

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт

Кафедра «Химия»

Э.В. Ткаченко, Ю.В. Толстенко

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

к практическим и самостоятельным занятиям
по дисциплине «Аналитическая химия»
для студентов 2 курса специальности
18.03.01 – Химическая технология; 18.05.02 – Химическая
технология материалов современной энергетики
дневной формы обучения

Севастополь
СевГУ
2018

УДК 543(077)
ББК 24.4я73
Т48

Р е ц е н з е н т:

Л.А. Яковишин – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия»
ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

Ткаченко Э.В.

Т48 Теоретические основы аналитической химии: учеб.-метод. пособие
к практическим и самостоятельным занятиям / Э.В. Ткаченко,
Ю.В. Толстенко. – Севастополь: СевГУ, 2018. – 82 с.

Учебно-методическое пособие содержит основные разделы аналитической химии. Каждый раздел начинается с подробного теоретического введения, за которым следуют примеры решения типовых задач. В пособии представлены задачи для самостоятельного решения, ко всем задачам приведены ответы. В приложении приведена вся необходимая для решения задач информация.

УДК 543(077)
ББК 24.4я73

Учебно-методическое пособие рассмотрено и утверждено на заседании кафедры «Химия», протокол № 4 от 27 декабря 2017 г.

© Ткаченко Э.В., Толстенко Ю.В., 2018
© ФГАОУ ВО «Севастопольский
государственный университет», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Раздел 1. Качественный анализ	5
Раздел 2. Равновесие в реальных растворах	14
Раздел 3. Кислотно-основные равновесия	20
Раздел 4. Равновесие в растворах солей, подвергающихся гидролизу	26
Раздел 5. Равновесие в буферных растворах	33
Раздел 6. Равновесие в системе осадок – насыщенный раствор	39
Раздел 7. Равновесие в окислительно-восстановительных реакциях	51
Раздел 8. Равновесие в реакциях комплексообразования	60
Приложение	67

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия, являясь одной из общеобразовательных дисциплин, закладывает теоретические основы изучения специальных разделов, важнейших в системе образования специалиста-химика, таких как спецводоочистка, химический контроль на атомных электростанциях (АЭС), контроль химико-технологических процессов ядерной, добывающей, перерабатывающей и химической промышленности и др.

Аналитическая химия – это наука, развивающая теоретические основы химического анализа веществ и материалов и разрабатывающая методы идентификации, обнаружения, разделения и определения химических элементов и их соединений.

Процесс идентификации веществ называется качественным анализом. Определение количественного состава вещества является предметом количественного анализа.

Аналитическая химия имеет научное и практическое значение. Почти все основные химические законы были открыты с помощью методов аналитической химии. Открытие целого ряда элементов периодической системы (аргона, германия и др.), определение состава различных материалов стало возможным благодаря применению точных методов аналитической химии.

РАЗДЕЛ 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Качественный химический анализ – это определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, молекул в анализируемом веществе.

Качественный химический анализ включает дробный и систематический анализ. Дробный анализ – обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью специфического реагента в присутствии всех компонентов пробы. Систематический анализ предусматривает разделение смеси анализируемых ионов по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона.

В аналитической химии для удобства проведения качественного анализа катионы и анионы делят на *аналитические группы*.

В основу любой аналитической классификации катионов положены:

1) сходство или различия катионов по отношению к действию определённых аналитических реагентов;

2) свойства продуктов аналитических химических реакций:

- растворимость в воде, кислотах, щелочах;
- способность к комплексообразованию;
- окислительно-восстановительные свойства.

Разработано несколько аналитических классификаций катионов по группам, поэтому существуют различные методы систематического анализа.

Кислотно-основная классификация катионов. Она основана на использовании кислот и оснований в качестве групповых реагентов. Включает 6 аналитических групп катионов.

Таблица 1

Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	нет	Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
III	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Сульфаты нерастворимы в воде и кислотах
IV	$\text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{AsO}_3^{3-}$	NaOH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке щелочей

V	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	$\text{NaOH} (\text{NH}_4\text{OH})$	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочей и аммиака
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	NH_4OH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке аммиака

При выполнении задания по этой теме необходимо знать кислотно-основную классификацию катионов, аналитические группы и групповые реагенты, уметь писать уравнения реакций в ионном виде катионов металлов соответствующих групп с этими реагентами. При написании реакций обнаружения катионов обратить особое внимание на условия их выполнения и мешающее действие других ионов.

При выполнении упражнений рекомендуется придерживаться следующей методики.

Пример 1: Составить схему хода анализа и написать уравнения реакций открытия следующих катионов: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , K^{+} .

Решение

1. Прежде всего, необходимо определить к каким аналитическим группам по кислотно-основной классификации относятся данные катионы.

Ион K^{+} относится к первой группе катионов, ион Pb^{2+} относится ко второй группе катионов, ион Fe^{3+} относится к пятой группе катионов, а ионы Cu^{2+} и Hg^{2+} относятся к шестой группе катионов.

2. Предварительные наблюдения.

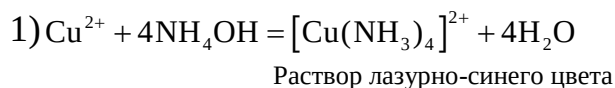
1) Ионы Fe^{3+} имеют желтую или красно-бурую окраску, а ионы Cu^{2+} - голубую окраску. Следовательно, по окраске раствора можно предполагать, что в задаче присутствуют ионы железа и ионы меди. Остальные катионы бесцветны.

2) Реакция раствора будет нейтральной или слабокислой. Так как гидроксиды свинца (II), железа (III), меди (II) и ртути (II) являются слабыми основаниями, их соли с сильными кислотами должны подвергаться гидролизу и давать кислую реакцию раствора.

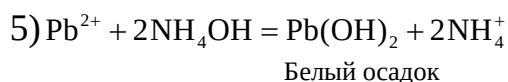
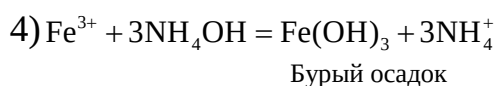
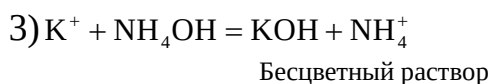
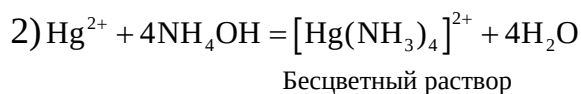
3. Схема хода анализа.

Анализ этих катионов можно провести как систематическим, так и дробным методами анализа. При систематическом методе анализа на смесь катионов, находящихся в растворе, действуют избытком раствора гидроксида аммония. При этом катионы Cu^{2+} и Hg^{2+} образуют комплексы аммиакатов и переходят в раствор в виде ионов состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

В растворе же будут ионы K^+ , так как они с гидроксидом аммония вступают в реакцию обмена и образуют гидроксид калия, растворимый в воде. Ионы же Fe^{3+} , Pb^{2+} образуют с гидроксидом аммония нерастворимые гидроксиды. Следовательно, при действии на смесь катионов гидроксидом аммония идут следующие реакции:



Это специфическая реакция на катион Cu^{2+} , по которой и судят о присутствии меди в растворе.



Отфильтровав осадок, получим:

Осадок 1 (Fe(OH)₃ и Pb(OH)₂)	Фильтрат 1 (ионы [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Hg(NH₃)₄]²⁺, K⁺, избыток гидроксида аммония)
Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой и обрабатывают соляной кислотой, при этом гидроксид железа (III) растворяется, а гидроксид свинца (II) превращается в хлорид свинца (II) в виде белого кристаллического осадка. Отфильтровав осадок, получим осадок 2 и фильтрат 2.	Фильтрат 1 подкисляют HNO₃ до кислой реакции на лакмус и определяют ион Hg²⁺. Действие иодида калия: $Hg^{2+} + 2KJ = HgI_2 + 2K^+$ Ярко-красный осадок Осадок иодида ртути (II) растворяется в избытке иодида калия. $Hg^{2+} + 4KJ = K_2[HgI_4] + 4K^+$ Бесцветный раствор 2) Каплю исходного раствора помещают на медную пластинку и через некоторое время наблюдают появление серого пятна, которое при протирании фильтровальной бумагой становится серебристо-белым.

	<u>Отделение ионов Cu^{2+} от ионов Hg^{2+} и открытие ионов K^+.</u> К 20-25 каплям фильтрата 1 приливают раствор карбоната натрия до полного осаждения меди и ртути. Осадок полученных карбонатов отфильтровывают и получают: осадок 3 и фильтрат 3.
Осадок 2 (осадок хлорида свинца PbCl_2)	Фильтрат 2 (раствор FeCl_3)
При промывании горячей водой ($\sim 100^\circ\text{C}$) осадок растворяется. <u>Открытие иона Pb^{2+}</u> С иодидом калия: $\text{PbCl}_2 + 2\text{KJ} = \text{PbI}_2 + 2\text{KCl}$ Выпадает осадок PbI_2 желтого цвета. Осадок PbI_2 растворяется в уксусной кислоте при нагревании. При охлаждении раствора выпадают красивые золотистые кристаллы PbI_2. Это специфическая реакция на Pb^{2+}. С хроматом калия $\text{PbCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{PbCrO}_4 + 2\text{KCl}$ Образуются кристаллы PbCrO_4 желтого цвета.	<u>Открытие иона Fe^{3+}</u> 1) С раствором гексацианоферрата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $4\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{KCl}$ Образуется осадок берлинской лазури (синего цвета). 2) С роданидом аммония NH_4SCN $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{SCN} = \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ Образуется раствор красного цвета.

Осадок 3	Фильтрат 3
(основные карбонаты меди и ртути $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{HgCO}_3 \cdot \text{Hg}(\text{OH})_2$)	(ионы K^+ и избыток карбоната натрия) 1) <u>Открытие ионов калия</u> действием гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ $\text{KCl} + \text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 = \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{NaCl}$ Образуется кристаллический осадок белого цвета 2) С раствором гексанитрокобальтата (III) натрия: $\text{KCl} + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] = \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{NaCl}$ Образуется кристаллический осадок желтого цвета. 2) Микрорекристаллоскопической реакцией: $2\text{K}^+ + \text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6 + \text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6 + 2\text{Na}^+$ Образуются черные или коричневые кубические кристаллы.

1.1. Чувствительность аналитических реакций

Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в растворе. Под чувствительностью реакций понимают то наименьшее количество вещества (иона), которое можно открыть с помощью данного реактива.

Она характеризуется предельным разбавлением ($V_{\text{пред.}}$), предельной концентрацией ($C_{\text{пред.}}$), минимальным объемом предельно разбавленного раствора (V_{min}), пределом обнаружения (m).

Предельное разбавление ($V_{\text{пред.}}$) - максимальный объем раствора, в котором может быть однозначно (более чем в 50 опытах из 100 опытов) обнаружен один грамм данного вещества при помощи данной аналитической реакции. Предельное разбавление выражается в мл/г.

Открываемый минимум (m) – наименьшее количество вещества, которое при определенных условиях можно открыть действием данного реагента, выражается в микрограммах: $1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$.

Предельная концентрация ($C_{\text{пред.}}$) – наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакцией. Предельная концентрация выражается в г/мл.

Предельная концентрация и предельное разбавление связаны соотношением:

$$C_{\text{пред.}} = \frac{1}{V_{\text{пред.}}} (\text{г / мл}) \quad (1.1)$$

$$m = C_{\text{пред.}} \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^6 (\text{мкг}); \quad (1.2)$$

Если вместо предельной концентрации ($C_{\text{пред.}}$) дано предельное разбавление ($V_{\text{пред.}}$), то

$$m = \frac{V_{\text{min}} \cdot 10^6}{V_{\text{пред.}}} (\text{мкг}); \quad (1.3)$$

$$V_{\text{min}} = \frac{m \cdot V_{\text{пред.}}}{10^6} (\text{мл}) \quad (1.4)$$

Пример 2: Вычислить предельную концентрацию и предельное разбавление раствора соли Pb^{2+} , если открываемый минимум Pb^{2+} – 0,15 мкг, а минимальный объем раствора, необходимый для открытия свинца в виде хромата, равен 0,03 см³.

Решение

$$C_{\text{пред.}} = \frac{m}{V_{\text{min}} \cdot 10^6} (\text{г / мл}) \quad (1.5)$$

$$C_{\text{пред.}} = \frac{0,15}{0,03 \cdot 1} = \frac{1}{200\,000} (\text{г/см}^3); \quad V_{\text{пред.}} = \frac{1}{C_{\text{пред.}}} = 200\,000 (\text{см}^3/\text{г}).$$

Пример 3: Предельная концентрация ионов Cu^{2+} в растворе равна 1:250000 г/мл, минимальный объем исследуемого раствора, необходимый для открытия ионов Cu^{2+} действием гидроксида аммония, равен 0,05 мл. Вычислить открываемый минимум этой реакции.

Решение

$$m = C_{\text{пред.}} \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^6; \quad m = \frac{1}{250000} \cdot 0,05 \cdot 10^6 = \frac{1 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^6}{2,5 \cdot 10^5} = 0,2 \text{ мкг}$$

Задачи для самостоятельного решения

1.1. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: NH_4^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+}

1.2. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: K^+ , Hg_2^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+}

1.3. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Na^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Sn^{2+}

1.4. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Al^{3+} , As^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}

1.5. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Al^{3+} , As^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}

1.6. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Zn^{2+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Cd^{2+}

1.7. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Fe^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

1.8. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Sn^{2+} , As^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+}

1.9. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Al^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+}

1.10. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Ca^{2+} , As^{3+} , Fe^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+}

1.11. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Sr^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+}

1.12. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Pb^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} .

1.13. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: NH_4^+ , K^+ , Hg_2^{2+} , Sn^{4+} .

1.14. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Na^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} .

1.15. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} .

1.16. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} .

1.17. Дайте общую характеристику, составьте схему систематического хода анализа и напишите уравнения реакций открытия катионов первой группы.

1.18. Дайте общую характеристику, составьте схему систематического хода анализа и напишите уравнения реакций открытия катионов первой группы.

1.19. Дайте общую характеристику, составьте схему систематического хода анализа и напишите уравнения реакций открытия катионов второй группы.

1.20. Дайте общую характеристику, составьте схему систематического хода анализа и напишите уравнения реакций открытия катионов третьей группы.

1.21. Дайте общую характеристику, составьте схему систематического хода анализа и напишите уравнения реакций открытия катионов четвертой группы.

1.22. Дайте общую характеристику, составьте схему систематического хода анализа и напишите уравнения реакций открытия катионов пятой группы.

1.23. Дайте общую характеристику, составьте схему систематического хода анализа и напишите уравнения реакций открытия катионов шестой группы.

1.24. Составьте схему систематического хода анализа смеси катионов первой, второй, третьей аналитических групп. Напишите уравнения реакций открытия катионов.

1.25. Составьте схему систематического хода анализа смеси катионов четвертой, пятой, шестой аналитических групп. Напишите уравнения реакций открытия катионов.

1.26. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Ba^{2+} , Na^+ , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}

1.27. Составьте схему хода анализа и напишите уравнения реакций открытия следующих катионов: Ca^{2+} , K^+ , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} .

1.28. Вычислить предельное разбавление и минимальную концентрацию, если открываемый минимум соли натрия, определяемой в виде цинкуранил ацетата, составляет 12,5 мкг, а минимальный объем – 0,05 см³.

1.29. Микрокристаллоскопическая реакция на ион Mg^{2+} в виде соли $MgNH_4PO_4$ удаётся с предельно разбавленным раствором, содержащим $1,2 \cdot 10^{-5}$ г/см³ Mg^{2+} . Минимальный объем – 0,001 см³. Найти открываемый минимум.

1.30. Реакция ионов серебра с иодидом калия удаётся при разбавлении 75000 см³/г. Открываемый минимум равен 0,13 мкг. Каков минимальный объем исследуемого раствора?

1.31. Реакция на SO_4^{2-} с хлоридом кальция удаётся при наличии 0,21 мкг определяемого иона в объеме 0,02 см³. При каком разбавлении возможна эта реакция

1.32. Открываемый минимум ионов Zn^{2+} в виде соли $Zn[Hg(CNS)_4]$ равен 0,1 мкг. Минимальный объем исследуемого раствора – 0,005 см³. Найти предельное разбавление.

1.33. Вычислить минимальный объем соли Cu^{2+} в виде соли $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, если открываемый минимум равен 0,02 мкг, а предельное разбавление раствора – 2 500 000 $\text{см}^3/\text{г}$.

1.34. Капельная реакция на никель с диметилглиоксимом позволяет обнаружить 0,0625 мкг никеля в капле, объемом 0,05 см^3 . Вычислить предельное разбавление.

1.35. Минимальный объем раствора, необходимый для открытия NH_4^+ реактивом Несслера, равен 5 см^3 . Вычислить открываемый минимум, если предельное разбавление ионов NH_4^+ в растворе составляет 20 000 000 $\text{см}^3/\text{г}$.

1.36. Ион PO_4^{3-} определяется из 0,005 М раствора фосфата натрия действием ацетата свинца в объеме 0,003 см^3 . Рассчитать открываемый минимум иона PO_4^{3-} .

1.37. В дм^3 воды содержится 0,5 г Cu^{2+} . Открываемый минимум иона Cu^{2+} с гидроксидом аммония – 0,2 мкг. Рассчитать минимальный объем раствора, содержащего открываемый минимум определяемого иона.

1.38. Открываемый минимум ионов Pb^{2+} с KI в уксуснокислой среде – 0,07 мкг в объеме 0,05 см^3 . Вычислить предельную концентрацию и предельное разбавление исследуемого раствора.

1.39. Ион Ag^+ с хроматом калия определяется из объема 0,001 см^3 0,02 М раствора нитрата серебра. Найти предельное разбавление и открываемый минимум исследуемого раствора.

1.40. Открываемый минимум реакции иона калия с кобальтинитритом натрия составляет 0,12 мкг. Предельная концентрация раствора равна 1 : 8 000 $\text{г}/\text{см}^3$. Вычислить минимальный объем.

1.41. Чему равен открываемый минимум реакции обнаружения иона кальция в виде оксалата, если она удаётся с 0,001 см^3 0,001 М раствора хлорида кальция?

1.42. Вычислить $V_{\min}$ для реакции иона CrO_4^{2-} с карбазидом, если открываемый минимум этой реакции – 0,25 мкг, а предельная концентрация – $1/2 \cdot 10^{-5} \text{ г}/\text{см}^3$.

1.43. Предельная концентрация иона CNS^- в реакции с нитроном составляет 1: 1000 $\text{г}/\text{см}^3$, минимальный объем – 0,001 см^3 . Найти открываемый минимум.

РАЗДЕЛ 2. РАВНОВЕСИЕ В РЕАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Общая и активная концентрация (активность) ионов в растворе

Общая концентрация ионов в растворе (C) определяется молярной концентрацией растворенного электролита, моль/л.

Активная концентрация ионов в растворе или активность ионов (a) - величина, подстановка которой вместо концентрации в уравнения, описывающие термодинамические свойства идеальных растворов, дает соответствующие опыту значения рассчитываемых величин для реальных растворов. Активность – это концентрация ионов в реальном растворе.

Коэффициент активности ионов и ионная сила раствора

Общая и активная концентрации ионов связаны между собой соотношением:

$$a = f \cdot C \quad (2.1)$$

$$a_+ = f_+ \cdot C_+ \quad (2.2)$$

$$a_- = f_- \cdot C_- \quad (2.3)$$

где f_+ и f_- - коэффициенты активностей катиона и аниона в растворе,

C_+ и C_- - концентрации катиона и аниона в растворе.

