворе:

$$C_M = \frac{\nu}{V_{P-PA}}, \text{ отсюда } \nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_M \cdot V_{P-PA} = \\ = 1 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ л} = 0,05 \text{ моль.}$$

Рассчитаем количество вещества ацетата калия в готовой буферной смеси:

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOK}) = \frac{\nu(\text{CH}_3\text{COOH})}{57,5} = \frac{0,05 \text{ моль}}{57,5} = \\ = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Определим объем раствора ацетата калия, который необходимо добавить к раствору кислоты:

$$C_M = \frac{\nu}{V_{P-PA}}, \text{ отсюда} \\ V_{P-PA}(\text{CH}_3\text{COOK}) = \frac{\nu(\text{CH}_3\text{COOK})}{C_M} = \frac{8,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{0,25 \text{ моль/л}} = \\ = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 3,5 \text{ мл.}$$

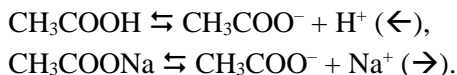
3. Рассчитать буферную емкость смеси уксусной кислоты и ацетата натрия, содержащей компоненты в концентрации $0,2 \text{ моль/дм}^3$ и $0,1 \text{ моль/л}$ соответственно:
а) по 1 М раствору соляной кислоты; б) по 1 М раствору гидроксида натрия.

Дано: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,2 \text{ моль/л}$ $[\text{HCl}] = 1 \text{ моль/л}$
 $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,1 \text{ моль/л}$ $[\text{NaOH}] = 1 \text{ моль/л}$

Найти: $V_K = ?$ $V_O = ?$

Решение:

Запишем уравнения диссоциации компонентов буферной смеси и укажем направление смещения равновесия в каждом случае:



Из выражения для константы диссоциации слабого электролита – уксусной кислоты выразим и рассчитаем концентрацию ионов водорода и рН в исходной буферной смеси. Подробное объяснение см. в примере 1.

$$K_{\text{дис.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{РАВН. (НЕДИС.)}}} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

По формуле (5.1):

$$[\text{H}^+]_0 = K_{\text{кисл.}} \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,2}{0,1} =$$

$$= 3,48 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH}_0 = -\lg 1,74 \cdot 10^{-5} = 4,46.$$

Буферная емкость (В) количественно характеризует буферное действие раствора. При этом различают буферную емкость по кислоте (В_к) и буферную емкость по основанию или щелочи (В_о).

а) Буферной емкостью по кислоте является то количество химического эквивалента сильной кислоты, которое нужно добавить к 1 литру (1 дм³) буферной системы, чтобы уменьшить рН в ее растворе на единицу.

Рассчитаем значение рН₁, ограничивающее буферное действие системы при добавлении кислоты, учитывая, что при добавлении кислоты повышается кислотность, и, следовательно, снижается значение рН:

$$\text{pH}_1 = \text{pH}_0 - 1 = 4,46 - 1 = 3,46.$$

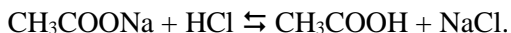
Концентрация ионов водорода в этот момент в системе составит:

$$[\text{H}^+]_1 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,46} = 3,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем количество вещества соляной кислоты, которое необходимо добавить к 1 л буферной смеси для заданного изменения рН. Кислота одноосновная, поэтому

количество вещества и количество эквивалента в данном случае совпадает. Для расчета воспользуемся формулой 5.1 и введением переменной – концентрации хлороводорода, добавленного к системе.

При добавлении к буферной смеси соляной кислоты произойдет реакция:



Подробное объяснение см. в задаче 1.

Пусть $[\text{HCl}]_{\text{доб.}} = x$ моль/л, тогда

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}]_1 &= [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{нов.}} = \\ &= [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + [\text{HCl}] = (0,2 + x) \text{ моль/л,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COONa}]_1 &= [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 - [\text{CH}_3\text{COONa}]_{\text{прореаг.}} = \\ &= [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 - [\text{HCl}] = (0,1 - x) \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Составим и решим алгебраическое уравнение:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$3,47 \cdot 10^{-4} = 1,74 \cdot 10^{-5} \frac{0,2 + x}{0,1 - x},$$

$$\frac{3,47 \cdot 10^{-4}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = \frac{0,2 + x}{0,1 - x},$$

$$\frac{0,2 + x}{0,1 - x} = 19,94.$$

$$0,2 + x = 19,94 \cdot (0,1 - x),$$

$$0,2 + x = 1,994 - 19,94 x),$$

$$x + 19,94 x = 1,994 - 0,2,$$

$$20,94 x = 1,794,$$

$$x = 1,794 : 20,94,$$

$$x = 0,0857.$$

Следовательно, для изменения рН буферной смеси на 1 к 1 л ее раствора следует добавить 0,0857 моль хлороводорода, или $V_K = 0,0857$ моль эквивалентов кислоты.

Сделаем перерасчет на 1 М раствор соляной кислоты:

$$C_M = \frac{v}{V}, \text{ отсюда } v(\text{HCl}) = \frac{v}{C_M} = \frac{0,0857 \text{ моль}}{1 \text{ моль/л}} = 0,0857 \text{ л} = 85,7 \text{ мл.}$$

Таким образом, рН в ацетатной буферной системе с заданной концентрацией компонентов значительно не изменяется при добавлении до 85,7 мл 1 М соляной кислоты к 1 л раствора смеси.

б) Буферной емкостью по основанию является то количество химического эквивалента сильного основания (щелочи), которое нужно добавить к 1 литру (1 дм³) буферной системы, чтобы вызвать увеличение ее рН на единицу.

Рассчитаем значение рН₂, ограничивающее буферное действие системы при добавлении щелочи, учитывая, что в данном случае повышается щелочность среды, и, следовательно, повышается значение рН:

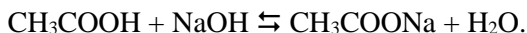
$$\text{pH}_2 = \text{pH}_0 + 1 = 4,46 + 1 = 5,46.$$

Концентрация ионов водорода в этот момент в системе составит:

$$[\text{H}^+]_1 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,46} = 3,47 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем количество вещества гидроксида натрия, которое необходимо добавить к 1 л буферной смеси для заданного изменения рН. Основание однокислотное, поэтому количество вещества и количество эквивалента в данном случае совпадает. Для расчета воспользуемся формулой (4.1) и введением переменной – концентрации гидроксида натрия, добавленного к системе.

При добавлении к буферной смеси щелочи произойдет реакция:



Подробное объяснение см. в задаче 1.

Пусть $[\text{NaOH}]_{\text{доб.}} = x$ моль/л, тогда

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}]_2 &= [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ПРОРЕАГ.}} = \\ &= [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{NaOH}] = (0,2 - x) \text{ моль/л,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COONa}]_2 &= [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 + [\text{CH}_3\text{COONa}]_{\text{НОВ.}} = \\ &= [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 + [\text{NaOH}] = (0,1 + x) \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Составим и решим алгебраическое уравнение:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$3,47 \cdot 10^{-6} = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,2 - x}{0,1 + x},$$

$$\frac{3,47 \cdot 10^{-6}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = \frac{0,2 - x}{0,1 + x},$$

$$\frac{0,2 - x}{0,1 + x} = 0,2,$$

$$0,2 - x = 0,2 \cdot (0,1 + x),$$

$$0,2 - x = 0,02 + 0,2x),$$

$$-x - 0,2x = 0,02 - 0,2,$$

$$-1,2x = -1,18,$$

$$1,2x = 1,18,$$

$$x = 1,18 : 1,2,$$

$$x = 0,9833.$$

Следовательно, для изменения рН буферной смеси на 1 к 1 л ее раствора следует добавить 0,9833 моль гидроксида натрия или $V_0 = 0,9833$ моль эквивалентов щелочи.

