

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И. В. Шуляк, И. Е. Малашонок, А. А. Сакович

**РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ
В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.
РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ С ПРИМЕНЕНИЕМ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПАКЕТА
MATHCAD**

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию в качестве
учебно-методического пособия для студентов
учреждений высшего образования
по химико-технологическим специальностям*

Минск 2018

УДК 544.354.5[004.9:51]

ББК 24я73

Ш95

Рецензенты:

кафедра неорганической химии Казанского национального
исследовательского технологического университета
(доктор химических наук, профессор кафедры *Р. Р. Назмутдинов*;
профессор, заведующий кафедрой *А. М. Кузнецов*);
кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник
лаборатории химико-аналитических систем кафедры аналитической
химии Белорусского государственного университета *Е. Б. Окаев*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Шуляк, И. В.

Ш95 Равновесные процессы в растворах электролитов. Решение задач с применением математического пакета Mathcad : учеб.-метод. пособие для студентов химико-технологических специальностей / И. В. Шуляк, И. Е. Малашонок, А. А. Сакович. – Минск : БГТУ, 2018. – 157 с.

ISBN 978-985-530-716-8.

Учебно-методическое пособие знакомит студентов с возможностями программной среды Mathcad 14 при исследовании равновесных процессов в растворах электролитов и при решении расчетных задач.

Издание является существенным дополнением к хорошо зарекомендовавшим себя пособиям по общей, аналитической и физической химии и представляет практическую ценность с точки зрения решения усложненных задач, точное решение которых классическими аналитическими методами затруднено.

Предназначено для работы с мотивированными студентами химико-технологических специальностей при изучении дисциплин «Теоретические основы химии», «Неорганическая химия», «Аналитическая химия», а также специальных химических дисциплин на выпускающих кафедрах.

УДК 544.354.5[004.9:51]

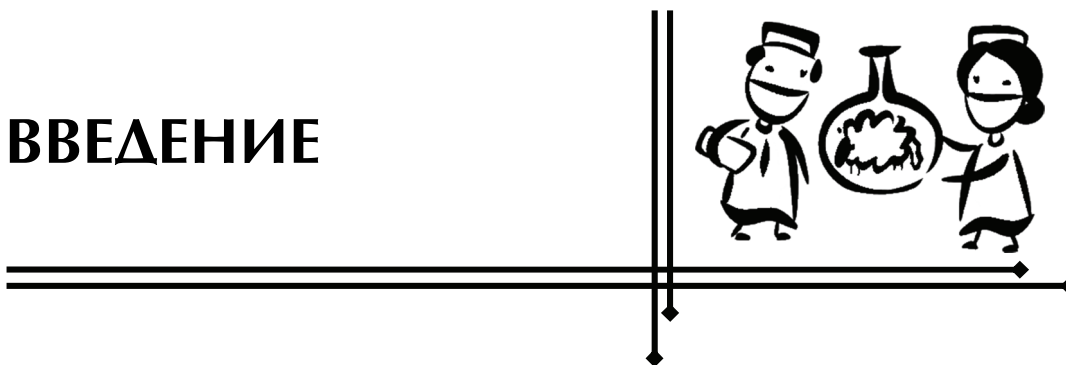
ББК 24я73

ISBN 978-985-530-716-8

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2018

© Шуляк И. В., Малашонок И. Е.,
Сакович А. А., 2018

ВВЕДЕНИЕ



По методам решения задач на тему «Равновесные процессы в растворах электролитов» написано много учебной и учебно-методической литературы. Однако она зачастую отстает от развития современных вычислительных методов, которые могут быть реализованы в современных компьютерных программах.

В настоящее время методы компьютерной математики позволяют быстро, точно и надежно осуществлять решение поставленных задач любой сложности, не прибегая порой к неоправданным упрощениям. Однако русскоязычной учебной литературы, в которой описывается использование средств компьютерной математики в химии, недостаточно.

Развитие компьютерных технологий и их широкое применение на производствах, в научно-исследовательских и проектных учреждениях вызывают острую необходимость обновления учебных пособий, предназначенных для подготовки инженеров-химиков-технологов с внедрением в учебный процесс современных вычислительных методов и инженерных программ. Современные компьютерные приложения, относящиеся к классу PSE (problem solution environment – программная среда для решения задач), позволяют решать довольно сложные расчетные задачи за короткое время, предоставляя наглядные и простые для освоения методы.

Одной из современных и доступных компьютерных вычислительных систем считается Mathcad, основным преимуществом которой является понятный интерфейс, максимально приближенный к естественному, т. е. запись выражений очень похожа на ту, которую мы обычно делаем в таком широко используемом программном пакете, как Microsoft Office. Поэтому на сегодняшний

день сложно представить инженеров-технологов, которые бы не использовали на высоком профессиональном уровне подобное программное обеспечение.

Цель данного пособия – продемонстрировать эффективность применения математического пакета Mathcad для решения расчетных задач по теме «Растворы электролитов».

Такие химические дисциплины, как «Теоретические основы химии», «Аналитическая химия», специальные химические дисциплины являются достаточно математизированными, и, как правило, решение задач по данным дисциплинам у студентов вызывает значительные трудности, что связано с недостаточной математической подготовкой, а также непониманием взаимосвязи между дисциплинами «Высшая математика» и «Химия». Это приводит к тому, что решения большинства задач неоправданно упрощаются и, как следствие, теряют свою научную и практическую значимость, превращаясь просто в бессмысленное зазубривание методов и подходов решения без углубления в сущность проблемы. По окончании изучения общеобразовательных дисциплин студенты не способны самостоятельно мыслить и анализировать поставленные перед ними задачи и, как результат, не могут на старших курсах качественно выполнять научно-исследовательские работы.

В предлагаемом учебно-методическом пособии рассмотрены методики проведения усложненных и точных расчетов с применением программной среды Mathcad 14.

Начальные навыки работы в современных системах компьютерной математики студенты получают при изучении таких дисциплин, как «Информатика и компьютерная графика», «Высшая математика». Предлагаемое издание поможет реализовать межпредметную связь химии с данными дисциплинами, что позволит на качественно новом научном и методическом уровне повысить качество образовательного процесса.

В учебно-методическом пособии рассмотрены также типовые расчетные задачи, предлагаемые на школьных международных олимпиадах, например, такой как Международная Менделеевская олимпиада (ММО), проводимая ежегодно под эгидой Министерства образования и науки Российской Федерации. Авторы сочли целесообразным включить ряд задач из ММО в данное пособие, поскольку они актуальны, носят практический и прикладной характер и находятся в свободном доступе. В пособии приведены авторские решения данных задач.

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. АВТОПРОТОЛИЗ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ



Раздел 1

1.1. ТЕОРИИ ДИССОЦИАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

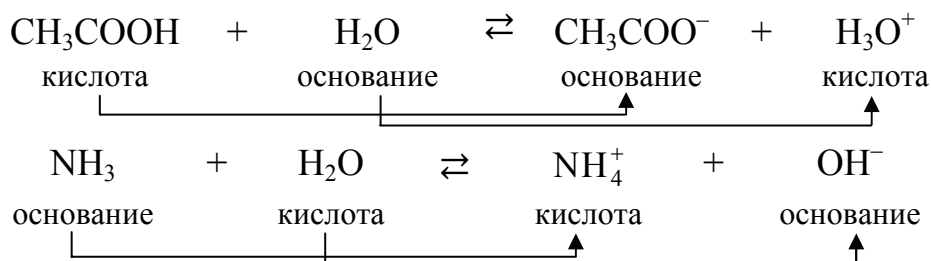
В соответствии с теорией электролитической диссоциации Аррениуса вещества, проводящие в водном растворе электрический ток, – соли, кислоты, основания – носят общее название *электролитов*, а вещества, не проводящие электрический ток, – *неэлектролитов*. Согласно данной теории, *кислотами* называют вещества, которые в водном растворе диссоциируют с образованием ионов водорода H^+ , а *основаниями* – вещества, диссоциирующие с образованием гидроксид-ионов OH^- .

Существенным продвижением вперед явилась теория *Бренстеда – Лоури*, в соответствии с которой *кислота* – это частица, отдающая протон (донор протонов), а *основание* – частица, принимающая протон (акцептор протонов). Следовательно, кислота, отдавая протон, превращается в основание. Кислоту и образующееся из нее основание называют сопряженной парой:



Представление о том, что кислота не диссоциирует самопроизвольно, а перенос H^+ происходит при взаимодействии с основанием другой сопряженной пары, является основным в концепции Бренстеда – Лоури.

Понятие кислоты по Бренстеду – Лоури относится не только к нейтральным молекулам, таким как HCl, CH₃COOH или H₂SO₄, но и к заряженным частицам (HSO₄⁻, H₃O⁺ или NH₄⁺). То же относится и к основаниям:



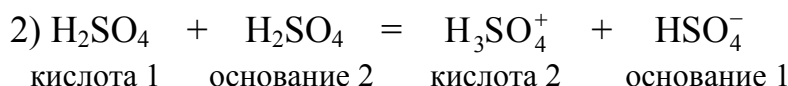
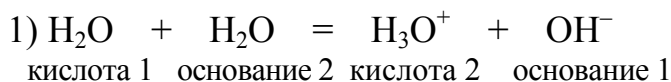
Существуют также частицы, которые могут вести себя и как кислоты, и как основания (H₂PO₄⁻ или N₂H₅⁺).

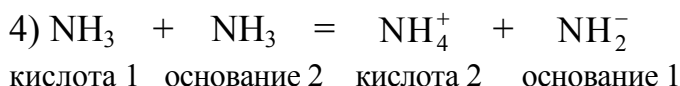
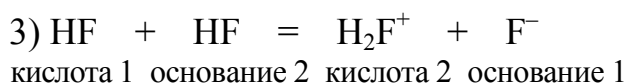
Теория Бренстеда – Лоури внесла заметный вклад в выяснение роли растворителя в кислотно-основных процессах.

1.2. ТИПЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Рассмотрим классификацию растворителей. Большинство растворителей являются кислотами или основаниями по Бренстеду – Лоури. Поэтому их подразделяют на протонные и апротонные растворители.

Протонные растворители – доноры протонов и в то же время акцепторы протонов за счет неподеленных пар электронов атомов O, F, N, входящих в состав молекул растворителя. Примерами такого типа растворителей являются вода, концентрированная серная кислота H₂SO₄, жидкий фтороводород HF, жидкий аммиак NH₃. Поскольку эти растворители обладают кислотно-основными свойствами, в жидкой фазе они диссоциируют. Более точно этот процесс называют *самоионизацией*, или *автопротолизом*. Кислота 1, отдавая протон, превращается в основание 1, а основание 2, принимая протон, превращается в кислоту 2:





Таким образом, в каждом из процессов 1–4 можно выделить две сопряженные пары кислота/основание:

- $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$;
- $\text{H}_3\text{SO}_4^+/\text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$;
- $\text{H}_2\text{F}^+/\text{HF}$; HF/F^- ;
- $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$; $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$.

Другой важной характеристикой растворителей является их полярность. Чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя (ϵ), тем больше его полярность. Например, перечисленные выше растворители имеют следующие значения ϵ :

- 1) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ($\epsilon = 78$, $T = 298 \text{ K}$);
- 2) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$ ($\epsilon = 101$, $T = 298 \text{ K}$);
- 3) $\text{HF}_{(\text{ж})}$ ($\epsilon = 84$, $T = 357 \text{ K}$);
- 4) $\text{NH}_{3(\text{ж})}$ ($\epsilon = 27$, $T = 213 \text{ K}$).

В результате самоионизации данных веществ происходит образование ионных пар, которые в полярных растворителях распадаются на отдельные ионы, т. е. диссоциируют. Поскольку протонные растворители обладают сильными сольватирующими свойствами, то и ионы в растворе, как правило, сольватированы (гидратированы в случае воды).

Апротонные растворители подразделяются на две группы: полярные и неполярные.

Полярные апротонные растворители – обычно недиссоциирующие жидкости, обладающие сильным сольватирующим эффектом за счет донорно-акцепторных взаимодействий с участием неподеленных пар электронов. Примерами таких растворителей являются ацетонитрил CH_3CN , диметилформамид $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

Неполярные апротонные растворители – недиссоциирующие жидкости, обладающие слабым сольватирующим эффектом (углеводороды, CCl_4 , CH_2Cl_2).

Механизм образования ионов зависит от природы как растворенного вещества, так и растворителя. Рассмотрим некоторые примеры. Известно, что соли имеют ионную кристаллическую решетку. Например, в узлах кристаллической решетки NaCl располагаются

ионы Na^+ и Cl^- . Энергия кристаллической решетки определяется суммарным кулоновским взаимодействием ионов. Если происходит растворение NaCl в каком-либо полярном растворителе, то кристаллическая решетка разрушается, при этом затрачивается энергия. Ионы Na^+ и Cl^- , переходя в раствор, сольватируются полярными молекулами растворителя. В этом случае энергия выделяется. Процесс растворения является энергетически выгодным, если энергия сольватации больше энергии кристаллической решетки.

При растворении веществ, состоящих из полярных молекул, первой стадией процесса растворения является **ионизация** ковалентной полярной связи донорным растворителем.

Рассмотрим растворение газообразного HCl в диэтиловом эфире ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) и в воде (H_2O). При взаимодействии молекул HCl с донорными растворителями происходит ионизация связи с образованием ионных пар: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}]^+\text{Cl}^-$ и $(\text{H}_3\text{O})^+\text{Cl}^-$.

В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (для $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ $\epsilon \sim 2$) возникают преимущественно ионные пары. При переходе к среде с более высокой диэлектрической проницаемостью (для H_2O $\epsilon = 78$) электростатическое притяжение между ионами ослабляется, и образуются отдельные сольватированные ионы. Процесс перехода ионных пар в свободные ионы называют **диссоциацией**.

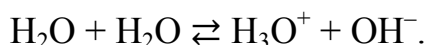
Таким образом, в зависимости от значения ϵ растворителя, ионы, образовавшиеся в результате разрушения ионной кристаллической решетки или гетеролитического разрыва полярной связи, либо ассоциированы, либо находятся в растворе в виде отдельных ионов, окруженных сольватной оболочкой.

В растворителях с $\epsilon < 20$ существуют исключительно ионные пары, при $\epsilon > 40$ преобладают свободные сольватированные ионы.

В дальнейшем мы будем рассматривать только водные растворы.

1.3. АВТОПРОТОЛИЗ ВОДЫ

При ионизации воды протон H^+ переходит от одной молекулы воды к другой:



Приведенная форма записи самоионизации воды является упрощенной и отражает лишь тот факт, что в водных растворах

ионы H^+ в свободном состоянии не существуют, поскольку они прочно связаны с молекулами воды. Ион гидроксония H_3O^+ подвергается дальнейшей гидратации вследствие возникновения водородных связей. Для упрощения процесс самоионизации воды кратко можно представить таким образом:



Константа этого равновесия есть **константа ионизации воды как кислоты по Бренстеду – Лоури**:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (T = 298 \text{ K}). \quad (1.1)$$

Поскольку величина K_a очень мала, можно принять значение равновесной концентрации недиссоциированной H_2O равным начальной концентрации H_2O , т. е. $[\text{H}_2\text{O}] = C_0(\text{H}_2\text{O}) = 55,6 \text{ моль/дм}^3$. Тогда величина $K_a \cdot 55,6 = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ также является константой. Обозначив $K_a \cdot 55,6 = K_w$, получим значение для **ионного произведения воды**:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (T = 298 \text{ K}). \quad (1.2)$$

Другим способом описания данного процесса является определение термодинамической константы равновесия самодиссоциации воды путем расчета стандартного изменения энергии Гиббса по следующей формуле:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= \sum n_i \cdot \Delta G_{f,298}^\circ (\text{продуктов } i) - \sum n_j \cdot \Delta G_{f,298}^\circ (\text{реагентов } j) = \\ &= \Delta G_{f,298}^\circ (\text{H}^+) + \Delta G_{f,298}^\circ (\text{OH}^-) - \Delta G_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = \\ &= 0 - 157,3 - (-237,2) = +79,9 \text{ кДж} = 79\,900 \text{ Дж}; \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= -R \cdot 298 \cdot \ln K_w; \quad (1.4) \\ 79\,900 &= -8,314 \cdot 298 \cdot \ln K_w; \\ K_w &= 1 \cdot 10^{-14}. \end{aligned}$$

1.4. ОБЩИЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ

Общий подход к рассмотрению сложных равновесий в растворах электролитов включает следующие этапы [1–3]:

– определить все процессы и записать уравнения реакций, происходящих в растворе;

– написать выражения констант, описывающих равновесия каждого из этих процессов;

– записать уравнение материального баланса (МБ). Для замкнутой системы число атомов данного типа остается неизменным в течение всего времени протекания реакций. В некоторых случаях условие материального баланса может быть условием неизменности числа групп, включающих какой-то тип атомов. Например, условие материального баланса по сульфат-иону может включать концентрации SO_4^{2-} и HSO_4^- , так как сульфатные группы присутствуют в растворе только в этих двух формах;

– записать выражение для электронейтральности, или баланс зарядов (БЗ) для раствора. В общем виде уравнение электронейтральности имеет вид

$$\sum_i C_i \cdot Z_i = 0, \quad (1.5)$$

или

$$\sum_i C_i^+ \cdot Z_i^+ = \sum_i C_i^- \cdot Z_i^-,$$

где C_i – молярная концентрация i -го иона, моль/дм³; Z_i – заряд i -го иона в единицах заряда электрона.

Приведенные выше уравнения означают, что сумма произведений молярных концентраций на заряд ионов должна быть одинаковой для положительных и отрицательных ионов;

– решить полученную систему уравнений.

Существует несколько способов решения полученной системы. Наиболее простой метод заключается в пренебрежении концентрациями тех ионов, которые пренебрежительно малы по сравнению с другими (являются малыми более высокого порядка). Второй способ предполагает точное решение полученной системы уравнений. В рассматриваемом учебно-методическом пособии мы используем оба подхода, причем для решения систем уравнений, неравенств, для построения графиков и др. применяем хорошо зарекомендовавшую себя программу для научных и инженерных расчетов Mathcad 14. Детально рассматривать принципы ее работы в данном пособии нецелесообразно, так как в настоящее время имеется достаточно большое количество научной литературы по работе с этой программой [4]. В предлагаемом

издании при решении задач мы приводим готовые схемы решения (листинги) и ответы.

Например, составим уравнения материального баланса и баланса зарядов для автопротолиза воды. Запишем равновесный процесс автопротолиза воды в упрощенной форме:



Выражение константы автопротолиза:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (1.6)$$

Составим уравнение материального баланса. Условие материального баланса для диссоциации воды состоит в том, что при ее ионизации образуются равные количества ионов H^+ и OH^- (следует из уравнения реакции):

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]. \quad (1.7)$$

Такое же уравнение может быть получено из условия электронейтральности раствора. Положительными в растворе являются только ионы H^+ , а отрицательными – только OH^- :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Как правило, эти концентрации рассматривают в логарифмической форме и на практике используются значения рН и рОН:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 7;$$

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

Учитывая величину K_w , для водных растворов при 298 К соблюдается равенство:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (1.8)$$

Если $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/дм³ (рН < 7), раствор является *кислым*; при $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/дм³ (рН > 7) раствор будет *щелочным*. По кислотно-основной шкале водных растворов вода *нейтральна* (рН = 7).

Ионное произведение K_w , как и любая термодинамическая константа равновесия, остается постоянным как в кислых, так и в щелочных растворах, K_w не зависит от концентрации компонентов, а зависит только от температуры. Поскольку диссоциация воды – эндотермический процесс ($\Delta H_{\text{дис}}^\circ > 0$), то K_w увеличивается с ростом температуры (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Значения K_w при некоторых температурах

T, K	$K_w \cdot 10^{14}$
273	0,114
298	1,0
373	55,0

1.5. СИЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, СИЛЬНЫЕ ОСНОВАНИЯ

Сильные кислоты и сильные основания – это вещества, которые в водных растворах **диссоциируют нацело**.

В табл. 1.2 приведены формулы часто встречаемых сильных кислот и оснований.

Таблица 1.2

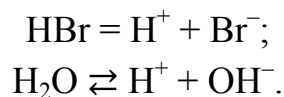
Тип электролита

Сильные кислоты	Сильные основания
HI, HBr, HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ (по первой ступени), HClO ₃ , HClO ₄	LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂

Для расчета pH и концентрации частиц в таких растворах достаточно учесть условия материального баланса и электронейтральности раствора, а также соотношение между $[H^+]$ и $[OH^-]$, которое определяется величиной K_w . Рассмотрим это на конкретных примерах.

Пример 1.1. Найти концентрации всех частиц в 0,01 М растворе HBr и значение pH этого раствора.

Решение. В водном растворе HBr источниками H^+ являются кислота HBr и растворитель H₂O:



Поскольку HBr – сильная кислота, которая диссоциирует полностью, очевидно, что в растворе HBr присутствуют ионы H^+ , OH^- и Br^- . Для расчета их концентраций и pH раствора запишем

выражение для K_w , условие материального баланса по бромиду и условие баланса зарядов:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}; \quad (1.9)$$

$$\text{МБ: } [\text{Br}^-] = C_0(\text{HBr}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3; \quad (1.10)$$

$$\text{БЗ: } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Br}^-]. \quad (1.11)$$

Комбинируя уравнение материального баланса (1.10) и уравнение баланса зарядов (1.11), имеем:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 0,01. \quad (1.12)$$

Так как в кислых растворах $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/дм³, то в уравнении (1.12) можно пренебречь концентрацией $[\text{OH}^-]$ по сравнению с 0,01 моль/дм³. В результате получим:

$$[\text{H}^+] = 0,01 \text{ моль/дм}^3 \text{ и } \text{pH} = 2.$$

Пример расчета этой задачи в Mathcad приведен на листинге 1.1.

Начальная концентрация
и значение константы автопротолиза воды:

$$C_0\text{HBr} := 10^{-2} \quad K_w := 10^{-14}$$

Начальные концентрации ионов (необходимы для оператора Find):

$$\text{H} := 10^{-7} \quad \text{OH} := 10^{-7} \quad \text{Br} := 10^{-7}$$

Блок решения Given - Find.

Равно вбиваем с клавиатуры нажатием Ctrl и =

Given

$$C_0\text{HBr} = \text{Br}$$

$$\text{H} = \text{OH} + \text{Br}$$

$$K_w = \text{H} \cdot \text{OH}$$

$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{Br} \end{pmatrix} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{Br}) = \begin{pmatrix} 0.01 \\ 10.00 \times 10^{-13} \\ 0.01 \end{pmatrix}$$

$$\text{pH} := -\log(\text{H}) = 2 \quad \text{pOH} := -\log(\text{OH}) = 12$$

Листинг 1.1. Расчет концентраций частиц
в растворе бромоводородной кислоты

В рассмотренном примере при решении системы значением концентрации гидроксид-ионов можно было пренебречь, так как оно очень мало в данном растворе. Однако если значения $[H^+]$ и $[OH^-]$ сопоставимы, то необходимо полностью решать полученную систему уравнений.