Коэффициенты активности ионов показывают степень отклонения свойств реальных растворов от идеальных. Эти величины зависят от природы растворителя и растворенного вещества, температуры, заряда иона, общей концентрации всех ионов в растворе. Для бесконечно разбавленных растворов величина f стремится к 1. Для реальных растворов f , как правило, меньше 1, хотя при повышенных концентрациях может быть и больше 1.

Характер взаимодействия ионов в растворе электролита формально определяется ионной силой раствора (I).

Ионная сила (I) - величина, характеризующая меру электростатического взаимодействия всех ионов в растворе, определяется природой и концентрацией электролитов в растворе и рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2 \quad (2.4)$$

где C_i и z_i – молярные концентрации и заряды всех ионов в растворе.

Ионная сила раствора, содержащего смесь сильных электролитов, равна сумме ионных сил, рассчитанных из молярных концентраций этих электролитов в конечном растворе. Активность каждого иона в таком

растворе рассчитывается на основе суммарной ионной силы раствора. Если в растворе присутствует слабый электролит, при диссоциации которого образуется незначительное число ионов, то его вкладом в суммарную ионную силу раствора можно пренебречь. Единицы измерения ионной силы раствора обычно не указываются.

Значение коэффициента активности f_i данного иона можно вычислить по уравнениям Дебая и Хюккеля:

$$\lg f_i = -0,5z_i^2\sqrt{I}, \quad \text{если } I < 0,01 \quad (2.5)$$

$$\lg f_i = -0,5z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}, \quad \text{если } I < 0,1 \quad (2.6)$$

по уравнению Дэвиса:

$$\lg f_i = -0,5z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2I \right), \quad \text{если } 0,1 < I < 1,0 \quad (2.7)$$

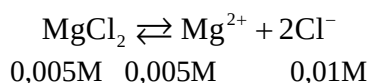
Расчет активности ионов в растворе

Для расчета активности иона в растворе надо знать его коэффициент активности и молярную концентрацию. Для определения коэффициента активности надо вычислить ионную силу раствора.

Пример 1: Рассчитать активности ионов в растворе хлорида магния с молярной концентрацией 0,0050 моль/л.

Решение

а) Определение молярной концентрации ионов в растворе в соответствии с уравнением диссоциации соли:



б) Определение ионной силы раствора хлорида магния:

$$I = \frac{1}{2}(C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2)$$

$$I = \frac{1}{2}(0,005 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 1^2) = \frac{1}{2}(0,02 + 0,01) = 0,015$$

в) Определение коэффициентов активности ионов в растворе.

Значение ионной силы раствора $I < 0,1$, то расчет f проводят по формуле

$$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$\lg f_{\text{Mg}^{2+}} = -0,5 \cdot 2^2 \frac{\sqrt{0,015}}{1 + \sqrt{0,015}} = -0,21$$

$$f_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-0,21} = 0,62$$

$$\lg f_{\text{Cl}^-} = -0,5 \cdot 1^2 \frac{\sqrt{0,015}}{1 + \sqrt{0,015}} = -0,05$$

$$f_{\text{Cl}^-} = 10^{-0,05} = 0,89$$

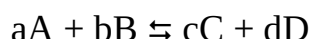
г) Определение активности ионов:

$$a_{\text{Mg}^{2+}} = C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot f_{\text{Mg}^{2+}} = 0,005 \cdot 0,62 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ моль / л}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Cl}^-} \cdot f_{\text{Cl}^-} = 0,01 \cdot 0,89 = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

Коэффициенты активности ионов используют во всех случаях, когда требуется перейти от *термодинамической константы равновесия* K^T (табличная величина, выражается через *активности* исходных веществ и продуктов реакции) к *реальной константе* K^P (выражается через *равновесные концентрации*).

Для обратимой химической реакции:



соотношение между термодинамической и реальной константами равновесия имеет вид

$$K^T = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \Rightarrow K^T = K^P \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}, \quad (2.8)$$

где a – активности веществ; f – коэффициенты активности.

Пример 2: Рассчитайте реальную константу равновесия цианистоводородной кислоты в 0,01 М растворе Na_2SO_3 .

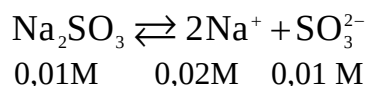
Решение

Цианистоводородная кислота HCN является слабой кислотой $K_d(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$, поэтому в растворе количество ионов кислоты будет незначительное, а Na_2SO_3 – является сильным электролитом, в растворе

будет присутствовать в виде ионов. В растворе ионы слабого электролита будут окружены противоионами сильного электролита, образуется так называемая ионная атмосфера. Поэтому, активность ионов не равна их концентрации ($a < C$).

Зная K^T и коэффициент активности (f), учитывающий электростатические взаимодействия, можно рассчитать реальную константу, которая в отличие от K^T зависит не только от p и T , но и от ионной силы (I).

1) Расчет ионной силы Na_2SO_3



$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} (C_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{SO}_3^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_3^{2-}}^2)$$

$$I = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = \frac{1}{2} \cdot 0,06 = 0,03$$

2) Определение коэффициентов активности ионов H^+ CN^- в растворе

Значение ионной силы раствора $I < 0,1$, поэтому расчет f проводят по формуле:

$$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}},$$

$$\lg f_{\text{H}^+, \text{CN}^-} = -0,5 \cdot 1^2 \frac{\sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = -0,074$$

$$f_{\text{H}^+, \text{CN}^-} = 10^{-0,074} = 0,84$$

3) Расчет реальной константы равновесия (K^P)

$$K_{\text{HCN}}^P = \frac{K_{\text{HCN}}^T}{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{CN}^-}} = \frac{6,2 \cdot 10^{-10}}{0,84^2} = 8,8 \cdot 10^{-10}$$

Из расчетов (K^P) видно, что добавление раствора сильного электролита к раствору слабого, увеличивает диссоциацию последнего.

Задачи для самостоятельного решения

2.1. Рассчитать ионную силу: а) 0,050 моль/л раствора сульфата калия; б) 0,010 моль/л раствора сульфата цинка; в) 0,020 моль/л раствора фосфата калия. (Ответ: 0,15; 0,04; 0,12)

2.2. Рассчитать ионную силу: а) 0,25 моль/л раствора серной кислоты; б) 0,30 моль/л раствора гидроксида бария. (Ответ: 0,75; 0,90)

2.3. Рассчитать ионную силу растворов, содержащих в 0,5 л: а) 0,050 моль хлорида калия; б) 0,0050 моль хлорида железа (III); в) 0,0050 моль сульфата алюминия. (Ответ: 0,1; 0,06; 0,15)

2.4. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,474 г алюмокалиевых квасцов. (Ответ: 0,009)

2.5. Рассчитать ионную силу раствора, полученного растворением в 500 мл воды 16,11 г глауберовой соли. Изменение объема раствора не учитывать. (Ответ: 0,3)

2.6. Рассчитать ионную силу раствора, полученного смешиванием равных объемов 0,15 моль/л раствора хлорида калия, 0,060 моль/л раствора сульфата калия и 0,090 моль/л раствора фосфата калия. (Ответ: 0,29)

2.7. Рассчитать ионную силу раствора, полученного смешиванием одного объема 0,030 моль/л раствора хлорида алюминия, двух объемов 0,030 моль/л раствора нитрата алюминия и трех объемов 0,0040 моль/л раствора сульфата алюминия. (Ответ: 0,12)

2.8. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего в 1 л раствора 0,010 моль нитрата бария и 0,10 моль хлорида натрия. (Ответ: 0,13)

2.9. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего в 250 мл раствора 0,025 моль серной кислоты и 0,010 моль азотной кислоты. (Ответ: 0,34)

2.10. Рассчитать ионную силу раствора, полученного при смешивании равных объемов 0,060 моль/л растворов сульфата аммония, хлорида аммония и аммиака. (Ответ: 0,08)

2.11. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего в 1 л по 0,05 моль нитрата стронция, хлорида калия и уксусной кислоты. (Ответ: 0,2)

2.12. Чему равны активности ионов кальция и нитрат-ионов в растворе нитрата кальция с молярной концентрацией 0,10 моль/л? (Ответ: 0,042; 0,16)

2.13. Рассчитать активность сульфат-ионов в 0,050 моль/л растворе сульфата цинка. (Ответ: 0,021)

2.14. Рассчитать активность ионов алюминия в 0,040 моль/л растворе сульфата алюминия. (Ответ: 0,022)

2.15. Чему равна активность ионов калия в 0,010 моль/л растворе гексацианоферрата (II) калия? (Ответ: 0,032)

2.16. Рассчитать активность гидроксид-ионов в: а) 0,010 моль/л растворе гидроксида натрия; б) 0,033 моль/л растворе гидроксида бария. (Ответ: 0,0090; 0,053)

2.17. Чему равны активности ионов хрома (III) и нитрат-ионов в 0,050 моль/л растворе нитрата хрома (III)? (Ответ: 0,0070; 0,12)

2.18. Смешали равные объемы раствора 0,020 моль/л хлорида бария и 0,040 моль/л раствора хлорида натрия. Чему равны активности ионов бария и хлорид-ионов в полученном растворе? (Ответ: 0,0050; 0,034)

2.19. Рассчитать активности ионов водорода в растворе, полученном при смешивании равных объемов 0,070 моль/л соляной кислоты и 0,010 моль/л раствора хлорида бария. (Ответ: 0,030)

2.20. Какова активность ионов водорода в растворе, полученном при смешивании одного объема 0,10 моль/л раствора соляной кислоты и трех объемов 0,30 моль/л раствора азотной кислоты? (Ответ: 0,20)

2.21. Чему равны активности ионов никеля и натрия в растворе, 1 л которого содержит 0,010 моль сульфата никеля и 0,020 моль сульфата натрия? (Ответ: 0,0044; 0,032)

2.22. Смешали равные объемы растворов нитрата аммония, фосфата аммония и аммиака с молярной концентрацией каждого по 0,30 моль/л. Чему равны активности ионов аммония и фосфат-ионов в растворе? (Ответ: 0,36; 0,036)

2.23. Смешали равные объемы растворов ацетата алюминия и уксусной кислоты с молярными концентрациями по 0,20 моль/л. Чему равны активности ионов алюминия и ацетат-ионов в растворе? (Ответ: 0,027; 0,26)

2.24. Рассчитать активность ионов кальция и хлорид-ионов в растворе, содержащем в 250 мл 2,775 г хлорида кальция. (Ответ: 0,042; 0,16)

2.25. В 200 мл раствора содержится 1,250 г пентагидрата сульфата меди. Рассчитать активность ионов меди в растворе. (Ответ: 0,011)

РАЗДЕЛ 3. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Протолитические равновесия в растворах кислот и оснований

Наибольшее признание из всех известных теорий кислот и оснований получила протолитическая теория Бренстеда и Лоури. Согласно этой теории, кислота является донором, а основание – акцептором протонов.

При этом кислоты делятся на:

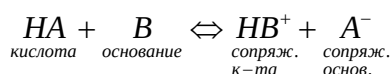
- 1) нейтральные кислоты: $\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$
- 2) катионные кислоты: $\text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+$, аквакомплексы металлов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
- 3) анионные кислоты: $\text{HSO}_3^-, \text{HCO}_3^-, \text{HPO}_4^{2-}$

Основания делят на:

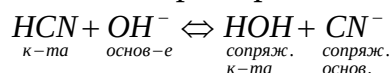
- 1) нейтральные основания: $\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
- 2) анионные основания: $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{OH}^-$

Сущность протолитической теории состоит в том, что все реакции кислотно-основного взаимодействия заключаются в обратимом переносе протона от кислоты к основанию. В результате такого процесса образуется пара новых частиц, одна из которых опять способна отдавать протон, а другая – его присоединять.

Т.е. образуются так называемые сопряженные кислоты и основания:



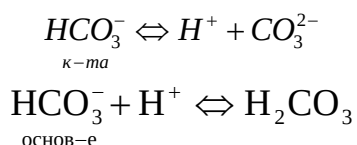
Например:



Помимо кислот и оснований, в протолитической теории выделяют группу соединений, называемую амфолитами.

Амфолиты (амфипротонные соединения) - это соединения, которые могут быть как кислотами, так и основаниями, т.е. могут как отдавать, так и присоединять протоны.

Например, гидрокарбонат- ион:



Кисотно-основные реакции – частный случай равновесия в гомогенных системах, поэтому расчеты равновесных концентраций компонентов реакции основаны на использовании закона действующих

масс и условия материального баланса. Кислотность раствора является главным фактором, влияющим на протекание химических реакций.

Характеризует кислотность **водородный показатель (рН)** - отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода:

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (3.1)$$

В приближенных расчетах коэффициенты активности принимаются равными единице, тогда:

$$pH = -\lg [H^+] \quad (3.2)$$

Если прологарифмировать ионное произведение воды

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (3.3)$$

то получается:

$$pK_w = pH + pOH \quad (3.4)$$

Это уравнение справедливо для процессов, происходящих при комнатной температуре.

Аналогично гидроксидный показатель рОН представляет собой отрицательный десятичный логарифм активности (концентрации) гидроксид-ионов

$$pOH = -\lg [OH^-] \quad (3.5)$$

Для нейтрального раствора: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, $pH = pOH = 7$.

Для кислотного раствора: $[H^+] > 10^{-7}$, $pH < 7$, $pOH > 7$.

Для щелочного раствора: $[H^+] < 10^{-7}$, $pH > 7$, $pOH < 7$.

Таким образом, для расчета рН в исследуемом растворе нужно определить концентрацию ионов водорода $[H^+]$.

Известно, что кислоты и основания бывают сильные (диссоциированы в растворе практически нацело) и слабые (диссоциированы незначительно).

Концентрация ионов водорода $[H^+]$ в растворе **сильной кислоты** равна концентрации этой сильной кислоты. Следовательно,

$$pH = -\lg C_{K-ты} \quad (3.6)$$

В растворе **сильного основания** вычисляют концентрацию OH^- - ионов.

$[OH^-]$ в растворе сильного основания равна концентрации этого сильного основания. Следовательно:

$$pOH = -\lg C_{осн-я} \quad (3.7)$$

Для расчета рН растворов **слабых кислот**, следует учитывать степень диссоциации слабой кислоты

$$h = \sqrt{\frac{K_{HA}}{C_{HA}}} \cdot 100\% \quad (3.8)$$

где K_{HA} - константа диссоциации слабой кислоты;
 C_{HA} - концентрация слабой кислоты).

Если степень диссоциации кислоты мала ($\alpha < 5\%$), то можно полагать, что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты равна ее общей концентрации. Тогда

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA} \cdot C_{HA}} \quad (3.9)$$

В разбавленных растворах кислот ($C < 10^{-4}$ М) следует учитывать диссоциацию растворителя, поэтому расчет концентрации ионов водорода ведут по формуле

$$[H^+] = \frac{C_{HA} + \sqrt{C_{HA}^2 + 4 \cdot K_W}}{2} \quad (3.10)$$

Если степень диссоциации кислоты $\alpha > 5\%$, то можно полагать, что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты не равна ее общей концентрации. Тогда

$$[H^+] = \frac{-K_{HA} + \sqrt{K_{HA}^2 + 4 \cdot K_{HA} \cdot C_{HA}}}{2} \quad (3.11)$$

Для расчета рН растворов слабых оснований, следует учитывать степень диссоциации слабого основания

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_B}{C_B}} \cdot 100\% \quad (3.12)$$

где K_B - константа диссоциации слабого основания;
 C_B - концентрация слабого основания).

Если степень диссоциации основания мала ($\alpha < 5\%$), то можно полагать, что равновесная концентрация недиссоциированного основания равна его общей концентрации. Тогда

$$[OH^-] = \sqrt{K_B \cdot C_B} \quad (3.13)$$

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

$$pH = 14 - pOH$$

В разбавленных растворах оснований ($C < 10^{-4}$ М) следует учитывать диссоциацию растворителя, поэтому расчет концентрации гидроксид-ионов ведут по формуле

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_B + \sqrt{C_B^2 + 4 \cdot K_W}}{2} \quad (3.14)$$

Если степень диссоциации основания $\alpha > 5\%$, то можно полагать, что равновесная концентрация недиссоциированного основания не равна его общей концентрации. Тогда

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4 \cdot K_B \cdot C_B}}{2} \quad (3.15)$$

Задачи для самостоятельного решения

3.1. Рассчитать рН растворов: а) $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л соляной кислоты; б) $5,00 \cdot 10^{-6}$ моль/л серной кислоты. (Ответ: 5,00; 5,00)

3.2. Рассчитать рН 0,100 моль/л соляной кислоты с учетом и без учета ионной силы. (Ответ: 1,09; 1,00)

3.3. Рассчитать рН раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,0330 моль/л. (Ответ: 1,27)

3.4. Рассчитать рН: а) 0,36%-ной соляной кислоты; б) 0,33%-ного раствора азотной кислоты. (Ответ: 1,13; 1,38)

3.5. Рассчитать рН: а) 0,986%-ного раствора серной кислоты; б) 1,00%-ного раствора хлорной кислоты. (Ответ: 0,79; 1,09)

3.6. Рассчитать рН смеси равных объемов $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л соляной кислоты и $2,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора азотной кислоты. (Ответ: 2,72)

3.7. Рассчитать рН смеси равных объемов 0,0600 моль/л раствора серной кислоты и 0,0200 моль/л соляной кислоты. (Ответ: 1,25)

3.8. Рассчитать рН 0,0250 моль/л раствора гидроксида натрия с учетом и без учета ионной силы раствора. (Ответ: 12,3; 12,4)

3.9. Рассчитать рН 0,0330 моль/л раствора гидроксида стронция. (Ответ: 12,7)

3.10. Чему равен рН раствора, содержащего 1,00 г гидроксида натрия в 250 мл раствора? (Ответ: 12,9)

3.11. Рассчитать рН и рОН раствора гидроксида бария, содержащего 0,00343 г гидроксида бария в 200 мл раствора. (Ответ: 10,3; 3,7)

3.12. Рассчитать рН 1,94%-ного раствора гидроксида натрия. (Ответ: 13,6)

3.13. Рассчитать рН раствора, полученного сливанием равных объемов 0,0800 моль/л раствора гидроксида калия и 0,64 моль/л раствора сульфата калия. (Ответ: 12,5)

3.14. pH раствора азотной кислоты равен 4,0. Чему равны активности ионов водорода и гидроксид-ионов? (Ответ: $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-10}$)

3.15. Рассчитать активность ионов водорода в растворе, pH которого равен 5,30. (Ответ: $5,01 \cdot 10^{-6}$)

3.16. Рассчитать активность ионов водорода в растворе, pOH которого равен 4,80. (Ответ: $6,31 \cdot 10^{-10}$)

3.17. Рассчитать активность гидроксид-ионов, если pH раствора равен 10,57. (Ответ: $3,72 \cdot 10^{-4}$)

3.18. Как изменится pH $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л раствора гидроксида натрия при добавлении к 1 л его 0,0100 моль гидроксида натрия? Изменением объема пренебречь. (Ответ: увеличится с 9,00 до 12,0)

3.19. Чему равен pH раствора, полученного добавлением к 1 л 0,46 моль/л раствора серной кислоты 1 л 0,40 моль/л раствора гидроксида натрия? (Ответ: 0,64)