Сделаем перерасчет на 1 М раствор гидроксида натрия:

$$C_M = \frac{v}{V}, \text{ отсюда } v(\text{NaOH}) \frac{v}{C_M} = \frac{0,9833 \text{ моль}}{1 \text{ моль/л}} =$$

$$= 0,9833 \text{ л} = 983,3 \text{ мл.}$$

Таким образом, рН в ацетатной буферной системе с заданной концентрацией компонентов значительно не изменяется при добавлении до 983,3 мл 1 М раствора гидроксида натрия к 1 л ацетатного буфера.

Раздел 6

РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Вопросы для теоретической подготовки

1. Комплексообразование, сущность, значение в качественном анализе.
2. Роль реакций комплексообразования в анализе.
3. Строение комплексных ионов.
4. Изменение свойств элементов при их комплексообразовании.
5. Циклические комплексные соединения. Внутри-комплексные соединения.
6. Константа нестойкости.
7. Диссоциация комплексных соединений и ионов.
8. Количественные характеристики, описывающие диссоциацию комплексных ионов.
9. Вычисление концентрации ионов в растворе комплексных соединений.
10. Разрушение комплексных ионов при добавлении осадителя и растворение осадков при добавлении лигандов.

Примеры выполнения типовых заданий

1. Определить концентрацию ионов Zn^{2+} , NH_3 и степень ионизации комплексного иона в 2 Н растворе соли $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$. Рассчитать степень диссоциации комплексного иона.

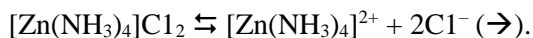
Дано: $C_H \left(\frac{1}{2} [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2 \right) = 2$ моль/л

Найти: $[\text{Zn}^{2+}] = ?$ $[\text{NH}_3] = ?$ $\alpha ([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = ?$

Решение:

Запишем уравнения протекающих в системе реакций, необходимых для решения, и укажем направление смещения равновесия в каждом из процессов:

– диссоциация комплексного соединения:



Эта реакция практически необратимо протекает в прямом направлении, так как связь между ионами внешней и внутренней сферы ионная. Соединение растворимо, является сильным электролитом;

– диссоциация собственно комплексного иона:



В этом процессе равновесие смещено в обратном направлении, так как связь между ионами внутренней сферы (комплексообразователем и лигандами) ковалентная по донорно-акцепторному механизму, ион диссоциирует незначительно. Соединение является слабым электролитом.

Диссоциация комплексного иона характеризуется значением константы нестойкости и описывается ее выражением

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

В выражении константы нестойкости (константа равновесия для процесса диссоциации комплексного иона) участвуют равновесные молярные концентрации частиц в растворе.

Пересчитаем указанную в условии молярную концентрацию эквивалента в молярную концентрацию:

$$C_M = \frac{v}{V_{P-PA}}, \quad C_H = \frac{v}{f \cdot V_{P-PA}} = \frac{C_M}{f},$$

отсюда $[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2] = C_H \cdot f = 0,02$ моль/л $\cdot \frac{1}{2} = 0,1$ моль/л.

Статистическая концентрация комплексных ионов в растворе практически совпадает с концентрацией хлорида тетрааммиоцинка, то есть

$$[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_{\text{СТАТ}} = [[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Равновесная же концентрация комплексного иона отличается от статистической за счет продиссоциировавшей части катионов тетрааммиоцинка:

$$[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_{\text{РАВН.}} = [[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_{\text{СТАТ.}} - [[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_{\text{ДИС.}}$$

Так как $[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_{\text{ДИС.}}$ значительно меньше 1 (степень диссоциации комплексного иона невелика, комплекс достаточно прочный), этой величиной можно пренебречь, т. е.

$$[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_{\text{РАВН.}} \approx [[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_{\text{СТАТ.}} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Введем переменные для расчета концентраций ионов цинка и аммиака в равновесной системе.

Пусть $[\text{Zn}]^{2+} = x$ моль/л, тогда $[(\text{NH}_3)] = 4x$ моль/л.

Подставим найденные значения и введенные переменные в выражение константы нестойкости и решим уравнение:

$$K_{\text{н}} = \frac{x \cdot (4x)^4}{1} = 2,6 \cdot 10^{-10}$$

$$256x^5 = 2,6 \cdot 10^{-10},$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{2,6 \cdot 10^{-10}}{256}},$$

$$x = 3,99 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{Zn}]^{2+} = x = 3,99 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{NH}_3] = 4x = 15,96 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем степень диссоциации комплексного иона по формуле 3.5.

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис.}}}{C_{\text{общ. (стат.)}}}$$

Концентрация продиссоциировавшего с образованием катионов цинка комплексного иона совпадает с концентрацией ионов цинка по уравнению диссоциации:

$$[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_{\text{дис.}} = [\text{Zn}^{2+}] = 3,99 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Отсюда степень диссоциации катиона тетраамминоцинка с образованием катионов цинка составляет

$$\alpha([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = \frac{3,99 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}}{1 \text{ моль/л}} =$$

$$= 3,99 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л или } 0,399 \text{ \%}.$$

2. К 0,2 М раствору CuSO_4 добавили равный объем 2 М раствора аммиака. Вычислить концентрацию иона Cu^{2+} , если считать, что в растворе образуются комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

$$\text{Дано: } [\text{CuSO}_4] = 0,2 \text{ моль/л} \quad [\text{NH}_3]_{\text{доб.}} = 2 \text{ моль/л}$$

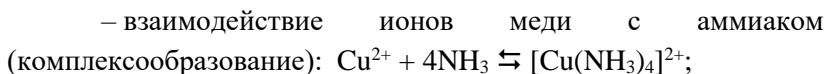
$$V_{\text{р-ра}}(\text{CuSO}_4) = V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_3)$$

$$\text{Найти: } [\text{Cu}^{2+}]_{\text{конеч.}} = ?$$

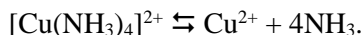
Решение:

Концентрация ионов меди снижается по сравнению с первоначальной за счет комплексообразования.