Таким образом, для расчета рН не слишком разбавленных водных растворов сильных кислот можно не учитывать концентрации ионов H^+ и OH^- , появляющиеся в процессе диссоциации воды. Это обусловлено тем, что вода является очень слабым электролитом и, кроме того, ее диссоциация подавлена диссоциацией сильной кислоты. Концентрация H^+ в растворе одноосновных сильных кислот совпадает с *начальной концентрацией сильной кислоты* (C_0) и, следовательно, $pH = -\lg C_0$.

Только данный метод позволяет провести расчет концентраций ионов в растворе, концентрация которых стремится к нулю.

Пример 1.2. Вычислить концентрации всех частиц в $1 \cdot 10^{-8}$ М растворе HCl и значение рН этого раствора.

Решение. В растворе данной сильной кислоты устанавливаются следующие равновесные процессы:



Запишем выражения для константы автопротолиза воды, материального баланса и баланса зарядов:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]; \quad (1.13)$$

$$MB: C_0(HCl) = [Cl^-]; \quad (1.14)$$

$$БЗ: [H^+] = [OH^-] + [Cl^-]. \quad (1.15)$$

Поскольку концентрация соляной кислоты в растворе очень мала, то нельзя пренебречь диссоциацией воды. Поэтому необходимо полностью решить данную систему уравнений. Решение выглядит следующим образом.

Выразим значение концентрации гидроксид-ионов:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}. \quad (1.16)$$

Подставим значения концентраций гидроксид-ионов и хлорид-ионов в баланс зарядов:

$$\text{БЗ: } [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + C_0(\text{HCl}). \quad (1.17)$$

Преобразуем и решим полученное квадратное уравнение. В качестве единственного верного решения примем положительное значение концентрации иона гидроксония:

$$[\text{H}^+]^2 - C_0 \cdot [\text{H}^+] - K_w = 0; \quad (1.18)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \cdot K_w}}{2};$$

$$[\text{H}^+] = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ М};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 6,98;$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,05 \cdot 10^{-7}};$$

$$[\text{OH}^-] = 9,52 \cdot 10^{-8} \text{ М}.$$

Рассмотрим решение данного примера в математическом пакете Mathcad (листинг 1.2).

Начальная концентрация
и значение константы автопротолиза воды:

$$C_{\text{HCl}} := 10^{-8}$$

$$K_w := 10^{-14}$$

Начальные концентрации ионов
(необходимы для оператора Find).

Задаются любые:

$$\underline{\text{H}} := 10^{-7}$$

$$\text{OH} := 10^{-7}$$

$$\text{Cl} := 10^{-7}$$

Блок решения Given - Find.

Равно вбиваем с клавиатуры нажатием Ctrl и =

Листинг 1.2. Расчет концентраций частиц в бесконечно разбавленном растворе хлороводородной кислоты (начало; окончание см. на с. 16)

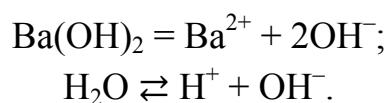
$$\begin{aligned}
& \text{Given} \\
& \text{C0HCl} = \text{Cl} \\
& \text{H} = \text{OH} + \text{Cl} \\
& K_w = \text{H} \cdot \text{OH} \\
& \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{Cl}) = \begin{pmatrix} 1.05 \times 10^{-7} \\ 9.51 \times 10^{-8} \\ 1.00 \times 10^{-8} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

Листинг 1.2. Окончание (начало см. на с. 15)

Таким образом, для вычисления рН *очень разбавленных растворов* сильных кислот ($C_0 < 10^{-6}$ моль/дм³) необходимо учитывать концентрацию ионов H^+ и OH^- , образующихся в процессе диссоциации воды.

Пример 1.3. Найти рН и концентрации всех частиц в 0,001 М растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Решение. В водном растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$ источниками OH^- являются $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и вода:



Поскольку $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – сильное основание, которое диссоциирует полностью, очевидно, что в растворе присутствуют ионы H^+ , OH^- и Ba^{2+} . Для расчета их концентраций и рН запишем выражение для K_w , условие материального баланса по барии и баланс зарядов:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}; \quad (1.19)$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = C_0(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3; \quad (1.20)$$

$$[\text{H}^+] + 2 \cdot [\text{Ba}^{2+}] = [\text{OH}^-]. \quad (1.21)$$

В уравнении электронейтральности (1.21) перед концентрацией Ba^{2+} стоит коэффициент 2, поскольку заряд этого иона в 2 раза больше, чем иона H^+ .

Решив полностью систему уравнений (1.19)–(1.21), получим выражение для расчета равновесной концентрации ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \frac{-2 \cdot C_0(\text{Ba}(\text{OH})_2) + \sqrt{4 \cdot C_0^2(\text{Ba}(\text{OH})_2) + 4 \cdot K_w}}{2}. \quad (1.22)$$

Комбинируя (1.20) и (1.21), имеем:

$$[\text{H}^+] + 2 \cdot 10^{-3} = [\text{OH}^-]. \quad (1.23)$$

Поскольку в щелочном растворе $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/дм³, величиной $[\text{H}^+]$ по сравнению с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ в уравнении (1.23) можно пренебречь. В результате получим концентрацию гидроксид-ионов: $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Следовательно, $\text{pH} = 11,3$.

Пример 1.4. Вычислить pH раствора, полученного смешением 600 см³ 0,15 М раствора HNO_3 и 450 см³ 0,3 М раствора NaOH .

Решение. При смешении двух растворов происходит химическая реакция и разбавление веществ. Для расчета концентрации ионов в полученном растворе примем, что плотности исходных растворов и конечного равны. Тогда формула для вычисления концентраций после разбавления будет иметь следующий вид:

$$C_{\text{разб } i} = \frac{C_i \cdot V_i}{\sum_{i=1}^n V_i}, \quad (1.24)$$

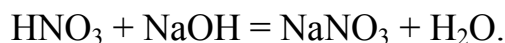
где C_i – концентрация i -го вещества в растворе, моль/дм³; V_i – объем i -го раствора, дм³ (см³); n – число смешиваемых растворов.

По вышеприведенной формуле рассчитаем конечные концентрации:

$$C_{\text{разб}}(\text{HNO}_3) = \frac{0,15 \cdot 600}{600 + 450} = 0,086 \text{ М};$$

$$C_{\text{разб}}(\text{NaOH}) = \frac{0,3 \cdot 450}{600 + 450} = 0,129 \text{ М}.$$

Запишем реакцию, протекающую между данными веществами:

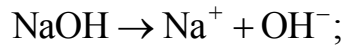


Поскольку коэффициенты в уравнении реакции 1 : 1, то в избытке находится NaOH , так как его молярная концентрация больше, а значит, и больше химическое количество.

В конечном растворе будут находиться: $C_{\text{кон}}(\text{NaNO}_3) = 0,086 \text{ М}$ и избыток гидроксида натрия $C_{\text{изб}}(\text{NaOH}) = 0,129 - 0,086 = 0,043 \text{ М}$.

Соль, образованная катионом щелочного металла и анионом сильной кислоты, имеет $\text{pH} = 7$, следовательно, pH полученного раствора будет определяться только присутствием гидроксида натрия.

Составим систему уравнений:



$$\text{МБ: } C_{\text{изб}}(\text{NaOH}) = [\text{Na}^+] = C_0; \quad (1.25)$$

$$\text{БЗ: } [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-]; \quad (1.26)$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (1.27)$$

Проведем решение полученной системы. Выразим значения концентраций гидроксид-ионов из K_w и подставим в баланс зарядов:

$$\text{БЗ: } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} + C_0; \quad (1.28)$$

$$[\text{OH}^-]^2 - C_0 \cdot [\text{OH}^-] - K_w = 0;$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4 \cdot K_w}}{2} = 0,043 \text{ М};$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,043} = 2,33 \cdot 10^{-13} \text{ М};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 12,6.$$

Но поскольку концентрация гидроксид-ионов в растворе велика, систему можно упростить:

$$[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]; \quad (1.29)$$

$$\text{БЗ: } [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-]; \quad (1.30)$$

$$[\text{OH}^-] = C_0 = 0,043 \text{ М}.$$

1.6. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ ЩЕЛОЧЬЮ И ЩЕЛОЧИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ

Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием и, наоборот, сильного основания сильной кислотой показывает зависимость рН раствора от объема добавленного титранта.

Пример 1.5. Построить кривую титрования 100 см^3 $0,1 \text{ М}$ раствора HCl $0,1 \text{ М}$ раствором NaOH .

Решение.

I способ. Рассмотрим классический способ построения кривой титрования. Разобьем кривую титрования на несколько участков, для которых будем применять различные формулы расчета.

Первая точка. В начальный момент времени, когда добавление щелочи еще не произошло, рН раствора определяется начальной концентрацией кислоты $C_0(\text{HCl})$ (см. пример 1.1):

$$\text{pH} = -\lg C_0(\text{HCl}). \quad (1.31)$$

Первая часть кривой. Добавим щелочь для нейтрализации 5, 10, ..., 99,99% кислоты. В этом случае рН раствора находится по формуле

$$\text{pH} = -\lg \left(\frac{C_0(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{доб}}(\text{NaOH})}{V(\text{HCl}) + V_{\text{доб}}(\text{NaOH})} \right). \quad (1.32)$$

Вторая точка – точка эквивалентности. Количество добавленной щелочи равно количеству кислоты в растворе:

$$C_0(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{доб}}(\text{NaOH}). \quad (1.33)$$

В данной точке в растворе присутствует только соль NaCl и вода. Поэтому раствор будет нейтральным:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3; \\ \text{pH} &= -\lg [\text{H}^+] = 7. \end{aligned}$$

Вторая часть кривой. После точки эквивалентности щелочь будет в избытке по отношению к кислоте, и рН раствора будет определяться количеством щелочи в растворе. Расчет рН раствора проведем по формуле

$$\text{pH} = 14 + \lg \left(\frac{C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{доб}}(\text{NaOH}) - C_0(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{HCl}) + V_{\text{доб}}(\text{NaOH})} \right). \quad (1.34)$$

Реализация данного метода построения кривой титрования и ее графический вид в программе Mathcad приведены на листинге 1.3.

Полученная функция $pH(NaOH)$ позволяет определять значения pH раствора в зависимости от количества добавленного объема щелочи. На графике представлена кривая титрования, рассчитанная в Mathcad.

Анализ данных показывает, что наибольший скачок в значениях pH наблюдается при добавлении 99,9–100,1 см³ щелочи и составляет 5,4 единиц pH .

Необходимо отметить, что представленный выше алгоритм расчета содержит четыре этапа, для которых используются различные расчетные формулы, а также расчетная формула, приведенная во втором интервале, не позволяет рассчитать pH раствора при «гипотетическом» добавлении щелочи в количестве 99,9999 см³ и больше.

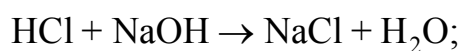
II способ. Используя формулу (1.18), выведенную в примере 1.2, можно модифицировать расчет pH , что позволит более точно определять значения во всем интервале добавления щелочи. Данная методика реализована в программе Mathcad и представлена на листинге 1.4 (см. на с. 23).

При анализе блока решения видно, что на первом этапе рассчитывается равновесная концентрация кислоты. На втором этапе вычисляются концентрации катионов водорода в растворе. А далее в зависимости от того, что находится в растворе (кислота или щелочь), используются различные формулы для расчета pH раствора.

На листинге 1.4 для сравнения приведены расчетные значения pH раствора в зависимости от добавленного количества щелочи. Видно, что существенные расхождения в значениях наблюдаются для объема щелочи от 99,999 до 100,0 см³.

III способ. Проанализировав полученные зависимости, можно вывести общее уравнение, которое позволит рассчитать pH и построить кривую титрования сильной кислоты щелочью.

При взаимодействии кислоты со щелочью в растворе протекают следующие процессы:



Исходные данные для построения кривой титрования:

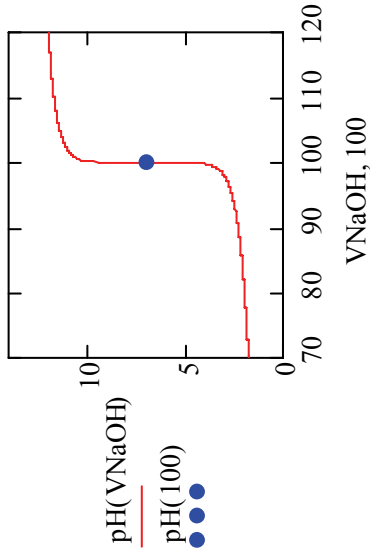
$$V_{HCl} := 100 \quad C_{HCl} := 0.1 \quad C_{NaOH} := 0.1 \quad K_w := 10^{-14}$$

$$pH(V_{NaOH}) := \left(\begin{array}{l} -\log(C_{HCl}) \text{ if } V_{NaOH} = 0 \\ -\log\left(\frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} - C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}\right) \text{ if } 0 < C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} < C_{HCl} \cdot V_{HCl} \\ 7 \text{ if } C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = C_{HCl} \cdot V_{HCl} \\ 14 + \log\left(\frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}\right) \text{ if } C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} > C_{HCl} \cdot V_{HCl} \end{array} \right) \text{ Блок решения}$$

$$V_{NaOH} := (0 \ 50 \ 99 \ 99.9 \ 99.99 \ 99.999 \ 100 \ 100.1)$$

$$\xrightarrow{\quad} pH(V_{NaOH}) = (1.00 \ 1.48 \ 3.30 \ 4.30 \ 5.30 \ 6.30 \ 7.00 \ 9.70)$$

Графический вид кривой титрования



Листинг 1.3. Расчет и построение кривой титрования соляной кислоты раствором гидроксида натрия

Запишем выражения для константы автопротолиза воды, материального баланса и баланса зарядов:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]; \quad (1.35)$$

$$\text{МБ: по хлору: } C_0(\text{HCl}) = [\text{Cl}^-]; \quad (1.36)$$

$$\text{по натрию: } C(\text{NaOH}) = [\text{Na}^+]; \quad (1.37)$$

$$\text{БЗ: } [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]. \quad (1.38)$$

Выразим значение концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}. \quad (1.39)$$

Подставим значения концентраций всех ионов в баланс зарядов:

$$\text{БЗ: } [\text{H}^+] + C(\text{NaOH}) = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + C_0(\text{HCl}). \quad (1.40)$$

Преобразуем и решим полученное квадратное уравнение. В качестве единственного верного решения примем положительное значение концентрации иона гидроксония (или H^+):

$$[\text{H}^+] = \frac{C_0(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) + \sqrt{[C_0(\text{HCl}) - C(\text{NaOH})]^2 + 4 \cdot K_w}}{2}. \quad (1.41)$$

Концентрации кислоты и щелочи в растворе будем рассчитывать с учетом происходящего разбавления раствора:

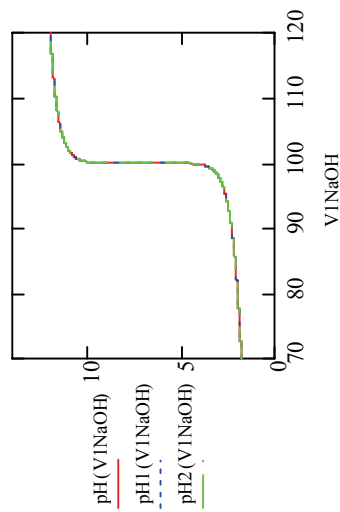
$$\frac{C_0(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{доб}}(\text{NaOH})}{V(\text{HCl}) + V_{\text{доб}}(\text{NaOH})}. \quad (1.42)$$

Рассмотрим решение данного примера в математическом пакете Mathcad (листинг 1.4). Анализ графической зависимости показывает, что, независимо от выбранного метода расчета, кривая титрования во всех случаях имеет один и тот же вид. III способ наиболее предпочтителен, так как он позволяет полностью проанализировать все равновесия, протекающие в растворе, и наиболее верно (с точки зрения математики) описать равновесия в растворе. Однако этот метод является наиболее трудоемким.

$$pH(VNaOH) := \begin{cases} -\log(C0HCl) & \text{if } VNaOH = 0 \\ -\log\left(\frac{C0HCl \cdot VHCl - CNaOH \cdot VNaOH}{VHCl + VNaOH}\right) & \text{if } 0 < CNaOH \cdot VNaOH < C0HCl \cdot VHCl \\ 7 & \text{if } CNaOH \cdot VNaOH = C0HCl \cdot VHCl \\ 14 + \log\left(\frac{CNaOH \cdot VNaOH - C0HCl \cdot VHCl}{VHCl + VNaOH}\right) & \text{if } CNaOH \cdot VNaOH > C0HCl \cdot VHCl \end{cases}$$

$$pH1(VNaOH) := \begin{cases} \frac{C0HCl \cdot VHCl - CNaOH \cdot VNaOH}{VHCl + VNaOH} & \text{Скислоты} \\ \frac{C_{\text{кислоты}} + \sqrt{C_{\text{кислоты}}^2 + 4 \cdot Kw}}{2} & \text{H} \\ -\log(H) & \text{if } 0 \leq CNaOH \cdot VNaOH \leq C0HCl \cdot VHCl \\ 14 + \log\left(\frac{CNaOH \cdot VNaOH - C0HCl \cdot VHCl}{VHCl + VNaOH}\right) & \text{if } CNaOH \cdot VNaOH > C0HCl \cdot VHCl \end{cases}$$

$$pH2(VNaOH) := -\log\left[\frac{\frac{C0HCl \cdot VHCl - CNaOH \cdot VNaOH}{VHCl + VNaOH} + \sqrt{\left(\frac{C0HCl \cdot VHCl - CNaOH \cdot VNaOH}{VHCl + VNaOH}\right)^2 + 4 \cdot Kw}}{2}\right]$$



Листинг 1.4. Сравнение кривой титрования соляной кислоты раствором гидроксида натрия, построенной различными способами

Пример 1.6. Построить кривую титрования 80 см³ 0,15 М раствора Ва(ОН)₂ 0,05 М раствором ННО₃.

Решение.

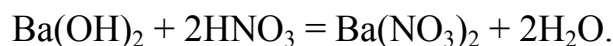
I способ. В данном методе происходит расчет концентрации гидроксид-ионов. Поэтому перед концентрацией гидроксида бария стоит 2.

II способ. Используя выражение (1.22), полученное в примере 1.3 для расчета концентрации ионов водорода, внесем данные для расчета рН раствора в программу Mathcad (листинг 1.5).

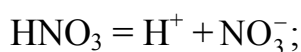
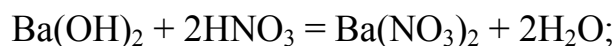
$$\text{pH4(VHNO3)} := \left[\begin{array}{l} \text{Щелочи} \leftarrow \frac{C0\text{BaOH2} \cdot V\text{BaOH2} - \frac{C\text{HNO3} \cdot V\text{HNO3}}{2}}{V\text{BaOH2} + V\text{HNO3}} \\ \text{H} \leftarrow \frac{-2 \cdot \text{Щелочи} + \sqrt{(2 \cdot \text{Щелочи})^2 + 4 \cdot K_w}}{2} \\ -\log(\text{H}) \quad \text{if } 0 \leq C\text{HNO3} \cdot V\text{HNO3} \leq 2 \cdot C0\text{BaOH2} \cdot V\text{BaOH2} \\ -\log\left(\frac{C\text{HNO3} \cdot V\text{HNO3} - 2 \cdot C0\text{BaOH2} \cdot V\text{BaOH2}}{V\text{BaOH2} + V\text{HNO3}}\right) \quad \text{if } C\text{HNO3} \cdot V\text{HNO3} > 2 \cdot C0\text{BaOH2} \cdot V\text{BaOH2} \end{array} \right]$$

Листинг 1.5. Расчет кривой титрования гидроксида бария раствором азотной кислоты

В данной модели ведем расчет концентрации щелочи, поэтому концентрацию азотной кислоты делим на 2 согласно уравнению



III способ. В данном методе получим расчетную формулу для определения ионов водорода с учетом любого количества добавленной азотной кислоты:



$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]; \quad (1.43)$$

$$\text{МБ: по барью: } [\text{Ba}^{2+}] = C_0(\text{Ba(OH)}_2); \quad (1.44)$$

$$\text{по нитрату: } C(\text{HNO}_3) = [\text{NO}_3^-]; \quad (1.45)$$

$$\text{БЗ: } [\text{H}^+] + 2 \cdot [\text{Ba}^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-]. \quad (1.46)$$

В балансе зарядов перед концентрацией Ba^{2+} стоит коэффициент 2, поскольку заряд этого иона в 2 раза больше, чем иона H^+ . Выразим значение концентрации гидроксид-ионов и подставим значения концентраций всех ионов в баланс зарядов:

$$\text{БЗ: } [\text{H}^+] + C(\text{HNO}_3) = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + C_0(\text{Ba}(\text{OH})_2). \quad (1.47)$$

Преобразовав данное выражение, получим окончательную формулу для расчета равновесной концентрации ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \frac{C_0(\text{Ba}(\text{OH})_2) - C(\text{HNO}_3) + \sqrt{[C_0(\text{Ba}(\text{OH})_2) - C(\text{HNO}_3)]^2 + 4 \cdot K_w}}{2}. \quad (1.48)$$

Используя данное выражение в программе Mathcad, проведем расчет pH раствора, образующегося при титровании гидроксида бария азотной кислотой (листинг 1.6).

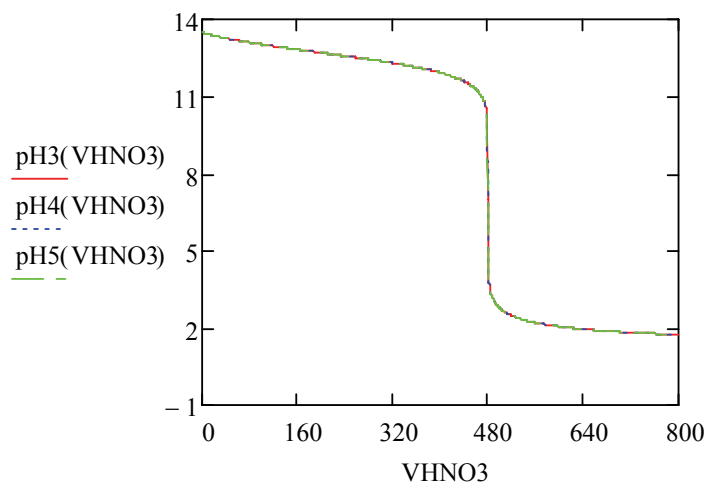
$$\text{pH5(VHNO3)} := -2 \cdot \log \left[\frac{\frac{C_{\text{HNO3}} \cdot V_{\text{HNO3}}}{2} - C_0 \text{BaOH2} \cdot V_{\text{BaOH2}}}{V_{\text{BaOH2}} + V_{\text{HNO3}}} + \sqrt{\left(\frac{\frac{C_{\text{HNO3}} \cdot V_{\text{HNO3}}}{2} - C_0 \text{BaOH2} \cdot V_{\text{BaOH2}}}{V_{\text{BaOH2}} + V_{\text{HNO3}}} \right)^2 + 4 \cdot K_w}} \right]$$

Листинг 1.6. Расчет кривой титрования гидроксида бария раствором азотной кислоты

Как и в предыдущем примере, выполняем расчет равновесной концентрации щелочи, поэтому на 2 делим концентрацию азотной кислоты.