3.20. Как изменится pH при добавлении к 1 л 0,0100 моль/л соляной кислоты 0,100 моль гидроксида натрия? Изменением объема пренебречь. (Ответ: увеличится с 2,05 до 12,9)

3.21. Рассчитать pH раствора, полученного при сливании равных объемов 0,010 моль/л раствора гидроксида кальция и 0,025 моль/л раствора азотной кислоты. (Ответ: 2,64)

Кисотно-основные равновесия в растворах слабых электролитов

3.9. Рассчитать концентрацию формиат-ионов в 0,050 моль/л растворе муравьиной кислоты. (Ответ: $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

3.10. Рассчитать концентрацию ионов оксония в 0,050 моль/л растворе угольной кислоты. (Ответ: $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

3.11. Рассчитать концентрацию ионов аммония в 0,020 моль/л растворе аммиака. (Ответ: $5,95 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

3.12. Рассчитать концентрацию гипохлорит-ионов в 0,020 моль/л растворе хлорноватистой кислоты, если степень ионизации кислоты равна 0,12 %. (Ответ: $2,45 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

3.13. Рассчитать концентрацию гидроксид-ионов в 0,050 моль/л растворе пиридина, если степень ионизации основания равна 0,017 %. (Ответ: $8,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

3.14. Рассчитать молярную концентрацию раствора азотистой кислоты, если молярная концентрация нитрит-ионов в этом растворе равна $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. (Ответ: 0,20 моль/л)

3.15. Рассчитать молярную концентрацию водного раствора пиридина, в котором концентрация ионов пиридина составляет $1,22 \cdot 10^{-5}$ моль/л. (Ответ: 0,10 моль/л)

3.16. Рассчитать рН растворов: а) 0,50 моль/л муравьиной кислоты; б) 0,020 моль/л молочной кислоты; в) 0,15 моль/л хлоруксусной кислоты. (Ответ: 2,03; 2,76; 1,84)

3.17. Рассчитать рН растворов: а) 0,200 моль/л пиридина; б) 0,0200 моль/л диэтиламина; в) 0,120 моль/л метиламина. (Ответ: 9,24; 7; 11,9)

3.18. Рассчитать рН раствора, в 250 мл которого содержится 1,53 г бензойной кислоты. (Ответ: 2,75)

3.19. Рассчитать рН раствора, в 500 мл которого содержится 1,55 г ортоборной кислоты. (Ответ: 5,23)

3.20. В 1,0 л насыщенного раствора сероводорода содержится 4,0 г сероводорода. Рассчитать рН этого раствора. (Ответ: 3,96)

3.21. Рассчитать рН раствора, в 200 мл которого содержится 0,364 г пиридина. (Ответ: 8,77)

3.22. Рассчитать рН 8,14%-ного раствора уксусной кислоты. (Ответ: 2,31)

3.23. Рассчитать рН 3,0%-ного раствора пероксида водорода. Плотность раствора принять равной 1 г/мл. (Ответ: 5,88)

3.24. Рассчитать рН 1,89%-ного раствора аммиака. (Ответ: 11,6)

РАЗДЕЛ 4. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ, ПОДВЕРГАЮЩИХСЯ ГИДРОЛИЗУ

Водные растворы многих средних солей не являются нейтральными, что свидетельствует о взаимодействии их ионов с молекулами воды. Причина такого взаимодействия кроется в возможности образования во время химической реакции слабых электролитов.

Гидролиз – это процесс взаимодействия растворенных в воде солей с полярными молекулами воды.

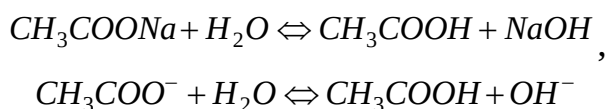
К гидролизу склонны соли, которые образованы слабой кислотой и сильным основанием, сильной кислотой и слабым основанием, и слабой кислотой, и слабым основанием.

Количественно гидролиз характеризуют двумя величинами:

- 1) Степенью гидролиза h_{Γ} , которая показывает, какая часть растворенной соли подверглась гидролизу в состоянии равновесия;
- 2) Константой гидролиза K_{Γ}

4.1. Гидролиз соли, образованной одноосновной слабой кислотой и сильным основанием

Гидролиз таких солей можно представить реакциями в молекулярной та ионно-молекулярной формах



Константу и степень гидролиза солей этого типа рассчитывают по уравнениям

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{к-ты}}} \quad (4.1)$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{к-ты}} \cdot C_{\text{соли}}}} \quad (4.2)$$

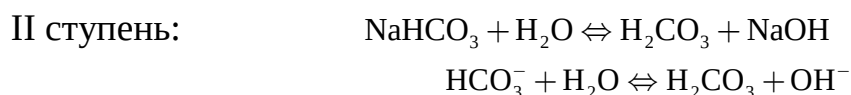
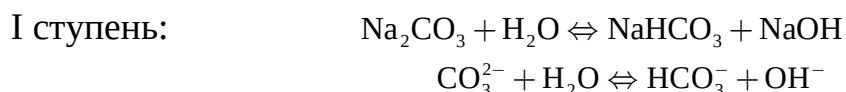
В результате гидролиза в растворе накапливаются ионы OH^- , изменяя кислотность среды. При этом

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{д,к-ты}}}{C_{\text{соли}}}} \quad \text{или} \quad pH = 7 + \frac{1}{2}pK_{\text{к-ты}} + \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}} \quad (4.3)$$

Таким образом, рН раствора возрастает при увеличении концентрации соли и величины $pK_{\text{к-ты}}$.

4.2. Гидролиз соли, образованной двухосновной слабой кислотой и сильным основанием

Гидролиз солей двух- и многоосновных кислот усложняется тем, что соответственно со ступенчатой диссоциацией последних процесс гидролиза протекает ступенчато. Например, гидролиз соли Na_2CO_3 протекает по следующим ступеням:



Соли данного типа гидролизуются преимущественно по первой ступени, исходя из значений констант диссоциации K_1 и K_2 , ион HCO_3^- представляет собой кислоту более слабую, чем H_2CO_3 . ($K_{\text{д},2} \ll K_{\text{д},1}$)

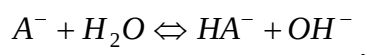


Поэтому при растворении Na_2CO_3 в воде ионы CO_3^{2-} , взаимодействуя с ионами H^+ воды, образуют, прежде всего, ионы HCO_3^- . Вторичному гидролизу бикарбоната натрия, который мог бы протекать препятствует избыток OH^- который образовался уже в растворе.

Поэтому практически гидролиз солей слабых двухосновных кислот и щелочных металлов протекает только по первой ступени с образованием кислых солей и щелочи.

Степень гидролиза подобных солей тем больше, чем слабее электролит, который при этом получается.

Схематически гидролиз таких солей можно представить:



Константу гидролиза солей такого типа рассчитывают по формуле

$$K_{\text{г}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{HA}^-}} \quad (4.4)$$

где K_{HA^-} - константа диссоциации слабой кислоты по второй ступени.

Степень гидролиза рассчитывают по формуле

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{HA}^-} \cdot C_{\text{соли}}}} \quad (4.5)$$

Кислотность раствора такой соли рассчитывают по формуле

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{HA}^-}}{C_{\text{соли}}}} \quad \text{или} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HA}^-} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} \quad (4.6)$$

4.3. Гидролиз кислой соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием

Схема гидролиза: $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{OH}^-$.

Константу и степень гидролиза этих солей рассчитывают по формуле

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{H}_2\text{A}}} \quad (4.7)$$

$$h_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{соли}} \cdot \sqrt{K_{\text{H}_2\text{A}} \cdot K_{\text{HA}^-}}} \quad (4.8)$$

где $K_{\text{H}_2\text{A}}$ и K_{HA^-} - соответственно, константы диссоциации кислоты по первой и второй ступеням.

Кислотность раствора соли рассчитывают по формуле

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{A}} K_{\text{HA}^-}} \quad \text{или} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{A}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HA}^-}. \quad (4.9)$$

4.4. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой

Гидролиз таких солей можно представить реакциями в молекулярной и ионно-молекулярной формах:

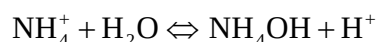
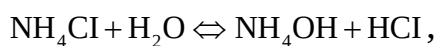


Схема гидролиза таких солей в общем виде:



В процессе гидролиза таких солей в растворе накапливаются ионы водорода. Кислотность раствора соли рассчитывают по формуле

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн.}}}} \text{ или } pH = 7 - \frac{1}{2}pK_{\text{осн.}} - \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}} \quad (4.10)$$

Константу та степень гидролиза этих солей рассчитывают по формуле

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{осн}}} \quad (4.11)$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{осн.}} \cdot C_{\text{соли}}}} \quad (4.12)$$

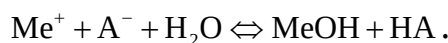
4.5. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием

Гидролиз таких солей можно представить реакциями в молекулярной форме:



Такие реакции - необратимые, потому что продуктами гидролиза являются два слабых электролита.

Схема гидролиза



Константа гидролиза соли рассчитывается по формуле

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{к-ты}} \cdot K_{\text{осн.}}} \quad (4.13)$$

Степень гидролиза солей рассчитывается по формуле

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{к-ты}} \cdot K_{\text{осн.}}}} \quad (4.14)$$

Кислотность раствора соли рассчитывается по формуле

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{к-ты}}}{K_{\text{осн.}}}} \text{ или } pH = 7 - \frac{1}{2}pK_{\text{осн.}} + \frac{1}{2}\lg pK_{\text{к-ты}} \quad (4.15)$$

Амфолиты

Амфолиты – это соединения, которые в растворах могут вести себя и как кислота, и как основание. Например, HSO_3^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и т.д.

Равновесие в растворах амфолитов типа HA^- .

1) кислотная диссоциация HA^- :



2) основная диссоциация HA^- :



Процессы (1) и (2) протекают параллельно, причем, если реакция (1) идет в большей степени, чем (2), то концентрация H^+ превышает концентрацию OH^- и раствор амфолита будет иметь кислую среду. При обратном соотношении реакция среды будет щелочной.

Для расчета pH растворов амфолитов используют следующую формулу

$$\text{pH} = (\text{pK}_n + \text{pK}_{n+1})/2 \quad (4.16)$$

Пример 1: Рассчитать константу гидролиза K_r , степень гидролиза h , pH для 0,1 М раствора цианида калия KCN.

$$(K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}, \text{pK}_{\text{HCN}} = 9,21).$$

Решение

Уравнение гидролиза: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCN} + \text{OH}^-$, среда щелочная.

$$K_r = K_w / K_{\text{HCN}} = 10^{-14} / 6,2 \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{C_c}}$$

$$h = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,3 \cdot 10^{-2} \quad \text{или} \quad 1,3 \%$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HCN}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{KCN}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 14 + \frac{1}{2} \cdot 9,21 + \frac{1}{2} \lg 0,1$$

$$\text{pH} = 7 + 4,605 - 0,5 = 11,105$$

Пример 2: Рассчитать константу гидролиза K_r , степень гидролиза h , pH для 1М раствора хлорида аммония NH_4Cl ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

Решение

Уравнение гидролиза: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$, среда кислая.

$$K_r = K_w / K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 10^{-14} / 1,76 \cdot 10^{-5} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

$$h = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10}} = 2,39 \cdot 10^{-5} \text{ или } 2,39 \cdot 10^{-3} \%$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \lg 1$$

$$\text{pH} = 7 - 2,375 = 4,625$$

Пример 3: Определить константу гидролиза и степень гидролиза в 0,05 М растворе соли ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Вычислить pH раствора.

$$(K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}, K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}).$$

Решение

Уравнение гидролиза:



$$K_r = K_w / K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 10^{-14} / 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5} = 3,2 \cdot 10^{-5}$$

$$h = \frac{\sqrt{\frac{10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}}}}{1 + \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}}}} = 0,005625 \text{ или } 0,56\%$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} 14 + \frac{1}{2} 4,76 - \frac{1}{2} 4,755 = 7 + 2,38 - 2,3775 = 7,0025$$

Задачи для самостоятельного решения

4.1. Рассчитать константу гидролиза и степень гидролиза соли в 0,100 моль/л растворе ацетата натрия. (Ответ: $5,75 \cdot 10^{-10}$; $7,58 \cdot 10^{-3} \%$)

4.2. Рассчитать константу гидролиза и степень гидролиза соли в 0,050 моль/л растворе сульфита калия. (Ответ: $1,6 \cdot 10^{-7}$; 0,18 %)

4.3. Рассчитать константу гидролиза и степень гидролиза соли в 0,10 моль/л растворе сульфата аммония. (Ответ: $5,7 \cdot 10^{-10}$; $5,3 \cdot 10^{-3} \%$)

4.4. Рассчитать pH растворов: а) 0,030 моль/л нитрата аммония; б) 0,050 моль/л сульфата аммония. (Ответ: 5,38; 5,12)

4.5. Рассчитать pH растворов: а) 0,200 моль/л формиата натрия; б) 0,300 моль/л бензоата натрия; в) 0,250 моль/л гипобромита калия. (Ответ: 8,53; 8,84; 11,0)

4.6. Рассчитать pH растворов: а) 0,100 моль/л фосфата натрия; б) 0,0500 моль/л сульфита калия сульфита; в) 0,0200 моль/л сульфида калия. (Ответ: 12,7; 9,95; 12,5)

4.7. Рассчитать молярную концентрацию раствора хлорида аммония, если pH этого раствора равен 5,20. (Ответ: $6,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

4.8. Рассчитать молярную концентрацию раствора ацетата натрия, если pH этого раствора равен 9,0. (Ответ: 0,17 моль/л)

4.9. Рассчитать молярную концентрацию раствора оксалата натрия, если pH этого раствора равен 8,5. (Ответ: 0,054 моль/л)

4.10. Рассчитать молярную концентрацию раствора арсената калия, если pH этого раствора равен 12. (Ответ: 0,030 моль/л)

4.11. Как изменится pH 0,10 моль/л раствора формиата натрия, если этот раствор разбавить в 10 раз? (Ответ: уменьшится на 0,50)

4.12. Как изменится pH 0,10 моль/л раствора фторида калия, если к 50 мл этого раствора прибавить 200 мл воды? (Ответ: уменьшится на 0,35)

4.13. Рассчитать pH раствора нитрата аммония, содержащего $8,00 \cdot 10^{-3}$ г/мл соли. (Ответ: 5,12)

4.14. Рассчитать pH раствора нитрита калия, содержащего 3,404 г соли в 200 мл раствора. (Ответ: 8,30)

4.15. Рассчитать pH раствора сульфида калия, содержащего 1,65 г соли в 300 мл раствора. (Ответ: 12,7)

4.16. Рассчитать pH раствора фосфата натрия, содержащего 2,05 г соли в 250 мл раствора. (Ответ: 12,5)

4.17. Вычислить pH 0,0500 моль/л растворов: а) гидрофосфата натрия; б) дигидрофосфата натрия. (Ответ: 9,76; 4,68)

4.18. Вычислить pH 0,100 моль/л растворов: а) гидросульфида натрия; б) гидросульфита натрия. (Ответ: 9,80; 4,53)

РАЗДЕЛ 5. РАВНОВЕСИЕ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

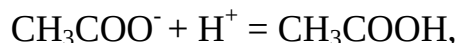
Для поддержания постоянного значения рН используют *буферные растворы*.

Буферные растворы – растворы, в которых концентрация ионов водорода или выражающий ее водородный показатель рН заметно не изменяется при разбавлении и при прибавлении к ним небольшого количества сильной кислоты или щелочи.

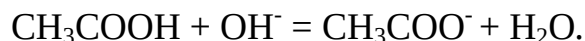
Буферные растворы бывают кислотными и основными. В качестве *буферных растворов* используются обычно растворы слабых кислот или оснований в присутствии своих солей, а также смеси растворов солей многоосновных кислот различной степени замещения.

Свойство *буферных смесей* поддерживать *постоянство рН* раствора при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или сильного основания основано на том, что одна составная часть буферного раствора может взаимодействовать с ионами H^+ кислоты, а другая – с гидроксид-ионами добавленной щелочи.

Например, если к *ацетатному буферу* (смесь уксусной кислоты и ацетата калия) добавить сильной кислоты, то пойдет реакция между ацетат-ионами соли и ионами водорода:



при добавлении сильного основания – реакция нейтрализации уксусной кислоты:



Кислотный буферный раствор состоит из смеси слабой кислоты и сопряженного основания

$$pH = pK_{к-ты} - \lg \frac{C_{к-ты}}{C_{соли}} \quad (5.1)$$

Для буферного раствора, состоящего из слабого основания и сопряженной ему кислоты, концентрацию ионов водорода вычисляют по формуле

$$pH = 14 - pK_{осн-я} + \lg \frac{C_{осн-я}}{C_{соли}} \quad (5.2)$$

Важной характеристикой буферного раствора является *буферная емкость*.

Буферная емкость (π) определяется количеством сильной кислоты или сильного основания, которые при добавлении в буферную систему изменяют на единицу значение рН одного литра буферного раствора.

Буферную ёмкость раствора можно рассчитать по следующему уравнению:

$$\pi(\text{Б}) = 2,3 \frac{C_{\text{HA}} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}} \quad (5.3)$$

Изменение рН раствора при добавлении кислоты рассчитывается по формуле

$$\Delta \text{pH} = - \frac{\Delta C}{\pi(\text{Б})} \quad (5.4)$$

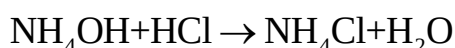
Изменение рН раствора при добавлении основания рассчитывается по формуле

$$\Delta \text{pH} = \frac{\Delta C}{\pi(\text{Б})} \quad (5.5)$$

Пример 1: Смешано 10 мл 0,2 М раствора соляной кислоты и 20 мл 0,3 М раствора аммиака. Вычислить рН полученного раствора?

Решение

Уравнение реакции:



1) Определение количества моль реагирующих веществ до смешивания в заданном объеме :

$$C_{\text{М}} = \frac{n}{V_{\text{р-ра}}}$$

$$n_{\text{HCl}} = C_{\text{М}} \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,2 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n_{\text{NH}_4\text{OH}} = C_{\text{М}} \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,3 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

2) По уравнению реакции:

$$n_{\text{NH}_4\text{OH}} : n_{\text{HCl}} : n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1 : 1 : 1$$

По условию задачи: кол-во молей n_{HCl} - недостаток,

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = n_{\text{HCl}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n_{\text{NH}_4\text{OH}(\text{ост.})} = n_{\text{NH}_4\text{OH}(\text{нач.})} - n_{\text{NH}_4\text{OH}(\text{прореаг.})} = 6 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

3) Объем основного буферного раствор, состоящий из $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ равен

$$V_{p-ра} = 10 + 20 = 30 \text{ мл}$$

4) Определение молярных концентраций NH_4OH и NH_4Cl

$$C_M(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{OH})}{V_{\text{буф. р-ра}}} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}} = 0,133 \text{ моль/л}$$

$$C_M(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{Cl})}{V_{\text{буф. р-ра}}} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}} = 0,066 \text{ моль/л}$$

5) pH основного буферного р-ра рассчитывается по формуле

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_w - \text{pK}_B + \lg \frac{C_B}{C_{\text{соли}}} \\ \text{pH} &= 14 - \text{pK}_{\text{NH}_4\text{OH}} + \lg \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \\ \text{pH} &= 14 - 4,75 + \lg \frac{0,133}{0,066} = 14 - 4,75 + 0,3 = 9,55 \end{aligned}$$

Ответ: $9,55 > 7$; $\text{pH} > 7$ – среда щелочная

Пример 2: Рассчитать pH, буферную ёмкость формиатного буферного раствора, полученного смешиванием 100 мл 0,10 М HCOOH и 200 мл 0,10 М HCOONa . Каким станет pH этого раствора, если к 1 л его добавить $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль сильной кислоты?