Запишем уравнения протекающих в системе реакций, необходимых для решения:



– диссоциация комплексного иона:



Подставим имеющиеся величины в выражение для константы нестойкости комплексного иона и найдем недостающие значения:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{РАВН.}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{РАВН.}}^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{РАВН.}}} = 2,1 \cdot 10^{-13}.$$

При смешивании равных объемов растворов концентрация растворенных веществ уменьшается вдвое, то есть

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ моль/л}, \quad [\text{NH}_3]_0 = 1 \text{ моль/л}.$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{РАВН.}} \approx [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{СТАТ.}} = [\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ моль/л}$$

(незначительной диссоциацией комплексного иона можно пренебречь).

$$[\text{NH}_3]_{\text{РАВН.}} \approx [\text{NH}_3]_{\text{СТАТ.}} = [\text{NH}_3]_0 - [\text{NH}_3]_{(\text{НА КОМПЛ.})}$$

Израсходовано на комплексообразование аммиака:

$$[\text{NH}_3]_{(\text{НА КОМПЛ.})} = 4 \cdot [\text{Cu}^{2+}] = 4 \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 4 = 0,4 \text{ моль/л}, \text{ следовательно,}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{РАВН.}} = 1 \text{ моль/л} - 0,4 \text{ моль/л} = 0,6 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем остаточную концентрацию ионов меди в полученном растворе:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{\text{н}} \cdot [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{NH}_3]^4} = \frac{2,1 \cdot 10^{-13} \cdot 0,1}{0,6^4} =$$

$$= 1,62 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}.$$

3. Сколько молей аммиака необходимо ввести в 1 л 0,1 М раствора хлорида кадмия, чтобы снизить концентрацию ионов Cd^{2+} до $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л за счет комплексообразования?

$$\text{Дано: } [\text{CdCl}_2] = 0,1 \text{ моль/л} \quad [\text{Cd}^{2+}]_{\text{КОНЕЧ.}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$\text{Найти: } [\text{NH}_3]_{\text{ДОБАВЛ.}} = ?$$

Решение:

Количество вещества вводимого аммиака на 1 л раствора для упрощения расчетов правомерно заменить на молярную концентрацию.

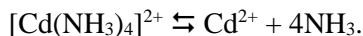
Концентрация ионов кадмия снижается по сравнению с первоначальной за счет комплексообразования. По условию аммиак в систему должен быть добавлен в избыточном количестве, чтобы образовавшийся изначально гидроксид кадмия полностью растворился. Следовательно, необходимо рассчитать, какое количество аммиака израсходуется на комплексообразование и сколько должно остаться в избытке для поддержания заявленной концентрации ионов кадмия.

Запишем уравнения протекающих в системе реакций, необходимых для решения:



– взаимодействие ионов кадмия с аммиаком (комплексообразование): $\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;

– диссоциация комплексного иона:



Подставим имеющиеся величины в выражение для константы нестойкости комплексного иона и найдем недостающие значения:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{РАВН.}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{РАВН.}}^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_{\text{РАВН.}}^{2+}} = 2,75 \cdot 10^{-7},$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{РАВН.}} = [\text{Cd}^{2+}]_{\text{конеч.}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л (по условию),}$$

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_{\text{РАВН.}}^{2+} \approx [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_{\text{СТАТ.}}^{2+} = [\text{Cd}^{2+}] =$$

$$= 0,1 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{РАВН.}} = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{НЕСТ.}} \cdot [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{РАВН.}}}{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{РАВН.}}}} =$$

$$= \sqrt[4]{\frac{2,75 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1 \text{ моль/л}}{2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}}} = 0,342 \text{ моль/л}$$

(столько аммиака должно остаться в растворе после комплексообразования).

Для собственно комплексообразования необходимо ввести дополнительно следующее количество аммиака:

$$[\text{NH}_3]_{(\text{НА КОМПЛ.})} = 4[\text{Cd}^{2+}] = 4 \cdot 0,1 \text{ моль/л} =$$

$$= 0,4 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, общая концентрация аммиака, которую нужно создать в системе для выполнения условия снижения концентрации кадмия, равна:

$$[\text{NH}_3]_{\text{ОБЩ.}} = 0,342 \text{ моль/л} + 0,4 \text{ моль/л} = 0,742 \text{ моль/л.}$$

4. Выпадает ли осадок сульфида серебра при насыщении сероводородом 0,1 М раствора нитрата серебра, к которому предварительно добавлен цианид калия до концентрации 0,5 М, если равновесная концентрация сульфид ионов в момент окончания насыщения составляет 10^{-19} моль/л? Расчет вести, учитывая, что образуются дицианоаргентат-анионы.

$$\text{Дано: } [\text{AgNO}_3] = 0,1 \text{ моль/л} \quad [\text{KCN}] = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 10^{-19} \text{ моль/л}$$

Найти: ↓ – ?

Решение:

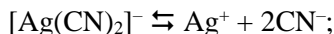
Условие выпадения осадка: произведение концентраций ионов, входящих в состав осадка, должно превышать произведение растворимости малорастворимого соединения, ИП > ПР.

Запишем уравнения протекающих в системе реакций, необходимых для решения:



– взаимодействие ионов серебра с цианид-анионами (комплексобразование): $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$;

– диссоциация комплексного иона:



– реакция образования осадка: $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}$.

Определим концентрации ионов, входящих в состав малорастворимого соединения:

$$[\text{S}^{2-}] = 10^{-19} \text{ моль/л (по условию).}$$

Концентрация ионов серебра определяется диссоциацией цианидного комплекса.

Подставим имеющиеся величины в выражение для константы нестойкости комплексного иона и найдем недостающие значения:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{РАВН.}} \cdot [\text{CN}^-]_{\text{РАВН.}}^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^-]_{\text{РАВН.}}} = 10^{-21},$$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^-]_{\text{РАВН.}} \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^-]_{\text{СТАТ.}} = [\text{Ag}^+]_0 = 0,1 \text{ моль/л}$ (незначительной диссоциацией комплексного иона можно пренебречь),

$$\begin{aligned} [\text{CN}^-]_{\text{РАВН.}} &= [\text{CN}^-]_0 - [\text{CN}^-]_{(\text{НА КОМПЛ.})} = \\ &= [\text{CN}^-]_0 - 2 \cdot [\text{Ag}^+] = 0,5 \text{ моль/л} - 2 \cdot 0,1 \text{ моль/л} = 0,3 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Рассчитаем остаточную концентрацию ионов серебра в растворе до насыщения его сероводородом:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{K_{\text{н}} \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} = \frac{10^{-21} \cdot 0,1}{0,3^2} = \\ &= 1,11 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Запишем выражение и значение для произведения растворимости, рассчитаем ионное произведение, сравним указанные величины:

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S}) = [\text{Ag}^+]_{\text{НАСЫЩ.}}^2 \cdot [\text{S}^{2-}]_{\text{НАСЫЩ.}} = 6,3 \cdot 10^{-50},$$

$$\begin{aligned} \text{ИП}(\text{Ag}_2\text{S}) &= [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = (1,11 \cdot 10^{-21})^2 \cdot 10^{-19} = \\ &= 1,2321 \cdot 10^{-61}, \end{aligned}$$

$$\text{ИП}(\text{Ag}_2\text{S}) < \text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S}).$$

Условие выпадения осадка не выполняется, следовательно, осадок при данных условиях не выпадает.

Раздел 7

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Вопросы для теоретической подготовки

1. Окислительно-восстановительные процессы, сущность, понятия.

2. Значение окислительно-восстановительных реакций в анализе.

3. Наиболее часто применяемые окислители и восстановители в анализе.

4. Стандартные и реальные окислительно-восстановительные потенциалы. Уравнения Нернста.

5. Условия самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных процессов в водном растворе.

6. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции.

7. Направление окислительно-восстановительных реакций в зависимости от pH, процесса осаждения и комплексования ионов.

Расчетные формулы раздела

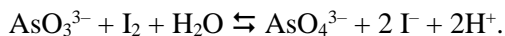
Таблица 6 – Расчетные формулы, характеризующие окислительно-восстановительные процессы

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
1	2	3	4
6.1	Окислительно-восстановительный потенциал в водном растворе	$E\left(\frac{\text{ox}}{\text{red}}\right) =$ $= E^0\left(\frac{\text{ox}}{\text{red}}\right) + \frac{0,059}{n} \times$ $\times \lg \frac{[\text{ox}]^x [\text{H}^+]^z}{[\text{red}]^y}$	<p>$E(\text{ox/red})$ – окислительно-восстановительный потенциал, В;</p> <p>$E^0(\text{ox/red})$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В;</p> <p>n – количество принятых или отданных в полуреакции электронов;</p>
6.2	Окислительно-восстановительный потенциал в водном растворе в точке эквивалентности	$E_{\text{ТЭ}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$	

1	2	3	4
6.3	Константа равновесия окислительно-восстановительного процесса	$\lg K = \frac{(E_{\text{ок-ля}}^0 - E_{\text{в-ля}}^0) \cdot n}{0,059}$ <p>В данном случае n – количество электронов, перешедших по уравнению реакции от восстановителя к окислителю</p>	<p>x, y, z – стехиометрические коэффициенты в полуреакции;</p> <p>ох – окисленная форма вещества, форма существования окислителя/восстановителя в более высокой степени окисления;</p> <p>red – восстановленная форма вещества, форма существования окислителя/восстановителя в более низкой степени окисления</p>

Примеры выполнения типовых заданий

1. Вычислить константу равновесия для реакции



Найти: $K = ?$

Решение:

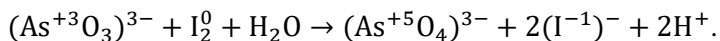
Выпишем из справочника значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:

$$E^0(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}) = -0,56 \text{ В}, \quad E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = -0,54 \text{ В}.$$

Судя по близким значениям стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, можно предположить, что окислительная способность йода примерно такая же, как у арсенат-иона AsO_4^{3-} (у йода несколько ниже). То есть указанная реакция может идти в любом из противоположных направлений; преимущественное направление протекания реакции будет зависеть от условий ее проведения: pH среды, концентраций окисленных и восстановленных форм элементов, температуры и других факторов.

Подтвердим предположение расчетом константы равновесия данной реакции. Вспомним, что обратимая реакция протекает в прямом направлении, если ее константа равновесия больше единицы, и наоборот, если константа равновесия процесса меньше единицы, то преобладает обратный процесс. При значении K , близком к единице (отличается на 1–2 порядка), равновесие процесса легко сместить, изменяя условия ее проведения (см. выше).

Константа равновесия рассчитывается на основе прямого процесса. Определим в нем окислитель и восстановитель, для чего расставим степени окисления элементов:



Окислителем в реакции является I^0 в I_2 , восстановителем As^{+3} в AsO_3^{3-} .

Рассчитаем константу равновесия процесса по формуле (6.3):

$$\lg K = \frac{(E_{OK-ЛЯ}^0 - E_{В-ЛЯ}^0) \cdot n}{0,059},$$

$$\lg K = \frac{\left(E^0 \left(\frac{I_2}{2I^-} \right) - E^0 \left(\frac{AsO_4^{3-}}{AsO_3^{3-}} \right) \right) \cdot 2}{0,059} = \frac{(0,54 - 0,56) \cdot 2}{0,059} = -0,68;$$

$$K = 10^{\lg K} = 10^{-0,68} = 0,21.$$

Порядок величины K близок к 1 (отличается всего на один порядок, меньше, чем в 10 раз). Следовательно, равновесие в этом окислительно-восстановительном процессе можно относительно легко смещать влево и вправо в зависимости от условий проведения реакции. Это можно сделать, изменяя, например, кислотность среды.

Действительно, в слабощелочной среде ($pH = 8-9$) арсенит-анион окисляется йодом, а в кислой среде арсенат-ион может окислять иодид-ион I^- до I_2 , поскольку при увеличении концентрации ионов водорода равновесие реакции сдвинется влево.

2. Рассчитать полный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары при $[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] = 0,1$ моль/л, а pH раствора = 1. Процесс описывается уравнением $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$.

Дано: $[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] = 0,1$ моль/л $pH = 1$

Найти: $E = ?$

Решение:

Воспользуемся формулой (6.1):

$$E\left(\frac{\text{ox}}{\text{red}}\right) = E^0\left(\frac{\text{ox}}{\text{red}}\right) + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{ox}]^x [\text{H}^+]^z}{[\text{red}]^y}.$$

Рассчитаем концентрацию ионов водорода в растворе (они присутствуют в полуреакции, следовательно, их концентрацию мы должны учесть в уравнении Нернста):
 $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1}$ моль/л.

Определим, какая из форм существования хрома является окисленной и восстановленной. В дихромат-анионе степень окисления хрома равна +6, в катионе хрома – +3. Более высокая степень окисления показывает, что эта форма элемента имеет меньшее количество электронов, следовательно, это окисленная форма существования хрома. То есть $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – окисленная форма (ox), Cr^{3+} – восстановленная (red).

Выпишем из справочника значение стандартного электродного потенциала пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$: $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +1,33$ В.

Рассчитаем значение окислительно-восстановительного потенциала:

$$\begin{aligned} E\left(\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}}\right) &= E^0\left(\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}}\right) + \frac{0,059}{n(e)} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = \\ &= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,1 \cdot (10^{-1})^8}{0,1^2} = 1,26 \text{ В.} \end{aligned}$$

Раздел 8

РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ

Вопросы для теоретической подготовки

1. Значение реакций осаждения в анализе.
2. Механизм образования твердой фазы – теория кристаллизации.
3. Применение закона действующих масс в гетерогенной системе.
4. Факторы, влияющие на растворимость осадка.
5. Вычисление ПР по растворимости.
6. Вычисление растворимости осадков:
 - а) в воде;
 - б) в присутствии сильного электролита без одноименного иона;
 - в) в присутствии избытка осадителя.
7. Последовательность осаждения ионов.
8. Возможность и условия перехода одних малорастворимых соединений в другие.
9. Влияние рН на осаждение и растворение осадков.
10. Коллоидные растворы в аналитической химии – качественный анализ анионов и твердых веществ.
11. Соосаждение. Общая характеристика.
12. Закономерности адсорбции на аморфных осадках.
13. Методы устранения соосаждения.
14. Использование соосаждения в аналитической химии.
15. Условия образования аморфных осадков.
16. Строение коллоидных частиц.
17. Коагуляция. Пептизация.