Приведем графическую зависимость pH и расчет значений pH в некоторых точках кривой (листинг 1.7).

Из представленных данных видно, что графики зависимости для данных кривых, рассчитанных тремя способами, полностью совпадают. Расхождения в табличных данных можно наблюдать только для незначительной области концентраций после $479,99 \text{ см}^3$ и до 480 см^3 . Данное расхождение объясняется тем, что в I способе не учитывается концентрация ионов водорода, образующихся при диссоциации воды.



t := (0 100 200 300 479 479.9 479.99 479.999 480 480.1)

y := t^T i := 1,2..10

pH3(y _i) =			
13.477		13.477	13.477
13.023		13.023	13.023
12.699		12.699	12.699
12.374		12.374	12.374
9.952		9.952	9.952
8.951		8.951	8.951
7.951		7.956	7.956
6.951		7.188	7.188
7		7.000	7.000
5.049		5.049	5.049

Листинг 1.7. Сравнение кривой титрования гидроксида бария раствором азотной кислоты, построенной различными способами, и определение pH раствора в ключевых точках

1.7. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Найти значение pH раствора гидроксида цезия с концентрацией щелочи 0,15 моль/дм³.

2. Рассчитать значение pH раствора, полученного смешением 175 см³ 0,15 М раствора HCl с 25 см³ 0,85 М раствора HCl.

3. Вычислить значение pH раствора 0,05 М азотной кислоты.
4. Найти значение pH раствора, полученного смешением 650 см³ 0,25 М раствора КОН с 350 см³ 0,05 М раствора NaOH.
5. Рассчитать значение pH раствора, полученного смешением 150 см³ 0,25 М раствора гидроксида калия и 850 см³ 0,05 М раствора КОН.
6. Вычислить pH раствора, полученного смешением 0,75 дм³ 0,05 М раствора NaOH и 0,25 дм³ 0,15 М раствора HNO₃.
7. Найти pH раствора, полученного смешением 0,8 дм³ 0,010 М раствора HNO₃ и 0,2 дм³ 0,015 М раствора Ba(OH)₂.
8. Рассчитать значение pH 10⁻⁷ М раствора гидроксида калия.
9. Вычислить значение pH 10⁻⁷ М раствора азотной кислоты.
10. Построить в Mathcad кривую титрования 85 см³ 0,15 М раствора HNO₃ 0,25 М раствором КОН.
11. Построить в Mathcad кривую титрования 155 см³ 0,25 М раствора HI 0,05 М раствором Ba(OH)₂.
12. Построить в Mathcad кривую титрования 75 см³ 0,75 М раствора Ba(OH)₂ 0,35 М раствором HI.
13. Построить в Mathcad кривую титрования 150 см³ 0,075 М раствора Sr(OH)₂ 0,5 М раствором HCl.

СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ



Раздел 2

2.1. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ КИСЛОТ

Слабые кислоты в водных растворах диссоциируют частично. Одноосновные кислоты – кислоты, которые являются донорами одного протона. Аналогично к слабым основаниям относят основания, которые не полностью ионизируются (протонируются) в водных растворах.

В водном растворе **слабой одноосновной кислоты** HA устанавливаются два кислотно-основных равновесия:



Равновесие (2.1) характеризуется константой диссоциации кислоты, которая согласно закону действующих масс описывается следующим уравнением:

$$K_a(HA) = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}. \quad (2.3)$$

Рассмотрим методы и приближения, которые используются в расчетах pH и концентраций частиц в водных растворах слабых кислот.

В водном растворе слабой кислоты НА присутствуют частицы НА, A^- , H^+ и OH^- , образующиеся в реакциях (2.1) и (2.2). Для расчета концентраций четырех частиц необходимы четыре уравнения. Выражения констант двух равновесий (2.1) и (2.2) дадут два уравнения. Два других уравнения получим, записав условия материального баланса и баланса зарядов (электронейтральности):

$$\text{МБ: } C_0(\text{НА}) = [\text{НА}] + [A^-]; \quad (2.4)$$

$$\text{БЗ: } [H^+] = [OH^-] + [A^-]. \quad (2.5)$$

Если известны $C_0(\text{НА})$ и $K_a(\text{НА})$, то, решая совместно уравнения (2.3), (2.4) и (2.5), можно найти концентрации всех частиц и рН раствора.

Для упрощения решения данной системы, состоящей из четырех уравнений, можно сделать следующее допущение: процессом диссоциации воды как очень слабого электролита, подавляемого присутствием кислоты, можно пренебречь при условии, что $pH < 6$ или $[H^+] > 10^{-6}$ моль/дм³, т. е. основным источником H^+ в растворе является слабая кислота, а концентрация ионов OH^- , появляющихся только в процессе диссоциации воды, пренебрежимо мала по сравнению со всеми другими концентрациями.

С учетом этого допущения уравнение (2.5) можно записать так:

$$[H^+] = [A^-]. \quad (2.6)$$

Комбинируя выражения (2.3), (2.4) и (2.6), получим:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_0(\text{НА}) - [H^+]} = \frac{[A^-]^2}{C_0(\text{НА}) - [A^-]}. \quad (2.7)$$

Решая уравнение (2.7) (оно является квадратным относительно $[H^+]$ или $[A^-]$), рассчитаем $[H^+]$ и $[A^-]$. Используя выражения (2.4) и (2.5), найдем $[OH^-]$ и $[НА]$.

Степень диссоциации кислоты – отношение числа протиссоциировавших молекул к общему числу молекул кислоты, введенных в раствор:

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C_0(\text{НА})} = \frac{[A^-]}{C_0(\text{НА})}. \quad (2.8)$$

В этом случае уравнения (2.4), (2.6) и (2.7) принимают вид

$$[A^-] = [H^+] = \alpha \cdot C_0(\text{HA}); \quad (2.9)$$

$$[\text{HA}] = C_0(\text{HA}) \cdot (1 - \alpha); \quad (2.10)$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C_0(\text{HA})}{1 - \alpha}. \quad (2.11)$$

Для водных растворов слабых кислот одновременно с рассмотренным выше допущением иногда принимают, что $\alpha \ll 1$ или $C_0(\text{HA}) \approx [\text{HA}]$. Это реализуется при выполнении соотношения $K_a(\text{HA}) / C_0(\text{HA}) < 10^{-3}$. Выражение (2.11) в этом случае примет вид

$$K_a = \alpha^2 \cdot C_0(\text{HA}) = \frac{[H^+]^2}{C_0(\text{HA})}. \quad (2.12)$$

Однако данные приближения являются очень грубыми, и их можно использовать, например, для определения начальных приближений при расчете в программе Mathcad.

Пример 2.1. Найти pH, концентрации всех частиц и степень диссоциации 0,01 М раствора уксусной кислоты AcOH ($K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

Решение. Напишем выражения двух констант равновесия, которые существуют в водном растворе уксусной кислоты AcOH:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [AcO^-]}{[AcOH]}; \quad (2.13)$$

$$K_w = [OH^-] \cdot [H^+]; \quad (2.14)$$

условие материального баланса по ацетату:

$$C_0(\text{AcOH}) = [AcOH] + [AcO^-] \quad (2.15)$$

и условие электронейтральности раствора:

$$[H^+] = [OH^-] + [AcO^-]. \quad (2.16)$$

Поскольку раствор является кислым, т. е. $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/дм³, то в первом приближении можно пренебречь $[OH^-]$ по сравнению с $[AcO^-]$. Тогда уравнение примет следующий вид:

$$[\text{H}^+] = [\text{AcO}^-]. \quad (2.17)$$

Это означает, что в данном случае мы *пренебрегаем диссоциацией воды (она подавлена диссоциацией кислоты), а источником ионов H^+ является только кислота AcOH .*

Второе допущение следующее: AcOH – слабый электролит – диссоциирует в незначительной степени, поэтому можно принять равновесную концентрацию AcOH равной начальной концентрации кислоты:

$$[\text{AcOH}] = C_0(\text{AcOH}).$$

Рассчитаем степень диссоциации по упрощенной формуле:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 4,195 \cdot 10^{-2}, \text{ или } 4,195\%.$$

Используя полученные выше выражения, найдем:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{AcO}^-] = \sqrt{K_a \cdot C_0} = \\ &= \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-2}} = 4,195 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3; \\ \text{pH} &= 3,38. \end{aligned}$$

Из уравнения для K_w (см. формулу (2.14)) вычислим:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,195 \cdot 10^{-4}} = 2,38 \cdot 10^{-11} \text{ моль/дм}^3.$$

Действительно, величина $[\text{OH}^-]$ пренебрежимо мала по сравнению с $[\text{AcO}^-]$ и допущение справедливо.

Подстановка полученных данных в уравнение материального баланса показывает, что оно удовлетворяется в пределах 4% погрешности:

$$\begin{aligned} [\text{AcOH}] + [\text{AcO}^-] &= \\ &= 1 \cdot 10^{-2} + 4,195 \cdot 10^{-4} = 1,04 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Эта погрешность возникла из-за использования приближенной формулы расчета α .

Приведем точный расчет данной задачи в программе Mathcad (листинг 2.1).

Начальные приближения:

$$\begin{aligned}
 C_0\text{AcOH} &:= 0.01 \\
 K_a\text{AcOH} &:= 1.76 \cdot 10^{-5} \\
 K_w &:= 10^{-14}
 \end{aligned}
 \quad
 \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{AcOH} \\ \text{AcO} \end{pmatrix}
 :=
 \begin{pmatrix} 10^{-4} \\ 10^{-11} \\ 10^{-2} \\ 10^{-4} \end{pmatrix}$$

Given

$$K_a\text{AcOH} = \frac{\text{H} \cdot \text{AcO}}{\text{AcOH}}$$

$$K_w = \text{OH} \cdot \text{H}$$

$$C_0\text{AcOH} = \text{AcOH} + \text{AcO}$$

$$\text{H} = \text{AcO} + \text{OH}$$

$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{AcOH} \\ \text{AcO} \end{pmatrix}
 := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{AcOH}, \text{AcO}) =
 \begin{pmatrix} 4.11 \times 10^{-4} \\ 2.43 \times 10^{-11} \\ 9.59 \times 10^{-3} \\ 4.11 \times 10^{-4} \end{pmatrix}$$

Листинг 2.1. Расчет равновесных концентраций частиц в растворе уксусной кислоты

Таким образом, для растворов кислот, у которых $K_a < 10^{-5}$ в диапазоне концентраций 10^{-1} – 10^{-2} моль/дм³, при расчетах можно использовать следующие допущения:

- ионы H^+ образуются только из кислоты, а диссоциацией воды можно пренебречь;
- равновесная концентрация недиссоциированной кислоты практически равна начальной концентрации: $[\text{кислоты}] = C_0(\text{кислоты})$;
- при определении степени диссоциации использовать приближенное уравнение, так как $\alpha \ll 1$.

Пример 2.2. Рассчитать концентрации всех частиц в 10^{-1} М растворе хлорноватистой кислоты HClO ($K_a = 2,95 \cdot 10^{-8}$).

Решение. Поскольку константа диссоциации кислоты очень мала, диссоциацией воды пренебрегать нельзя:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [ClO^-]}{[HClO]}; \quad (2.18)$$

$$K_w = [OH^-] \cdot [H^+]; \quad (2.19)$$

$$\text{МБ: } C_0(\text{HClO}) = [HClO] + [ClO^-]; \quad (2.20)$$

$$\text{БЗ: } [H^+] = [OH^-] + [ClO^-]. \quad (2.21)$$

Осуществим решение данной системы в программе Mathcad (листинг 2.2).

Начальные приближения:

$$\begin{aligned} C_0 \text{HClO} &:= 10^{-1} \\ K_a \text{HClO} &:= 3.98 \cdot 10^{-8} \\ K_w &:= 10^{-14} \end{aligned} \quad \begin{pmatrix} \underline{\text{H}} \\ \underline{\text{OH}} \\ \underline{\text{HClO}} \\ \underline{\text{ClO}} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 10^{-6} \\ 10^{-8} \\ 10^{-3} \\ 10^{-6} \end{pmatrix}$$

Given

$$K_a \text{HClO} = \frac{\text{H} \cdot \text{ClO}}{\text{HClO}}$$

$$K_w = \text{OH} \cdot \text{H}$$

$$C_0 \text{HClO} = \text{HClO} + \text{ClO}$$

$$\text{H} = \text{ClO} + \text{OH}$$

$$\begin{pmatrix} \underline{\text{H}} \\ \underline{\text{OH}} \\ \underline{\text{HClO}} \\ \underline{\text{ClO}} \end{pmatrix} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{HClO}, \text{ClO}) = \begin{pmatrix} 6.31 \times 10^{-5} \\ 1.59 \times 10^{-10} \\ 0.10 \\ 6.31 \times 10^{-5} \end{pmatrix}$$

Листинг 2.2. Расчет равновесных концентраций частиц в растворе хлорноватистой кислоты

Двухосновные кислоты. Двухосновные и полиосновные кислоты диссоциируют ступенчато, причем при увеличении числа катионов водорода, отщепленных от молекулы кислоты, значение

константы диссоциации уменьшается. Рассмотрим пример расчета концентрации частиц и рН раствора двухосновной селеноводородной кислоты.

Пример 2.3. Найти концентрации всех частиц в 0,05 М растворе H_2Se ($K_{a1} = 1,7 \cdot 10^{-4}$; $K_{a2} = 1,0 \cdot 10^{-11}$).

Решение. В растворе селеноводородной кислоты устанавливаются следующие равновесные процессы:



Составим для данных равновесий выражения для материального баланса, баланса зарядов. Расчет равновесных концентраций ионов гидроксония проведем только по первой ступени диссоциации, так как вторая ступень имеет значение на 7 порядков меньше:

$$\text{МБ: } C_0 = [\text{HSe}^-] + [\text{H}_2\text{Se}]; \quad (2.22)$$

$$\text{БЗ: } [\text{H}^+] = [\text{HSe}^-] + [\text{OH}^-]; \quad (2.23)$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]; \quad (2.24)$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSe}^-]}{[\text{H}_2\text{Se}]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSe}^-]}{C_0 - [\text{HSe}^-]}. \quad (2.25)$$

Выразим концентрацию гидроселенид-иона из выражения константы кислотности:

$$K_{a1} \cdot C_0 - K_{a1} \cdot [\text{HSe}^-] = [\text{H}^+] \cdot [\text{HSe}^-]; \quad (2.26)$$

$$K_{a1} \cdot C_0 = [\text{HSe}^-] \cdot (K_{a1} + [\text{H}^+]); \quad (2.27)$$

$$[\text{HSe}^-] = \frac{K_{a1} \cdot C_0}{K_{a1} + [\text{H}^+]}. \quad (2.28)$$

Полученную концентрацию гидроселенид-иона, а также концентрацию гидроксид-иона подставим в уравнение для баланса зарядов:

$$\text{БЗ: } [\text{H}^+] = \frac{K_{a1} \cdot C_0}{K_{a1} + [\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}. \quad (2.29)$$

Приведем к общему знаменателю и преобразовав выражение, получим:

$$[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 \cdot K_{a1} - [\text{H}^+] \cdot (K_{a1} \cdot C_0 + K_w) - K_w \cdot K_{a1} = 0. \quad (2.30)$$

Решим данное уравнение в математическом пакете Mathcad (листинг 2.3).

```

ORIGIN := 1
K1 := 1.7 · 10-4          C0 := 0.05
K2 := 1.0 · 10-11       Kw := 10-14

Given

H3 + H2 · K1 - H · (K1 · C0 + Kw) - Kw · K1 = 0

H := Find(H) → (0.0028317147633253997969 + 3.4512664603419266487e-31i
H = (2.832 × 10-3  -3.002 × 10-3  -2.000 × 10-13)

pH := -log(H1,1) = 2.548

H1,1 = 2.832 × 10-3

```

Листинг 2.3. Расчет концентрации ионов водорода в растворе селеноводородной кислоты

Поскольку это кубическое уравнение, то получены три корня в ответе. Физический смысл имеет значение $2,832 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2,55;$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,832 \cdot 10^{-3}} = 3,531 \cdot 10^{-12} \text{ М};$$

$$\text{БЗ: } [\text{HSe}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \approx 2,832 \cdot 10^{-3} \text{ М};$$

$$[\text{H}_2\text{Se}] = C_0 - [\text{HSe}^-] = 4,72 \cdot 10^{-2} \text{ M};$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Se}^{2-}]}{[\text{HSe}^-]};$$

$$[\text{Se}^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HSe}^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-11} \cdot 2,832 \cdot 10^{-3}}{2,832 \cdot 10^{-3}} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ M}.$$

При аналитическом решении данной задачи нами были сделаны разумные допущения, заключающиеся в пренебрежении диссоциацией по второй ступени. Полное решение данной системы в Mathcad, которое включает все равновесия, представлено на листинге 2.4.

$$\begin{array}{ll} K1 := 1.7 \cdot 10^{-4} & C0 := 0.05 \\ K2 := 1.0 \cdot 10^{-11} & Kw := 10^{-14} \end{array} \quad \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{H2Se} \\ \text{HSe} \\ \text{Se} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 10^{-3} \\ 10^{-12} \\ 10^{-2} \\ 10^{-3} \\ 10^{-11} \end{pmatrix}$$

Given

$$C0 = \text{H2Se} + \text{HSe} + \text{Se}$$

$$\text{H} = \text{OH} + \text{HSe} + 2\text{Se}$$

$$Kw = \text{H} \cdot \text{OH}$$

$$K1 = \frac{\text{H} \cdot \text{HSe}}{\text{H2Se}}$$

$$K2 = \frac{\text{H} \cdot \text{Se}}{\text{HSe}}$$

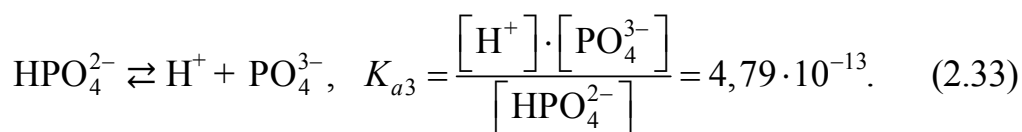
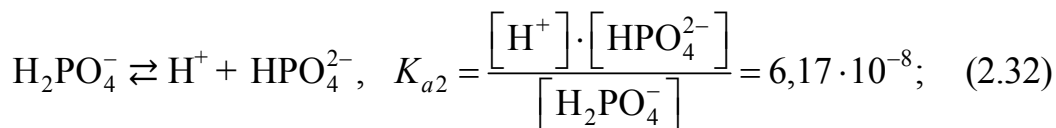
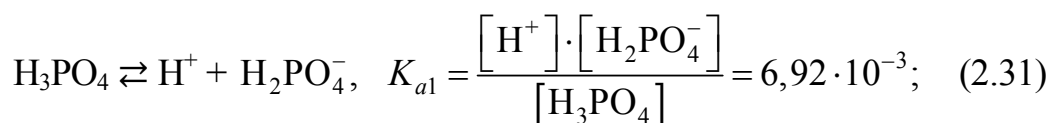
$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{H2Se} \\ \text{HSe} \\ \text{Se} \end{pmatrix} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{H2Se}, \text{HSe}, \text{Se}) = \begin{pmatrix} 2.832 \times 10^{-3} \\ 3.531 \times 10^{-12} \\ 0.047 \\ 2.832 \times 10^{-3} \\ 10.000 \times 10^{-12} \end{pmatrix}$$

Листинг 2.4. Расчет равновесных концентраций ионов в растворе селеноводородной кислоты

Как видно из приведенного решения, допущения, связанные с пренебрежением диссоциации по второй ступени, абсолютно корректны. В растворах многоосновных слабых кислот концентрация анионов, образующихся при диссоциации кислоты по второй ступени, равна константе диссоциации кислоты по второй ступени.

Пример 2.4. Рассчитать концентрации всех частиц в 0,1 М растворе H_3PO_4 ($K_{a1} = 6,92 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,17 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 4,79 \cdot 10^{-13}$).

Решение. Равновесия, протекающие в растворе ортофосфорной кислоты, описываются следующими уравнениями:



Выражения для материального баланса и баланса зарядов ортофосфорной кислоты выглядят следующим образом:

$$\text{МБ: } C_0(\text{H}_3\text{PO}_4) = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = C_0; \quad (2.34)$$

$$\text{БЗ: } [\text{H}^+] = 3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] + 2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]. \quad (2.35)$$

Составив систему из шести уравнений – четырех констант равновесий, материального баланса и баланса зарядов, можно рассчитать уравнения всех равновесных концентраций в растворе ортофосфорной кислоты.

Данный расчет, реализованный в программе Mathcad, представлен на листинге 2.5.

Пример 2.5. Найти рН и концентрации всех частиц в растворе, полученном смешением $0,5 \text{ дм}^3 2 \cdot 10^{-3} \text{ М НСl}$ и $0,5 \text{ дм}^3 2 \cdot 10^{-3} \text{ М НСN}$ ($K_a = 6,17 \cdot 10^{-10}$).

$$\begin{array}{l}
\text{ORIGIN} := 1 \\
K_{1\text{H}_3\text{PO}_4} := 6.92 \cdot 10^{-3} \\
K_{2\text{H}_3\text{PO}_4} := 6.17 \cdot 10^{-8} \quad C_0 := 0.1 \\
K_{3\text{H}_3\text{PO}_4} := 4.79 \cdot 10^{-13} \quad K_w := 10^{-14} \\
\text{Given} \\
C_0 = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HPO}_4 + \text{PO}_4 \\
\text{H} = \text{OH} + \text{H}_2\text{PO}_4 + 2 \cdot \text{HPO}_4 + 3 \cdot \text{PO}_4 \\
K_w = \text{H} \cdot \text{OH} \\
K_{1\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{\text{H} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4}{\text{H}_3\text{PO}_4} \\
K_{2\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{\text{H} \cdot \text{HPO}_4}{\text{H}_2\text{PO}_4} \\
K_{3\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{\text{H} \cdot \text{PO}_4}{\text{HPO}_4} \\
\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{H}_3\text{PO}_4 \\ \text{H}_2\text{PO}_4 \\ \text{HPO}_4 \\ \text{PO}_4 \end{pmatrix} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4, \text{PO}_4) = \begin{pmatrix} 0.02 \\ 4.33 \times 10^{-13} \\ 0.08 \\ 0.02 \\ 6.17 \times 10^{-8} \\ 1.28 \times 10^{-18} \end{pmatrix}
\end{array}$$

Листинг 2.5. Расчет равновесных концентраций ионов в растворе ортофосфорной кислоты

Решение. После смешения объем раствора равен 1 дм³, концентрации кислот уменьшаются в 2 раза и становятся равными $C_0(\text{HCl}) = C_0(\text{HCN}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Далее запишем равновесия, протекающие в растворе, а также выражения констант, описывающих эти равновесия:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 6,17 \cdot 10^{-10}; \quad (2.36)$$

$$K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-14}; \quad (2.37)$$

условие материального баланса по цианид-иону:

$$C_0(\text{HCN}) = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-]; \quad (2.38)$$

условие материального баланса по хлорид-иону:

$$C_0(\text{HCl}) = [\text{Cl}^-]; \quad (2.39)$$

условие электронейтральности:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CN}^-] + [\text{Cl}^-]. \quad (2.40)$$

Источником ионов H^+ является сильная кислота HCl , слабая кислота HCN и H_2O . Поскольку HCN и H_2O очень слабые электролиты, и к тому же их диссоциация подавлена сильной кислотой, то выражения (2.38) и (2.40) можно упростить, пренебрегая концентрациями CN^- и OH^- :

$$C_0(\text{HCN}) = [\text{HCN}]; \quad (2.41)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-]. \quad (2.42)$$

Из уравнения (2.42) следует, что источником H^+ в этой системе является только сильная кислота HCl . Используя выражения (2.42) и (2.39), получим:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = C_0(\text{HCl}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Соответственно, $\text{pH} = 3$.