Решение

1) Определение количества моль в заданных объемах:

$$\begin{aligned} n_{\text{HCOOH}} &= 100 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} = 0,01 \text{ моль} \\ n_{\text{HCOONa}} &= 200 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} = 0,02 \text{ моль} \end{aligned}$$

2) Объем раствора после смешивания равен: $100 + 200 = 300$ мл

3) Определение молярных концентраций веществ в новом растворе:

$$C_{M \text{ HCOOH}} = (0,01 \cdot 1000) / 300 = 0,033 \text{ моль/л}$$

$$C_{M \text{ HCOONa}} = (0,02 \cdot 1000) / 300 = 0,067 \text{ моль/л}$$

4) Определение pH раствора:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HCOOH}} - \lg \frac{C_{\text{HCOOH}}}{C_{\text{HCOONa}}}$$
$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{0,033}{0,067} = 4,05$$

5) Определение буферной емкости

$$\pi(\text{Б}) = 2,3 \frac{C_{\text{HA}} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}}$$
$$\pi(\text{Б}) = 2,3 \frac{0,033 \cdot 0,067}{0,033 + 0,067} = 0,051 \text{ моль / л}$$

6) Изменение pH раствора при добавлении кислоты:

$$\Delta \text{pH} = - \frac{\Delta C}{\pi(\text{Б})} = - \frac{5 \cdot 10^{-3}}{5,1 \cdot 10^{-2}} = -0,1$$

7) Определение pH раствора: $\text{pH} = 4,05 - 0,1 = 3,95$

Задачи для самостоятельного решения

2.1. Вычислить pH буферных растворов, в 1 л которых содержится:

- а) 0,100 моль уксусной кислоты и 0,0100 моль ацетата натрия;
б) 0,100 моль аммиака и 0,200 моль нитрата аммония. (Ответ: 3,76; 8,94)

2.2. Рассчитать pH буферных растворов, полученных смешиванием:

- а) 15,0 мл 0,500 моль/л раствора уксусной кислоты и 25,0 мл 0,500 моль/л раствора ацетата натрия; б) 10,0 мл 0,0500 моль/л раствора муравьиной кислоты и 15,0 мл 0,0400 моль/л раствора формиата натрия. (Ответ: 4,98; 3,83)

2.3. Рассчитать pH буферных растворов, полученных смешиванием:

- а) 30,0 мл 0,400 моль/л аммиака и 40,0 мл 0,600 моль/л нитрата аммония;
б) 40,0 мл 0,500 моль/л аммиака и 60,0 мл 0,500 моль/л сульфата аммония. (Ответ: 8,94; 8,76)

2.4. Рассчитать pH буферного раствора, содержащего в 1 л раствора 0,100 моль гидрофосфата натрия и 0,300 моль дигидрофосфата натрия. (6,73)

2.5. Рассчитать pH буферного раствора, содержащего в 1 л его 0,0804 моль натрия гидрокарбоната и 0,0398 моль натрия карбоната. (Ответ: 10,0)

2.6. Как изменится pH аммиачного буферного раствора, содержащего 0,15 моль аммиака и 0,20 моль хлорида аммония в 1 л раствора, если к 50 мл этого раствора прибавить: а) 25 мл 0,30 моль/л раствора гидроксида калия; б) 10 мл 0,25 моль/л раствора серной кислоты? Рассчитать буфер-

ную емкость исходного буферного раствора при добавлении сильной кислоты и щелочи. (Ответ: а) Увеличится на 0,90; б) уменьшится на 0,65; 0,13; 0,16)

2.7. Как изменится рН ацетатного буферного раствора, содержащего 0,25 моль уксусной кислоты и 0,30 моль ацетата калия в 1 л раствора, если к 150 мл этого раствора прибавить: а) 50 мл 0,20 моль/л раствора гидроксида бария; б) 25 мл 0,80 моль/л раствора хлороводородной кислоты? Рассчитать буферную емкость исходного буферного раствора при добавлении сильной кислоты и щелочи. (Ответ: а) Увеличится на 0,49; б) уменьшится на 0,44; 0,24; 0,21)

2.8. К 200 мл 0,40 моль/л раствора уксусной кислоты прибавили 9,84 г твердого ацетата натрия (разбавление раствора не учитывать). К полученному буферному раствору прибавили: а) 50 мл 0,60 моль/л раствора гидроксида калия; б) 20 мл 1,0 моль/л раствора серной кислоты. Как изменится рН ацетатного буферного раствора? Рассчитать буферную емкость исходного буферного раствора при добавлении сильной кислоты и щелочи. (Ответ: а) увеличится на 0,30; б) уменьшится на 0,35; 0,47; 0,34)

2.9. К 400 мл 0,20 моль/л раствора аммиака прибавили 3,475 г твердого аммония хлорида (разбавление раствора не учитывать). К полученному буферному раствору прибавили: а) 50 мл 0,20 моль/л раствора серной кислоты; б) 150 мл 0,10 моль/л раствора гидроксида бария. Как изменится рН буферного раствора? Рассчитать буферную емкость исходного буферного раствора при добавлении сильной кислоты и щелочи. (Ответ: а) уменьшится на 0,24; б) увеличится на 0,41; 0,16; 0,14)

2.10. Как изменится рН аммиачного буферного раствора, содержащего по 0,10 моль аммиака и хлорида аммония в 0,25 л раствора, если к 100 мл этого раствора прибавить: а) 0,015 моль хлороводорода; б) 0,025 моль гидроксида калия? Рассчитать буферную емкость исходного буферного раствора. (Ответ: а) Уменьшится на 0,34; б) увеличится на 0,64; 0,33)

2.11. Как изменится рН формиатного буферного раствора, содержащего по 0,25 моль муравьиной кислоты и формиата калия в 500 мл раствора, если к 50 мл этого раствора прибавить: а) 50 мл 0,20 моль/л раствора хлороводородной кислоты; б) 30 мл 0,50 моль/л раствора гидроксида калия? Рассчитать буферную емкость исходного буферного раствора. (Ответ: а) Уменьшится на 0,37; б) увеличится на 0,60; 0,41)

2.12. Рассчитать отношение молярных концентраций муравьиной кислоты и ее натриевой соли в формиатном буферном растворе, если величина рН этого раствора равна 3,15. (Ответ: 4 : 1)

2.13. Рассчитать отношение молярных концентраций аммиака и хлорида аммония в аммиачном буферном растворе, если величина рН этого раствора равна 8,94. (Ответ: 1 : 2)

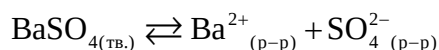
2.14. Сколько мг ацетата натрия надо прибавить к 3,0 мл 0,10 моль/л раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с концентрацией ионов оксония, равной $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л? (Ответ: 9,6 мг)

2.15. Сколько мг хлорида аммония нужно прибавить к 10 мл 0,10 моль/л раствора аммиака, чтобы получить раствор с концентрацией ионов оксония, равной $1,0 \cdot 10^{-9}$ моль/л? (Ответ: 93 мг)

2.16. Сколько граммов ацетата натрия следует прибавить к 5,0 мл 0,10 моль/л раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с pH равным 5,5? (Ответ: 0,23 г)

РАЗДЕЛ 6. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ОСАДОК – НАСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР

Гетерогенная (неоднородная) система состоит из двух фаз: насыщенного раствора электролита и осадка. В этой системе устанавливается динамическое равновесие:



К этой равновесной системе применим закон действия масс, исходя из которого можно сформулировать правило произведения растворимости (ПР): *произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе есть величина постоянная при данной температуре:*

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Если в формуле имеются стехиометрические коэффициенты, то они входят в уравнение как показатели степени, в которые необходимо возвести концентрации ионов, например:

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Произведение растворимости характеризует растворимость вещества: чем больше значение ПР, тем больше растворимость.

При более точных расчетах необходимо вместо концентраций ионов использовать значения активностей, учитывающих электростатические взаимодействия между ионами.

Обычно при решении задач значения коэффициентов активности не рассчитываются.

Растворимость - это общая концентрация вещества в его насыщенном растворе. Выражают S в моль/л, г/л. Значения растворимости малорастворимых соединений находятся в справочниках.

Между произведением растворимости (ПР) и растворимостью (S) существует взаимосвязь.

Если осадок состоит из ионов одинакового заряда (типа АВ), растворимость рассчитывают по формуле

$$S_{AB} = \sqrt{\text{ПР}_{AB}} \quad (6.1)$$

Если осадок состоит из ионов разных зарядов (типа AmBn), растворимость рассчитывают по формуле

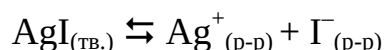
$$S_{\text{AmBn}} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}^T_{\text{AmBn}}}{m^m \cdot n^n}} \quad (6.2)$$

6.1. Расчет ПР по растворимости

Пример 1: Вычислить произведение растворимости иодида серебра AgI, если растворимость этой соли при температуре 25 °С равна $2,865 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Решение

Химическое равновесие в насыщенном растворе AgI описывается уравнением



Выражение произведения растворимости для иодида серебра имеет вид

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]$$

1. Определение растворимости иодида серебра (моль/л).

Так как молярная масса AgI составляет 234,772 г/моль, то концентрация AgI в растворе составит $[\text{AgI}] = 2,865 \cdot 10^{-6} / 234,772 = 1,22 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

2. Определение растворимости иодид-ионов и серебра.

При диссоциации каждого моля иодида серебра образуется 1 моль Ag^+ и 1 моль I^- . Следовательно, их концентрации равны:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = [\text{AgI}] = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

3. Определение ПР AgI

Подставляя значения $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{I}^-]$ в уравнение произведения растворимости, получим:

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = 1,22 \cdot 10^{-8} \cdot 1,22 \cdot 10^{-8} = 1,5 \cdot 10^{-16}.$$

Пример 2: Вычислить произведение растворимости Ag_2CrO_4 , если в 100 мл насыщенного раствора его содержится 0,002156 г.

Решение

1) Определение растворимости хромата серебра (моль/л):

в 100 мл насыщенного раствора содержится 0,002156 г соли

в 1000 мл насыщенного раствора содержится x г соли

$$x = 1000 \cdot 0,002156 / 100 = 0,02156 \text{ г/л.}$$

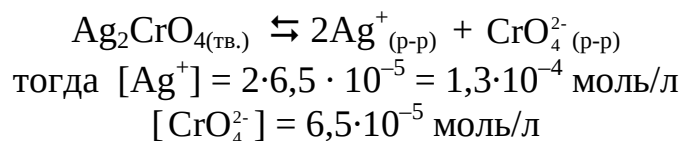
2) Определение растворимости соли Ag_2CrO_4 .

Молярная масса Ag_2CrO_4 равна 331,73 г/моль, тогда растворимость Ag_2CrO_4 (моль/л) будет

$$[\text{Ag}_2\text{CrO}_4] = 0,02156 / 331,73 \text{ моль/л} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

3) Определение растворимости ионов $[Ag^+]$ и $[CrO_4^{2-}]$.

Хромат серебра диссоциирует следующим образом:



4) Определение ПР Ag_2CrO_4

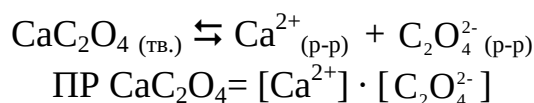
$$ПР_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (1,3 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} \approx 1,1 \cdot 10^{-11}.$$

6.2. Расчет растворимости осадков в воде

Пример 3: Вычислить растворимость оксалата кальция, массовую концентрацию ионов Ca^{2+} и массу кальция в 100 мл раствора, если произведение растворимости его равно $2,57 \cdot 10^{-9}$.

Решение

Химическое равновесие в насыщенном растворе CaC_2O_4 описывается уравнениями:



1) Определение растворимости CaC_2O_4 в (моль/л).

Обозначим растворимость CaC_2O_4 через S моль/л. При диссоциации S молей CaC_2O_4 образуется S молей Ca^{2+} и S молей $C_2O_4^{2-}$. Подставляя эти значения в уравнение произведения растворимости, получим:

$$ПР_{CaC_2O_4} = S \cdot S = 2,57 \cdot 10^{-9};$$
$$S^2 = 2,57 \cdot 10^{-9};$$
$$S = \sqrt{2,57 \cdot 10^{-9}} = 5,07 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

2) Определение растворимости CaC_2O_4 и $[Ca^{2+}]$ в (г/л).

Чтобы найти растворимость CaC_2O_4 (г/л), необходимо молярную растворимость (моль/л) умножить на молярную массу CaC_2O_4 :

$$5,07 \cdot 10^{-5} \cdot 128,10 \approx 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

Чтобы найти массовую концентрацию ионов Ca^{2+} , нужно умножить молярную растворимость на атомную массу Ca^{2+} :

$$5,07 \cdot 10^{-5} \cdot 40,08 \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

3) Массу кальция в 100 мл раствора находим из пропорции:

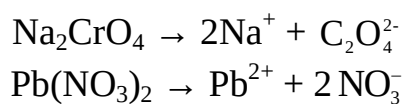
$$\begin{aligned} &\text{в } 1000 \text{ мл раствора} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ г кальция;} \\ &\text{в } 100 \text{ мл раствора} - \quad \quad \quad x \text{ г кальция;} \\ &X = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 100/1000 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ г.} \end{aligned}$$

6.3. Задачи на применение условия выпадения осадка

Пример 4: При какой молярной концентрации хромата натрия начнется выпадение осадка из 0,001 М раствора нитрата свинца?

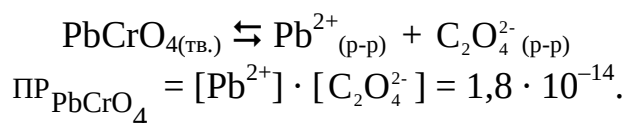
Решение

Уравнения диссоциации хромата натрия и нитрата свинца имеют вид:



Следовательно, молярные концентрации ионов Pb^{2+} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ совпадают с молярными концентрациями солей.

Уравнение межфазового равновесия хромата свинца:



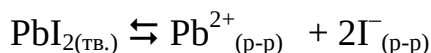
Следовательно,

$$\begin{aligned} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= \text{ПР}_{\text{PbCrO}_4} / [\text{Pb}^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-14} / 0,001 = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.} \\ C_{\text{Na}_2\text{CrO}_4} &= [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Пример 5: Выпадет ли осадок при сливании 100 мл фильтрата, оставшегося от осаждения иодида свинца, с 200 мл 0,1 М раствора хромата натрия?

Решение

1) Химическое равновесие в насыщенном растворе описывается уравнением



Выражение произведения растворимости PbI_2

$$\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 1,1 \cdot 10^{-9}.$$

2) Определение растворимости PbI_2 .

Если растворимость PbI_2 равна S моль/л, то $[Pb^{2+}] = S$ моль/л, а $[I^-] = 2S$ моль/л. Следовательно:

$$PP_{PbI_2} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 1,1 \cdot 10^{-9};$$

$$S = \sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-9} / 4} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

3) Определение концентраций ионов $[Pb^{2+}]$ $[CrO_4^{2-}]$ после сливания растворов:

Объем раствора составит $V = 100 + 200 = 300$ мл

Концентрация ионов Pb^{2+} уменьшится:

$$[Pb^{2+}] = 6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 100/300 = 2,17 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Соответственно уменьшится и концентрация иона $C_2O_4^{2-}$:

$$[CrO_4^{2-}] = 0,1 \cdot 200/300 = 0,067 \text{ моль/л.}$$

4) Для ответа на вопрос о возможности выпадения осадка найдем ионное произведение концентраций (ИП) ионов Pb^{2+} и $C_2O_4^{2-}$ и сравним полученное значение с $PP_{PbCrO_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$:

$$ИП = 2,17 \cdot 10^{-4} \cdot 0,067 = 1,45 \cdot 10^{-5} > 1,8 \cdot 10^{-14}.$$

Следовательно, осадок выпадет.

6.4. Расчет растворимости осадков в присутствии одноименных ионов

Пример 6: Вычислить концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, к 1 л которого прибавлено:

а) $1 \cdot 10^{-4}$ моля KCl ; б) 0,1 моля KCl .

Решение

а) Хлорид-ионы образуются при диссоциации хлорида серебра и при диссоциации хлорида калия. Тогда будем иметь:

$$[Ag^+] \cdot ([Cl^-]_{AgCl} + [Cl^-]_{KCl}) = PP_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

Так как $[Ag^+] = [Cl^-]_{AgCl}$, то

$$[Ag^+]^2 + [Cl^-]_{KCl} \cdot [Ag^+] - 1,56 \cdot 10^{-10} = 0$$

Подставляя значение концентрации KCl и решая квадратное уравнение, получим:

$$[Ag^+] = -10^{-4}/2 + \sqrt{10^{-8}/4 + 1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

б) В данном случае значение $[Cl^-]_{KCl}$ существенно превышает величину $[Cl^-]_{AgCl}$, поэтому величиной $[Cl^-]_{AgCl}$ можно пренебречь. Тогда:

$$[Ag^+][Cl^-]_{KCl} = PP_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10};$$

$$[Ag^+] = PP_{AgCl} / [Cl^-]_{KCl} = 1,56 \cdot 10^{-10} / 0,1 = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

6.5. Расчет растворимости осадка в присутствии разноименных ионов (солевой эффект)

Пример 7: Вычислить растворимость хлорида серебра в 0,01 М растворе $Ca(NO_3)_2$.

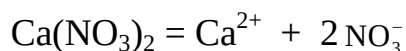
Решение

При решении данной задачи необходимо учитывать солевой эффект. Запишем PP_{AgCl} с учетом коэффициентов активности:

$$PP_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = C_{Ag^+} \cdot f_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-} \cdot f_{Cl^-}$$

Для нахождения коэффициентов активности рассчитаем ионную силу 0,1 моль/л раствора $Ca(NO_3)_2$.

Запишем уравнение диссоциации нитрата кальция:



Следовательно,

$$C_{Ca^{2+}} = C_{Ca(NO_3)_2}$$

$$C_{NO_3^-} = 2C_{Ca(NO_3)_2}$$

Таким образом:

$$I = 1/2 \sum (C_i z_i^2) = 1/2 (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,03 \text{ моль/л.}$$

Коэффициент активности рассчитаем по формуле

$$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Рассчитанная величина $f = 0,771$ для однозарядных ионов Ag^+ и Cl^- совпадает.