Расчетные формулы раздела

Таблица 7 – Расчетные формулы, характеризующие растворимость осадков в различных условиях

Номер формулы	Величина	Расчетная формула	Принятые обозначения
7.1	Растворимость осадка	$S(A_aB_b) = \sqrt[a+b]{\frac{\text{ПР}(A_aB_b)}{a^a \cdot b^b}}$	<p>$S(A_aB_b)$ – растворимость осадка, моль/л;</p> <p>A – катион;</p> <p>B – анион;</p>
7.2	Растворимость осадка с учетом ионной силы раствора	$S(A_aB_b) = \sqrt[a+b]{\frac{\text{ПР}(A_aB_b)}{a^a b^b f^a(A) f^b(B)}}$	<p>a, b – индексы при катионе, анионе в составе малодиссоциирующего соединения;</p>
7.3	Растворимость осадка в присутствии одноименного аниона	$S(A_aB_b) = \frac{1}{a} \cdot \sqrt[a]{\frac{\text{ПР}(A_aB_b)}{[B]_{\text{изб.}}^b f^a(A) \cdot f^b(B)}}$	<p>f – коэффициент активности;</p> <p>[...] – концентрация, моль/л</p>
7.4	Растворимость осадка в присутствии одноименного катиона	$S(A_aB_b) = \frac{1}{b} \cdot \sqrt[b]{\frac{\text{ПР}(A_aB_b)}{[A]_{\text{изб.}}^a f^a(A) \cdot f^b(B)}}$	

Примеры выполнения типовых заданий

1. Рассчитать растворимость карбоната кальция в граммах на 100 г раствора, если его произведение растворимости составляет $1,7 \cdot 10^{-8}$.

Дано: $ПР(\text{CaCO}_3) = 1,7 \cdot 10^{-8}$

Найти: $S(\text{CaCO}_3) = ?$ (г/100 г раствора)

Решение:

Запишем выражение для установившегося равновесия раствор – осадок в насыщенном растворе карбоната кальция:



Запишем выражение для произведения растворимости соли:

$$ПР(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 1,7 \cdot 10^{-8}.$$

Из уравнения видно, что количество вещества и концентрация ионов кальция и карбонат-анионов совпадают.

Заменим концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} на переменную x моль/л и введем переменные в выражение для произведения растворимости:

$$x \cdot x = 1,7 \cdot 10^{-8}, \text{ или } x^2 = 1,7 \cdot 10^{-8},$$

$$x = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

То есть в 1 л насыщенного раствора CaCO_3 содержится $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль соли. Переведем растворимость в г/л и в г/100 г раствора: $v = \frac{m}{M}$, отсюда масса карбоната кальция, растворенного в 1 л раствора равна $m(\text{CaCO}_3) = v \cdot M = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot 100 \text{ г/моль} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ г}$, то есть растворимость CaCO_3 в г/л равна $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$.

Плотность сильно разбавленных водных растворов совпадает с плотностью чистой воды, поэтому можем записать:

$$S(\text{CaCO}_3) = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ г/л} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ г/1000 г раствора.}$$

В 100 г насыщенного раствора будет содержаться в 10 раз меньше соли, то есть $S(\text{CaCO}_3) = 1,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г}}{100}$ г раствора.

2. Будет ли образовываться осадок гидроксида магния, если смешать 100 мл 0,75 М раствора хлорида магния и 200 мл 0,15 М раствора гидроксида аммония?

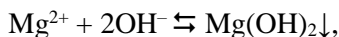
Дано: $[\text{MgCl}_2]_0 = 0,75$ моль/л $[\text{NH}_4\text{OH}]_0 = 0,15$ моль/л

$V_{\text{р-ра}}(\text{MgCl}_2) = 100$ мл $V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 200$ мл

Найти: $\downarrow - ?$

Решение:

Запишем сокращенное ионное уравнение образования осадка гидроксида магния (незначительным образованием аммиачных комплексов можно пренебречь) и выражение для произведения растворимости осадка:



$$\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-12}.$$

Таким образом, нам необходимо сравнить произведение растворимости гидроксида магния с произведением концентраций имеющихся в растворе ионов, входящих в состав осадка. Рассчитаем концентрацию ионов магния и гидроксид-анионов в растворе.

При расчете мы должны учесть уменьшение концентраций взаимодействующих веществ за счет увеличения объема раствора при сливании. Если бы были слиты равные объемы растворов реагентов, то объем суммарного раствора увеличился бы в 2 раза, и, соответственно, концентрация реагентов уменьшилась бы в 2 раза. По условию, объемы растворов реагентов не равны. Рассчитаем новые концентрации веществ в готовом растворе:

$$\frac{V_{P-PA}(\text{общ.})}{V_{P-PA}(\text{MgCl}_2)} = \frac{300 \text{ мл}}{100 \text{ мл}} = \frac{3}{1}.$$

То есть объем раствора хлорида магния увеличился в 3 раза, а концентрация соли уменьшилась в 3 раза и стала равной

$$[\text{MgCl}_2]_1 = [\text{MgCl}_2]_0 : 3 = 0,75 \text{ моль/л} : 3 = 0,25 \text{ моль/л},$$

$$\frac{V_{P-PA}(\text{общ.})}{V_{P-PA}(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{300 \text{ мл}}{200 \text{ мл}} = \frac{1,5}{1}.$$

То есть объем раствора гидроксида аммония увеличился в 1,5 раза, а концентрация вещества уменьшилась в 1,5 раза и стала равной

$$[\text{NH}_4\text{OH}]_1 = [\text{NH}_4\text{OH}]_0 : 1,5 = 0,15 \text{ моль/л} : 1,5 = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Ионы магния поступают в раствор при диссоциации хлорида магния – сильного электролита, диссоциирующего в разбавленном растворе практически нацело:



$$[\text{Mg}^{2+}]_1 = [\text{MgCl}_2]_1 = 0,25 \text{ моль/л}.$$

Гидроксид аммония – электролит слабый, диссоциирует незначительно. Рассчитать концентрацию гидроксид-ионов в растворе слабого электролита можно по формуле (3.15):

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{Осн.}} \cdot C_{\text{Осн.}}},$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]_1} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} =$$

$$= 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем ионное произведение и сопоставим его с табличным значение произведения растворимости гидроксида магния:

$$\text{ИП}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 =$$

$$= 0,25 \cdot (1,32 \cdot 10^{-3})^2 = 3,3 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{ИП}(\text{Mg}(\text{OH})_2)(3,3 \cdot 10^{-5}) > \text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2)(5 \cdot 10^{-12}).$$

Видно, что рассчитанное произведение концентраций превышает значение произведения растворимости, то есть раствор пересыщен по отношению к гидроксиду магния, и осадок должен выпасть.

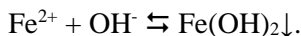
3. При каком значении pH начнется выпадение осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ из 0,1 М раствора FeSO_4 при добавлении раствора NaOH ?

Дано: $[\text{FeSO}_4] = 0,1$ моль/л

Найти: $\text{pH}(\downarrow) - ?$

Решение:

Образование осадка описывается ионным уравнением:



Запишем выражение для произведения растворимости гидроксида железа (II) и найдем в справочнике его значение:

$$\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,10 \cdot 10^{-15}.$$

Раствор считается насыщенным, если ионное произведение концентраций частиц, образующих малорастворимое соединение равно значению произведения растворимости. При превышении этого значения раствор становится пересыщенным и начинается выпадение осадка.