Из уравнений (2.36) и (2.41) можно вычислить $[\text{CN}^-]$:

$$\begin{aligned} [\text{CN}^-] &= \frac{K_a \cdot C_0(\text{HCN})}{[\text{H}^+]} = \\ &= \frac{6,17 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3}} = 6,17 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Из выражения (2.37) найдем $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-3}} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ моль/дм}^3.$$

Таким образом, полученные низкие значения $[\text{CN}^-]$ и $[\text{OH}^-]$ подтверждают правомерность использованных допущений.

Приведем точный расчет данной задачи в программе Mathcad (листинг 2.6).

Исходные данные для расчета:

$$\begin{array}{ll} \text{C0HCl} := 2 \cdot 10^{-3} & \text{V0HCl} := 0.5 \\ \text{C0HCN} := 2 \cdot 10^{-3} & \text{V0HCN} := 0.5 \\ K_w := 10^{-14} & \\ \text{KHCl} := 6.17 \cdot 10^{-10} & \end{array} \quad \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{Cl} \\ \text{CN} \\ \text{HCN} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 10^{-3} \\ 10^{-11} \\ 10^{-3} \\ 10^{-10} \\ 10^{-3} \end{pmatrix}$$

Given

$$\frac{\text{C0HCl} \cdot \text{V0HCl}}{\text{V0HCl} + \text{V0HCN}} = \text{Cl}$$

$$\frac{\text{C0HCN} \cdot \text{V0HCN}}{\text{V0HCl} + \text{V0HCN}} = \text{CN} + \text{HCN}$$

$$\text{KHCl} = \frac{\text{H} \cdot \text{CN}}{\text{HCN}}$$

$$\text{H} = \text{OH} + \text{Cl} + \text{CN}$$

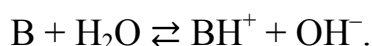
$$K_w = \text{H} \cdot \text{OH}$$

$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{Cl} \\ \text{CN} \\ \text{HCN} \end{pmatrix} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{HCN}) = \begin{pmatrix} 1.00 \times 10^{-3} \\ 10.00 \times 10^{-12} \\ 1.00 \times 10^{-3} \\ 6.17 \times 10^{-10} \\ 10.00 \times 10^{-4} \end{pmatrix}$$

Листинг 2.6. Расчет равновесных концентраций ионов в растворе, полученном при смешении синильной и соляной кислот

2.2. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ

Расчет равновесий в растворах слабых оснований ничем не отличается от расчета равновесий в растворах слабых кислот, за исключением лишь того, что в результате диссоциации основания образуются гидроксид-ионы. Растворимыми слабыми основаниями в воде являются аммиак и его производные – амины. В растворах этих соединений наблюдаются следующие равновесия:



Равновесие описывается константой ионизации (протонирования) основания:

$$K_b(B) = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}. \quad (2.43)$$

Для сопряженной пары кислота НА и основание A^- так же, как и для сопряженной пары основание В и кислота BH^+ , выполняются следующие соотношения:

$$K_a(НА) \cdot K_b(A^-) = K_w; \quad (2.44)$$

$$K_b(B) \cdot K_a(BH^+) = K_w. \quad (2.45)$$

Эти выражения для сопряженных пар НА/ A^- и В/ BH^+ позволяют определить K_a , если известна K_b , и наоборот.

В растворе слабого основания присутствуют частицы В, BH^+ , H^+ и OH^- . Для расчета концентраций этих частиц используем выражения констант двух равновесий, а также условия материального баланса и баланса зарядов (электронейтральности):

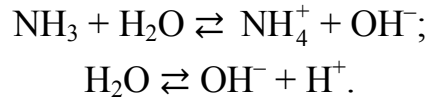
$$C_0(B) = [B] + [BH^+]; \quad (2.46)$$

$$[H^+] + [BH^+] = [OH^-]. \quad (2.47)$$

Решая совместно эти уравнения, можно определить концентрации всех частиц и рН раствора. Как и в случае растворов слабых кислот, этот процесс можно упростить, используя ряд аналогичных допущений.

Пример 2.6. Найти pH и концентрации всех частиц в 0,01 М растворе NH_3 ($K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$).

Решение. Подход к решению задачи такой же, как и для слабых кислот. Сначала определим равновесные процессы, протекающие в растворе:



Запишем выражения констант равновесия для этих процессов:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,78 \cdot 10^{-5}; \quad (2.48)$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}; \quad (2.49)$$

условие материального баланса:

$$C_0(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \quad (2.50)$$

и условие электронейтральности:

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]. \quad (2.51)$$

Поскольку NH_3 – слабое основание, в уравнении материального баланса можно пренебречь величиной $[\text{NH}_4^+]$:

$$C_0(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3].$$

Раствор имеет щелочную реакцию среды, поэтому величиной $[\text{H}^+]$ по сравнению с $[\text{OH}^-]$ в уравнении баланса зарядов можно также пренебречь:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-].$$

Подставим полученные выражения в уравнение (2.48) и решим полученное квадратное уравнение относительно $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-]^2 = 1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-2}.$$

Найдем $[\text{OH}^-] = 4,24 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

С учетом равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ и условия (2.51) получим:

$$[\text{H}^+] = 2,36 \cdot 10^{-11} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{NH}_4^+] = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = 10,6.$$

Рассмотрим расчет данной задачи в программе Mathcad (листинг 2.7).

Начальные приближения:

$$\begin{aligned} \text{C0NH3} &:= 10^{-2} \\ \text{KNH3} &:= 1.78 \cdot 10^{-5} \\ \text{Kw} &:= 10^{-14} \\ \text{Given} & \\ \text{KNH3} &= \frac{\text{NH4} \cdot \text{OH}}{\text{NH3}} \end{aligned} \quad \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{NH3} \\ \text{NH4} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 10^{-9} \\ 10^{-5} \\ 10^{-2} \\ 10^{-6} \end{pmatrix}$$

$$\text{Kw} = \text{H} \cdot \text{OH}$$

$$\text{C0NH3} = \text{NH3} + \text{NH4}$$

$$\text{H} + \text{NH4} = \text{OH}$$

$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{NH3} \\ \text{NH4} \end{pmatrix} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{NH3}, \text{NH4}) = \begin{pmatrix} 2.42 \times 10^{-11} \\ 4.13 \times 10^{-4} \\ 9.59 \times 10^{-3} \\ 4.13 \times 10^{-4} \end{pmatrix}$$

$$\text{pH} := -\log(\text{H}) = 10.62$$

Листинг 2.7. Расчет равновесных концентраций ионов в растворе аммиака

Таким образом, для растворов слабых оснований используются те же приближения, что и для растворов слабых кислот, а именно:

– при относительно высоких концентрациях основания ионы OH^- образуются только в реакции протонирования основания, а диссоциацией воды можно пренебречь;

– равновесная концентрация основания в растворе равна начальной концентрации: $[\text{B}] = C_0(\text{B})$.

2.3. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННО-ЛОГАРИФМИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

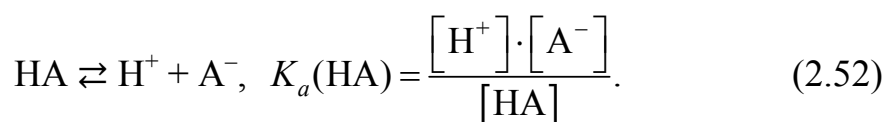
Графические методы описания равновесий очень наглядны и позволяют оценить состояние химической системы, погрешности измерений, константы реакций и т. п., не прибегая к сложным расчетам. Для описания ионных равновесий наибольшее распространение получили распределительные и концентрационно-логарифмические диаграммы. *Распределительная диаграмма* представляет собой зависимость молярных долей компонентов системы от фактора, влияющего на равновесие системы. Например, в кислотно-основной системе – молярных долей протонированных и непротонированных частиц от рН. Молярные доли можно выразить в процентах.

Концентрационно-логарифмическая диаграмма представляет собой зависимость логарифма равновесной концентрации компонентов системы от фактора, влияющего на равновесие. Для описания кислотно-основного равновесия диаграмму строят в координатах «логарифм концентрации – рН», для окислительно-восстановительных систем – «логарифм концентрации – потенциал». Для описания равновесий комплексообразования такие диаграммы не применяются, так как в системе одновременно присутствуют различные по составу частицы, что значительно усложняет восприятие диаграмм.

В отличие от распределительных диаграмм при построении концентрационно-логарифмических диаграмм необходимо знать общую концентрацию. Диаграммы можно построить и для простых, и для сложных равновесий (например, для одно- и многоосновных кислот и оснований, смесей сопряженных кислот и оснований).

Преимуществом концентрационно-логарифмических диаграмм является легкость их построения.

Построение распределительных и концентрационно-логарифмических диаграмм для одноосновных кислот. В растворе слабой одноосновной кислоты НА устанавливается равновесие, характеризуемое константой кислотности:



Условие материального баланса для раствора одноосновной кислоты записывается следующим образом:

$$C(\text{HA}) = [\text{HA}] + [\text{A}^-]. \quad (2.53)$$

Выразим равновесную концентрацию HA:

$$\begin{aligned} C(\text{HA}) &= [\text{HA}] + \frac{K_a(\text{HA}) \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}^+]} = [\text{HA}] \cdot \left(1 + \frac{K_a(\text{HA})}{[\text{H}^+]} \right) = \\ &= [\text{HA}] \cdot \frac{K_a(\text{HA}) + [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}; \end{aligned} \quad (2.54)$$

$$[\text{HA}] = \frac{C(\text{HA}) \cdot [\text{H}^+]}{K_a(\text{HA}) + [\text{H}^+]}. \quad (2.55)$$

Таким же образом найдем равновесную концентрацию A⁻:

$$\begin{aligned} C(\text{HA}) &= [\text{A}^-] + \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{K_a(\text{HA})} = [\text{A}^-] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a(\text{HA})} \right) = \\ &= [\text{A}^-] \cdot \frac{K_a(\text{HA}) + [\text{H}^+]}{K_a(\text{HA})}; \end{aligned} \quad (2.56)$$

$$[\text{A}^-] = \frac{C(\text{HA}) \cdot K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HA}) + [\text{H}^+]}. \quad (2.57)$$

Выразим молярные доли HA и A⁻:

$$\chi(\text{HA}) = \frac{[\text{HA}]}{C(\text{HA})} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a(\text{HA}) + [\text{H}^+]}; \quad (2.58)$$

$$\chi(\text{A}^-) = \frac{[\text{A}^-]}{C(\text{HA})} = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HA}) + [\text{H}^+]}. \quad (2.59)$$

Очевидно, что

$$\chi(\text{HA}) + \chi(\text{A}^-) = 1 \text{ (или 100\%)}. \quad (2.60)$$

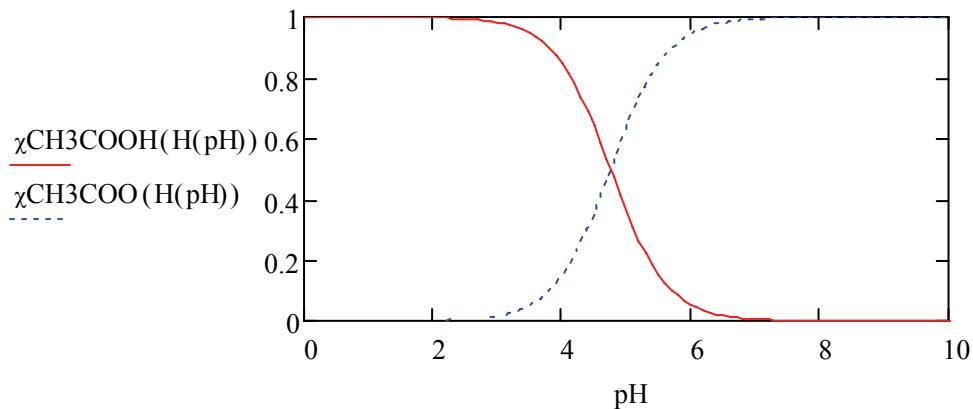
Пример 2.7. Построить распределительную диаграмму для раствора уксусной кислоты в интервале рН = 1–10.

Решение. Используя полученные выше выражения для молярных долей χ , построим в программе Mathcad распределительную диаграмму для уксусной кислоты (листинг 2.8).

$$\text{КСНЗСООН} := 1.76 \cdot 10^{-5} \qquad \text{рН} := 0,0.1..14$$

$$\chi_{\text{СНЗСООН}}(\text{H}) := \frac{\text{H}}{\text{H} + \text{КСНЗСООН}} \qquad \text{H}(\text{рН}) := 10^{-\text{рН}}$$

$$\chi_{\text{СНЗСОО}}(\text{H}) := \frac{\text{КСНЗСООН}}{\text{H} + \text{КСНЗСООН}}$$



Листинг 2.8. Распределительная диаграмма для раствора уксусной кислоты

Пример 2.8. Построить концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0,1 М раствора уксусной кислоты.

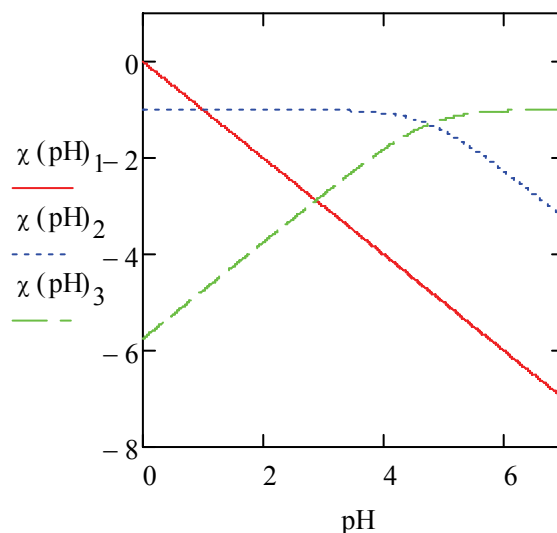
Решение. Используя полученные выше выражения для равновесных концентраций ионов, построим в математическом пакете Mathcad концентрационно-логарифмическую диаграмму для уксусной кислоты (листинг 2.9).

ORIGIN := 1

$K_{a1}CH_3COOH := 1.76 \cdot 10^{-5}$ $CoCH_3COOH := 0.1$

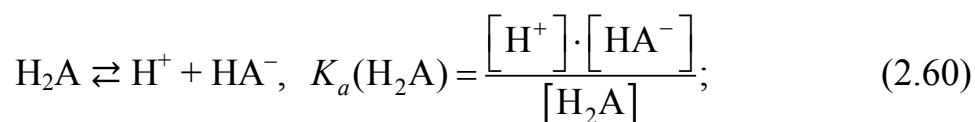
$$\chi(\text{pH}) := \begin{cases} H \leftarrow 10^{-\text{pH}} \\ CH_3COOH \leftarrow \frac{CoCH_3COOH \cdot H}{H + K_{a1}CH_3COOH} \\ CH_3COO \leftarrow \frac{CoCH_3COOH \cdot K_{a1}CH_3COOH}{H + K_{a1}CH_3COOH} \end{cases}$$

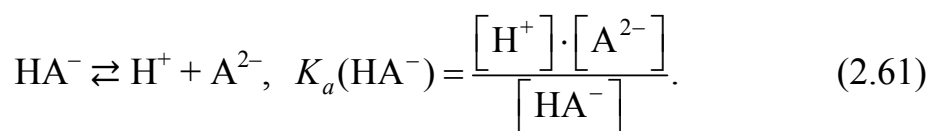
$$\begin{pmatrix} \log(H) \\ \log(CH_3COOH) \\ \log(CH_3COO) \end{pmatrix}$$



Листинг 2.9. Концентрационно-логарифмическая диаграмма для раствора уксусной кислоты

Построение распределительных и концентрационно-логарифмических диаграмм для двухосновных кислот. В растворе слабой двухосновной кислоты H_2A устанавливаются равновесия, характеризуемые константами кислотности:





Запишем уравнение материального баланса для раствора двухосновной кислоты:

$$C(\text{H}_2\text{A}) = [\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}]. \quad (2.62)$$

Решая эти уравнения совместно, получим выражения для равновесных концентраций и молярных долей H_2A , HA^- и A^{2-} :

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot C(\text{H}_2\text{A})}{[\text{H}^+]^2 + K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot [\text{H}^+] + K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot K_a(\text{HA}^-)}; \quad (2.63)$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{[\text{H}^+] \cdot C(\text{H}_2\text{A}) \cdot K_a(\text{H}_2\text{A})}{[\text{H}^+]^2 + K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot [\text{H}^+] + K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot K_a(\text{HA}^-)}; \quad (2.64)$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{C(\text{H}_2\text{A}) \cdot K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot K_a(\text{HA}^-)}{[\text{H}^+]^2 + K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot [\text{H}^+] + K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot K_a(\text{HA}^-)}; \quad (2.65)$$

$$\chi(\text{H}_2\text{A}) = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C(\text{H}_2\text{A})} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot [\text{H}^+] + K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot K_a(\text{HA}^-)}; \quad (2.66)$$

$$\chi(\text{HA}^-) = \frac{[\text{HA}^-]}{C(\text{H}_2\text{A})} = \frac{[\text{H}^+] \cdot K_a(\text{H}_2\text{A})}{[\text{H}^+]^2 + K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot [\text{H}^+] + K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot K_a(\text{HA}^-)}; \quad (2.67)$$

$$\chi(\text{A}^{2-}) = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C(\text{H}_2\text{A})} = \frac{K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot K_a(\text{HA}^-)}{[\text{H}^+]^2 + K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot [\text{H}^+] + K_a(\text{H}_2\text{A}) \cdot K_a(\text{HA}^-)}. \quad (2.68)$$

Пример 2.9. Построить распределительную диаграмму для раствора угольной кислоты в интервале рН = 1–14.

Решение. Используя полученные выше выражения для молярных долей χ , построим в программе Mathcad распределительную диаграмму для угольной кислоты (листинг 2.10).

pH := 0,0.1..14

$H(pH) := 10^{-pH}$

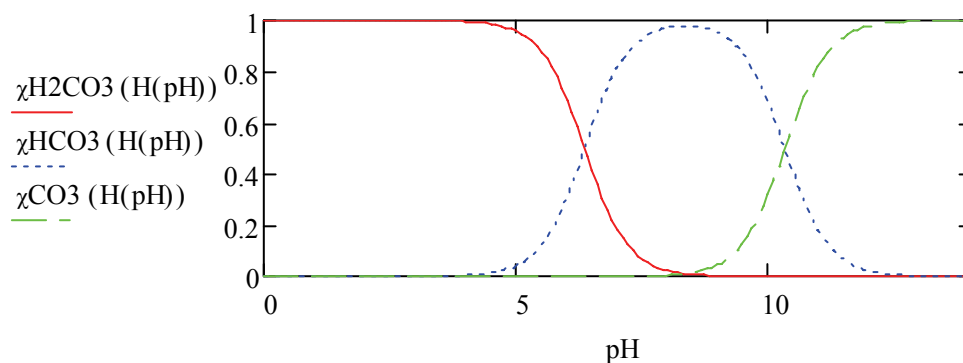
$K1H2CO3 := 4.47 \cdot 10^{-7}$

$K2H2CO3 := 4.9 \cdot 10^{-11}$

$$\chi_{H2CO3}(H) := \frac{H^2}{H^2 + K1H2CO3 \cdot H + K1H2CO3 \cdot K2H2CO3}$$

$$\chi_{HCO3}(H) := \frac{K1H2CO3 \cdot H}{H^2 + K1H2CO3 \cdot H + K1H2CO3 \cdot K2H2CO3}$$

$$\chi_{CO3}(H) := \frac{K1H2CO3 \cdot K2H2CO3}{H^2 + K1H2CO3 \cdot H + K1H2CO3 \cdot K2H2CO3}$$



Листинг 2.10. Распределительная диаграмма для раствора угольной кислоты

Пример 2.10. Построить концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0,1 М раствора угольной кислоты.

Решение. На с. 48 приведены выражения для расчета равновесных концентраций всех частиц в растворе слабой двухосновной кислоты.

Используя выражения (2.63)–(2.65), в математическом пакете Mathcad построим концентрационно-логарифмическую диаграмму для угольной кислоты (листинг 2.11).