Реальное произведение растворимости хлорида серебра рассчитывается по формуле:

$$PP_{AgCl}^P = \frac{PP_{AgCl}^T}{f_{Ag^+} \cdot f_{Cl^-}}$$

Растворимость хлорида серебра рассчитывается по формуле

$$S_{\text{AgCl}}^{\text{p}} = \sqrt{\text{PP}_{\text{AgCl}}^{\text{p}}} = \sqrt{\frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}^{\text{T}}}{f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}}}$$

$$S_{\text{AgCl}}^{\text{p}} = \sqrt{\frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}^{\text{T}}}{f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}}} = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,771 \cdot 0,771}} = 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

Задачи для самостоятельного решения

6.1. Вычислить произведение растворимости хлорида серебра, если молярная концентрация его в насыщенном растворе равна $1,334 \cdot 10^{-5}$ моль/л. (Ответ: $1,78 \cdot 10^{-10}$)

6.2. Вычислить произведение растворимости сульфата свинца, если молярная растворимость его в насыщенном растворе равна $1,26 \cdot 10^{-4}$ моль/л. (Ответ: $1,6 \cdot 10^{-8}$)

6.3. Вычислить произведение растворимости оксалата серебра, если молярная растворимость его в насыщенном растворе равна $2,06 \cdot 10^{-4}$ моль/л. (Ответ: $3,5 \cdot 10^{-11}$)

6.4. Вычислить произведение растворимости фторида кальция, если молярная растворимость его в насыщенном растворе равна $2,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л. (Ответ: $4,0 \cdot 10^{-11}$)

6.5. Вычислить произведение растворимости арсената серебра, если молярная растворимость его в насыщенном растворе равна $1,39 \cdot 10^{-6}$ моль/л. (Ответ: $1,0 \cdot 10^{-22}$)

6.6. Вычислить произведение растворимости иодида висмута, если молярная растворимость его в насыщенном растворе равна $1,32 \cdot 10^{-5}$ моль/л. (Ответ: $8,1 \cdot 10^{-19}$)

6.7. Вычислить произведение растворимости оксалата висмута, если молярная растворимость его в насыщенном растворе равна $3,26 \cdot 10^{-8}$ моль/л. (Ответ: $4,0 \cdot 10^{-36}$)

6.8. Вычислить произведение растворимости йодида меди (I), если в 2,0 л его насыщенного раствора содержится $4,0 \cdot 10^{-4}$ г соли. (Ответ: $1,1 \cdot 10^{-12}$)

6.9. Вычислить произведение растворимости хромата свинца, если в 1,0 л его насыщенного раствора содержится $4,3 \cdot 10^{-5}$ г соли. (Ответ: $1,8 \cdot 10^{-14}$)

6.10. Вычислить произведение растворимости сульфата бария, если в 1 л его насыщенного раствора содержится $2,45 \cdot 10^{-3}$ г соли. (Ответ: $1,1 \cdot 10^{-10}$)

6.11. Вычислить произведение растворимости карбоната цинка, если известно, что в 100 мл его насыщенного раствора содержится $4,8 \cdot 10^{-5}$ г соли. (Ответ: $1,5 \cdot 10^{-11}$)

6.12. Вычислить произведение растворимости хромата серебра, если известно, что в 500 мл его насыщенного раствора содержится $1,08 \cdot 10^{-2}$ г соли. (Ответ: $1,1 \cdot 10^{-12}$)

6.13. Вычислить произведение растворимости свежееосажденного гидроксида магния, если в 500 мл его насыщенного раствора содержится $1,55 \cdot 10^{-2}$ г этого соединения. (Ответ: $6,0 \cdot 10^{-10}$)

6.14. Вычислить произведение растворимости фосфата алюминия, если в 200 мл его насыщенного раствора содержится $1,8 \cdot 10^{-8}$ г соли. (Ответ: $5,75 \cdot 10^{-19}$)

6.15. Вычислить произведение растворимости арсенита серебра, если в 500 мл его насыщенного раствора содержится $5,51 \cdot 10^{-3}$ г соли. (Ответ: $1,0 \cdot 10^{-17}$)

6.16. Вычислить произведение растворимости фосфата серебра, если в 100 мл его насыщенного раствора содержится $2,0 \cdot 10^{-4}$ г соли. (Ответ: $1,4 \cdot 10^{-20}$)

6.17. Вычислить произведение растворимости сульфида висмута, если в 100 мл его насыщенного раствора содержится $8,02 \cdot 10^{-19}$ г соли. (Ответ: $1,0 \cdot 10^{-97}$)

6.18. Вычислить произведение растворимости фосфата кальция, если в 200 мл его насыщенного раствора содержится $4,43 \cdot 10^{-5}$ г соли. (Ответ: $2,0 \cdot 10^{-29}$)

6.19. Вычислить произведение растворимости фосфата магния-аммония, если в 500 мл его насыщенного раствора содержится $4,33 \cdot 10^{-3}$ г соли. (Ответ: $2,5 \cdot 10^{-13}$)

6.20. Рассчитать молярную концентрацию ионов свинца и иодид-ионов в насыщенном растворе иодида свинца. (Ответ: $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

6.21. Чему равна молярная концентрация ионов висмута и иодид-ионов в насыщенном растворе иодида висмута? (Ответ: $1,32 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $3,96 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

6.22. Рассчитать молярную концентрацию ионов бария и фосфат-ионов в насыщенном растворе фосфата бария. (Ответ: $2,67 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $1,78 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

6.23. Рассчитать молярную концентрацию ионов висмута и оксалат-ионов в насыщенном растворе оксалата висмута. (Ответ: $6,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $9,79 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

6.24. Сколько граммов бромидов серебра содержится в 500 мл его насыщенного раствора? (Ответ: $6,83 \cdot 10^{-5}$ г)

6.25. Сколько граммов карбоната бария содержится в 200 мл его насыщенного раствора? (Ответ: $7,9 \cdot 10^{-4}$ г)

6.26. Сколько граммов иодата бария содержится в 600 мл его насыщенного раствора? (Ответ: 0,21 г)

6.27. Сколько граммов иодида золота (III) содержится в 50 мл его насыщенного раствора? (Ответ: $4,01 \cdot 10^{-11}$ г)

6.28. Сколько граммов арсената свинца содержится в 300 мл его насыщенного раствора? (Ответ: $8,85 \cdot 10^{-6}$ г)

6.29. Сколько граммов гексацианоферрата (II) меди растворится в 750 мл воды? (Ответ: $8,1 \cdot 10^{-4}$ г)

6.30. Сколько граммов свинца содержится в 500 мл насыщенного раствора сульфата свинца? (Ответ: $1,31 \cdot 10^{-2}$ г)

6.31. Сколько граммов серебра содержится в 200 мл насыщенного раствора оксалата серебра? (Ответ: $8,9 \cdot 10^{-3}$ г)

6.32. Сколько граммов фторид-ионов содержится в 300 мл насыщенного раствора фторида кальция? (Ответ: $2,46 \cdot 10^{-3}$ г)

6.33. Сколько граммов висмута содержится в 750 мл насыщенного раствора оксалата висмута? (Ответ: $1,02 \cdot 10^{-5}$ г)

6.34. Образуется ли осадок сульфата стронция при смешивании равных объемов растворов хлорида стронция и сульфата калия, если их исходные молярные концентрации составляют $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л? (Ответ: Осадок не образуется)

6.35. Образуется ли осадок хлорида свинца, если смешать равные объемы растворов соляной кислоты с концентрацией 0,02 моль/л и нитрата свинца с молярной концентрацией 0,01 моль/л? (Ответ: Осадок не образуется)

6.36. Смешали равные объемы растворов нитрата серебра и хромата калия с молярными концентрациями по 0,01 моль/л. Образуется ли осадок хромата серебра? (Ответ: Осадок образуется)

6.37. Образуется ли осадок фосфата цинка при смешивании равных объемов 0,005 моль/л раствора нитрата цинка и 0,003 моль/л раствора фосфата калия? (Ответ: Осадок образуется)

6.38. В водном растворе сероводорода концентрация сульфид-ионов равна $1,2 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Образуется ли осадок сульфида свинца при пропускании сероводорода через насыщенный раствор хлорида свинца? (Ответ: Осадок образуется)

6.39. При какой величине pH раствора начнется образование гидроксида железа (III) при прибавлении щелочи к раствору хлорида железа (III) с молярной концентрацией 0,10 моль/л? Разбавление раствора не учитывать. (Ответ: $pH > 1,2$)

6.40. При какой величине pH раствора начнется образование гидроксида алюминия при прибавлении щелочи к раствору сульфата алюминия

с молярной концентрацией 0,010 моль/л? Разбавление раствора не учитывать. (Ответ: $pH > 3,4$)

6.41. При какой величине рН раствора начнется образование гидроксида меди при прибавлении щелочи к раствору нитрата меди с молярной концентрацией 0,20 моль/л. Разбавление раствора не учитывать. (Ответ: $pH > 4,8$)

6.42. При какой величине рН раствора начнется образование гидроксида никеля (II) при прибавлении щелочи к раствору сульфата никеля (II) с молярной концентрацией 0,15 моль/л? Разбавление раствора не учитывать. (Ответ: $pH > 7,1$)

6.43. При какой концентрации карбонатных ионов в растворе начнется перевод сульфата бария в карбонат бария?

6.44. (Ответ: $C(\text{CO}_3^{2-}) > 3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

6.45. При какой концентрации карбонатных ионов в растворе начнется перевод стронция сульфата в карбонат стронция?

6.46. $C(\text{CO}_3^{2-}) > 1,94 \cdot 10^{-7}$ моль/л)

6.47. При какой молярной концентрации арсенат-ионов из насыщенного раствора свинца хлорида выпадет осадок свинца арсената? (Ответ: $C(\text{AsO}_4^{3-}) > 1,01 \cdot 10^{-1,5}$ моль / л)

6.48. Какой должна быть молярная концентрация карбонат-ионов, чтобы из насыщенного раствора кобальта(II) арсената выпал осадок кобальта (II) карбоната? (Ответ: $C(\text{CO}_3^{2-}) > 3,75 \cdot 10^{-5}$ моль /л)

6.49. Какой должна быть молярная концентрация оксалат-ионов, чтобы из насыщенного раствора фосфата кальция выпал осадок оксалата кальция? (Ответ: $C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > 1,07 \cdot 10^{-3}$ моль / л)

6.50. При какой молярной концентрации фосфат-ионов из насыщенного раствора оксалата серебра выпадет осадок фосфата серебра? (Ответ: $C(\text{PO}_4^{3-}) > 1,86 \cdot 10^{-10}$ моль /л)

6.51. Как изменится молярная растворимость иодида серебра, если к его насыщенному раствору добавить иодид калия до концентрации $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л? (Ответ: Уменьшится в $1,1 \cdot 10^4$ раз)

6.52. Во сколько раз молярная растворимость карбоната кадмия в воде больше его молярной растворимости в растворе сульфата кадмия с молярной концентрацией $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. (Ответ: В 5000 раз)

6.53. В водном растворе сероводорода концентрация сульфид-ионов составляет $1,3 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Во сколько раз молярная растворимость сульфида серебра в водном растворе сероводорода меньше его растворимости в воде? (Ответ: В 72 раза)

6.54. Как изменится растворимость иодата свинца, если к его насыщенному водному раствору добавить иодат натрия до концентрации $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ? (Ответ: Уменьшится в 6,2 раза)

6.55. Во сколько раз уменьшится содержание свежееосажденного гидроксида магния в его насыщенном водном растворе при добавлении гидроксида натрия до концентрации $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л? (Ответ: В 22 раза)

6.56. Как изменится молярная растворимость сульфида висмута(III), если в его насыщенном растворе создать концентрацию сульфид-ионов, равную $1,0 \cdot 10^{-13}$ моль/л? (Ответ: Уменьшится в $3,1 \cdot 10^9$ раз)

6.57. Рассчитать молярную растворимость бромида серебра в 0,100 моль/л растворе стронция бромида: а) без учета ионной силы раствора; б) с учетом ионной силы раствора. (Ответ: $2,65 \cdot 10^{-12}$ моль/л; $4,04 \cdot 10^{-12}$ моль/л)

6.58. Чему равна молярная растворимость карбоната цинка в 0,100 моль/л растворе карбоната натрия: а) без учета ионной силы раствора; б) с учетом ионной силы раствора? (Ответ: $1,45 \cdot 10^{-12}$ моль/л; $8,22 \cdot 10^{-10}$ моль/л)

6.59. Чему равна молярная растворимость хромата свинца в 0,10 моль/л растворе хромата калия: а) без учета ионной силы раствора; б) с учетом ионной силы раствора? (Ответ: $1,8 \cdot 10^{-13}$ моль/л; $1,0 \cdot 10^{-12}$ моль/л)

6.60. Чему равна молярная растворимость гексацианоферрата (II) меди в 0,0500 моль/л растворе гексацианоферрата (II) калия: а) без учета ионной силы раствора; б) с учетом ионной силы раствора? (Ответ: $2,55 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $2,08 \cdot 10^{-7}$ моль/л)

6.61. Как изменится растворимость сульфата свинца(II), если к 100 мл его насыщенного раствора прибавить 0,348 г сульфата калия? Изменением объема пренебречь. (Ответ: Уменьшится в 158 раз)

6.62. Как изменится растворимость хромата серебра, если к 200 мл его насыщенного раствора прибавить 0,388 г хромата калия? Изменением объема пренебречь. (Ответ: Уменьшится в 12,4 раза)

6.63. Как изменится растворимость фосфата серебра, если к 250 мл его насыщенного раствора прибавить 0,531 г фосфата калия? Изменением объема пренебречь. (Ответ: Уменьшится в 12,9 раз)

6.64. Как изменится растворимость оксалата висмута, если к 500 мл его насыщенного раствора прибавить 0,067 г оксалата натрия? Изменением объема раствора пренебречь. (Ответ: Уменьшится в $1,03 \cdot 10^6$ раз)

6.65. Сколько граммов кадмия содержится в 500 мл насыщенного раствора свежееосажденного гидроксида кадмия, если концентрация гидроксида калия в этом растворе равна $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л? ($1,2 \cdot 10^{-4}$ г)

6.66. Сколько граммов бария находится в 200 мл насыщенного раствора иодата бария, содержащего 0,428 г иодата калия? (Ответ: $4,1 \cdot 10^{-4}$ г)

6.67. Сколько граммов оксалата кальция может раствориться в 200 мл 0,10 моль/л раствора: а) оксалата натрия; б) хлорида кальция? Решение дать с учетом ионной силы раствора. (Ответ: $3,34 \cdot 10^{-6}$ г; $3,34 \cdot 10^{-6}$ г)

6.68. Сколько граммов гидроксида меди может раствориться в 350 мл 0,20 моль/л раствора: а) нитрата меди; б) гидроксида калия? Решение дать с учетом ионной силы раствора. (Ответ: $1,69 \cdot 10^{-8}$ г; $2,7 \cdot 10^{-16}$ г)

6.69. Сколько граммов арсената свинца может раствориться в 500 мл 0,15 моль/л раствора: а) нитрата свинца; б) арсената натрия? Решение дать с учетом ионной силы раствора. (Ответ: $1,26 \cdot 10^{-13}$ г; $1,35 \cdot 10^{-9}$ г)

6.70. Сколько граммов хромата серебра хромата может раствориться в 500 мл 0,010 моль/л раствора: а) нитрата серебра; б) хромата калия? (Ответ: $1,82 \cdot 10^{-6}$ г; $8,7 \cdot 10^{-4}$ г)

6.71. Сколько граммов фторида кальция может быть растворено в 200 мл 0,010 моль/л раствора: а) хлорида кальция; б) фторида калия? (Ответ: $4,94 \cdot 10^{-4}$ г; $6,25 \cdot 10^{-6}$ г)

6.72. Сколько граммов фосфата серебра может раствориться в 100 мл 0,10 моль/л раствора: а) фосфата натрия; б) ацетата серебра? Решение дать с учетом ионной силы раствора. (Ответ: $1,26 \cdot 10^{-5}$ г; $6,4 \cdot 10^{-15}$ г)

6.73. Вычислить молярную растворимость иодата свинца в 0,10 моль/л растворе нитрата калия. (Ответ: $6,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

6.74. Сколько граммов свежесажженного гидроксида никеля может раствориться в 200 мл 0,050 моль/л растворе нитрата калия? (Ответ: $2,1 \cdot 10^{-4}$ г)

6.75. Сколько граммов фосфата бария может раствориться в 250 мл 0,250 моль/л раствора хлорида натрия? Решение дать с учетом ионной силы раствора. (Ответ: $4,98 \cdot 10^{-6}$ г)

6.76. Сколько граммов фосфата серебра может раствориться в 250 мл раствора, содержащего 4,25 г нитрата натрия? Решение дать с учетом ионной силы раствора. (Ответ: $9,47 \cdot 10^{-4}$ г)

6.77. Как изменится молярная растворимость иодида серебра, если в его насыщенный раствор добавить нитрат бария до концентрации 0,017 моль/л? Изменением объема раствора пренебречь. (Ответ: Увеличится в 1,2 раза)

6.78. Как изменится молярная растворимость оксалата кальция, если в его насыщенный раствор добавить хлорид калия до концентрации 0,10 моль/л? Изменением объема раствора пренебречь. (Ответ: Увеличится в 2,3 раза)

6.79. Как изменится молярная растворимость оксалата висмута, если в 500 мл его насыщенного раствора добавить 7,1 г сульфата натрия? Изменением объема раствора пренебречь. (Ответ: Увеличится в 3,7 раза)

РАЗДЕЛ 7. РАВНОВЕСИЕ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

Количественной характеристикой окислительно-восстановительной системы $aOx + ne \rightarrow bRed$ является окислительно-восстановительный потенциал, величина которого вычисляется по уравнению Нернста:

$$\varepsilon_{Ox/Red} = \varepsilon_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} + \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \quad (7.1)$$

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



$$\varepsilon_{Ox/Red} = \varepsilon_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} + \lg \frac{[Ox]^a \cdot [H^+]^m}{[Red]^b} \quad (7.2)$$

Глубина протекания реакций определяется константой равновесия:

$$\lg Kp = \frac{n(\varepsilon_{Ox_1/Red_1}^0 - \varepsilon_{Ox_2/Red_2}^0)}{0,059} \quad (7.3)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции окисления – восстановления (наименьшее общее кратное числа электронов, участвующих в реакции).

Расчет стандартных потенциалов полуреакции

Если стандартные потенциалы полуреакций $Ox_1 + ne \leftrightarrow Red_1$ и $Ox_2 + me \leftrightarrow Red_2$ известны (ε_1^0 и ε_2^0), стандартный потенциал полуреакции $Ox_1 + (m+n)e \leftrightarrow Red_1$ можно рассчитать по формуле

$$\varepsilon_3^0 = \frac{n\varepsilon_1^0 + m\varepsilon_2^0}{m+n}; \quad (7.4)$$

Для расчета стандартного потенциала полуреакций, получаемых сочетанием полуреакций окисления или восстановления, и реакции осаждения используются формулы:

- если окисленная форма представляет собой малорастворимое соединение:

$$\varepsilon_{OxA/Red} = \varepsilon_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \Pi_{OxA} \quad (7.5)$$

- если восстановленная форма представляет собой малорастворимое соединение:

$$\varepsilon_{\text{Ox/RedA}} = \varepsilon_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\text{PP}_{\text{RedA}}} \quad (7.6)$$

Для расчета стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием полуреакций окисления или восстановления и реакции комплексообразования, используются формулы:

- если окисленная форма связана в комплекс:

$$\varepsilon_{\text{OxL/Red}} = \varepsilon_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_n} \quad (7.7)$$

- если восстановленная форма связана в комплекс:

$$\varepsilon_{\text{Ox/RedL}} = \varepsilon_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta_n \quad (7.8)$$

- если обе формы связаны в комплекс:

$$\varepsilon_{\text{OxLn/RedLp}} = \varepsilon_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\beta_p}{\beta_n} \quad (7.9)$$

Расчет стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием полуреакции окисления или восстановления и реакции протонирования, используется:

- если протонируется окисленная форма:

$$\varepsilon_{\text{HOx/Red}} = \varepsilon_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_{\text{HOx}}^a \quad (7.10)$$

- если протонируется восстановленная форма:

$$\varepsilon_{\text{Ox/HRed}} = \varepsilon_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_{\text{HRed}}^a} \quad (7.11)$$

- если протонируются восстановленная и окисленная формы:

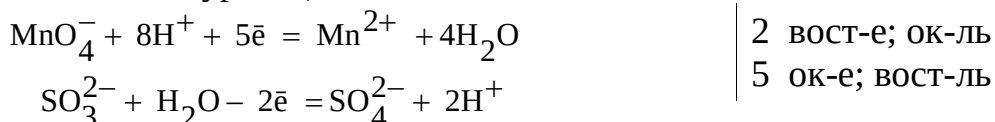
$$\varepsilon_{\text{HOx/HRed}} = \varepsilon_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_{\text{HOx}}^a}{K_{\text{HRed}}^a} \quad (7.12)$$

Расчет констант равновесия окислительно-восстановительных реакций

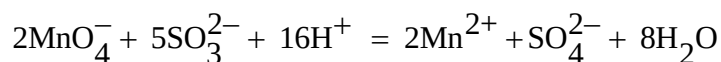
Пример 1: Вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ и сделать вывод о ее направлении.