Рассчитаем концентрацию гидроксид-анионов в насыщенном по отношению к $\text{Fe}(\text{OH})_2$ растворе:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{ПР}}{[\text{Fe}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-15}}{0,1}} = 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Равновесную концентрацию $[\text{Fe}^{2+}]$ считают равной 0,1 моль/дм³, так как FeSO_4 – сильный электролит.

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 7;$$

$$\text{следовательно, pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 7 = 7.$$

Значит, выпадение осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ из 0,1 М раствора FeSO_4 при добавлении NaOH начинается при $\text{pH} = 7$.

4. Вычислить растворимость (в мг/л) осадка BaSO_4 в 0,1 М растворе серной кислоты; $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$. Сравнить с растворимостью сульфата бария в чистой воде.

Дано: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1$ моль/л

Найти: $S(\text{BaSO}_4) - ?$

Решение:

В растворе происходят процессы, которые можно описать уравнениями:

$\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ (растворение осадка, преобладающая реакция – обратная);

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (диссоциация кислоты, серная кислота – сильная, преобладающая реакция – прямая).

Присутствие дополнительных сульфат-анионов, одноименных с теми, которые образуются при диссоциации осадка, снижает растворимость малорастворимого соединения, смещая равновесие его диссоциации в обратном направлении.

Для расчета растворимости сульфата бария в присутствии одноименного аниона воспользуемся формулой (7.3):

$$S(\text{A}_a\text{B}_b) = \frac{1}{a} \cdot \sqrt[a]{\frac{\text{PP}(\text{A}_a\text{B}_b)}{[\text{B}]_{\text{изб.}}^b \cdot f^a(\text{A}) \cdot f^b(\text{B})}}$$

В условии задачи не требуется учитывать влияние ионной силы раствора, поэтому формулу (7.3) упростим:

$$S(\text{A}_a\text{B}_b) = \frac{1}{a} \cdot \sqrt[a]{\frac{\text{PP}(\text{A}_a\text{B}_b)}{[\text{B}]_{\text{изб.}}^b}}$$

Для сульфата бария расчетная формула будет выглядеть следующим образом:

$$S(\text{BaSO}_4) = \frac{1}{1} \cdot \sqrt[1]{\frac{\text{PP}(\text{BaSO}_4)}{[\text{B}]_{\text{изб.}}^b}}$$

Избыточная концентрация сульфат-анионов обусловлена присутствием серной кислоты. По уравнению ее диссоциации,

учитывая, что она является сильным электролитом, рассчитаем концентрацию избытка сульфат-анионов:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Подставим переменные в выражение для растворимости осадка в присутствии одноименных анионов, составим алгебраическое уравнение и решим его:

$$S(\text{BaSO}_4) = \frac{1}{1} \cdot \sqrt[1]{\frac{\text{ПП}(\text{BaSO}_4)}{[\text{B}]_{\text{ИЗБ.}}^b}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Растворимость этого осадка (в мг/л) можно определить из уравнений, связывающих молярную и массовую концентрации:

$$T = \frac{m}{V}, \quad C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{T}{M};$$

$$\begin{aligned} S_{\frac{\text{МГ}}{\text{Л}}}(\text{BaSO}_4) &= S(\text{BaSO}_4) \cdot M = \\ &= 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л} \cdot 233,4 \text{ г/моль} = 2,57 \cdot 10^{-7} \text{ г/л} = \\ &= 2,57 \cdot 10^{-4} \text{ мг/л.} \end{aligned}$$

Рассчитаем растворимость сульфата бария в чистой воде по формуле (7.1):

$$\begin{aligned} S(\text{BaSO}_4) &= \sqrt[1]{\frac{\text{ПП}(\text{A}_a\text{B}_b)}{a^a \cdot b^b}} = \sqrt[1+1]{\frac{\text{ПП}(\text{BaSO}_4)}{1^1 \cdot 1^1}} = \\ &= \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,049 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Сравнивая значения растворимости сульфата бария в воде и в 0,1 М растворе серной кислоты, находим, что растворимость снизилась почти в десять тысяч раз.

5. При каких значениях рН и какой из осадков – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – будет выпадать первым при постепенном прибавлении раствора NaOH к смеси, содержащей 0,1 моль/л MnCl_2 и 0,001 моль/л FeCl_3 ? Какова будет концентрация второго осаждаемого иона в момент начала выпадения второго осадка?

Дано: $[\text{FeCl}_3] = 0,001$ моль/л $[\text{MnCl}_2] = 0,1$ моль/л

Найти: $[\text{Kt}_1]_{\text{ОСТАТ.}} - ?$

Решение:

Рассчитаем, при каком значении концентрации гидроксид-анионов начнется выпадение каждого из осадков.

Учитывая, что MnCl_2 и FeCl_3 – сильные электролиты, рассчитаем концентрации осаждаемых катионов:

$$[\text{Mn}^{2+}] = [\text{MnCl}_2] = 0,1 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{FeCl}_3] = 0,001 \text{ моль/дм}^3.$$

Запишем выражения и значения для ПР осадков:

$$\text{ПР}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4 \cdot 10^{-14};$$

$$\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 3,8 \cdot 10^{-38}.$$

Рассчитаем минимальную концентрацию гидроксид-анионов, достаточную для выпадения каждого из осадков:

$$[\text{OH}^-]_{\text{Mn}^{2+}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-14} / 0,1} = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{Fe}^{3+}} = \sqrt[3]{3,8 \cdot 10^{-38} / 0,001} = 3,4 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

Таким образом, для начала выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нужна меньшая концентрация ионов OH^- , и катионы железа будут выпадать в осадок первыми.

Рассчитаем значение рН, при котором начинается осаждение гидроксида железа:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]_{\text{Fe}^{3+}} = -\lg(3,4 \cdot 10^{-12}) = 12 - 0,53 = 11,47;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 11,47 = 2,53.$$

Рассчитаем значение рН, при котором начинается осаждение гидроксида марганца:

$$pOH = -\lg[OH^-]_{Mn^{2+}} = -\lg(6,3 \cdot 10^{-7}) = 7 - 0,8 = 6,2;$$

$$pH = 14 - 6,2 = 7,8.$$

Определим, каково будет остаточное содержание ионов железа в растворе в момент начала осаждения гидроксида марганца.

Из выражения для произведения растворимости, зная концентрацию гидроксид-анионов в этот момент, выведем формулу и рассчитаем $[Fe^{3+}]$:

$$[Fe^{3+}] = \frac{PP}{[OH^-]^3} = \frac{3,8 \cdot 10^{-38}}{(6,3 \cdot 10^{-7})^3} = 1,52 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, остаточная концентрация ионов железа в растворе в момент начала осаждения гидроксида марганца во много раз ниже условного значения концентрации ионов при полном удалении их из смеси (10^{-6} моль/л). Следовательно, осаждение железа можно считать полным.

6. Вычислить влияние «солевого эффекта» на растворимость сульфата свинца за счет присутствия в растворе 0,1 моль/дм³ KNO₃.