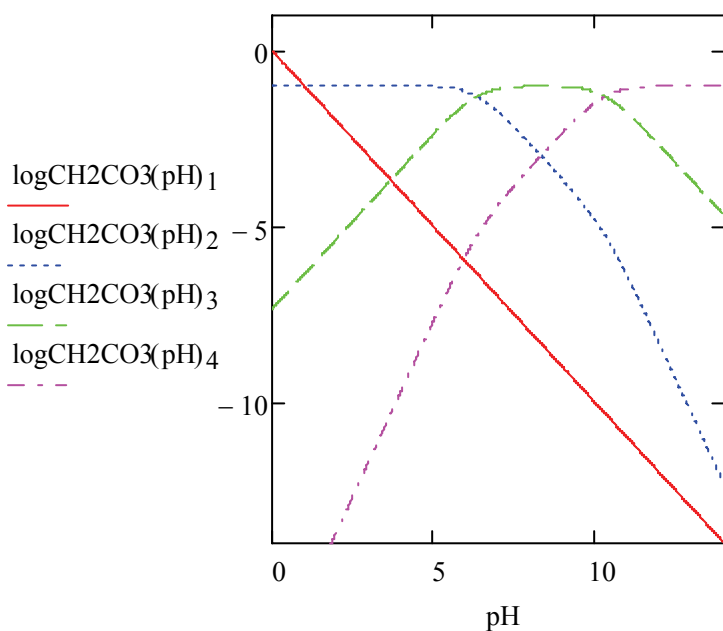
ORIGIN := 1

CoH2CO3 := 0.1

Ka1H2CO3 := 4.47 · 10⁻⁷

Ka2H2CO3 := 4.9 · 10⁻¹¹

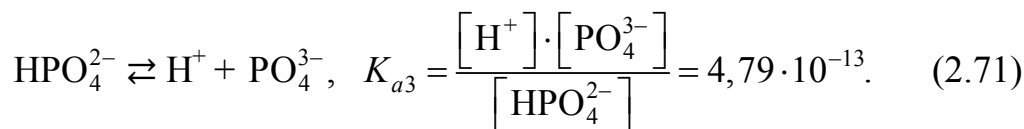
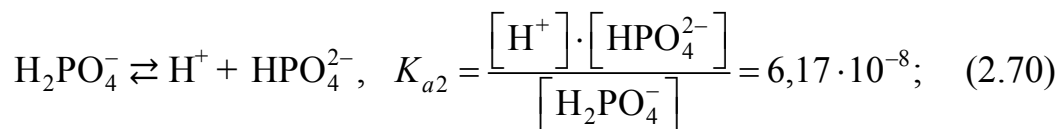
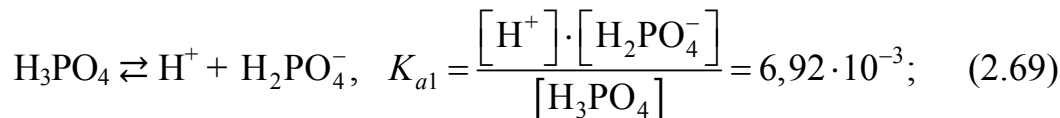
$$\log \text{CH}_2\text{CO}_3(\text{pH}) := \left(\begin{array}{l} \text{H} \leftarrow 10^{-\text{pH}} \\ \text{H}_2\text{CO}_3 \leftarrow \frac{\text{CoH}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}^2}{\text{H}^2 + \text{H} \cdot \text{Ka}_1\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ka}_1\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ka}_2\text{H}_2\text{CO}_3} \\ \text{HCO}_3 \leftarrow \frac{\text{CoH}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{Ka}_1\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{H}^2 + \text{H} \cdot \text{Ka}_1\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ka}_1\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ka}_2\text{H}_2\text{CO}_3} \\ \text{CO}_3 \leftarrow \frac{\text{CoH}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{Ka}_1\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ka}_2\text{H}_2\text{CO}_3)}{\text{H}^2 + \text{H} \cdot \text{Ka}_1\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ka}_1\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ka}_2\text{H}_2\text{CO}_3} \end{array} \right) \begin{array}{l} \log(\text{H}) \\ \log(\text{H}_2\text{CO}_3) \\ \log(\text{HCO}_3) \\ \log(\text{CO}_3) \end{array}$$



Листинг 2.11. Зависимость логарифмов концентраций частиц в растворе угольной кислоты от значений pH

Пример 2.11. Построить распределительную диаграмму для раствора фосфорной кислоты в интервале рН = 1–14. Рассчитать молярные доли частиц при рН = 1, 5, 9, 13.

Решение. Равновесия, протекающие в растворе фосфорной кислоты, характеризуются константами кислотности:



Запишем выражение для молярной доли фосфорной кислоты:

$$\chi(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_0(\text{H}_3\text{PO}_4)}. \quad (2.72)$$

Выразим значения равновесных концентраций ионов в растворе фосфорной кислоты из констант диссоциации:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]}; \quad (2.73)$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+]}; \quad (2.74)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a3} \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]}. \quad (2.75)$$

Полученные значения равновесных концентраций последовательно подставим в уравнение материального баланса и преобразуем его:

$$C_0 = \frac{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^3} + \frac{K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]} + [\text{H}_3\text{PO}_4]; \quad (2.76)$$

$$C_0 = \left(\frac{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot K_{a1} + K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3} \right) \times [\text{H}_3\text{PO}_4]; \quad (2.77)$$

$$\chi(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot K_{a1} + K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}. \quad (2.78)$$

Проведя аналогичные преобразования для остальных частиц в растворе, получим следующие выражения для молярных долей:

$$\chi(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot K_{a1} + K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}; \quad (2.79)$$

$$\chi(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}^+]}{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot K_{a1} + K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}; \quad (2.80)$$

$$\chi(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot K_{a1}}{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot K_{a1} + K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}. \quad (2.81)$$

Рассмотрим расчет равновесных концентраций ионов, реализованный в Mathcad (листинг 2.12).

```

ORIGIN := 1   K1H3PO4 := 6.92 · 10-3   K2H3PO4 := 6.17 · 10-8   K3H3PO4 := 4.79 · 10-13

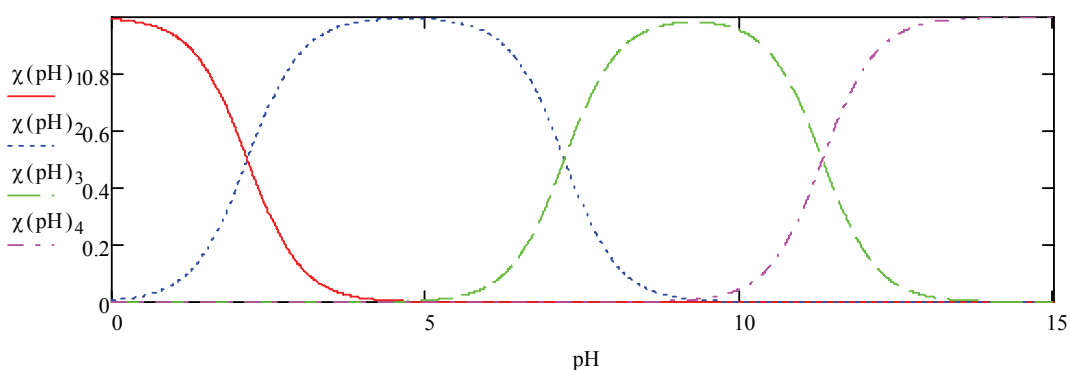
χ(pH) :=
  H ← 10-pH
  χH3PO4 ←  $\frac{H^3}{H^3 + K1H3PO4 \cdot H^2 + K1H3PO4 \cdot K2H3PO4 \cdot H + K1H3PO4 \cdot K2H3PO4 \cdot K3H3PO4}$ 
  χH2PO4 ←  $\frac{K1H3PO4 \cdot H^2}{H^3 + K1H3PO4 \cdot H^2 + K1H3PO4 \cdot K2H3PO4 \cdot H + K1H3PO4 \cdot K2H3PO4 \cdot K3H3PO4}$ 
  χHPO4 ←  $\frac{K1H3PO4 \cdot K2H3PO4 \cdot H}{H^3 + K1H3PO4 \cdot H^2 + K1H3PO4 \cdot K2H3PO4 \cdot H + K1H3PO4 \cdot K2H3PO4 \cdot K3H3PO4}$ 
  χPO4 ←  $\frac{K1H3PO4 \cdot K2H3PO4 \cdot K3H3PO4}{H^3 + K1H3PO4 \cdot H^2 + K1H3PO4 \cdot K2H3PO4 \cdot H + K1H3PO4 \cdot K2H3PO4 \cdot K3H3PO4}$ 
  (
    χH3PO4
    χH2PO4
    χHPO4
    χPO4
  )

```

Листинг 2.12. Распределительная диаграмма для раствора фосфорной кислоты (начало; окончание см. на с. 53)

$$\chi(1) = \begin{pmatrix} 0.935 \\ 0.065 \\ 3.993 \times 10^{-8} \\ 0.000 \end{pmatrix} \quad \chi(5) = \begin{pmatrix} 1.434 \times 10^{-3} \\ 0.992 \\ 6.123 \times 10^{-3} \\ 2.933 \times 10^{-9} \end{pmatrix}$$

$$\chi(9) = \begin{pmatrix} 2.294 \times 10^{-9} \\ 0.016 \\ 0.979 \\ 4.691 \times 10^{-3} \end{pmatrix} \quad \chi(13) = \begin{pmatrix} 0.000 \\ 3.314 \times 10^{-8} \\ 0.020 \\ 0.980 \end{pmatrix}$$



Листинг 2.12. Окончание (начало см. на с. 52)

Схема расчета, а также графические зависимости концентраций ионных форм от рН раствора для фосфорной кислоты приведены на листинге 2.12.

Функция $\chi(\text{pH})$ позволяет рассчитать значения всех форм многоосновной кислоты в растворе при любом значении рН раствора, а также отследить их изменения.

2.4. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Найти рН, концентрации всех частиц и степень диссоциации по первой ступени в 0,2 М растворе щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($K_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$).

2. Рассчитать рН, концентрации всех частиц и степень диссоциации по первой ступени в 0,15 М растворе сернистой кислоты H_2SO_3 ($\text{p}K_{a1} = 1,85$; $\text{p}K_{a2} = 7,20$).

3. Вычислить pH, концентрации всех частиц и степень диссоциации по первой ступени в 0,05 М растворе мышьяковой кислоты H_3AsO_4 ($\text{p}K_{a1} = 2,25$; $\text{p}K_{a2} = 6,77$; $\text{p}K_{a3} = 11,53$).

4. Составить программу в Mathcad для расчета концентрации по известному значению степени диссоциации электролита. Найти pH и концентрации всех форм муравьиной кислоты HCOOH , если степень диссоциации составляет 50% ($\text{p}K_{a1} = 3,75$).

5. Составить программу в Mathcad для определения константы диссоциации электролита по известному значению степени диссоциации. Рассчитать константу диссоциации азидоводородной кислоты HN_3 , если в 0,2 М растворе она диссоциирована на 1%.

6. Определить, во сколько раз уменьшится степень диссоциации гидрата аммиака (гидроксида аммония) в 800 cm^3 раствора аммиака с $C(\text{NH}_3) = 0,1$ М, если к нему добавить 100 cm^3 0,15 М NaOH .

7. Найти концентрации всех частиц в растворе, полученном смешением 150 cm^3 теллуристой кислоты H_2TeO_3 с концентрацией 0,15 М и 50 cm^3 раствора соляной кислоты с концентрацией 0,01 М ($\text{p}K_{a1} = 2,57$; $\text{p}K_{a2} = 7,74$).

8. Вычислить pH и концентрации всех частиц в растворе углекислого газа, если его растворимость при 20°C составляет 2,2 г/л ($\text{p}K_{a1} = 6,35$; $\text{p}K_{a2} = 10,32$).

9. Написать программу для расчета pH раствора и концентрации всех частиц в растворе двух слабых кислот. Рассчитать pH раствора и концентрации всех частиц в растворе, полученном смешением 50 cm^3 0,3 М бензойной кислоты ($K_{a1} = 1,62 \cdot 10^{-6}$) и 450 cm^3 0,05 М раствора аминокислоты ($K_{a1} = 1,1 \cdot 10^{-5}$).

10. Определить молярную концентрацию муравьиной кислоты, pH которой равен 3.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ



Раздел 3

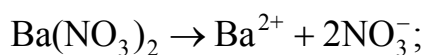
Практически все соли в водных растворах являются сильными электролитами. В зависимости от типа кислоты или основания рН водных растворов солей могут иметь различные значения:

- водные растворы солей, образованные сильными основаниями и сильными кислотами, имеют $\text{pH} = 7$;
- водные растворы солей, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами, имеют щелочную среду, т. е. $\text{pH} > 7$;
- водные растворы солей, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами, имеют кислую среду, т. е. $\text{pH} < 7$.

3.1. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ, ОБРАЗОВАННЫХ СИЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ И СИЛЬНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Пример 3.1. Найти рН и концентрации всех частиц в 10^{-4} М растворе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Решение. Данная соль является продуктом нейтрализации сильного основания сильной кислотой. Поэтому она полностью диссоциирует в растворе и не подвергается гидролизу. В растворе протекают следующие процессы:



Запишем выражения для материального баланса, баланса зарядов и константы автопротолиза воды:

$$\text{МБ: } [\text{Ba}^{2+}] = C_0(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 10^{-4} \text{ М}; \quad (3.1)$$

$$[\text{NO}_3^-] = 2 \cdot C_0(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}; \quad (3.2)$$

$$\text{БЗ: } 2 \cdot [\text{Ba}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-]; \quad (3.3)$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (3.4)$$

Коэффициент 2 перед концентрацией катиона бария свидетельствует о том, что данному двухзарядному катиону соответствуют два однозарядных аниона.

Подставим в баланс зарядов выражения концентраций из материального баланса и после несложных преобразований получим:

$$\text{БЗ: } 2 \cdot C_0 + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 2 \cdot C_0; \quad (3.5)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-], \quad (3.6)$$

где $C_0 = C_0(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$.

Очевидно, что в растворе соли, образованной анионом сильной кислоты и катионом сильного основания, наблюдается равенство концентраций ионов гидроксония и гидроксид-анионов. Следовательно, концентрации этих ионов в растворе:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}; \quad (3.7)$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_w; \quad (3.8)$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ М}; \quad (3.9)$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ М};$$

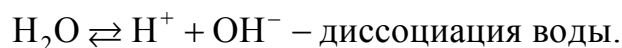
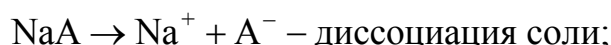
$$\text{pH} = 7.$$

Таким образом, в растворах солей, образованных сильными кислотами и сильными основаниями, процесс гидролиза не протекает, и pH раствора всегда равен 7.

3.2. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ, ОБРАЗОВАННЫХ СЛАБЫМИ КИСЛОТАМИ И СИЛЬНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Рассмотрим подход к решению данных задач через определение константы гидролиза.

Растворение в воде соли NaA сильного основания NaOH и слабой кислоты HA сопровождается ее полной диссоциацией и установлением двух кислотно-основных равновесий:



Реакция диссоциации соли протекает нацело, поэтому $C_0(\text{NaA}) = C_0(\text{A}^-)$.

Равновесие гидролиза аниона ответственно за щелочную реакцию среды водного раствора этой соли и характеризуется по Аррениусу константой гидролиза аниона:

$$K_h(\text{A}^-) = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-]}. \quad (3.10)$$

Гидролиз аниона A^- соответствует по Бренстеду – Лоури равновесию, которое устанавливается в водном растворе слабого основания A^- , и, следовательно, выполняется равенство:

$$K_h(\text{A}^-) = K_b(\text{A}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HA})}. \quad (3.11)$$

Итак, процесс гидролиза соли NaA сильного основания NaOH и слабой кислоты HA эквивалентен по Бренстеду – Лоури процессу взаимодействия с водой слабого основания A^- , концентрация которого $C_0(\text{A}^-) = C_0(\text{NaA})$.

Таким образом, в растворах солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами, протекает процесс гидролиза, и pH раствора всегда больше 7, т. е. среда щелочная.

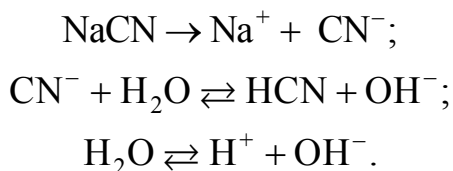
Еще один подход для расчета pH и концентраций частиц в водных растворах солей слабых кислот и сильных оснований

базируется на составлении всех равновесий, протекающих в растворе, и решении системы уравнений, описывающих данные равновесия, аналогичен расчетам, рассмотренным в разделе 2 для растворов слабых кислот и оснований.

Пример 3.2. Рассчитать рН и концентрации всех частиц в 0,01 М растворе NaCN ($K_a(\text{HCN}) = 6,17 \cdot 10^{-10}$).

Решение. NaCN является солью сильного основания NaOH и слабой кислоты HCN. При растворении эта соль полностью диссоциирует на ионы Na^+ и CN^- , а гидролиз аниона CN^- (слабое основание по Бренстеду – Лоури) приводит к щелочной реакции среды.

В растворе присутствуют пять типов частиц (Na^+ , CN^- , HCN, H^+ , OH^-):



Для определения концентраций пяти частиц необходимо составить пять уравнений. Выражения констант приведенных равновесий дадут два уравнения системы:

$$\begin{aligned}K_h(\text{CN}^-) = K_b(\text{CN}^-) &= \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \\ &= \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,17 \cdot 10^{-10}} = 1,62 \cdot 10^{-5};\end{aligned}\quad (3.12)$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}.\quad (3.13)$$

Еще три уравнения получим из условий материального баланса по цианид-иону и катиону натрия и баланса зарядов (условие электронейтральности):

$$C_0(\text{NaCN}) = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] = 0,01 \text{ моль/дм}^3;\quad (3.14)$$

$$C_0(\text{NaCN}) = [\text{Na}^+] = 0,01 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CN}^-].\quad (3.15)$$

Преобразуя эти уравнения, получим:

$$[\text{H}^+] + [\text{HCN}] = [\text{OH}^-]. \quad (3.16)$$

Поскольку раствор является щелочным, величина $[\text{H}^+]$ в уравнении пренебрежимо мала, поэтому запишем:

$$[\text{HCN}] = [\text{OH}^-]. \quad (3.17)$$

Пренебрегая величиной $[\text{HCN}]$ по сравнению с $[\text{CN}^-]$ в уравнении материального баланса по цианид-иону, имеем:

$$[\text{CN}^-] = 0,01 \text{ моль/дм}^3.$$

Подстановка полученных выражений в уравнение K_b дает:

$$[\text{OH}^-]^2 = 1,62 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1,62 \cdot 10^{-7};$$

$$[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{HCN}] = [\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ моль/дм}^3;$$

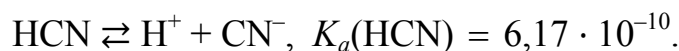
$$\text{pH} = 10,6.$$

Более точное решение получится, если не пренебрегать величиной $[\text{HCN}]$ по сравнению с $[\text{CN}^-]$ в уравнении материального баланса по цианид-иону. Тогда получим уравнение вида

$$K_h(\text{CN}^-) = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_0(\text{NaCN}) - [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})}. \quad (3.18)$$

Пример расчета pH гидролиза 0,01 М раствора цианида натрия осуществлен в Mathcad (листинг 3.1).

Рассмотрим решение данной задачи в программе Mathcad без введения константы гидролиза – *псевдоконстанты*, получаемой комбинацией других констант, а воспользуемся только равновесием, наблюдаемым в растворе синильной кислоты (листинг 3.2):



$$\begin{aligned} \text{ORIGIN} &:= 1 \\ \text{CoNaCN} &:= 0.01 \\ \text{KaHCN} &:= 6.17 \cdot 10^{-10} \\ \text{Kw} &:= 10^{-14} \\ \text{OH} &:= 10^{-4} \\ \text{KhNaCN} &:= \frac{\text{Kw}}{\text{KaHCN}} \end{aligned}$$

Given

$$\text{KhNaCN} = \frac{\text{OH}^2}{\text{CoNaCN} - \text{OH}}$$

$$\text{OH} := \text{Find}(\text{OH}) = 3.95 \times 10^{-4} \quad \text{pH} := 14 + \log(\text{OH}) = 10.60$$

Листинг 3.1. Расчет pH гидролиза цианида натрия

$$\text{CoNaCN} := 0.01$$

$$\text{C0Na} := \text{CoNaCN}$$

$$\text{KaHCN} := 6.17 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{Kw} := 10^{-14}$$

$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{CN} \\ \text{HCN} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 10^{-10} \\ 10^{-4} \\ 10^{-1} \\ 10^{-6} \end{pmatrix}$$

Given

$$\text{CoNaCN} = \text{HCN} + \text{CN}$$

$$\text{H} + \text{C0Na} = \text{CN} + \text{OH}$$

$$\text{Kw} = \text{H} \cdot \text{OH}$$

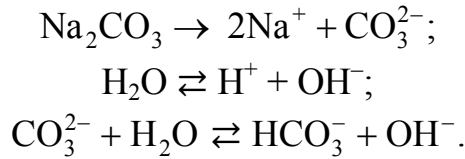
$$\text{KaHCN} = \frac{\text{CN} \cdot \text{H}}{\text{HCN}}$$

$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{CN} \\ \text{HCN} \end{pmatrix} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{CN}, \text{HCN}) = \begin{pmatrix} 2.53 \times 10^{-11} \\ 3.95 \times 10^{-4} \\ 9.61 \times 10^{-3} \\ 3.95 \times 10^{-4} \end{pmatrix}$$

Листинг 3.2. Расчет равновесных концентраций частиц в растворе цианида натрия

Пример 3.3. Найти pH и концентрации всех частиц в 0,1 М растворе Na_2CO_3 .

Решение. В растворе протекают следующие равновесия:



Составим для данных равновесий выражения для материального баланса, баланса зарядов. Расчет равновесных концентраций проведем только с учетом первой степени гидролиза, так как вторая степень диссоциации угольной кислоты ($4,90 \cdot 10^{-11}$) имеет значение константы на 4 порядка меньше диссоциации по первой степени ($4,47 \cdot 10^{-7}$):

$$\text{МБ: } [\text{Na}^+] = 2 \cdot C_0, \quad C_0 = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]; \quad (3.19)$$

$$\text{БЗ: } [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]. \quad (3.20)$$

Выражение для константы гидролиза имеет вид

$$K_h = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}. \quad (3.21)$$

Пренебрегаем $[\text{H}^+]$:

$$[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]. \quad (3.22)$$

Решение данной системы уравнений приводит к выражению

$$2 \cdot C_0 = C_0 + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]; \quad (3.23)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_0 - [\text{OH}^-]. \quad (3.24)$$

Подставив данное уравнение в условие материального баланса, получим:

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-]; \quad (3.25)$$

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_0 - [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = 2,128 \cdot 10^{-4}. \quad (3.26)$$

Дальнейший расчет позволит установить концентрации частиц в растворе:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}; \\ [\text{H}^+] &= \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-3}} = 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ М}; \\ \text{pH} &= 11,65; \\ [\text{HCO}_3^-] &= [\text{OH}^-] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}; \\ [\text{Na}^+] &= 2 \cdot C_0 = 0,2 \text{ М}; \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= C_0 - [\text{OH}^-] = 0,1 \text{ М}. \end{aligned}$$

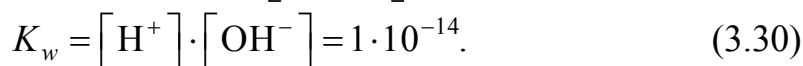
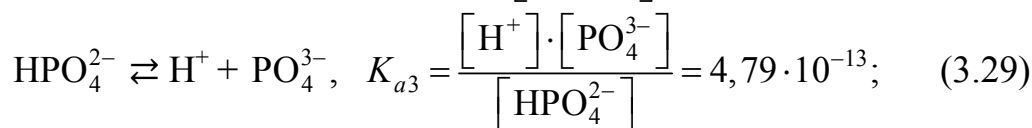
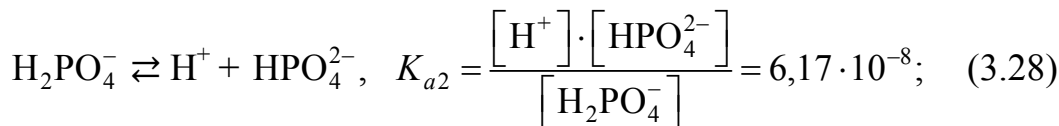
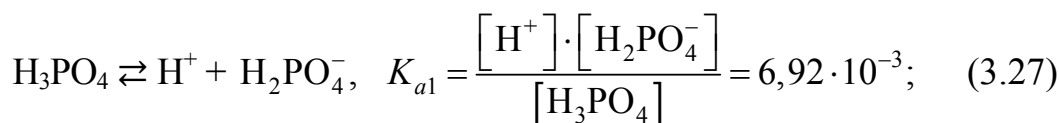
Точное решение для всех равновесных процессов, происходящих в растворе карбоната натрия, осуществлено в Mathcad (листинг 3.3).