Решение

1) Уравнения полуреакций :



Суммарное уравнение:



2) Пользуясь таблицей [6] приложения выписывают значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:

$$\varepsilon^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}, \quad \varepsilon^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = +0,17 \text{ В}.$$

Число электронов, участвующих в реакции, $n = 2 \cdot 5 = 10$.

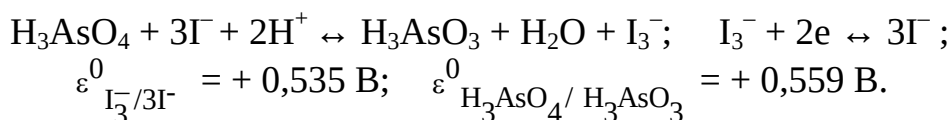
3) Расчет константы равновесия:

$$\lg K_p = \Delta \varepsilon^0 \cdot n / 0,059 = (1,51 - 0,17) \cdot 10 / 0,059 = 231,0, \\ K_p = 10^{231} \gg 1.$$

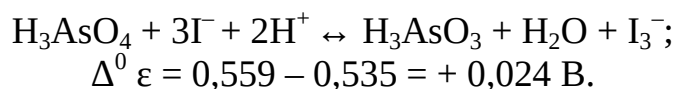
Следовательно, реакция будет протекать в прямом направлении.

Пример 2: Рассчитайте константу равновесия реакции между арсенатом натрия и иодидом калия при $\text{pH} = 0$.

Решение



Для полной реакции:



Положительная разность потенциалов указывает на протекание реакции слева направо:

$$\lg K_p = \frac{\Delta \varepsilon^0 \cdot 2}{0,059} = \frac{0,024 \cdot 2}{0,059} = 0,81; \quad K_p = 10^{0,81},$$

следовательно, глубина протекания реакции невелика, поскольку разность потенциалов при pH = 0 небольшая.

Расчет окислительно-восстановительного потенциала

Пример 3: Вычислить окислительно-восстановительный потенциал, если к 15,0 мл 0,20 М раствора KMnO_4 добавили 50,0 мл 0,10 М раствора Na_2SO_3 при pH = 1.

Решение

При смешении растворов протекает реакция (см. пример 1). Потенциал раствора после смешения будет определяться веществом, которое находится в избытке. Рассчитаем количество вещества (моль) в обоих растворах:

$$\begin{aligned} n_{\text{экв.}} \text{KMnO}_4 &= 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,20 \cdot 5 = 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \\ n_{\text{экв.}} \text{Na}_2\text{SO}_3 &= 50,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,10 \cdot 2 = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль.} \end{aligned}$$

В избытке находится KMnO_4 . После протекания реакции в растворе будет содержаться

$$\begin{aligned} n_{\text{экв.}} \text{MnO}_4^- &= 15,0 \cdot 10^{-3} - 10,0 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \\ n \text{MnO}_4^- &= 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль;} \\ n_{\text{экв.}} \text{Mn}^{2+} &= 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \rightarrow n \text{Mn}^{2+} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль.} \end{aligned}$$

Объем раствора после смешения составит:

$$15,0 + 50,0 = 65,0 \text{ мл} = 65 \cdot 10^{-3} \text{ л.}$$

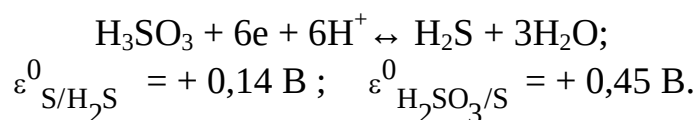
Рассчитаем концентрации ионов:

$$\begin{aligned} C \text{MnO}_4^- &= 1,0 \cdot 10^{-3} / 65 \cdot 10^{-3} = 0,0154 \text{ моль/л;} \\ C_{\text{Mn}^{2+}} &= 2,0 \cdot 10^{-3} / 65 \cdot 10^{-3} = 0,0308 \text{ моль/л;} \\ C_{\text{H}^+} &= 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} = 0,1 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Рассчитаем окислительно-восстановительный потенциал раствора:

$$\begin{aligned} e_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} &= e_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + 0,059/5 \cdot \lg ([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]) = \\ &= 1,51 + 0,059/5 \cdot \lg (0,0154 \cdot (0,1)^8 / 0,0308) = 1,49 \text{ В.} \end{aligned}$$

Пример 4: Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции:



Решение

Сочетание двух полуреакций:



для которых известны стандартные потенциалы, дает полуреакцию



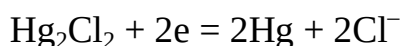
стандартный потенциал которой равен:

$$\varepsilon_{\text{H}_3\text{SO}_3/\text{H}_2\text{S}}^0 = \frac{2\varepsilon_1^0 + 4\varepsilon_2^0}{6} = \frac{2 \cdot 0,14 + 4 \cdot 0,45}{6} = 0,35 \text{ В}.$$

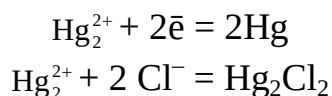
Пример 5: Вычислить окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ в присутствии ионов Cl^- , приняв концентрацию ионов Cl^- равной 0,1 моль/л.

Решение

В присутствии ионов Cl^- в растворе образуется малорастворимое соединение Hg_2Cl_2 . Полуреакцию:



можно представить, как сочетание реакций окисления-восстановления и осаждения:



Пользуясь таблицами [6 и 3] приложения: $\varepsilon_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 = 0,792 \text{ В}$,
 $\text{пр}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1,3 \cdot 10^{-18}$.

Равновесная концентрация ионов ртути (I) определяется как растворимость Hg_2Cl_2 при $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ моль/л}$ и составляет:

$$\text{С}_{\text{Hg}_2^{2+}} = \text{пр}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} / [\text{Cl}^-]^2 = 1,3 \cdot 10^{-18} / (0,1)^2 = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}.$$

Отсюда

$$e_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,792 + 0,059/2 \lg 1,3 \cdot 10^{-16} = 0,323 \text{ В.}$$

Пример 6: Определите, можно ли использовать в стандартных условиях соли Fe^{3+} для окисления ионов F^- , Cl^- , Br^- и I^- до простых веществ.

Решение

Находим по таблице значения стандартных потенциалов, соответствующих полуреакций:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 &= 0,771 \text{ В}, \quad \varepsilon_{\text{F}_2/\text{F}^-}^0 = 2,85 \text{ В}, \quad \varepsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1,34 \text{ В}, \\ \varepsilon_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 &= 1,08 \text{ В}, \quad \varepsilon_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0,53 \text{ В}. \end{aligned}$$

Поскольку потенциал окислителя должен быть больше потенциала восстановителя, то ион Fe^{3+} может окислять до простых веществ только ион I^- .

Задачи для самостоятельного решения

7.1. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары железо (III) – железо (II), если отношение молярных концентраций окисленной и восстановленной форм в растворе равно: а) 1:1; б) 10:1; в) 1:10. (Ответ: 0,77 В; 0,83 В; 0,71 В)

7.2. Как изменится реальный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары церий (IV) – церий (III) по сравнению со стандартным, если: а) увеличить концентрацию окисленной формы в 20 раз; б) увеличить концентрацию восстановленной формы в 5 раз? (Ответ: Возрастет на 0,077 В; уменьшится на 0,041 В)

7.3. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал электрода, опущенного в раствор, в котором молярные концентрации перманганата калия и сульфата марганца (II) одинаковы, а pH равен 1. (Ответ: 1,42 В)

7.4. Чему равен реальный окислительно-восстановительный потенциал электрода, опущенного в раствор, 1 л которого содержит по 0,0100 моль бромата калия, бромиды калия и хлороводорода? (Ответ: 1,33 В)

7.5. Как изменится реальный окислительно-восстановительный потенциал электрода, опущенного в раствор, содержащий хлорат калия и хлорид калия в равных молярных концентрациях, если pH этого раствора изменить от 5 до 1? (Ответ: Увеличится на 0,24 В)

7.6. Чему равен реальный окислительно-восстановительный потенциал раствора, в котором молярные концентрации иодата калия и иодида калия равны $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, соответственно, при pH раствора 2? (Ответ: 0,94 В)

7.7. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал системы, полученной при смешивании 30 мл 0,15 моль/л раствора сульфата церия (IV) с 20 мл 0,050 моль/л раствора сульфата церия (III)? (Ответ: 1,79 В)

7.8. Смешали растворы перманганата калия и сульфата марганца (II) в объемном соотношении 1:10. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал полученного раствора, если концентрации исходных растворов составляли по 0,100 моль/л, а pH полученного раствора равен 2. (Ответ: 1,31 В)

7.9. Рассчитать реальный окислительно-восстановительный потенциал раствора, полученного при смешивании 30 мл 0,20 моль/л раствора бромата калия, 60 мл 0,10 моль/л раствора бромида калия и 10 мл 0,050 моль/л раствора серной кислоты. (Ответ: 1,33 В)

7.10. Чему равен окислительно-восстановительный потенциал раствора, полученного смешиванием 100 мл 0,10 моль/л раствора дихромата калия, 50 мл 0,10 моль/л раствора хлорида хрома (III) и 100 мл 0,125 моль/л раствора серной кислоты? (Ответ: 1,21 В)

7.11. В 200 мл раствора серной кислоты растворили 0,0400 г сульфата железа (III) и 0,304 г сульфата железа (II). Чему равен окислительно-восстановительный потенциал полученного раствора? (Ответ: 0,71 В)

7.12. В 100 мл воды растворили 0,588 г дихромата калия и 2,234 г хлорида хрома (III). Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал полученного раствора, если pH его равен 6. (Ответ: 0,50 В)

7.13. Окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары олово (IV) – олово (II) равен 0,20 В. Чему равно отношение молярных концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пары в растворе? (Ответ: 50:1)

7.14. Окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары железо (III) – железо (II) равен 0,712 В. Чему равно отношение молярных концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пары в растворе? (Ответ: 1:10)

7.15. При каком значении pH окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары бромат-бромид в кислой среде составляет 1,28 В, если молярные концентрации окисленной и восстановленной форм равны между собой? (Ответ: 2,88)

7.16. Смешаны подкисленные серной кислотой 0,10 моль/л раствор перманганата калия и 0,40 моль/л раствор сульфата марганца (II) в объемном соотношении 4:1. Рассчитать pH полученного раствора, если окислительно-восстановительный потенциал этого раствора равен 1,17 В. (Ответ: 3,6)

7.17. Рассчитать, можно ли осуществить в стандартных состояниях веществ реакцию окисления хлорид-ионов ионами церия(IV)? (Ответ: Можно, т.к. $\Delta E^\circ > 0$)

7.18. Рассчитать, можно ли в стандартных состояниях веществ окислить хлорид-ионы перманганат-ионами в кислой среде? (Ответ: Можно, т.к. $\Delta E^\circ > 0$)

7.19. Рассчитать, можно ли в стандартных состояниях веществ окислить ионы железа (II) ионами церия (IV)? (Ответ: Можно, т.к. $\Delta E^\circ > 0$)

7.20. Рассчитать, можно ли в стандартных состояниях веществ окислить ионы железа (II) ионами олова (IV)? (Ответ: Нельзя, т.к. $\Delta E^\circ < 0$)

7.21. Рассчитать, можно ли в стандартных состояниях веществ осуществить реакцию окисления тиосульфат-ионов до тетратионат-ионов триодид-ионами? (Ответ: Можно, т.к. $\Delta E^\circ > 0$)

7.22. Рассчитать, можно ли в стандартных состояниях веществ осуществить реакцию окисления бромид-ионов до свободного брома перманганат-ионами в кислой среде? (Ответ: Можно, т.к. $\Delta E^\circ > 0$)

7.23. Раствор содержит редокс-пару из хлора и ионов хлора в стандартных состояниях веществ и редокс-пару из бромата калия и бромида калия с молярными концентрациями по 0,10 моль/л. Какой процесс может пойти в системе, если pH раствора в ходе реакции равен: а) 1; б) 5? (Ответ: (а) окисление хлорид-ионов; б) окисление бромид-ионов)

7.24. Раствор содержит редокс-пару из брома и бромида калия и редокс-пару из дихромата калия и хлорида хрома (III). Молярные концентрации всех указанных реагентов равны по 0,10 моль/л. Какой процесс может пойти в системе, если pH раствора в ходе реакции равен: а) 1; б) 4? (Ответ: (а) окисление бромид-ионов; б) окисление ионов хрома (III))

7.25. Какой процесс может пойти в системе, содержащей дихромат калия и иодид калия с молярными концентрациями по 0,010 моль/л и иодноватистую кислоту и сульфат хрома (III) с молярными концентрациями по 0,10 моль/л, если pH раствора в процессе реакции равен: а) 4; б) 2? (Ответ: (а) окисление ионов хрома (III); б) окисление иодид-ионов)

7.26. Какой процесс может пойти в системе, содержащей бромат калия и сульфат марганца (II) с молярными концентрациями по 0,010 моль/л и перманганат калия и бромид калия с молярными концентрациями по 0,10 моль/л, если pH раствора в процессе реакции равен: а) 1; б) 3? (Ответ: (а) окисление бромид-ионов; б) окисление ионов марганца(II))

7.27. Рассчитать константу равновесия реакции:



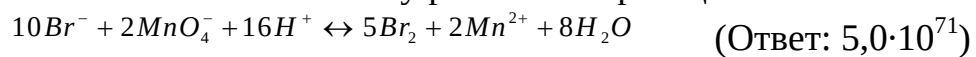
7.28. Рассчитать константу равновесия реакции:



7.29. Рассчитать константу равновесия реакции:



7.30. Рассчитать константу равновесия реакции:

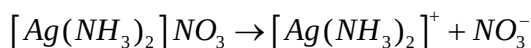


7.31. Сравнить полноту окисления иодид-ионов ионами железа (III) и дихромат-ионами в стандартных состояниях веществ. (Ответ: увеличится в $6,0 \cdot 10^{72}$ раз)

РАЗДЕЛ 8. РАВНОВЕСИЕ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

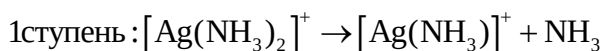
Равновесия в растворах комплексных соединений

В водных растворах комплексных соединений устанавливаются сложные химические равновесия. Так, при растворении аммиачного комплекса серебра вначале происходит *первичная электролитическая диссоциация* – отщепляются ионы внешней сферы:



При первичной диссоциации комплекса, имеющего ионы во внешней сфере, соединение ведет себя как сильный электролит - распадается на ионы полностью. Внутренняя сфера связана с внешней ионной связью.

Затем происходит *вторичная диссоциация* комплекса уже по типу слабого электролита - отщепляются лиганды внутренней сферы.



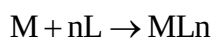
Между центральным ионом и лигандами образуются ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму.

Каждая ступень диссоциации внутренней сферы комплекса характеризуется своей константой химического равновесия, которая называется константой нестойкости K_n .

$$K_{n,1} = \frac{[AgNH_3]^+ \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)_2]^+}; K_{n,2} = \frac{[Ag]^+ \cdot [NH_3]}{[AgNH_3]^+}$$

Константа равновесия реакции комплексообразования называется константой устойчивости β .

Например:



$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

Константа устойчивости обратно пропорциональна константе нестойкости.

$$\beta = \frac{1}{K_H}$$

Расчет равновесных концентраций ионов

Пример 1: Вычислить окислительно-восстановительный потенциал пары Cd^{2+}/Cd в растворе, содержащем 0,1 моль/л CdCl_2 и 3 моль/л KCN .

Решение

Окислительно-восстановительный потенциал пары Cd^{2+}/Cd рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = \varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + 0,059/2 \cdot \lg [\text{Cd}^{2+}]$$

В растворе протекает реакция комплексообразования:



поэтому равновесная концентрация ионов Cd^{2+} определяется процессом комплексообразования, протекающим в присутствии избытка CN^- . Равновесие образования комплекса $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ характеризуется константой устойчивости:

$$\beta_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} = [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] / ([\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4) = 1,29 \cdot 10^{17}.$$

При значительном избытке лиганда и достаточно большой константе устойчивости можно принять, что $[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = C_{\text{M}}\text{Cd}^{2+} = 0,1$ моль/л, $[\text{CN}^-] = C_{\text{M}}\text{CN}^- - 4 C_{\text{M}}\text{Cd}^{2+} = 3 - 4 \cdot 0,1 = 2,6$ моль/л.

Равновесную концентрацию ионов Cd^{2+} рассчитаем по формуле

$$\begin{aligned} [\text{Cd}^{2+}] &= C_{\text{M}}\text{Cd}^{2+} / [\beta_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} \cdot (C_{\text{M}}\text{CN}^- - 4 C_{\text{M}}\text{Cd}^{2+})] = \\ &= 0,1 / 1,29 \cdot 10^{17} \cdot (2,6)^4 = 1,69 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Найдем по справочнику $\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,402$ В.