Дано: $[KNO_3] = 0,1$ моль/л

Найти: $\frac{S(PbSO_4)_{KNO_3}}{S(PbSO_4)_{H_2O}} = ?$

Решение:

Влияние солевого эффекта характеризуется повышением растворимости малорастворимого соединения в присутствии сильных электролитов. Вычислим растворимость PbSO₄ по формуле (7.1):

$$S(PbSO_4)_{H_2O} = a^{a+b} \sqrt{\frac{PP(A_a B_b)}{a^a \cdot b^b}} = {}^{1+1} \sqrt{\frac{PP(PbSO_4)}{1^1 \cdot 1^1}} = \\ = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Для расчета растворимости PbSO_4 в нитрате калия вычислим ионную силу раствора по формуле (3.1) (помним, что ионная сила преимущественно определяется сильным электролитом, содержащимся в растворе):

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5([\text{K}^+] \cdot z(\text{K}^+)^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot z(\text{NO}_3^-)^2) = \\ &= 0,5(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1. \end{aligned}$$

По формуле (3.2) рассчитаем коэффициенты активности ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} (при равных модулях зарядов ионов коэффициенты активности будут равны):

$$\begin{aligned} \lg f(\text{Pb}^{2+}) &= \lg f(\text{SO}_4^{2-}) = -0,5 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = \\ &= -0,5 \cdot 2^2 \cdot \frac{\sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,4805, \end{aligned}$$

$$f(\text{Pb}^{2+}) = f(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-\lg f} = 10^{-0,4805} = 0,33075.$$

Вычислим растворимость PbSO_4 в присутствии $0,1$ моль/дм³ KNO_3 , т. е. с учетом коэффициентов активности ионов по формуле (7.2):

$$\begin{aligned} S(\text{PbSO}_4)_{\text{KNO}_3} &= \sqrt[a+b]{\frac{\text{PP}(A_a B_b)}{a^a b^b f^a(A) f^b(B)}} = \sqrt[1+1]{\frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{0,33075^1 \cdot 0,33075^1}} = \\ &= 3,82 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Рассчитаем, во сколько раз повышается растворимость PbSO_4 в присутствии $0,1$ моль/дм³ KNO_3 :

$$\frac{S(\text{PbSO}_4)_{\text{KNO}_3}}{S(\text{PbSO}_4)_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{3,82 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3}{1,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3} = \frac{3}{1}.$$

Таким образом, растворимость PbSO_4 повышается в 3 раза.

7. Вычислить произведение растворимости хромата серебра, зная, что в 100 мл его насыщенного раствора содержится 0,002156 г. этой соли.

Дано: $V_{\text{р-ра нас.}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 100 \text{ мл}$

$m(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 0,002156 \text{ г}$

Найти: $S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = ?$

Решение:

Запишем уравнение диссоциации малорастворимого вещества:



Рассчитаем растворимость хромата серебра в моль/л, то есть его молярную концентрацию:

$$C_{\text{M}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,002156 \text{ г}}{331,73 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л}} =$$

$$= 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Определим концентрацию каждого из ионов в растворе и рассчитаем произведение растворимости хромата серебра:

$$[\text{Ag}^+] = 2 \cdot C_{\text{M}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} =$$

$$= 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = C_{\text{M}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] =$$

$$= (1,3 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

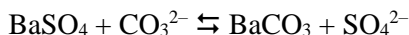
8. При анализе веществ часто приходится переводить малорастворимые соли в такие, которые растворить в чем-либо проще. Так, например, сульфаты бария, стронция, кальция, нерастворимые в кислотах и щелочах, переводят в карбонаты, которые легко растворяются даже в уксусной кислоте. Обосновать расчетом это превращение и рассчитать, во сколько раз концентрация карбонат-анионов должна превышать концентрацию сульфат-ионов. Возможно ли добиться такого превышения?

Дано: $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaCO}_3 - ?$

Найти: $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = ?$

Решение:

Преобразование протекает по уравнению:



Выпишем из справочника значения произведения растворимости сульфата и карбоната бария:

$$\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}, \quad \text{ПР}(\text{BaCO}_3) = 5 \cdot 10^{-9}.$$

Осадок BaCO_3 образуется, если произведение концентраций ионов бария и карбонат-анионов ($\text{ИП}(\text{BaCO}_3)$) превышает значение его произведения растворимости, то есть

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] > \text{ПР}(\text{BaCO}_3).$$

Из выше приведенного неравенства выразим необходимую для выпадения карбоната концентрацию ионов бария:

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{необх.}} > \frac{\text{ПР}(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]}.$$

Ионы бария в раствор поступают в результате диссоциации сульфата бария по уравнению:



Из выражения ПР сульфата бария выразим доступную для связывания в карбонат концентрацию ионов бария:

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{доступ.}} = \frac{\text{ПР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]}.$$

Доступная концентрация ионов бария должна быть больше необходимой, то есть $[\text{Ba}^{2+}]_{\text{доступ.}} > [\text{Ba}^{2+}]_{\text{необх.}}$.

Можем составить следующее неравенство:

$$\left([\text{Ba}^{2+}]_{\text{доступ.}} = \frac{\text{ПР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} \right) > \left([\text{Ba}^{2+}]_{\text{необх.}} = \frac{\text{ПР}(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right)$$

или
$$\frac{\text{ПР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{\text{ПР}(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]}.$$

Преобразовав его, найдем отношение концентраций карбонат- и сульфат-анионов, требующееся для превращения сульфата в карбонат:

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{\text{PP}(\text{BaCO}_3)}{\text{PP}(\text{BaSO}_4)},$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{5 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}},$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{46,4}{1}.$$

Исходя из расчета видно, что для перевода сульфата бария в карбонат необходимо, чтобы концентрация ионов CO_3^{2-} в растворе в 46,4 раза превышала концентрацию ионов SO_4^{2-} .

Рассчитаем концентрацию сульфат-ионов в насыщенном растворе сульфата бария. Воспользуемся формулой (7.1):

$$\begin{aligned} [\text{SO}_4^{2-}] = S(\text{BaSO}_4) &= \sqrt[a+b]{\frac{\text{PP}(A_a B_b)}{a^a \cdot b^b}} = \sqrt[1+1]{\frac{\text{PP}(\text{BaSO}_4)}{1^1 \cdot 1^1}} = \\ &= \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,049 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Следовательно, добиться заданного превращения солей можно, так как в насыщенном растворе сульфата бария концентрация ионов SO_4^{2-} слишком мала и равна $1,049 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Для перехода сульфата бария в карбонат достаточно иметь раствор соды, содержащий концентрацию карбонат-анионов, превышающую $1,049 \cdot 10^{-5}$ моль/л $\cdot 46,4 = 4,867 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

На практике пользуются 1–1,5 М раствором карбоната натрия (или насыщенным раствором). Следует иметь в виду, что по мере превращения сульфата бария в карбонат и достижения равенства

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{46,4}{1},$$

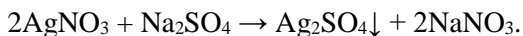
реакция прекращается. Для ее возобновления необходимо слить маточный раствор (удалить ионы SO_4^{2-}) и обработать осадок новой порцией соды при нагревании и перемешивании. Таким образом, повторяя воздействие избытка соды и выведение из реакционной смеси сульфат-анионов, можно добиться полного превращения сульфата в карбонат бария.

Следует учитывать, что подобные реакции возможны и идут сравнительно легко при превращении малорастворимых соединений в менее растворимые либо при не слишком большом различии величин произведения растворимости осадков. Превращения же малорастворимых электролитов в более растворимые протекают значительно труднее, а при превышении ПР ожидаемого продукта над исходным осадком в 10^6 раз практически не происходят.