Пример 3.4. Рассчитать pH и концентрации всех частиц в 0,01 М растворе Na_3PO_4 ($K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,92 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,17 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3}(\text{HPO}_4^{2-}) = 4,79 \cdot 10^{-13}$).

Решение. Na_3PO_4 является солью сильного основания NaOH и слабой кислоты H_3PO_4 . При растворении эта соль полностью диссоциирует на ионы Na^+ и PO_4^{3-} , а гидролиз фосфат-аниона PO_4^{3-} (слабое основание по Бренстеду – Лоури) приводит к щелочной реакции среды.

В растворе присутствуют семь типов частиц: Na^+ , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 , H^+ , OH^- .

Для определения концентраций семи частиц необходимо составить семь уравнений. Приведем выражения констант четырех равновесий, уравнения материального баланса и баланса зарядов:



$$\begin{aligned}
&\underline{\text{ORIGIN}} := 1 \\
&\text{CoNa}_2\text{CO}_3 := 0.1 \\
&\text{C0Na} := 2 \cdot \text{CoNa}_2\text{CO}_3 \\
&\text{Ka1H}_2\text{CO}_3 := 4.47 \cdot 10^{-7} \\
&\text{Ka2H}_2\text{CO}_3 := 4.9 \cdot 10^{-11} \\
&\text{Kw} := 10^{-14}
\end{aligned}
\quad
\begin{pmatrix}
\text{H} \\
\text{OH} \\
\text{CO}_3 \\
\text{HCO}_3 \\
\text{H}_2\text{CO}_3
\end{pmatrix}
:=
\begin{pmatrix}
10^{-12} \\
10^{-3} \\
10^{-1} \\
10^{-3} \\
10^{-8}
\end{pmatrix}$$

Given

$$\text{CoNa}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3 + \text{CO}_3$$

$$\text{H} + \text{C0Na} = \text{HCO}_3 + 2\text{CO}_3 + \text{OH} \quad \text{Kw} = \text{H} \cdot \text{OH}$$

$$\text{Ka1H}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{HCO}_3 \cdot \text{H}}{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad \text{Ka2H}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{CO}_3 \cdot \text{H}}{\text{HCO}_3}$$

$$\text{M} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{CO}_3, \text{HCO}_3, \text{H}_2\text{CO}_3) =
\begin{pmatrix}
2.83 \times 10^{-12} \\
5.46 \times 10^{-3} \\
9.45 \times 10^{-2} \\
5.46 \times 10^{-3} \\
3.46 \times 10^{-8}
\end{pmatrix}$$

$$\text{pH} := -\log(\text{M}_1) = 11.548$$

Листинг 3.3. Расчет равновесных концентраций частиц и pH в растворе карбоната натрия

Запишем выражение для материального баланса по фосфат-иону и катиону натрия:

$$\text{МБ: } C_0(\text{Na}_3\text{PO}_4) = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]. \quad (3.31)$$

Приведем условие баланса зарядов:

$$\begin{aligned}
&\text{БЗ: } [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = \\
&= [\text{OH}^-] + 3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] + 2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]. \quad (3.32)
\end{aligned}$$

Расчет равновесной концентрации ионов натрия выполним по следующей формуле:

$$[\text{Na}^+] = 3 \cdot C_0(\text{Na}_3\text{PO}_4). \quad (3.33)$$

При решении данной системы в Mathcad важно задавать концентрации ионов в исходном приближении одного порядка. Связано это с тем, что данная система имеет несколько правильных решений. В случае если получаются отрицательные значения концентраций ионов, необходимо изменить начальные приближения (листинг 3.4).

Исходные данные:

$$\begin{aligned} \text{CoNa3PO4} &:= 0.01 & \text{Ka1H3PO4} &:= 6.92 \cdot 10^{-3} \\ \text{C0Na} &:= 3 \cdot \text{CoNa3PO4} & \text{Ka2H3PO4} &:= 6.17 \cdot 10^{-8} \\ \text{Kw} &:= 10^{-14} & \text{Ka3H3PO4} &:= 4.79 \cdot 10^{-13} \end{aligned}$$

Приближения для расчета:

$$\begin{aligned} \text{OH} &:= 10^{-2} & \text{H} &:= 10^{-12} & \text{PO4} &:= 10^{-1} & \text{HPO4} &:= 10^{-2} \\ \text{H3PO4} &:= 10^{-17} & & & \text{H2PO4} &:= 10^{-7} & & \end{aligned}$$

Given

$$\text{CoNa3PO4} = \text{H3PO4} + \text{H2PO4} + \text{HPO4} + \text{PO4}$$

$$\text{H} + \text{C0Na} = \text{H2PO4} + 2 \cdot \text{HPO4} + 3 \cdot \text{PO4} + \text{OH}$$

$$\text{Kw} = \text{H} \cdot \text{OH}$$

$$\text{Ka1H3PO4} = \frac{\text{H2PO4} \cdot \text{H}}{\text{H3PO4}}$$

$$\text{Ka2H3PO4} = \frac{\text{HPO4} \cdot \text{H}}{\text{H2PO4}}$$

$$\text{Ka3H3PO4} = \frac{\text{PO4} \cdot \text{H}}{\text{HPO4}}$$

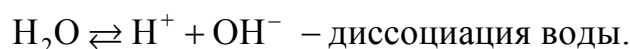
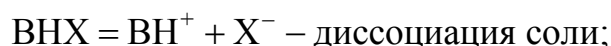
$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{H3PO4} \\ \text{H2PO4} \\ \text{HPO4} \\ \text{PO4} \end{pmatrix} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{H3PO4}, \text{H2PO4}, \text{HPO4}, \text{PO4}) = \begin{pmatrix} 1.35 \times 10^{-12} \\ 7.39 \times 10^{-3} \\ 3.17 \times 10^{-17} \\ 1.62 \times 10^{-7} \\ 7.39 \times 10^{-3} \\ 2.61 \times 10^{-3} \end{pmatrix}$$

$$\text{pH} := -\log(\text{H}) = 11.87$$

Листинг 3.4. Расчет равновесных концентраций частиц и pH в растворе фосфата натрия

3.3. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ, ОБРАЗОВАННЫХ СИЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ И СЛАБЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Растворение в воде соли ВНХ слабого основания В и сильной кислоты НХ также сопровождается ее полной диссоциацией и установлением двух кислотно-основных равновесий:



Реакция диссоциации соли протекает нацело, поэтому $C_0(\text{ВНХ}) = C_0(\text{ВН}^+)$. Равновесие гидролиза катиона ответственно за кислую среду в растворе этой соли и характеризуется по Аррениусу константой диссоциации (кислотности) катиона ВН^+ :

$$K_a(\text{ВН}^+) = \frac{[\text{В}] \cdot [\text{Н}^+]}{[\text{ВН}^+]}. \quad (3.34)$$

Гидролиз катиона ВН^+ соответствует по Бренстеду – Лоури равновесию, которое устанавливается в водном растворе слабой кислоты ВН^+ , и, естественно, выполняется равенство:

$$K_a(\text{ВН}^+) = K_h(\text{ВН}^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{В})}. \quad (3.35)$$

Процесс гидролиза соли ВНХ слабого основания В и сильной кислоты НХ эквивалентен по Бренстеду – Лоури процессу взаимодействия с водой слабой кислоты ВН^+ , концентрация которой $C_0(\text{ВН}^+) = C_0(\text{ВНХ})$.

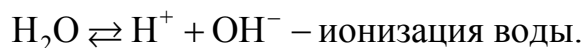
Таким образом, в растворах солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами, протекает процесс гидролиза, и рН раствора всегда меньше 7, т. е. среда кислая.

Пример 3.5. Вычислить концентрации всех частиц и рН водного раствора 0,01 М NH_4Cl ($K_b(\text{NH}_3) = 1,78 \cdot 10^{-5}$).

Решение. NH_4Cl является солью слабого основания NH_3 и сильной кислоты HCl . При растворении эта соль полностью

диссоциирует на ионы NH_4^+ и Cl^- , а образовавшийся ион NH_4^+ (слабая кислота по Бренстеду – Лоури) частично диссоциирует в растворе, чем обуславливает кислую среду.

В растворе присутствуют частицы пяти типов: NH_4^+ , NH_3 , Cl^- , H^+ и OH^- . Эти частицы образуются в реакциях:



Запишем выражения констант двух кислотно-основных равновесий:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}; \quad (3.36)$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (3.37)$$

Константу ионизации кислоты NH_4^+ вычислим по уравнению

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-5}} = 5,62 \cdot 10^{-10}. \quad (3.38)$$

Используя условие материального баланса по хлору, получим:

$$[\text{Cl}^-] = C_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Из условия электронейтральности раствора следует:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]. \quad (3.39)$$

Поскольку раствор является кислым и $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/дм³, величиной $[\text{OH}^-]$ можно пренебречь по сравнению с $[\text{Cl}^-] = 10^{-2}$ моль/дм³. Тогда условие электронейтральности принимает вид

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-]. \quad (3.40)$$

Пренебрегая диссоциацией воды, т. е. считая, что источником ионов H^+ является только NH_4^+ , получим:

$$[\text{H}^+] = [\text{NH}_3]. \quad (3.41)$$

Принимая равновесную концентрацию $[\text{NH}_4^+]$, как слабого электролита, равной $C_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 10^{-2}$ моль/дм³, найдем $[\text{H}^+]$:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_0(\text{NH}_4^+)}; \quad (3.42)$$

$$[\text{H}^+]^2 = 5,62 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 5,62 \cdot 10^{-12};$$

$$[\text{H}^+] = 2,37 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = 5,63.$$

Концентрация $[\text{NH}_3] = [\text{H}^+] = 2,37 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Ионы OH^- образуются только в реакции диссоциации воды:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 4,22 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

Решение этой задачи в Mathcad представлено на листинге 3.5.

Исходные данные:

$$C_0\text{NH}_4\text{Cl} := 0.01 \quad K_b\text{NH}_4\text{OH} := 1.78 \cdot 10^{-5}$$

$$C_0\text{Cl} := C_0\text{NH}_4\text{Cl} \quad K_w := 10^{-14}$$

Начальные данные для расчета:

$$\text{H} := 10^{-6} \quad \text{OH} := 10^{-8} \quad \text{NH}_4 := 10^{-2} \quad \text{NH}_3 := 10^{-6}$$

Given

$$K_w = \text{H} \cdot \text{OH} \quad \text{H} + \text{NH}_4 = C_0\text{Cl} + \text{OH}$$

$$C_0\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4 + \text{NH}_3 \quad K_b\text{NH}_4\text{OH} = \frac{\text{NH}_4 \cdot \text{OH}}{\text{NH}_3}$$

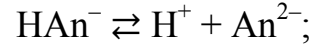
$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{NH}_4 \\ \text{NH}_3 \end{pmatrix} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{NH}_4, \text{NH}_3) = \begin{pmatrix} 2.37 \times 10^{-6} \\ 4.22 \times 10^{-9} \\ 10.00 \times 10^{-3} \\ 2.37 \times 10^{-6} \end{pmatrix}$$

$$\text{pH} := -\log(\text{H}) = 5.62$$

Листинг 3.5. Расчет равновесных концентраций частиц и pH в растворе хлорида аммония

3.4. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ АМФОЛИТОВ – КИСЛЫХ СОЛЕЙ И АМИНОКИСЛОТ

В водном растворе кислых солей устанавливаются равновесия:



Выражения констант равновесия для написанных равновесных процессов выглядят следующим образом:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^{2-}]}{[\text{HAn}^-]}; \quad (3.43)$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HAn}^-]}{[\text{H}_2\text{An}]}; \quad (3.44)$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (3.45)$$

Равновесная концентрация ионов водорода определяется тем, что в первой ($\text{HAn}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{An}^{2-}$) и третьей ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$) реакциях ионы водорода образуются, а во второй ($\text{HAn}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{An}$) расходуется на связывание с анионом:

$$[\text{H}^+] = [\text{An}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{An}]. \quad (3.46)$$

Преобразуем записанные ранее выражения для равновесных констант:

$$[\text{An}^{2-}] = \frac{[\text{HAn}^-] \cdot K_{a2}}{[\text{H}^+]}; \quad (3.47)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}; \quad (3.48)$$

$$[\text{H}_2\text{An}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HAn}^-]}{K_{a1}}. \quad (3.49)$$

Подставим полученные выражения в уравнение расчета равновесной концентрации катиона водорода и выразим H^+ :

$$[H^+] = \frac{[HAn^-] \cdot K_{a2}}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} - \frac{[H^+] \cdot [HAn^-]}{K_{a1}}; \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} [H^+]^2 \cdot K_{a1} &= \\ &= K_{a1} \cdot [HAn^-] \cdot K_{a2} + K_w \cdot K_{a1} - [H^+]^2 \cdot [HAn^-]; \end{aligned} \quad (3.51)$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot ([HAn^-] \cdot K_{a2} + K_w)}{K_{a1} + [HAn^-]}}. \quad (3.52)$$

Поскольку $C_0(\text{соли}) = [HAn^-]$, то окончательно получим:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot (C_0(\text{соли}) \cdot K_{a2} + K_w)}{K_{a1} + C_0(\text{соли})}}. \quad (3.53)$$

Пример 3.6. Рассчитать концентрации всех частиц и рН водного раствора 0,1 М гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$ ($K_{a1} = 4,47 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 4,9 \cdot 10^{-11}$).

Решение. Для решения данной задачи воспользуемся ранее выведенной формулой:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot (C_0(NaHCO_3) \cdot K_{a2} + K_w)}{K_{a1} + C_0(NaHCO_3)}}. \quad (3.54)$$

Поскольку $C_0(NaHCO_3) \gg K_{a1}$, то в знаменателе в сумме можно пренебречь слагаемым K_{a1} . Так как $C_0(NaHCO_3) \cdot K_{a2} \gg K_w$, то в числителе в сумме можно пренебречь слагаемым K_w . После соответствующих преобразований имеем:

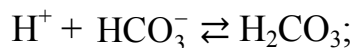
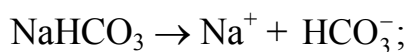
$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{4,47 \cdot 10^{-7} \cdot 4,9 \cdot 10^{-11}} = 4,68 \cdot 10^{-9}; \quad (3.55)$$

$$pH = 8,33.$$

Анализ полученной формулы показывает, что концентрация ионов водорода при высоких концентрациях амфолита практически не зависит от концентрации соли.

Пример 3.7. Найти pH и концентрации всех частиц в 0,1 М растворе NaHCO₃.

Решение. В растворе протекают следующие равновесия:



Составим для данных равновесий выражения для материального баланса, баланса зарядов. Расчет равновесных концентраций проведем только по уравнению реакции гидролиза, так как вторая степень диссоциации угольной кислоты на 3 порядка ниже константы гидролиза (см. расчеты ниже):

$$\text{МБ: } C_0 = [\text{Na}^+]; \quad C_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]; \quad (3.56)$$

$$\text{БЗ: } [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]. \quad (3.57)$$

Запишем выражение константы равновесия:

$$K_h = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}. \quad (3.58)$$

Пренебрегаем [H⁺]. Решение данной системы уравнений приводит к выражению

$$C_0 = C_0 - [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{OH}^-]; \quad [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{CO}_3]; \quad (3.59)$$

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_0 - [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} = 2,24 \cdot 10^{-8}. \quad (3.60)$$

Тогда получим:

$$[\text{OH}^-] = 4,73 \cdot 10^{-5} \text{ М};$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,73 \cdot 10^{-5}} = 2,11 \cdot 10^{-10} \text{ М};$$

$$\text{pH} = 9,67;$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_0 - [\text{OH}^-] \approx 0,1 \text{ М}.$$

Решение данного примера в программе Mathcad представлено на листинге 3.6.

Исходные данные:

$$\begin{aligned} \text{CoNaHCO}_3 &:= 0.1 & \text{Ka1H}_2\text{CO}_3 &:= 4.47 \cdot 10^{-7} & \text{Kw} &:= 10^{-14} \\ \text{C0Na} &:= \text{CoNaHCO}_3 & \text{Ka2H}_2\text{CO}_3 &:= 4.9 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

Начальные данные для расчета:

$$\text{OH} := 10^{-5} \quad \text{H} := 10^{-9} \quad \text{CO}_3 := 10^{-9} \quad \text{HCO}_3 := 10^{-3} \quad \text{H}_2\text{CO}_3 := 10^{-5}$$

Given

$$\text{Ka1H}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{H} \cdot \text{HCO}_3}{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad \text{Ka2H}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{H} \cdot \text{CO}_3}{\text{HCO}_3}$$

$$\text{Kw} = \text{H} \cdot \text{OH}$$

$$\text{CoNaHCO}_3 = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3 + \text{CO}_3$$

$$\text{H} + \text{C0Na} = \text{OH} + \text{HCO}_3 + 2 \cdot \text{CO}_3$$

$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{H}_2\text{CO}_3 \\ \text{HCO}_3 \\ \text{CO}_3 \end{pmatrix} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3, \text{CO}_3) = \begin{pmatrix} 4.68 \times 10^{-9} \\ 2.13 \times 10^{-6} \\ 1.03 \times 10^{-3} \\ 0.10 \\ 1.02 \times 10^{-3} \end{pmatrix}$$

$$\text{pH} := -\log(\text{H}) = 8.329$$

$$\text{pH} := -\log \left[\sqrt{\frac{\text{Ka1H}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{Ka2H}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CoNaHCO}_3 + \text{Kw})}{\text{CoNaHCO}_3 + \text{Ka1H}_2\text{CO}_3}} \right] = 8.329$$

$$\text{pH} := -\log(\sqrt{\text{Ka1H}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ka2H}_2\text{CO}_3}) = 8.33$$

Листинг 3.6. Расчет равновесных концентраций частиц и pH в растворе гидрокарбоната натрия

Анализ вариантов решений примеров 3.6 и 3.7 показывает, что учет всех равновесий в растворе позволяет более точно оценить величину pH в растворе, что особенно актуально при расчете pH в растворах амфолитов и смесей реагентов.

Пример 3.8. Рассчитать концентрации всех частиц и pH водного раствора 0,01 М NaHS ($K_{a1} = 8,91 \cdot 10^{-8}$; $K_{a2} = 1,36 \cdot 10^{-13}$).

Решение. Для решения задачи воспользуемся ранее выведенной формулой:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot (C_0(\text{NaHS}) \cdot K_{a2} + K_w)}{K_{a1} + C_0(\text{NaHS})}}. \quad (3.61)$$

В данной задаче никаким слагаемым пренебрегать нельзя, так как они находятся в сопоставимом диапазоне. Рассмотрим решение задачи в программе Mathcad (листинг 3.7).

Исходные данные:

$$C_0\text{NaHS} := 0.01 \quad K_{a1}\text{H}_2\text{S} := 8.91 \cdot 10^{-8} \quad K_w := 10^{-14}$$

$$C_0\text{Na} := C_0\text{NaHS} \quad K_{a2}\text{H}_2\text{S} := 1.36 \cdot 10^{-13}$$

Начальные приближения:

$$\text{OH} := 10^{-5} \quad \underline{\text{H}} := 10^{-9} \quad \underline{\text{S}} := 10^{-9} \quad \text{HS} := 10^{-3} \quad \text{H}_2\text{S} := 10^{-5}$$

Given

$$K_{a1}\text{H}_2\text{S} = \frac{\text{H} \cdot \text{HS}}{\text{H}_2\text{S}} \quad C_0\text{NaHS} = \text{H}_2\text{S} + \text{HS} + \text{S}$$

$$K_{a2}\text{H}_2\text{S} = \frac{\text{H} \cdot \text{S}}{\text{HS}} \quad \text{H} + C_0\text{Na} = \text{OH} + \text{HS} + 2 \cdot \text{S}$$

$$K_w = \text{H} \cdot \text{OH}$$

$$\begin{pmatrix} \underline{\text{H}} \\ \underline{\text{OH}} \\ \underline{\text{H}_2\text{S}} \\ \underline{\text{HS}} \\ \underline{\text{S}} \end{pmatrix} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{H}_2\text{S}, \text{HS}, \text{S}) = \begin{pmatrix} 3.19 \times 10^{-10} \\ 3.14 \times 10^{-5} \\ 3.56 \times 10^{-5} \\ 9.96 \times 10^{-3} \\ 4.25 \times 10^{-6} \end{pmatrix}$$

$$\text{pH} := -\log(\text{H}) = 9.50$$

$$\underline{\text{pH}} := -\log \left[\sqrt{\frac{K_{a1}\text{H}_2\text{S} \cdot (K_{a2}\text{H}_2\text{S} \cdot C_0\text{NaHS} + K_w)}{C_0\text{NaHS} + K_{a1}\text{H}_2\text{S}}} \right] = 9.50$$

Листинг 3.7. Расчет равновесных концентраций частиц и pH в растворе гидросульфида натрия

Пример 3.9. Вычислить концентрации всех частиц и pH водного раствора 0,1 М дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 ($K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,92 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,17 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4,79 \cdot 10^{-13}$).