Отсюда

$$\varepsilon_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = -0,402 + 0,059/2 \cdot \lg 1,69 \cdot 10^{-20} = -0,985 \text{ В.}$$

Задачи для самостоятельного решения

8.1. Рассчитать равновесную концентрацию ионов серебра(I) в 0,10 моль/л растворе тиосульфатоаргентата (I) калия. (Ответ: $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

8.2. Рассчитать равновесные концентрации ионов серебра (I) и цианид-ионов в 0,20 моль/л растворе дицианоаргентата (I) калия. (Ответ: $8,9 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л)

8.3. Рассчитать равновесные концентрации аммиака и ионов золота (I) в 0,10 моль/л растворе нитрата диамминзолота(I). (Ответ: $5,8 \cdot 10^{-10}$ моль/л; $2,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л)

8.4. Рассчитать равновесные концентрации ионов серебра (I) и тиосульфат-ионов в 0,10 моль/л растворе тритиосульфатоаргентата (I) калия. (Ответ: $7,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

8.5. Рассчитать равновесные концентрации ионов ртути (II) и сульфит-ионов в 0,10 моль/л растворе трисульфитомеркура (II) натрия. (Ответ: $1,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $4,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л)

8.6. Рассчитать равновесные концентрации ионов свинца (II) и иодид-ионов в 0,20 моль/л растворе тетраиодоплюмбата (II) калия. (Ответ: 0,039 моль/л; 0,16 моль/л)

8.7. Рассчитать равновесные концентрации аммиака и ионов цинка в 0,30 моль/л растворе хлорида тетраамминцинка. (Ответ: $4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

8.8. Рассчитать равновесные концентрации ионов кадмия и иодид-ионов в 0,20 моль/л растворе пентаиодокадмиата калия. (Ответ: 0,028 моль/л; 0,14 моль/л)

8.9. Рассчитать равновесные концентрации ионов никеля (II) и цианид-ионов в 0,10 моль/л растворе пентацианоникколата (II) калия. (Ответ: $1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $8,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

8.10. Рассчитать равновесные концентрации ионов железа (III) и цианид-ионов в 0,20 моль/л растворе гексацианоферрата (III) калия. (Ответ: $9,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $5,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л)

8.11. Рассчитать равновесные концентрации ионов железа (II) и цианид-ионов в 0,10 моль/л растворе гексацианоферрата (II) калия. (Ответ: $8,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

8.12. Рассчитать равновесную концентрацию ионов алюминия в 0,10 моль/л растворе тетрагидроксоалюмината натрия. (Ответ: $5,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

8.13. Рассчитать равновесную концентрацию ионов хрома (III) в 0,10 моль/л растворе тетрагидроксохромата (III) калия. (Ответ: $4,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л)

8.14. Вычислить величину константы устойчивости комплексного иона диамминсеребра (I), если в 0,100 моль/л растворе этого иона равновес-

ные концентрации центрального атома комплексообразователя и лигандов соответственно равны $1,14 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $2,28 \cdot 10^{-3}$ моль/л. (Ответ: $1,7 \cdot 10^7$)

8.15. Вычислить величину константы устойчивости комплексного иона гексаамминкобальта (III), если в 0,100 моль/л растворе этого иона равновесные концентрации ионов кобальта (III) и аммиака соответственно равны $1,45 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $8,70 \cdot 10^{-6}$ моль/л. (Ответ: $1,6 \cdot 10^{35}$)

8.16. Рассчитать равновесную концентрацию ионов ртути (II) в 0,10 моль/л растворе тетрабромомеркурата (II) калия, содержащем бромид калия в концентрации 0,50 моль/л. (Ответ: $1,6 \cdot 10^{-21}$ моль/л)

8.17. Рассчитать равновесную концентрацию ионов кадмия в 0,10 моль/л растворе тетратианокадмата калия, содержащем цианид калия в концентрации 1,0 моль/л. (Ответ: $7,8 \cdot 10^{-19}$ моль/л)

8.18. Рассчитать равновесную концентрацию ионов висмута (III) в 0,10 моль/л растворе гексаиодовисмутата (III) калия, содержащем иодид калия в концентрации 0,10 моль/л. (Ответ: $7,9 \cdot 10^{-15}$ моль/л)

8.19. Как изменится равновесная концентрация ионов цинка в 0,20 моль/л растворе тетрагидроксоцинката натрия, если pH этого раствора увеличить с 11 до 12? (Ответ: уменьшится в 10000 раз)

8.20. Рассчитать равновесную концентрацию ионов алюминия в 0,25 моль/л растворе тетрагидроксоалюмината натрия при pH раствора 11,5. (Ответ: $2,5 \cdot 10^{-24}$ моль/л)

8.21. Рассчитать равновесную концентрацию ионов хрома (III) в 0,15 моль/л растворе тетрагидроксохромата (III) калия при pH раствора 12,5. (Ответ: $3,8 \cdot 10^{-24}$ моль/л)

8.22. Рассчитать равновесную концентрацию ионов цинка в 0,25 моль/л растворе тетрагидроксоцинката натрия при pH раствора 12,75. (Ответ: $4,0 \cdot 10^{-11}$ моль/л)

8.23. Как изменится равновесная концентрация ионов алюминия в 0,15 моль/л растворе тетрагидроксоалюмината натрия, если pH этого раствора увеличить с 11 до 12,5? (Ответ: уменьшится в 10^6 раз)

8.24. Как изменится равновесная концентрация ионов хрома (III) в 0,25 моль/л растворе тетрагидроксохромата (III) натрия, если pH этого раствора уменьшить с 13,3 до 11,5? (Ответ: увеличится в $1,6 \cdot 10^7$ раз).

8.25. Как изменится равновесная концентрация ионов бериллия в 0,10 моль/л растворе тетрагидроксобериллата натрия, если pH этого раствора уменьшить с 12,0 до 10,5? (Ответ: увеличится в 10^6 раз).

8.26. Как изменится равновесная концентрация ионов серебра (I) в 0,20 моль/л растворе дицианоаргентата (I) калия, если в этот раствор добавить твердый цианид калия (разбавление не учитывать) до концентрации 1,0 моль/л? (Ответ: уменьшится в $3,2 \cdot 10^{11}$ раз)

8.27. Как изменится равновесная концентрация ионов кадмия в 0,10 моль/л растворе пентаиодокадмата калия, если в раствор добавить

твёрдый иодид калия (разбавление не учитывать) до концентрации 1,0 моль/л. (Ответ: уменьшится в $3,5 \cdot 10^4$ раз)

8.28. Чему равна равновесная концентрация ионов цинка в растворе, полученном смешиванием равных объемов 2,0 моль/л раствора хлорида цинка и 12,0 моль/л раствора аммиака, если образуется комплексный ион тетраамминцинк? (Ответ: $5,2 \cdot 10^{-11}$ моль/л)

8.29. Рассчитать равновесную концентрацию ионов железа (III) в растворе, полученном смешиванием 10 мл 0,10 моль/л раствора железа (III) хлорида и 40 мл 0,40 моль/л раствора фторида натрия, если образуется гексафтороферрат (III)-ион. (Ответ: $2,5 \cdot 10^{-14}$ моль/л)

8.30. Чему равна равновесная концентрация ионов висмута (III) в растворе, полученном смешиванием 20 мл 0,30 моль/л раствора нитрата висмута (III) и 30 мл 1,5 моль/л раствора иодида калия, если образуется комплексный гексаиодовисмутат (III)-ион? (Ответ: $2,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л)

8.31. Чему равна равновесная концентрация ионов серебра (I) в растворе, полученном смешиванием 30 мл 0,10 моль/л раствора нитрата серебра и 20 мл 1,0 моль/л раствора тиосульфата калия, если образуется комплексный тритиосульфатоаргентат (I)-ион? (Ответ: $4,0 \cdot 10^{-14}$ моль/л)

8.32. Чему равна равновесная концентрация ионов кадмия в растворе, полученном смешиванием 15 мл 0,20 моль/л раствора сульфата кадмия и 45 мл 0,80 моль/л раствора иодида калия, если образуется комплексный пентаиодокадмат-ион? (Ответ: $6,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

8.33. Образуется ли осадок иодида серебра, если к 2 мл 0,2 моль/л раствора нитрата диамминсеребра (I) прилить равный объем 1 моль/л раствора иодида натрия? (Ответ: осадок образуется)

8.34. Образуется ли осадок хлорида серебра, если к 2 мл 0,002 моль/л раствора дицианоаргентата (I) калия прибавить равный объем 0,02 моль/л раствора хлорида калия? (Ответ: осадок не образуется)

8.35. Образуется ли осадок хромата серебра, если к 2 мл 0,002 моль/л раствора тритиосульфатоаргентата (I) натрия прибавить равный объем 0,002 моль/л раствора хромата калия? (Ответ: осадок не образуется)

8.36. Выпадет ли осадок оксалата висмута (III) при добавлении к 0,10 моль/л раствору гексаиодовисмутата (III) калия твёрдого оксалата натрия до концентрации 0,010 моль/л? Разбавление раствора не учитывать. (Ответ: осадок образуется)

8.37. Выпадет ли осадок фосфата цинка при добавлении к 0,010 моль/л раствору сульфата тетраамминцинк твёрдого фосфата натрия до концентрации $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л? Разбавление раствора не учитывать. (Ответ: осадок образуется)

8.38. Смешали равные объёмы 0,20 моль/л раствора тритиосульфатоаргентата (I) калия и насыщенного раствора сульфида кадмия. Образуется ли осадок сульфида серебра? (Ответ: осадок образуется)

8.39. Смешали равные объемы 0,10 моль/л раствора тетраиодоплюмбата (II) калия и насыщенного раствора хромата бария. Образуется ли осадок хромата свинца? (Ответ: осадок образуется)

8.40. Какую минимальную концентрацию сульфид-ионов следует создать в 0,10 моль/л растворе сульфата тетраамминцинка, чтобы образовался осадок сульфида цинка? (Ответ: $5,0 \cdot 10^{-22}$ моль/л)

8.41. Какую минимальную концентрацию хромат-ионов следует создать в 0,10 моль/л растворе тетраиодоплюмбата (II) калия, чтобы образовался осадок хромата свинца? (Ответ: $5,3 \cdot 10^{-13}$ моль/л)

8.42. Какую минимальную концентрацию фосфат-ионов следует создать в 0,20 моль/л растворе гексаиодовисмутата (III) калия, чтобы в результате реакции образовался осадок фосфата висмута (III)? (Ответ: $4,10 \cdot 10^{-20}$ моль/л)

8.43. Какую минимальную концентрацию фосфат-ионов следует создать в 0,15 моль/л растворе сульфата тетраамминцинка, чтобы в результате реакции образовался осадок фосфата цинка? (Ответ: $4,7 \cdot 10^{-13}$ моль/л)

8.44. Какую минимальную концентрацию оксалат-ионов следует создать в 0,10 моль/л растворе тритиосульфатоаргентата (I) калия, чтобы образовался осадок оксалата серебра (I)? (Ответ: $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

8.45. При какой концентрации иодид-ионов начнется образование осадка иодида серебра в $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л растворе хлорида диамминсеребра (I), содержащем 0,30 моль аммиака в 1 л раствора? (Ответ: $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

8.46. При какой концентрации карбонат-ионов начнется образование осадка карбоната цинка в 0,050 моль/л растворе сульфата тетраамминцинка в присутствии аммиака с концентрацией 0,50 моль/л? (Ответ: $2,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

8.47. При какой концентрации оксалат-ионов начнется образование осадка оксалата цинка в 0,10 моль/л растворе тетрагидроксоцинката натрия при pH раствора 11,7? (Ответ: 0,109 моль/л)

8.48. При какой концентрации оксалат-ионов начнется образование осадка оксалата меди в 0,020 моль/л растворе тетратиоцианатокупрата (II) калия в присутствии тиоцианата калия с концентрацией 0,50 моль/л? (Ответ: $3,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

8.49. При какой концентрации хлорид-ионов начнется образование осадка хлорида свинца в 0,050 моль/л растворе тетраиодоплюмбата (II) калия в присутствии иодида калия с концентрацией 0,25 моль/л? (Ответ: 0,10 моль/л)

8.50. При какой концентрации оксалат-ионов начнется образование осадка оксалата кадмия в 0,015 моль/л растворе пентаиодокадмиата калия в присутствии иодида калия с концентрацией 0,30 моль/л? (Ответ: $3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

8.51. К 50 мл 0,030 моль/л раствора сульфата тетраамминцинка с концентрацией аммиака 1,0 моль/л прибавили 0,184 г твердого гидрата оксалата калия. Выпадет ли осадок оксалата цинка? Разбавление раствора не учитывать. (Ответ: осадок не выпадет)

8.52. Смешаны равные объемы 0,10 моль/л растворов гексафтороферрата (III) калия, фторида калия и фосфата калия. Образуется ли осадок фосфата железа (III)? (Ответ: осадок образуется)

8.53. К 20 мл 0,10 моль/л раствора тетрагидроксоцинката калия, имеющего рН 12, прибавили 0,164 г твердого фосфата натрия. Выпадет ли осадок фосфата цинка? Разбавление раствора не учитывать. (Ответ: осадок выпадет)

8.54. К 25 мл 0,025 моль/л раствора тетратиоцианатокупрата (II) калия с концентрацией тиоцианата калия 0,50 моль/л прибавили 1,942 г твердого калия хромата. Выпадет ли осадок хромата меди? Разбавление раствора не учитывать. (Ответ: осадок не выпадет)

8.55. К 50 мл 0,060 моль/л раствора тетраиодоплюмбата (II) калия с концентрацией иодида калия 0,40 моль/л прибавили равный объем 0,50 моль/л раствора иодата калия. Выпадет ли осадок иодата свинца (II)? (Ответ: осадок выпадет)

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты активности различных ионов

Ионы	Значение коэффициента активности при ионной силе, I						
	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
1	2	3	4	5	6	7	8
H^+	0,975	0,967	0,933	0,914	0,88	0,86	0,83
Li^+	0,975	0,965	0,929	0,907	0,87	0,835	0,80
$Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, Tl^+$	0,975	0,964	0,924	0,898	0,85	0,80	0,75
$K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-$	0,975	0,964	0,925	0,899	0,85	0,805	0,755
$OH^-, HS^-, SCN^-, ClO_3^-, IO_4^-, ClO_4^-, BrO_3^-, MnO_4^-, OCN^-, F^-$	0,975	0,964	0,926	0,900	0,855	0,81	0,76
$ClO_2^-, IO_3^-, HCO_3^-, H_2PO_4^-, HSO_3^-, Na^+$	0,975	0,964	0,928	0,902	0,86	0,82	0,775
$Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, SeO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, CrO_4^{2-}$	0,903	0,867	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
$Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}$	0,903	0,868	0,744	0,67	0,555	0,465	0,38
Mg^{2+}, Be^{2+}	0,906	0,872	0,755	0,69	0,595	0,52	0,45
$Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}$	0,903	0,868	0,742	0,665	0,55	0,455	0,37
$Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$	0,905	0,870	0,749	0,675	0,57	0,485	0,405
$PO_4^{3-}, [Fe(CN)_6]^{3-}$	0,796	0,725	0,505	0,395	0,25	0,16	0,095
$Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}$	0,802	0,738	0,54	0,445	0,325	0,245	0,18
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,668	0,57	0,31	0,20	0,10	0,048	0,021

Т а б л и ц а 2

**Коэффициенты активности различных ионов
при высоких значениях ионной силы**

I	Значения коэффициента активности при заряде иона, Z					
	1	2	3	4	5	6
0,05	0,84	0,50	0,21	0,062	0,013	0,0019
0,1	0,81	0,44	0,16	0,037	0,0058	0,00060
0,2	0,80	0,41	0,14	0,028	0,0038	0,00033
0,3	0,81	0,42	0,14	0,032	0,0046	0,00043
0,4	0,82	0,45	0,17	0,042	0,0072	0,00082
0,5	0,84	0,50	0,21	0,062	0,013	0,0020
0,6	0,87	0,56	0,27	0,098	0,027	0,0054
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16	0,058	0,016
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27	0,13	0,054
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48	0,31	0,19
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85	0,78	0,69

Т а б л и ц а 3

**Произведения растворимости важнейших
малорастворимых веществ**

Формула вещества	ПР	Формула вещества	ПР
1	2	3	4
Ag_3AsO_3	$1 \cdot 10^{-17}$	Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$
AgBO_2	$4 \cdot 10^{-3}$	Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$3,2 \cdot 10^{-34}$
AgBrO_3	$5,5 \cdot 10^{-5}$	AlPO_4	$5,75 \cdot 10^{-19}$
$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$4 \cdot 10^{-3}$	$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	$7,8 \cdot 10^{-51}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Ag_2CO_3	$1,2 \cdot 10^{-12}$	BaCO_3	$4,0 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	BaC_2O_4	$1,1 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	BaCrO_4	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	BaF_2	$1,1 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$1 \cdot 10^{-10}$	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$6 \cdot 10^{-39}$

AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Ba ₂ P ₂ O ₇	$3 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ SO ₃	$1,5 \cdot 10^{-14}$	BaSO ₃	$8 \cdot 10^{-7}$
Ag ₃ AsO ₄	$1 \cdot 10^{-22}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	BiI ₃	$8,1 \cdot 10^{-19}$
AgIO ₃	$3,0 \cdot 10^{-8}$	Bi(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-32}$
Ag ₂ O (Ag ⁺ , OH ⁻)	$1,95 \cdot 10^{-8}$	BiPO ₄	$1,3 \cdot 10^{-23}$
Bi ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-97}$	BeCO ₃	$1 \cdot 10^{-3}$
CaC ₄ H ₄ O ₆ (таптрап)	$7,7 \cdot 10^{-7}$	Be(OH) ₂	$4,9 \cdot 10^{-22}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	CoCO ₃	$1,05 \cdot 10^{-10}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	CoC ₂ O ₄	$6,3 \cdot 10^{-8}$
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	Co ₂ Fe(CN) ₆	$4,8 \cdot 10^{-38}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Co(IO ₃) ₂	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Ca(IO ₃) ₂	$7,0 \cdot 10^{-7}$	Co(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-16}$
Ca(OH) ₂	$6,5 \cdot 10^{-6}$	Co(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-45}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	CoSeO ₃	$1,6 \cdot 10^{-7}$
CaSO ₃	$3,2 \cdot 10^{-7}$	Cr(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-17}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$
CaSeO ₃	$4,7 \cdot 10^{-6}$	CrPO ₄	$2,4 \cdot 10^{-23}$
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	$6,8 \cdot 10^{-19}$	CuBr	$5,25 \cdot 10^{-9}$
Cd(CN) ₂	$1,0 \cdot 10^{-8}$	CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$
CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$	CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CdC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-8}$	CuC ₂ O ₄	$3 \cdot 10^{-9}$
Cd ₂ Fe(CN) ₆	$4,2 \cdot 10^{-18}$	CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Cd(OH) ₂	$5,9 \cdot 10^{-15}$	CuCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-6}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
CdSeO ₃	$5,0 \cdot 10^{-9}$	Cu(IO ₃) ₂	$7,4 \cdot 10^{-8}$
Ce(IO ₃) ₄	$5 \cdot 10^{-17}$	Cu(OH) ₂	$8,3 \cdot 10^{-20}$
FeAsO ₄	$5,8 \cdot 10^{-21}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$	Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$
FeC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-7}$	CuSCN	$4,8 \cdot 10^{-15}$
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	$3,0 \cdot 10^{-41}$	CuSe	$1 \cdot 10^{-49}$
Fe(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-16}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$	Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$

FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-13}$
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	MgSO ₃	$3 \cdot 10^{-3}$
HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	MgSeO ₃	$4,4 \cdot 10^{-6}$
In(OH) ₃	$1,2 \cdot 10^{-37}$	Mn ₃ (AsO ₄) ₂	$1,9 \cdot 10^{-29}$
In ₂ S ₃	$5,75 \cdot 10^{-74}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
K ₃ AlF ₆	$1,6 \cdot 10^{-9}$	MnC ₂ O ₄	$5 \cdot 10^{-6}$
K ₃ Co(NO ₂) ₆	$4,3 \cdot 10^{-10}$	Mn(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-36}$
K ₂ PdCl ₆	$6,0 \cdot 10^{-6}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
K ₂ PtCl ₆	$1,1 \cdot 10^{-5}$	NaSb(OH) ₆	$4 \cdot 10^{-8}$
La ₂ S ₃	$2,0 \cdot 10^{-13}$	Na ₂ SiF ₆	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$	Ni ₃ (AsO ₄) ₂	$3,1 \cdot 10^{-26}$
MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$
MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$	NiC ₂ O ₄	$4 \cdot 10^{-10}$
MgF ₂	$6,5 \cdot 10^{-9}$	Ni(ClO ₃) ₂	$1 \cdot 10^{-4}$
Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	SnI ₂	$8,3 \cdot 10^{-6}$
NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$	Sn(OH) ₄	$1 \cdot 10^{-57}$
NiSeO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Pb ₃ (AsO ₄) ₂	$4,1 \cdot 10^{-36}$	Sr ₃ (AsO ₄) ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Pb(BrO ₃) ₂	$8,0 \cdot 10^{-6}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Pb(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$	Pb(OH) ₄	$3,0 \cdot 10^{-66}$