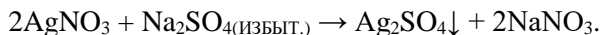
9. Показать строение коллоидной частицы при образовании осадка сульфата серебра в момент начала приливания раствора нитрата серебра к раствору сульфата натрия.

Решение:

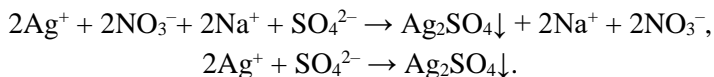
Образование осадка осуществляется согласно уравнению:



В первую очередь следует разобраться, какое из веществ находится в избытке в момент начала образования осадка. Осадитель – AgNO_3 небольшими порциями приливают к раствору Na_2SO_4 , и после первой же порции начинается осаждение сульфата серебра, при последующем приливании осадителя выпадение осадка продолжается. Следовательно, в данный момент в избытке сульфат натрия. Укажем это в уравнении реакции:



Запишем реакцию в полном и сокращенном ионном виде:



Определим, какие ионы присутствуют в системе в момент начала выпадения осадка, учитывая, что ионы серебра связались в малорастворимое соединение практически полностью, а сульфат-анионы остались в растворе.

Ионы в растворе: SO_4^{2-} , Na^+ , NO_3^- .

В растворе зарождаются частички ядра коллоидной мицеллы, состоящие из нескольких ионных пар малорастворимого вещества – сульфата серебра.

Ядро коллоидной частицы ионной структуры адсорбирует на своей поверхности катионы и анионы, преимущественно имеющие химическое сродство с веществом ядра, т. е. ионы, входящие в состав его кристаллической решетки. В данном случае в избытке сульфата натрия адсорбируются ионы SO_4^{2-} , образуя первичный адсорбционный слой – слой потенциалопределяющих ионов (ПОИ). Частица становится отрицательно заряженной.

Вокруг отрицательно заряженной частицы формируется слой противоионов (ПИ), уравнивающий заряд первично адсорбированных катионов. В качестве противоионов в данном случае выступают единственные, имеющиеся в системе катионы – катионы натрия. Причем для того, чтобы нейтрализовать заряд потенциалопределяющих сульфат-анионов, катионов натрия должно быть адсорбировано в два раза больше (сравниваем величины зарядов потенциалопределяющих и противоионов).

Часть противоионов приближена к первичному адсорбционному слою, образуя плотный слой противоионов, остальная часть образует диффузный (рыхлый) слой.

Коллоидная мицелла включает в себя ядро, слой потенциалоопределяющих ионов и только плотный слой противоионов. То есть заряды в мицелле не скомпенсированы: знак заряда частицы определяется знаком заряда потенциалоопределяющих ионов, а величина заряда – суммарным количеством зарядов ионов в рыхлом слое.

Если принять, что в потенциалоопределяющем слое сосредоточено n двухзарядных сульфат-анионов, то полное количество компенсирующих заряд однозарядных противоионов натрия будет в два раза большим, то есть $2n$. Из этого числа Na^+ часть (x) ионов натрия ушла в диффузный слой, поэтому не участвует в компенсации зарядов потенциалоопределяющих ионов, следовательно, и заряд коллоидной частицы составит « $x-$ ».

Составим схему образовавшейся в описанных условиях мицеллы, где потенциалоопределяющие ионы обозначим ПОИ, а противоионы – ПИ (рис. 2).

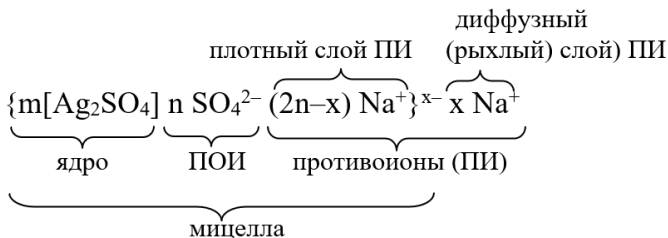


Рисунок 2 – Строение коллоидной мицеллы

Благодаря одноименному заряду, определяемому структурой мицеллы, коллоидные частицы отталкиваются друг от друга и приобретают устойчивость к коагуляции.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 1: учеб. для студ. учреждений высш. образования / [Ю.М. Глубоков и др.]; под ред. А.А. Ищенко. – 3-е изд., стер. – Москва: Академия, 2014. – 352 с. – (Сер. Бакалавриат). – ISBN 978-5-4468-1315-5.

2. Логинов, Н.Я. Аналитическая химия: учеб. пособие для студентов химико-биол. и биолого-хим. специальностей пед. ин-тов / Н.Я. Логинов, А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин. – 2-е изд., перераб. – Москва: Просвещение, 1979. – 480 с.

3. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учеб. для вузов / Ю.Я. Харитонов. – 2-е изд., испр. – Москва: Высшая школа, 2003. – 615 с. – ISBN 5-06-003835-1.

Дополнительная литература

4. Воскресенский, А.Г. Сборник задач и упражнений по аналитической химии: учеб. пособие для студентов хим. и биол. спец. пед. ин-тов / А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин, Г.Ф. Семиколенов. – Москва: Просвещение, 1985. – 176 с.

5. Дорохова, Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – Москва: Мир, 2001. – 267 с. – ISBN 5-03-003358-0.

6. Задачник по аналитической химии / Н.В. Клещев, Е.А. Алферов, Н.В. Базалей [и др.]; под ред. Н.В. Клещева. – Москва: Химия, 1993. – 224 с. – ISBN 5-7245-0860-5.

7. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 1: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Т.А. Большова [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд., стер. – Москва: Академия, 2012. – 384 с. – ISBN 978-5-7695-9124-2.

8. Химический анализ: рабочая тетрадь / сост. И.Г. Карпенко, Н.М. Лисун. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. пед. ун-та, 2016. – 112 с. – ISBN 978-5-906777-89-8.

Справочные издания

9. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч; под ред. А.Т. Пилипенко. – Киев: Наукова думка, 1987. – 828 с.

10. Лидин, Р.А. Справочник по общей и неорганической химии / Р.А. Лидин. – Москва: Просвещение, 1997. – 256 с. – ISBN 5-09-007182-9.

11. Справочник химика. В 5 т. Т. 3 Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / под ред. Б.П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва – Ленинград: Химия, 1965. – 1008 с.

12. Справочные материалы по химии / сост. Е.Г. Турбина [и др.]. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Челябинск: Изд-во ЧГПУ, 2004. – 132 с.

Учебное издание

Карпенко Ирина Геннадьевна

**КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.
РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебно-практическое пособие

ISBN 978-5-907790-51-3

Работа рекомендована РИС ЮУрГГПУ
Протокол № 29, 2023 г.

Издательство ЮУрГГПУ
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69

Редактор О.В. Боярская
Технический редактор О.М. Нежиренко

Объем 2,18 уч.-изд. л. (5,65 усл.-печ.л.) Подписано в печать
2023 г.

Тираж 100 экз.

Заказ № _____

Формат 60x84 1/16

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии ЮУрГГПУ
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69