Решение. Равновесия, анализируемые в данной задаче, описаны в примере 3.4 (листинг 3.8).

$$\begin{array}{lll} \text{CoNaH}_2\text{PO}_4 := 5 \cdot 10^{-3} & K_{a1}\text{H}_3\text{PO}_4 := 6.92 \cdot 10^{-3} & \text{H}_2\text{PO}_4 := 10^{-4} \\ \text{C0Na} := \text{CoNaH}_2\text{PO}_4 & K_{a2}\text{H}_3\text{PO}_4 := 6.17 \cdot 10^{-8} & \text{H}_3\text{PO}_4 := 10^{-6} \\ K_w := 10^{-14} & K_{a3}\text{H}_3\text{PO}_4 := 4.79 \cdot 10^{-13} & \text{HPO}_4 := 10^{-6} \\ \text{OH} := 10^{-9} & \text{H} := 10^{-5} & \text{PO}_4 := 10^{-12} \end{array}$$

Given

$$\text{CoNaH}_2\text{PO}_4 = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HPO}_4 + \text{PO}_4$$

$$\text{H} + \text{C0Na} = \text{H}_2\text{PO}_4 + 2 \cdot \text{HPO}_4 + 3 \cdot \text{PO}_4 + \text{OH}$$

$$K_w = \text{H} \cdot \text{OH} \qquad K_{a2}\text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{\text{HPO}_4 \cdot \text{H}}{\text{H}_2\text{PO}_4}$$

$$K_{a1}\text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}}{\text{H}_3\text{PO}_4} \qquad K_{a3}\text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{\text{PO}_4 \cdot \text{H}}{\text{HPO}_4}$$

$$M := \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{H}_3\text{PO}_4 \\ \text{H}_2\text{PO}_4 \\ \text{HPO}_4 \\ \text{PO}_4 \end{pmatrix} \qquad M := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4, \text{PO}_4)$$

$$M = \begin{pmatrix} 1.34 \times 10^{-5} \\ 7.49 \times 10^{-10} \\ 9.59 \times 10^{-6} \\ 4.97 \times 10^{-3} \\ 2.29 \times 10^{-5} \\ 8.23 \times 10^{-13} \end{pmatrix} \qquad \text{pH} := -\log(\text{H}) = 5.00$$

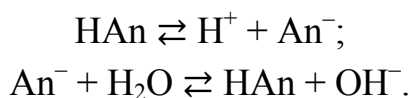
$$\text{pH} := -\log \left[\sqrt{\frac{K_{a1}\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{Ka}_2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CoNaH}_2\text{PO}_4 + K_w)}{\text{CoNaH}_2\text{PO}_4 + K_{a1}\text{H}_3\text{PO}_4}} \right] = 4.873$$

Листинг 3.8. Расчет равновесных концентраций частиц и pH в растворе дигидрофосфата натрия

Следует отметить, что системы, описывающие равновесия в растворе фосфата натрия (пример 3.4) и в растворе дигидрофосфата натрия, одинаковы. Отличаются лишь начальные концентрации катионов натрия, что приводит к принципиально другому числовому решению системы уравнений.

3.5. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ БУФЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Буферные растворы предназначены для поддержания относительно постоянного значения рН растворов при добавлении небольших количеств щелочей либо кислот. Буферные растворы чаще всего состоят из смеси слабой кислоты и сопряженного основания (ацетатный буфер – $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$; фосфатные буферы – $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ или $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$), либо из двух кислых солей, различающихся числом атомов водорода в формульной единице ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$). В буферном растворе протекают следующие равновесия:



Уравнение для расчета рН растворов буферных (Гендерсона – Гассельбаха) систем можно вывести из выражения для константы диссоциации кислоты:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}, \quad (3.62)$$

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HAn}]}{[\text{An}^-]}. \quad (3.63)$$

Прологарифмировав данное уравнение, получим:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HAn}]}{[\text{An}^-]}; \quad (3.64)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}. \quad (3.65)$$

Пример 3.10. Найти концентрации всех частиц и pH водного раствора, содержащего 0,01 М ацетата натрия и 0,01 М уксусной кислоты ($K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

Решение. Для решения этой задачи составим систему уравнений, содержащую материальный баланс, баланс зарядов, а также выражения для констант автопротолиза воды и диссоциации уксусной кислоты. Рассмотрим решение данной задачи в программе Mathcad (листинг 3.9).

ORIGIN := 1

Исходные данные:

$$\begin{pmatrix} \text{C0CH3COONa} \\ \text{C0CH3COOH} \\ \text{KaCH3COOH} \\ \text{Kw} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 0.01 \\ 0.01 \\ 1.76 \cdot 10^{-5} \\ 10^{-14} \end{pmatrix}$$

Начальные приближения:

$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{CH3COO} \\ \text{CH3COOH} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 10^{-5} \\ 10^{-9} \\ 10^{-1} \\ 10^{-1} \end{pmatrix}$$

$$\text{C0Na} := \text{C0CH3COONa}$$

Given

$$\text{C0CH3COONa} + \text{C0CH3COOH} = \text{CH3COO} + \text{CH3COOH}$$

$$\text{H} + \text{C0Na} = \text{CH3COO} + \text{OH}$$

$$\text{Kw} = \text{H} \cdot \text{OH}$$

$$\text{KaCH3COOH} = \frac{\text{CH3COO} \cdot \text{H}}{\text{CH3COOH}}$$

$$\text{C1} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{CH3COO}, \text{CH3COOH}) = \begin{pmatrix} 1.75 \times 10^{-5} \\ 5.70 \times 10^{-10} \\ 0.01 \\ 9.98 \times 10^{-3} \end{pmatrix}$$

$$\text{pH1} := -\log(\text{C1}_1) = 4.76$$

$$\text{pH} := -\log(\text{KaCH3COOH}) + \log\left(\frac{\text{C0CH3COONa}}{\text{C0CH3COOH}}\right) = 4.75$$

Листинг 3.9. Расчет равновесных концентраций частиц и pH в растворе ацетата натрия и уксусной кислоты

Пример 3.11. Рассчитать концентрации всех частиц и изменение pH водного раствора, содержащего 0,1 М ацетата натрия и 0,1 М уксусной кислоты ($K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$), если к 1 дм³ этого раствора добавили 0,05 моль соляной кислоты.

Решение. Для решения этой задачи можно как воспользоваться уравнением Гендерсона – Гассельбаха, так и составить систему уравнений, аналогичную описанной в примере 3.10. Отличие системы уравнений от предыдущей задачи будет только в условии баланса зарядов, где появляется дополнительное слагаемое – концентрация хлорид-ионов. Рассмотрим решение данного примера двумя способами в программе Mathcad (листинг 3.10).

ORIGIN := 1

Исходные данные:

$$\begin{pmatrix} C0CH3COONa \\ C0CH3COOH \\ KaCH3COOH \\ Kw \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 0.1 \\ 0.1 \\ 1.76 \cdot 10^{-5} \\ 10^{-14} \end{pmatrix}$$

Начальные приближения:

$$\begin{pmatrix} H \\ OH \\ CH3COO \\ CH3COOH \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 10^{-5} \\ 10^{-9} \\ 10^{-1} \\ 10^{-1} \end{pmatrix}$$

$$pH1 := -\log(KaCH3COOH) - \log\left(\frac{C0CH3COONa}{C0CH3COOH}\right) = 4.754$$

$$C0HCl := 5 \cdot 10^{-2} \quad C0Cl := C0HCl \quad C0Na := C0CH3COONa$$

Given

$$C0CH3COONa + C0CH3COOH = CH3COO + CH3COOH$$

$$H + C0Na = CH3COO + OH + C0HCl$$

$$Kw = H \cdot OH \quad KaCH3COOH = \frac{CH3COO \cdot H}{CH3COOH}$$

$$C2 := \text{Find}(H, OH, CH3COO, CH3COOH) = \begin{pmatrix} 5.27 \times 10^{-5} \\ 1.90 \times 10^{-10} \\ 0.05 \\ 0.15 \end{pmatrix}$$

$$pH2 := -\log(C2_1) = 4.28$$

$$\Delta pH_{Acid} := |pH2 - pH1| = 0.477$$

Листинг 3.10. Расчет равновесных концентраций частиц и pH в растворе 0,1 М ацетата натрия, 0,05 М соляной кислоты и 0,1 М уксусной кислоты

Пример 3.12. Вычислить концентрации всех частиц и изменение рН водного раствора, содержащего 0,15 М ацетата натрия и 0,2 М уксусной кислоты ($K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$), если к 1 дм³ этого раствора добавили 0,1 моль соляной кислоты.

Решение. Для решения этой задачи можно воспользоваться уравнением Гендерсона – Гассельбаха, а также составить систему уравнений, аналогичную описанной в примере 3.10. Отличие данной системы уравнений от системы, приведенной в примере 3.10, состоит в том, что равновесная концентрация катионов натрия будет равна сумме концентраций соли и щелочи (листинг 3.11).

ORIGIN := 1

Исходные данные:

$$C0CH3COONa := 0.15 \quad C0CH3COOH := 0.2 \quad C0NaOH := 10^{-1}$$

$$KaCH3COOH := 1.76 \cdot 10^{-5} \quad Kw := 10^{-14}$$

$$C0Na := C0CH3COONa + C0NaOH$$

Начальные приближения:

$$H := 10^{-5} \quad OH := 10^{-9} \quad CH3COO := 10^{-1} \quad CH3COOH := 10^{-1}$$

$$pH1 := -\log(KaCH3COOH) + \log\left(\frac{C0CH3COOH}{C0CH3COONa}\right) = 4.88$$

$$pHfin := -\log(KaCH3COOH) + \log\left(\frac{C0CH3COONa + C0NaOH}{C0CH3COOH - C0NaOH}\right) = 5.15$$

Given

$$C0CH3COONa + C0CH3COOH = CH3COO + CH3COOH$$

$$H + C0Na = CH3COO + OH \quad KaCH3COOH = \frac{CH3COO \cdot H}{CH3COOH}$$

$$Kw = H \cdot OH$$

$$C3 := \text{Find}(H, OH, CH3COO, CH3COOH) = \begin{pmatrix} 7.04 \times 10^{-6} \\ 1.42 \times 10^{-9} \\ 0.25 \\ 0.10 \end{pmatrix}$$

$$pH3 := -\log(C3_1) = 5.15$$

$$\Delta pH_{Base} := |pH3 - pH1| = 0.273$$

Листинг 3.11. Расчет равновесных концентраций частиц и рН в растворе 0,15 М ацетата натрия, 0,1 М соляной кислоты и 0,2 М уксусной кислоты

Рассмотрим решение данной задачи двумя способами в программе Mathcad (см. листинг 3.11 на с. 77).

Пример 3.13. Найти концентрации всех частиц и рН водного раствора, полученного смешением 50 см^3 $0,15 \text{ М}$ раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 и 40 см^3 $0,075 \text{ М}$ раствора соляной кислоты ($K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,92 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,17 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4,79 \cdot 10^{-13}$).

Решение. Равновесные процессы, рассматриваемые в данной задаче, аналогичны равновесиям, описанным в примере 3.4. Для решения этой задачи составим систему уравнений, содержащую материальный баланс, баланс зарядов, а также выражения для констант автопротолиза воды и трех ступеней диссоциации фосфорной кислоты. Предварительно необходимо учесть разбавление, т. е. уменьшение концентраций соли и кислоты, которые возникают в результате смешения исходных растворов.

Рассмотрим решение данной задачи в программе Mathcad (листинг 3.12).

3.6. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ ЩЕЛОЧЬЮ И СЛАБОГО ОСНОВАНИЯ СИЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ

Для построения кривой титрования слабого электролита сильным можно использовать ранее заготовленные алгоритмы расчета, описанные в подразделах 3.1–3.5. Рассмотрим конкретный пример.

Пример 3.14. Построить кривую титрования 100 см^3 $0,1 \text{ М}$ раствора уксусной кислоты $0,1 \text{ М}$ раствором NaOH .

Решение. Рассмотрим классический способ построения кривой титрования. Разобьем кривую титрования на несколько участков, где будем применять различные формулы расчета.

Первая точка. В начальный момент времени, когда добавление щелочи еще не проходило, рН раствора определяется начальной концентрацией слабой кислоты $C_0(\text{CH}_3\text{COOH})$.

ORIGIN := 1

Исходные данные:

Начальные приближения:

$$\begin{pmatrix} \text{CoNa2HPO4} \\ \text{VNa2HPO4} \\ \text{C0HCl} \\ \text{V0HCl} \\ \text{Ka1H3PO4} \\ \text{Ka2H3PO4} \\ \text{Ka3H3PO4} \\ \text{Kw} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 0.15 \\ 50 \\ 0.075 \\ 40 \\ 6.92 \cdot 10^{-3} \\ 6.17 \cdot 10^{-8} \\ 4.79 \cdot 10^{-13} \\ 10^{-14} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \\ \text{PO4} \\ \text{HPO4} \\ \text{H2PO4} \\ \text{H3PO4} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 10^{-6} \\ 10^{-8} \\ 10^{-6} \\ 10^{-1} \\ 10^{-2} \\ 10^{-8} \end{pmatrix}$$

$$\text{CrazbNa2HPO4} := \frac{\text{CoNa2HPO4} \cdot \text{VNa2HPO4}}{\text{VNa2HPO4} + \text{V0HCl}} = 0.083$$

$$\text{C0Na} := 2 \cdot \text{CrazbNa2HPO4} = 0.167 \quad \text{C0Cl} := \frac{\text{C0HCl} \cdot \text{V0HCl}}{\text{VNa2HPO4} + \text{V0HCl}} = 0.033$$

Given

$$\text{CrazbNa2HPO4} = \text{H3PO4} + \text{H2PO4} + \text{HPO4} + \text{PO4}$$

$$\text{H} + \text{C0Na} = \text{H2PO4} + 2 \cdot \text{HPO4} + 3 \cdot \text{PO4} + \text{OH} + \text{C0Cl}$$

$$\text{Kw} = \text{H} \cdot \text{OH} \quad \text{Ka2H3PO4} = \frac{\text{HPO4} \cdot \text{H}}{\text{H2PO4}} \quad \text{Ka3H3PO4} = \frac{\text{PO4} \cdot \text{H}}{\text{HPO4}}$$

$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{H3PO4} \\ \text{H2PO4} \\ \text{HPO4} \\ \text{PO4} \end{pmatrix} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{H3PO4}, \text{H2PO4}, \text{HPO4}, \text{PO4}) = \begin{pmatrix} 4.11 \times 10^{-8} \\ 2.43 \times 10^{-7} \\ 1.98 \times 10^{-7} \\ 3.33 \times 10^{-2} \\ 5.00 \times 10^{-2} \\ 5.82 \times 10^{-7} \end{pmatrix}$$

$$\text{pH} := -\log(\text{H}) = 7.386$$

Листинг 3.12. Расчет равновесных концентраций частиц и pH в растворе гидрофосфата натрия и соляной кислоты

Расчет проведем аналогично примеру 2.1. Для этого необходимо решить квадратное уравнение вида

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_0 - [\text{H}^+]}; \quad (3.66)$$

$$[\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+] - K_{a1} \cdot C_0 = 0. \quad (3.67)$$

В программе Mathcad воспользуемся методом решения root.

Первая часть кривой. Происходит добавление щелочи, в результате чего протекает реакция нейтрализации и образуется ацетатный буфер. Расчет pH данного раствора будем проводить по уравнению Гендерсона – Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}. \quad (3.68)$$

В данной части кривой не будем учитывать разбавление, так как и соль, и кислота в равной степени разбавляются, поэтому их отношение под логарифмом не изменится.

Вторая точка – точка эквивалентности. Количество добавленной щелочи равно количеству кислоты в растворе:

$$C_0(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = V_{\text{доб}}(\text{NaOH}) \cdot C(\text{NaOH}). \quad (3.69)$$

В данной точке в растворе присутствует только соль (ацетат натрия) и вода. Данная соль подвергается гидролизу, поэтому расчет pH раствора будем проводить с учетом этого процесса:

$$K_h(\text{A}^-) = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HA}]}{C_0(\text{соли}) - [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_a(\text{HA})}. \quad (3.70)$$

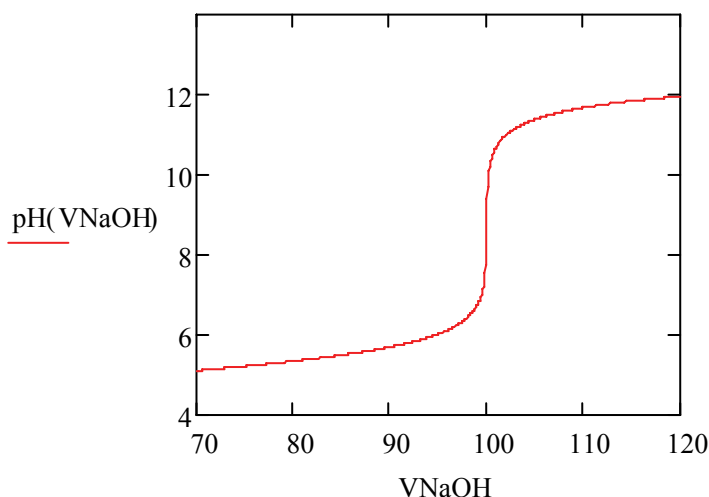
Примем, что $[\text{OH}^-] \approx [\text{HA}]$, и получим:

$$[\text{OH}^-]^2 + K_h(\text{A}^-) \cdot [\text{OH}^-] - K_h(\text{A}^-) \cdot C_0(\text{соли}) = 0. \quad (3.71)$$

Вторая часть кривой. После точки эквивалентности щелочь будет в избытке по отношению к кислоте, и pH раствора будет определяться количеством щелочи в растворе. Расчет pH раствора выполним по формуле

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{V_{\text{доб}}(\text{NaOH}) \cdot C(\text{NaOH}) - C_0(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_0(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_0(\text{CH}_3\text{COOH}) + V_{\text{доб}}(\text{NaOH})}\right). \quad (3.72)$$

Графический вид кривой и реализация данного метода построения кривой титрования в программе Mathcad представлены на листингах 3.13 и 3.14 соответственно.



```
VNaOH := (0 80 90 99 99.9 100 100.1 110 120)
i := 1,2..9      pHtbl1,i := pH(VNaOH1,i)
pHtbl = (2.88 5.35 5.7 6.74 7.74 9.11 9.7 11.68 11.96)
```

Листинг 3.13. Кривая титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия

Пример 3.15. Построить кривую титрования 100 см³ 0,1 М раствора карбоната натрия Na₂CO₃ 0,1 М раствором HCl.

Решение. Разобьем кривую титрования на шесть частей (точек).

Первая точка. В начальный момент времени, когда добавление кислоты еще не проходило, pH раствора определяется начальной концентрацией соли, которая в растворе гидролизуеться по аниону. Расчет проведем по зависимостям, описанным в примере 2.1. Для этого необходимо решить квадратное уравнение вида

$$\begin{aligned} K_h(\text{CO}_3^{2-}) &= \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \\ &= \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) - [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Исходные данные для построения кривой титрования:

$$VCH_3COOH := 100$$

$$KaCH_3COOH := 1.76 \cdot 10^{-5} \quad C_0CH_3COOH := 0.1$$

$$CNaOH := 0.1$$

$$K_w := 10^{-14}$$

$$pH(VNaOH) := \left(\begin{array}{l} \text{if } VNaOH = 0 \\ \quad H \leftarrow 0.05 \\ \quad Hfin \leftarrow \text{root}(H^2 + KaCH_3COOH \cdot H - KaCH_3COOH \cdot C_0CH_3COOH, H) \\ \quad pH \leftarrow -\log(Hfin) \\ \quad -\log(KaCH_3COOH) - \log\left(\frac{C_0CH_3COOH \cdot VCH_3COOH - CNaOH \cdot VNaOH}{CNaOH \cdot VNaOH}\right) \quad \text{if } 0 < CNaOH \cdot VNaOH < C_0CH_3COOH \cdot VCH_3COOH \\ \text{if } CNaOH \cdot VNaOH = C_0CH_3COOH \cdot VCH_3COOH \\ \quad KhCH_3COONa \leftarrow \frac{K_w}{KaCH_3COOH} \\ \quad CCH_3COONa \leftarrow \frac{C_0CH_3COOH \cdot VCH_3COOH}{VCH_3COOH + VNaOH} \\ \quad OH \leftarrow 0.05 \\ \quad OHfin \leftarrow \text{root}(OH^2 + KhCH_3COONa \cdot H - KhCH_3COONa \cdot CCH_3COONa, OH) \\ \quad pH \leftarrow 14 + \log(OHfin) \\ \quad 14 + \log\left(\frac{CNaOH \cdot VNaOH - C_0CH_3COOH \cdot VCH_3COOH}{VCH_3COOH + VNaOH}\right) \quad \text{if } CNaOH \cdot VNaOH > C_0CH_3COOH \cdot VCH_3COOH \end{array} \right)$$

Листинг 3.14. Программа для построения кривой титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия

Примем, что $[\text{OH}^-] \approx [\text{HCO}_3^-]$, и получим:

$$[\text{OH}^-]^2 + K_h(\text{CO}_3^{2-}) \cdot [\text{OH}^-] - K_h(\text{CO}_3^{2-}) \cdot C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0. \quad (3.74)$$

Вторая часть кривой титрования. Происходит добавление щелочи, в результате чего протекает реакция нейтрализации и образуется карбонатно-гидрокарбонатный буфер. Расчет рН данного раствора будем проводить по уравнению Гендерсона – Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}. \quad (3.75)$$

В данной части кривой не будем учитывать разбавление, так как и соль, и кислота (гидрокарбонат) в равной степени разбавляются, поэтому их отношение под логарифмом не изменится.

Применение данной формулы возможно при условии

$$0,01 \leq \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \leq 100. \quad (3.76)$$

Это соотношение соответствует оттитрованности соли (карбоната) на 99%.

Третья часть кривой. В диапазоне от 99 до 101% количества добавленной кислоты наблюдаются сложные равновесия. Поэтому для расчета рН необходимо решать систему уравнений материального баланса, баланса зарядов и констант диссоциации.

Однако для упрощения построения плавной кривой титрования примем, что в данном диапазоне добавленной кислоты рН раствора определяется только гидрокарбонатом натрия. Поэтому рН раствора будем находить аналогично расчету, приведенному в примере 3.6:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot ([\text{NaHCO}_3] \cdot K_{a2} + K_w)}{K_{a1} + [\text{NaHCO}_3]}}. \quad (3.77)$$

В данной точке необходимо учесть существенное разбавление веществ при добавлении кислоты:

$$[\text{NaHCO}_3] = \frac{C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) + V_{\text{доб}}(\text{HCl})}. \quad (3.78)$$

Четвертая часть кривой. Кислоты добавлено от 101 до 200%. В данной части кривой образуется гидрокарбонатно-углекислотный буфер. Расчет pH раствора будем проводить по формуле Гендерсона – Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}. \quad (3.79)$$

Пятая точка кривой. В этой точке карбонат натрия полностью оттитрован до угольной кислоты. pH будем определять по методу, описанному в примере 2.3. Однако для упрощения расчетов учтем диссоциацию угольной кислоты только по первой ступени, в результате чего получим квадратное уравнение вида

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{H}^+]}; \quad (3.80)$$

$$\begin{aligned} & [\text{H}^+]^2 + K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot [\text{H}^+] - \\ & - K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot C_0(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0. \end{aligned} \quad (3.81)$$

В данной точке необходимо учесть понижение концентраций веществ в растворе, возникающее вследствие разбавления:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) + V_{\text{доб}}(\text{HCl})}. \quad (3.82)$$

Шестая часть кривой. После точки эквивалентности соляная кислота будет в избытке по отношению к карбонату натрия и pH раствора будет определяться количеством непрореагировавшей соляной кислоты в растворе. Расчет pH раствора проведем по следующей формуле:

$$\begin{aligned} & \text{pH} = \\ & = -\log \left(\frac{C_0(\text{HCl}) \cdot V_{\text{доб}}(\text{HCl}) - 2 \cdot C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) + V_{\text{доб}}(\text{HCl})} \right). \end{aligned} \quad (3.83)$$

Графический вид кривой и реализация данного метода построения кривой титрования в программе Mathcad представлены на листингах 3.15 и 3.16 соответственно.