Таблица 4

Константы ионизации важнейших кислот

Название	Формула	K_a	pK_a
1	2	3	4
Адипиновая K_1 K_2	$HOOC(CH_2)_4COOH$	$3,9 \cdot 10^{-5}$ $3,9 \cdot 10^{-6}$	4,41 5,41
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Аминоуксусная (Глицин)	NH_2CH_2COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Аскорбиновая K_1 K_2	$H_2C_6H_6O_6$	$9,1 \cdot 10^{-5}$ $4,6 \cdot 10^{-12}$	4,04 11,34
Бензойная	C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная (орто-) K_1 K_2 K_3	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$ $1,8 \cdot 10^{-13}$ $1,6 \cdot 10^{-14}$	9,15 12,74 13,80
Борная(тетра-) K_1 K_2	$H_2B_4O_7$	$1,8 \cdot 10^{-4}$ $2,0 \cdot 10^{-8}$	3,74 7,70
Бромноватистая	$HBrO$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Ванадиевая (орто-) K_1 K_2 K_3	H_3VO_4	$1,8 \cdot 10^{-4}$ $3,2 \cdot 10^{-10}$ $4,0 \cdot 10^{-15}$	3,74 9,5 14,4
Винная K_1 K_2	$H_2C_4H_4O_6$	$9,1 \cdot 10^{-4}$ $4,3 \cdot 10^{-5}$	3,04 4,37
Вольфрамовая K_1 K_2	H_2WO_4	$6,3 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{-4}$	2,20 3,70
Гидрохинон	$C_6H_4(OH)_2$ (1,4)	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
Глицериновая	$CH_2(OH)CH(OH)COOH$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52
Дихромовая K_2	$H_2Cr_2O_7$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,64
Дитионовая K_1 K_2	$H_2S_2O_6$	$6,3 \cdot 10^{-1}$ $4,0 \cdot 10^{-4}$	0,2 3,4
Дихлоруксусная	$CHCl_2COOH$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Железисто- K_3 синероди- стая K_4	$H_4Fe(CN)_6$	$5,6 \cdot 10^{-3}$ $6,0 \cdot 10^{-5}$	2,25 4,22
Иодная K_1 K_2 K_3	HIO_4 ; H_5IO_6	$2,45 \cdot 10^{-2}$ $4,3 \cdot 10^{-9}$ $1,0 \cdot 10^{-15}$	1,61 8,33 15,0
Иодноватая	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Иодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Коричная (транс-)	$C_6H_5CH=CHCOOH$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	4,43
Коричная (цис-)	$C_6H_5CH=CHCOOH$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,88
м-Крезол	$CH_3C_6H_4OH$ (1,3)	$8,1 \cdot 10^{-11}$	10,09
о-Крезол	$CH_3C_6H_4OH$ (1,2)	$6,3 \cdot 10^{-11}$	10,20
п-Крезол	$CH_3C_6H_4OH$ (1,4)	$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Кремневая (орто) K_1 K_2 K_3	H_4SiO_4	$1,3 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-12}$ $2,0 \cdot 10^{-14}$	9,9 11,8 13,7

1	2	3	4
Малеиновая K_1 K_2	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$ $6,0 \cdot 10^{-7}$	1,92 6,22
Марганцовистая K_1 K_2	H_2MnO_4	$\sim 10^{-1}$ $7,1 \cdot 10^{-11}$	~ 1 10,15
Молибденовая K_1 K_2	H_2MoO_4	$2,9 \cdot 10^{-3}$ $1,4 \cdot 10^{-4}$	2,54 3,86
Молочная	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая K_1 K_2 K_3	H_3AsO_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$ $1,7 \cdot 10^{-7}$ $2,95 \cdot 10^{-12}$	2,25 6,77 11,53
Мышьяковистая	H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
8-Оксихинолин	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Салициловая	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Селенистая K_1 K_2	H_2SeO_3	$1,8 \cdot 10^{-3}$ $3,2 \cdot 10^{-9}$	2,75 8,50
Селеноводородная K_1 K_2	H_2Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$ $1,0 \cdot 10^{-11}$	3,89 11,00
Селеновая K_2	H_2SeO_4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Серная K_2	H_2SO_4	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая K_1 K_2	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$	1,85 7,20
Сероводородная K_1 K_2	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$	6,99 12,60
Синильная	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Сульфосалициловая K_2 K_3	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})\text{SO}_3\text{H}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{-12}$	2,51 11,70
Сурьмяная	$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
Теллуристая K_1 K_2	H_2TeO_3	$2,7 \cdot 10^{-3}$ $1,8 \cdot 10^{-8}$	2,57 7,74
Теллуриоводородная K_1 K_2	H_2Te	$2,3 \cdot 10^{-3}$ $6,9 \cdot 10^{-13}$	2,64 12,06
Тиосерная K_1 K_2	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$ $1,9 \cdot 10^{-2}$	0,60 1,72
Трихлоруксусная	CCl_3COOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Угольная K_1 K_2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфористая K_1 K_2	H_3PO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$ $2,0 \cdot 10^{-7}$	1,80 6,79
Фосфорная (орто-) K_1 K_2 K_3	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $5,0 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,21 12,30

1	2	3	4
Фосфорная (пиро-) K_1	$H_4P_2O_7$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	0,91
K_2		$7,9 \cdot 10^{-3}$	2,10
K_3		$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,70
K_4		$4,8 \cdot 10^{-10}$	9,32
Фосфорноватая K_1	$H_4P_2O_6$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
K_2		$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,81
K_3		$5,4 \cdot 10^{-8}$	7,27
K_4		$9,3 \cdot 10^{-11}$	10,03
Фосфорноватистая	H_3PO_2	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
Фтороводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хлористая	$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорноватистая	$HClO$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хлоруксусная	$CH_2ClCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Хромовая K_1	H_2CrO_4	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,98
K_2		$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Щавелевая K_1	$H_2C_2O_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
K_2		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Этилендиаминтетра- уксусная K_1	$H_4C_{10}H_{12}O_8N_2$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00
K_2		$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
K_3		$6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
K_4		$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Янтарная K_1	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,21
K_2		$2,3 \cdot 10^{-6}$	5,63

Таблица 5

Константы ионизации важнейших оснований

Название	Формула	K_b	pK_b
1	2	3	4
Аммиака раствор	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анилин	$C_6H_5NH_2 + H_2O$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бария гидроксид K_2	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Бензидин K_1	$H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2 + H_2O$ $H_2NC_6H_4C_6H_4NH_3^+ + H_2O$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	9,03
K_2		$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25
Гидразин	$N_2H_4 + H_2O$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин	$NH_2OH + H_2O$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Гуанидин	$(H_2N)_2CNH + H_2O$	$3,55 \cdot 10^{-1}$	0,55
Диметиламин	$(CH_3)_2NH + H_2O$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27

1	2	3	4
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH + H_2O$	$6,2 \cdot 10^{-14}$	13,21
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Кальция гидроксид K_2	$Ca(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Лития гидроксид	$LiOH$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Метиламин	$CH_3NH_2 + H_2O$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Мочевина	$CO(NH_2)_2 + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
1-Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O$	$8,4 \cdot 10^{-11}$	10,08
2-Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
8-Оксихинолин	$C_9H_7ON + H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	8,99
Пиридин	$C_6H_5N + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Свинца гидроксид K_1 K_2	$Pb(OH)_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$ $3,0 \cdot 10^{-8}$	3,02 7,52
Семикарбазид	$H_2NCONHNH_2 + H_2O$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	10,57
Серебра гидроксид	$AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Тиомочевина	$CS(NH_2)_2 + H_2O$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Триметиламин	$(CH_3)_3N + H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Уротропин (гексаметилентетрамин)	$(CH_2)_6N_4 + H_2O$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Фенилгидразин	$C_6H_5NHNH_2 + H_2O$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
Хинолин	$C_9H_7N + H_2O$	$7,4 \cdot 10^{-10}$	9,13
Этаноламин	$H_2NCH_2CH_2OH + H_2O$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Этиламин	$CH_3CH_2NH_2 + H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Этилендиамин K_1 K_2	$H_2NCH_2-CH_2NH_2 + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-4}$ $9,8 \cdot 10^{-8}$	3,92 7,01

Таблица 6

Стандартные электродные потенциалы ($\mathcal{E}^\circ$) при 25 °С

Элемент	Полуреакция	$\mathcal{E}^\circ, \text{В}$
1	2	3
Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}\downarrow$	+0,7994
	$\text{AgBr}\downarrow + e = \text{Ag}\downarrow + \text{Br}^-$	+0,071
	$\text{AgCl}\downarrow + e = \text{Ag}\downarrow + \text{Cl}^-$	+0,222
	$\text{AgI}\downarrow + e = \text{Ag}\downarrow + \text{I}^-$	-0,152
As	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
Br	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,087
	$2 \text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$2 \text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{Br}_2\downarrow + 12\text{OH}^-$	+0,50
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}\downarrow$	-2,79
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}\downarrow$	-0,403
Ce	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	+1,77
Cl	$\text{Cl}_2\uparrow + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,359
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
Cl	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88
	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,64
	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,56
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
	$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	+0,77
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,21
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33
	$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{ClO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45

	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e = \text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$	+1,39
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,56
Co	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1,95
	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}\downarrow$	-0,29
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0,1
Cr	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}\downarrow$	-0,74
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{OH}^-$	-0,13
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}\downarrow$	+0,345
	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}\downarrow$	+0,531
Cu	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0,159
F	$\text{F}_2\uparrow + 2e = 2\text{F}^-$	+2,77
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}\downarrow$	-0,058
	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}\downarrow$	-0,473
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,364
H	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\uparrow$	0,0000
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,828
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
Hg	$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,907
	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}\downarrow$	+0,850
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = \text{Hg}\downarrow$	+0,792
I	$\text{I}_2\downarrow + 2e = 2\text{I}^-$	+0,536
	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0,621
	$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	+0,545

	$2\text{IBr} + 2e = \text{I}_2\downarrow + 2\text{Br}^-$	+1,02
	$\text{ICN}\uparrow + 2e = \Gamma + \text{CN}^-$	+0,30
	$2\text{ICN}\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{I}_2\downarrow + 2\text{HCN}$	+0,63
	$2\text{ICl}\uparrow + 2e = \text{I}_2\downarrow + 2\text{Cl}^-$	+1,19
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{I}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$2\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,45
	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e = \Gamma + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \Gamma + 2\text{OH}^-$	+0,49
	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,14
	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,14
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{I}_2\downarrow + 12\text{OH}^-$	+0,21
	$+ 6\text{H}^+ + 6e = \Gamma + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \Gamma + 6\text{OH}^-$	+0,26
K	$\text{K}^+ + e = \text{K}\downarrow$	-2,923
La	$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La}\downarrow$	-2,52
Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}\downarrow$	-3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}\downarrow$	-2,37
Mn	$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}\downarrow$	-1,17
	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,58
	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,558
	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
Mo	$\text{Mo}^{3+} + 3e = \text{Mo}\downarrow$	-0,2
N	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,98
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e = \text{NO}\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,46
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\text{O}\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,29

	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,44
	$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{N}_2\uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,41
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,86
	$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$	-0,15
	$2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
	$2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2\uparrow + 4\text{OH}^-$	+0,85
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e = \text{NO}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,86
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{NO}\uparrow + 4\text{OH}^-$	-0,14
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}\downarrow$	-2,713
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}\downarrow$	-0,228
O	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,229
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	+0,401
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
P	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{P}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,12
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}\downarrow$	-0,126
	$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$	+1,66
Pb	$\text{Pb}^{4+} + 4e = \text{Pb}\downarrow$	+0,77
	$\text{PbO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}\downarrow$	+0,915
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}\downarrow$	+1,2
S	$\text{S}\downarrow + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,476

	$S\downarrow + 2H^+ + 2e = H_2S\uparrow$	+0,171
	$S_4O_6^{2-} + 2e = 2S_2O_3^{2-}$	+0,09
	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e = 2S\downarrow + 3H_2O$	+0,5
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
	$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e = S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	+0,29
	$2SO_4^{2-} + 5H_2O + 8e = S_2O_3^{2-} + 10OH^-$	-0,76
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = S\downarrow + 4H_2O$	+0,36
	$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = S\downarrow + 8OH^-$	-0,75
	$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	+2,01
Sn	$Sn^{2+} + 2e = Sn\downarrow$	-0,140
	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+0,15
	$Sn^{4+} + 4e = Sn\downarrow$	+0,01
Sr	$Sr^{2+} + 2e = Sr\downarrow$	-2,89
Te	$TeO_4^{2-} + H_2O + 2e = TeO_3^{2-} + 2OH^-$	+0,4
Th	$Th^{4+} + 4e = Th\downarrow$	-1,90
Ti	$Ti^{2+} + 2e = Ti\downarrow$	-1,63
	$TiO_2\downarrow + 4H^+ + 4e = Ti\downarrow + 2H_2O$	-0,86
	$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e = Ti\downarrow + H_2O$	-0,88
	$TiO^{2+} + 2H^+ + e = Ti^{3+} + H_2O$	+0,1
	$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$	-0,37
Tl	$Tl^+ + e = Tl\downarrow$	-0,357
	$Tl^{3+} + 2e = Tl^+$	+1,25
U	$U^{3+} + 3e = U\downarrow$	-1,80
	$U^{4+} + e = U^{3+}$	-0,61
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = U^{4+} + 2H_2O$	+0,33
V	$V^{2+} + 2e = V\downarrow$	-1,18
	$V^{3+} + e = V^{2+}$	-0,255
W	$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = W\downarrow + 4H_2O$	+0,05
Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn\downarrow$	-0,764

	$\text{Zn(OH)}_2 + 2e = \text{Zn} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,245
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216
Zr	$\text{ZrO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Zr} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,43

Таблица 7

**Логарифмы суммарных констант устойчивости
комплексных соединений**

Лиганд	Централь- ный ион	lgK _i при i					
		1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7	8
Br ⁻	Ag ⁺	4,38	7,34	8,00	8,73	8,44	—
	Hg ²⁺	9,05	17,33	19,74	21,00	—	—
1	2	3	4	5	6	7	8
Br ⁻	Pb ²⁺	2,23	3,00	2,83	2,93	—	—
CN ⁻	Ag ⁺	?	19,85	20,55	19,42	—	—
	Fe ²⁺	?	?	?	?	18,6	36,9
	Fe ³⁺	?	?	?	?	?	43,9
	Hg ²⁺	17,00	32,75	36,31	38,97	39,83	40,62
Cl ⁻	Ag ⁺	3,04	5,04	5,04	5,30	—	—
	Bi ³⁺	2,43	4,7	5,0	5,6	6,1	6,42
	Ce ³⁺	0,48	—	—	—	—	—
	Cu ⁺	?	5,35	5,63	—	—	—
	Fe ³⁺	1,45	2,10	1,10	0,85	—	—
	Hg ²⁺	6,74	13,22	14,17	15,22	—	—
	Tl ³⁺	7,72	13,48	16,48	18,29	—	—
	Pt ²⁺	?	11,48	14,48	16,00	—	—
F ⁻	Al ³⁺	7,10	11,98	15,83	18,53	20,20	20,67
	Fe ³⁺	6,04	10,74	13,74	15,74	16,10	16,10
I ⁻	Ag ⁺	6,58	11,74	13,68	13,10	—	—
	Hg ²⁺	12,87	23,82	27,60	29,83	—	—
	Pb ²⁺	1,26	2,80	3,42	3,92	—	—
NH ₃	Ag ⁺	3,32	7,23	—	—	—	—
	Cu ²⁺	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43	8,9

		Hg ²⁺	8,8	17,5	18,5	19,3	–	–
		Ni ²⁺	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01
OH [–]		Ag ⁺	2,30	4,0	5,2	–	–	–
1	2	3	4	5	6	7	8	
OH [–]		Al ³⁺	9,0	?	27	33	–	–
		Bi ³⁺	12,4	15,8	?	35,2	–	–
		Ca ²⁺	1,46	11,0			–	–
		Ce ³⁺	4,6	–	–	–	–	–
		Ce ⁴⁺	13,28	27,06	–	–	–	–
		Cr ³⁺	10,1	17,8	–	29,9	–	–
		Cu ²⁺	6,0	13,18	14,42	14,56	–	–
		Fe ²⁺	5,56	9,77	9,67	8,56	–	–
		Fe ³⁺	11,87	21,17	30,67	–	–	–
		Hg ₂ ²⁺	9,0	–	–	–	–	–
		Hg ²⁺	10,30	21,70	21,20	–	–	–
		Ni ²⁺	4,97	8,55	11,33	–	–	–
		Pb ²⁺	7,52	10,54	13,95	–	–	–
		Sn ²⁺	11,93	20,94	25,40	–	–	–
		Sn ⁴⁺	?	?	?	?	?	63,0
		Tl ⁺	0,82	–	–	–	–	–
		Tl ³⁺	12,86	25,37	–	–	–	–
SCN [–]		Ag ⁺	4,75	8,23	9,45	9,67	–	–
		Al ³⁺	0,42	–	–	–	–	–
		Cu ⁺	?	?	9,90	10,05	9,59	9,27
		Cu ²⁺	2,30	3,65	5,19	6,62	–	–
		Fe ²⁺	1,31	0,43	–	–	–	–
		Fe ³⁺	3,03	4,33	4,63	4,53	4,23	3,23

Основная литература

1. Аналитическая химия. Ч.1. Качественный анализ. / В.Д. Пономарев. - М.: Высшая школа, 1982. - 304 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В. 2-х ч. / В.П. Васильев. - М.: Высш. школа, 1989. - 640 с.
3. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х ч. / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. - М.: Химия, 1990. - 846 с.
4. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. / В.Н. Алексеев. - М.: Химия, 1973. - 584 с.
5. Лурье Ю.Ю.. Справочник по аналитической химии. / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1980.-386 с.
6. Хоршева М.И. Краткий курс аналитической химии. / М.И. Хоршева. - Севастополь.: ВМФ.-1991.-320 с.
7. Хоршева М.И.. Практикум по аналитической химии, ч.1. Качественный анализ. / М.И. Хоршева. - Севастополь.1991.
8. Хоршева М.И., Ерофеев В.А. Расчеты в гомогенных и гетерогенных системах в примерах и задачах. / М.И. Хоршева, В.А. Ерофеев. - Севастополь. - 1999.- с.105.
9. Лукина Л.И. Пособие для практических занятий по аналитической химии. / Л.И. Лукина. - Севастополь.2001. - с. 158.

Дополнительная литература

1. Дорохова Е.И., Прохорова Г.В. Задачи и упражнения по аналитической химии. / Е.И. Дорохова, Г.В. Прохорова. - М.: 1984.-215 с.
2. Основы аналитической химии / Под ред. акад. Ю.А. Золотова. 1 ч. - М.: Высш. школа, 2004. - 358 с.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): в 2 кн. Кн. 1. Общие и теоретические основы. Качественный анализ: учеб. для вузов. / Ю.Я. Харитонов. - М.: Высшая школа, 2001.- 615 с.

Учебное издание

**Ткаченко Элла Владимировна
Толстенко Юлия Викторовна**

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие
к практическим и самостоятельным занятиям

Редактор - О.В. Дмитриева

Изд. № 17/18. Объем 5,25 п.л.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»