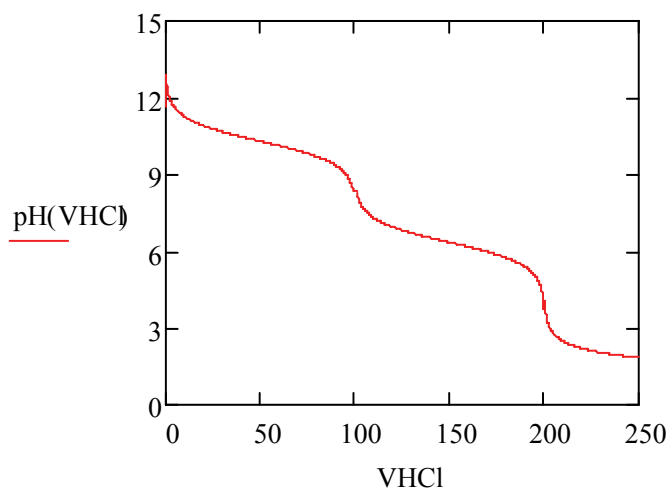
ORIGIN := 1

VNa2CO3 := 100

C0Na2CO3 := 0.1

C0HCl := 0.1

Ka1H2CO3 := $4.47 \cdot 10^{-7}$ Ka2H2CO3 := $4.9 \cdot 10^{-11}$ Kw := 10^{-14}



t := (0 99 100 100.1 101 110 150 190 199 200 201 210)

i := 1,2..12 pHtabl_i := pH(t₁,i)

pHtabl = (11.64 8.32 8.32 8.32 8.34 7.3 6.35 5.39 4.35 3.76 3.48 2.49)

Листинг 3.15. Кривая титрования
карбоната натрия 0,1 М раствором
соляной кислоты

```

pH(VHCl) := if VHCl= 0
|
|   KhNa2CO3 ←  $\frac{Kw}{Ka2H2CO3}$ 
|   OH ← 0.05
|   OHfin ← root(OH2 + KhNa2CO3 · OH - KhNa2CO3 · C0Na2CO3, OH)
|   pH ← 14 + log(OHfin)
|
| if 0 < C0HCl · VHCl < 0.99C0Na2CO3 · VNa2CO3
|
|   CNaHCO3 ← C0HCl · VHCl
|   CNa2CO3 ← C0Na2CO3 · VNa2CO3 - C0HCl · VHCl
|
|   pH ← -log(Ka2H2CO3) - log( $\frac{CNaHCO3}{CNa2CO3}$ )
|
| if 0.99 · C0Na2CO3 · VNa2CO3 ≤ C0HCl · VHCl < 1.01 · C0Na2CO3 · VNa2CO3
|
|   CoNaHCO3 ←  $\frac{C0Na2CO3 · VNa2CO3}{VHCl + VNa2CO3}$ 
|
|   pH ← -log( $\sqrt{\frac{Ka1H2CO3 · (Ka2H2CO3 · CoNaHCO3 + Kw)}{CoNaHCO3 + Ka1H2CO3}}$ )
|
| if 1.01 · C0Na2CO3 · VNa2CO3 ≤ C0HCl · VHCl < 2 · C0Na2CO3 · VNa2CO3
|
|   CH2CO3 ← C0HCl · VHCl - C0Na2CO3 · VNa2CO3
|   CNaHCO3 ← 2 · C0Na2CO3 · VNa2CO3 - C0HCl · VHCl
|
|   pH ← -log(Ka1H2CO3) - log( $\frac{CH2CO3}{CNaHCO3}$ )
|
| if C0HCl · VHCl = 2 · C0Na2CO3 · VNa2CO3
|
|   H ← 0.01
|
|   CH2CO3 ← C0HCl ·  $\frac{VHCl}{(VHCl + VNa2CO3)}$ 
|
|   Hfin ← root[H2 + Ka1H2CO3 · H - Ka1H2CO3 · (CH2CO3), H]
|   pH ← -log(Hfin)
|
| if C0HCl · VHCl > 2 · C0Na2CO3 · VNa2CO3
|
|   CHCl ←  $\frac{C0HCl · VHCl - 2 · C0Na2CO3 · VNa2CO3}{VHCl + VNa2CO3}$ 
|
|   pH ← -log(CHCl)

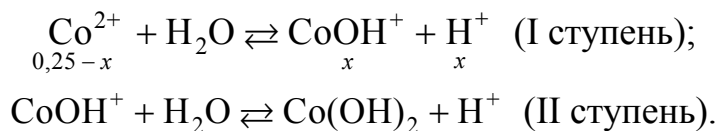
```

Листинг 3.16. Программа для построения кривой титрования карбоната натрия 0,1 М раствором соляной кислоты

На листинге 3.15 представлен результат выполнения расчета pH раствора, образующегося при титровании соляной кислотой, и показаны все точки перегиба кривой.

Пример 3.16. Вычислить pH и степень гидролиза в 0,25 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Решение. Соль $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в водном растворе практически нацело диссоциирована на ионы, т. е. $C_0(\text{Co}^{2+}) = 0,25$ моль/дм³. Катион Co^{2+} гидролизуется ступенчато:



Запишем выражения ступенчатых констант гидролиза и определим их численные значения:

$$\begin{aligned} K_{\text{гидр.I}} &= \frac{[\text{CoOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Co}^{2+}]} = \frac{[\text{CoOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Co}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_{b1}} = \\ &= \frac{1 \cdot 10^{-14}}{8,32 \cdot 10^{-5}} = 1,2 \cdot 10^{-10}. \end{aligned} \quad (3.84)$$

Величина константы гидролиза по второй ступени во много раз меньше, чем по первой ступени, поэтому гидролизом по второй ступени можно пренебречь и вести расчет с учетом только первой ступени. Подставим равновесные концентрации в выражение для $K_{\text{гидр.I}}$:

$$K_{\text{гидр.I}} = \frac{[\text{CoOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Co}^{2+}]} = \frac{x^2}{0,25 - x} = 1,2 \cdot 10^{-10}. \quad (3.85)$$

Видно, что $K_{\text{гидр.I}} \ll 10^{-4}$. Следовательно, величина x мала и $0,25 \cdot x \approx 0,25$. Тогда

$$\begin{aligned} x = [\text{H}^+] &= \sqrt{0,25 \cdot 1,2 \cdot 10^{-10}} = 5,48 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3; \\ \text{pH} &= -\lg(5,48 \cdot 10^{-6}) = 5,26. \end{aligned}$$

Степень гидролиза иона Co^{2+} вычислим по уравнению

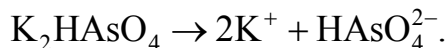
$$\beta_{\text{гидр}} = \frac{x}{C_0(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)} = \frac{5,48 \cdot 10^{-6}}{0,25} = 2,19 \cdot 10^{-5}, \text{ или } 2,19 \cdot 10^{-3}\%.$$

то же самое значение $\beta_{\text{гидр}}$ получим и по формуле

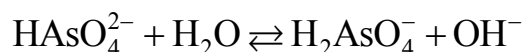
$$\beta_{\text{гидр}} = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр.I}}}{C_0(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)}} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-10}}{0,25}} = 2,19 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 3.17. Чему равен pH 0,4 М K_2HAsO_4 ($K_{a1} = 5,98 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-7}$)?

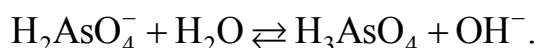
Решение. Соль K_2HAsO_4 в водном растворе диссоциирована практически полностью:



Ион $HAsO_4^{2-}$ гидролизуеться по первой ступени:



и далее по второй ступени:



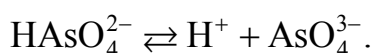
Запишем выражения констант гидролиза и найдем их численные значения:

$$K_{\text{гидр. I}} = \frac{[H_2AsO_4^-] \cdot [OH^-]}{[HAsO_4^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6 \cdot 10^{-7}} = 1,67 \cdot 10^{-8}; \quad (3.86)$$

$$K_{\text{гидр. II}} = \frac{[H_3AsO_4] \cdot [OH^-]}{[H_2AsO_4^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,98 \cdot 10^{-3}} = 1,67 \cdot 10^{-12}. \quad (3.87)$$

$K_{\text{гидр. II}}$ в 10^{-4} раз меньше $K_{\text{гидр. I}}$, поэтому гидролизом по второй ступени можно пренебречь.

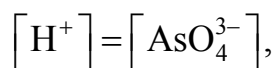
Ион $HAsO_4^{2-}$, кроме того, диссоциирует:



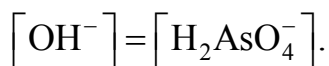
Для этого процесса

$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [AsO_4^{3-}]}{[HAsO_4^{2-}]}. \quad (3.88)$$

Ионы водорода, появляющиеся в результате реакции



связываются гидроксид-ионами, которые образуются по реакции



Поэтому равновесная концентрация ионов водорода в растворе K_2HAsO_4 определяется разностью:

$$[H^+] = [AsO_4^{3-}] - [H_2AsO_4^-], \quad (3.89)$$

или

$$[OH^-] = [H_2AsO_4^-] - [AsO_4^{3-}]. \quad (3.90)$$

Выразим концентрацию ионов $H_2AsO_4^-$ и AsO_4^{3-} через константы равновесий:

$$[H_2AsO_4^-] = \frac{K_w}{K_{a2}} \cdot \frac{[HAsO_4^{2-}]}{[OH^-]}; \quad (3.91)$$

$$[AsO_4^{3-}] = K_{a3} - \frac{[HAsO_4^{2-}]}{[H^+]}. \quad (3.92)$$

Из ионного произведения воды следует, что $\frac{K_w}{[OH^-]} = [H^+]$,

поэтому соотношение принимает вид

$$[H_2AsO_4^-] = \frac{[HAsO_4^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}}. \quad (3.93)$$

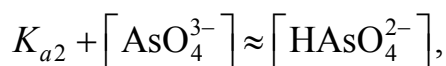
Подставим в уравнение концентрации AsO_4^{3-} и $H_2AsO_4^-$ из соотношений

$$[H^+] = K_{a3} \cdot \frac{[HAsO_4^{2-}]}{[H^+]} - \frac{[HAsO_4^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}}. \quad (3.94)$$

После преобразований получим:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot [HAsO_4^{2-}]}{K_{a2} + [HAsO_4^{2-}]}}. \quad (3.95)$$

Здесь $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-7}$, что намного меньше $[HAsO_4^{2-}]$, так как концентрация ионов $HAsO_4^{2-}$ практически равна начальной концентрации соли K_2HAsO_4 , т. е. $0,4$ моль/дм³. Поэтому



и уравнение примет вид

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot [\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]}} = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}}; \quad (3.96)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3}). \quad (3.97)$$

По формуле (3.97) рассчитаем pH в 0,4 М K_2HAsO_4 :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (6,22 + 11,41) = 8,82.$$

Аналогично можно показать, что в растворе соли KH_2AsO_4 pH вычисляется по формуле

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}).$$

Расчет pH в растворе любой кислой соли состава МНА производится по следующей формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_1 + \text{p}K_2);$$

состава $\text{M}_2\text{НА}$ по формуле

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_2 + \text{p}K_3) \text{ и т. д.}$$

Пример 3.18 (ММО)*. Рассчитать значения pH в трех точках эквивалентности (pH_1 , pH_2 и pH_3) при титровании 0,1 М фосфорной кислоты ($K_1 = 6,92 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,17 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 4,79 \cdot 10^{-13}$) 0,1 М раствором гидроксида натрия.

Решение. В первых двух точках эквивалентности имеем дело с раствором амфолита (NaH_2PO_4 или Na_2HPO_4). При этом в растворе для первой точки эквивалентности наблюдается следующее равновесие:



характеризующееся константой:

$$K = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}. \quad (3.98)$$

Константа диссоциации фосфорной кислоты по второй ступени находится по следующей формуле:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}. \quad (3.99)$$

Запишем это выражение в виде

$$\frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}. \quad (3.100)$$

Возведем обе части в квадрат и получим выражение, равное константе равновесия:

$$\frac{K_{a2}^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}, \quad (3.101)$$

отсюда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}.$$

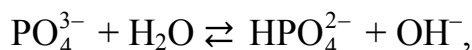
В итоге для первой точки эквивалентности имеем:

$$\text{pH}_1 = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = \frac{1}{2} \cdot (2,16 + 7,21) = 4,685.$$

Аналогичным образом для второй точки эквивалентности получим:

$$\text{pH}_2 = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3}) = \frac{1}{2} \cdot (7,21 + 12,32) = 9,675.$$

В третьей точке эквивалентности в растворе присутствует Na_3PO_4 , имеет место следующее равновесие:



характеризующееся константой:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C(\text{Na}_3\text{PO}_4) - [\text{OH}^-]}. \quad (3.102)$$

Отсюда

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b \cdot [\text{OH}^-] - K_b \cdot C(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0; \quad (3.103)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 \cdot K_b \cdot C(\text{Na}_3\text{PO}_4)}}{2}; \quad (3.104)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{2 \cdot K_w}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 \cdot K_b \cdot C(\text{Na}_3\text{PO}_4)}}. \quad (3.105)$$

Концентрация Na_3PO_4 с учетом разбавления при титровании составит:

$$C(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{C(\text{H}_3\text{PO}_4)}{4} = 0,025 \text{ М};$$

константа равновесия:

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,79 \cdot 10^{-13}} = 2,09 \cdot 10^{-2}.$$

Подставим числовые значения в выражение для $[\text{H}^+]$:

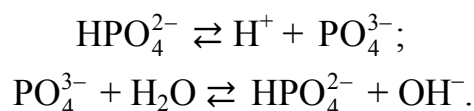
$$[\text{H}^+] = \frac{2 \cdot 10^{-14}}{-2,09 \cdot 10^{-2} + \sqrt{(2,09 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 2,09 \cdot 10^{-2} \cdot 0,025}} = 6,8 \cdot 10^{-13};$$

следовательно, для третьей точки эквивалентности:

$$\text{pH}_3 = \lg(6,8 \cdot 10^{-13}) = 12,17.$$

Пример 3.19. Вычислить pH буферного раствора, образованного смешением одинаковых объемов 1 М растворов Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 . Как изменяется pH буферного раствора при разбавлении в 10 раз?

Решение. Буферными называют системы, поддерживающие постоянным определенное значение какого-либо параметра при изменении состава системы. В данном случае речь идет о кислотно-основном буфере, образованном сопряженной парой $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ (кислота/основание):



Оба равновесия сильно сдвинуты влево, поскольку в растворе находятся достаточные количества как гидрофосфат-, так и ортофосфат-ионов. Константа равновесия является константой кислотности HPO_4^{2-} :

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad (3.106)$$

Отсюда

$$[\text{H}^+] = K_{a3} \cdot \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \quad (3.107)$$

Поскольку равновесия сдвинуты влево, можно в первом приближении считать, что $[\text{HPO}_4^{2-}] \approx C(\text{HPO}_4^{2-})$ и $[\text{PO}_4^{3-}] \approx C(\text{PO}_4^{3-})$, поэтому:

$$[\text{H}^+] = K_{a3} \cdot \frac{C(\text{HPO}_4^{2-})}{C(\text{PO}_4^{3-})}; \quad (3.108)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a3} + \lg \frac{C(\text{HPO}_4^{2-})}{C(\text{PO}_4^{3-})}; \quad (3.109)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a3} = 12,32.$$

pH при разбавлении буферного раствора не изменяется, так как соотношение концентраций веществ равно 1, а подлогарифмическое выражение в уравнении Гендерсона – Гассельбаха дает нуль. Поэтому pH для буферных растворов определяется только значением константы диссоциации кислоты по соответствующей ступени.

Пример 3.20. Буферная емкость (π) характеризуется числом молей сильной кислоты или щелочи, которые нужно добавить к 1 л раствора, чтобы изменить его pH на единицу. Найти буферную емкость раствора, описанного в примере 3.19.

Сравнить буферные емкости растворов № 1 (1 М Na_3PO_4 /1 М $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 1/1$, буферная емкость π_1) и 2 (1 М Na_2HPO_4 /1 М NaH_2PO_4 , буферная емкость π_2). При каком молярном соотношении компонентов буферного раствора его емкость будет максимальной? Ответ подтвердить расчетом.

Решение. Исходя из определения:

$$\pi = \frac{dc(\text{кислоты})}{dpH} \quad (3.110)$$

и учитывая, что

$$pH = -\lg[H^+],$$

$$C(\text{буфера}) = [\text{кислоты}] + [\text{основания}]$$

(уравнение материального баланса), получим:

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{dc}{dpH} = \frac{dc}{d(-\lg[H^+])} = \\ &= -2,3 \cdot \frac{dc}{d \ln[H^+]} = -2,3 \cdot [H^+] \cdot \frac{dc}{d[H^+]}. \end{aligned} \quad (3.111)$$

Учитывая, что $[\text{кислоты}] = C(\text{буфера}) - [\text{основания}]$, имеем:

$$\begin{aligned} [H^+] &= K_a \cdot \frac{C(\text{буфера}) - [\text{основания}]}{[\text{основания}]} = \\ &= K_a \cdot \left(\frac{C(\text{буфера})}{[\text{основания}]} - 1 \right). \end{aligned} \quad (3.112)$$

Дифференцируя по $[\text{основания}]$, получаем:

$$\frac{d[H^+]}{d[\text{основания}]} = -K_a \cdot \frac{C(\text{буфера})}{[\text{основания}]^2}. \quad (3.113)$$

Подставив полученные выражения в уравнение для π , найдем:

$$\begin{aligned} \pi &= -2,3 \cdot [H^+] \cdot \frac{d[\text{основания}]}{d[H^+]} = \\ &= -2,3 \cdot K_a \cdot \frac{[\text{кислоты}]}{[\text{основания}]} \cdot \left(-\frac{[\text{основания}]^2}{K_a \cdot C(\text{буфера})} \right) = \\ &= 2,3 \cdot \frac{[\text{кислоты}] \cdot [\text{основания}]}{C(\text{буфера})}; \end{aligned} \quad (3.114)$$

$$\begin{aligned} \pi &= 2,3 \cdot \frac{[\text{кислоты}] \cdot [\text{основания}]}{[\text{кислоты}] + [\text{основания}]} \approx \\ &\approx 2,3 \cdot \frac{C(\text{кислоты}) \cdot C(\text{основания})}{C(\text{кислоты}) + C(\text{основания})}. \end{aligned} \quad (3.115)$$

Таким образом,

$$\pi = \frac{2,3 \cdot 0,5 \cdot 0,5}{0,5 + 0,5} = 0,575.$$

Буферная емкость выражается через концентрации компонентов следующим образом:

$$\pi = 2,3 \cdot \frac{C(\text{кислоты}) \cdot C(\text{основания})}{C(\text{кислоты}) + C(\text{основания})}. \quad (3.116)$$

Поскольку концентрации сопряженных пар в растворах № 1 и 2 равны, то буферные емкости также будут равны.

Рассматривая зависимость буферной емкости от концентраций компонентов буферного раствора, имеем:

$$\begin{aligned} \pi &= 2,3 \cdot \frac{C(\text{кислоты}) \cdot C(\text{основания})}{C(\text{кислоты}) + C(\text{основания})} = \\ &= 2,3 \cdot \chi(\text{кислоты}) \cdot \chi(\text{основания}) \cdot C(\text{буфера}), \end{aligned} \quad (3.117)$$

где $\chi(\text{кислоты})$ и $\chi(\text{основания})$ – соответственно молярные доли кислоты и основания.

Приравнивая первую производную (например, по $\chi(\text{кислоты})$) этого уравнения к нулю, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d\pi}{d\chi(\text{кислоты})} &= 2,3 \cdot C(\text{буфера}) \cdot \frac{d[\chi(\text{кислоты}) \cdot \chi(\text{основания})]}{d\chi(\text{кислоты})} = \\ &= 2,3 \cdot C(\text{буфера}) \cdot \frac{d[\chi(\text{кислоты}) \cdot (1 - \chi(\text{кислоты}))]}{d\chi(\text{кислоты})} = \\ &= 2,3 \cdot C(\text{буфера}) \cdot (1 - 2 \cdot \chi(\text{кислоты})). \end{aligned} \quad (3.118)$$

Отсюда

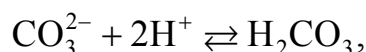
$$\chi(\text{кислоты}) = 0,5,$$

т. е. $\chi(\text{основания}) = 0,5$.

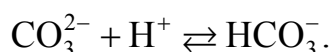
Таким образом, буферная емкость максимальна при равном соотношении компонентов буферного раствора.

Пример 3.21 (ММО)*. Аликвоту ($V_A = 10 \text{ см}^3$) раствора смеси гидроксида и карбоната калия (раствор А) оттитровали 0,1 М раствором HCl с метиловым оранжевым (константа индикатора $10^{-4,4}$), при этом израсходовали $V_1 = 14,4 \text{ см}^3$ титранта (титрование № 1). На титрование такой же аликвоты раствора А с фенолфталеином (константа индикатора $10^{-8,6}$) затратили $V_2 = 12,15 \text{ см}^3$ 0,1 М HCl (титрование № 2). Для угольной кислоты: $K_{a1} = 10^{-6,3}$, $K_{a2} = 10^{-10,3}$. Рассчитать концентрации КОН и карбоната калия в растворе А.

Решение. Карбонат с метиловым оранжевым титруется (титрование № 1) до угольной кислоты:



а с фенолфталеином (титрование № 2) – до гидрокарбоната:



Разность объемов раствора HCl, пошедшего на титрование смеси ($\Delta V = V_1 - V_2 = 14,4 - 12,15 = 2,25 \text{ см}^3$ HCl), соответствует количеству KHCO_3 , т. е. исходному количеству гидрокарбонат-ионов. Отсюда концентрация гидрокарбонат-ионов находится по следующей формуле:

$$\frac{2,25 \cdot 0,1}{10} = 0,0225 \text{ М.}$$

Титрование щелочи сводится к уравнению



Объем КОН определяется по формуле

$$V_2 - \Delta V = 12,15 - 2,25 = 9,90 \text{ мл,}$$

тогда концентрация КОН вычисляется с помощью следующей формулы:

$$\frac{9,90 \cdot 0,1}{10} = 0,0990 \text{ М.}$$

Пример 3.22 (продолжение примера 3.21)*. Через 5 мл раствора А пропустили CO_2 и полученный раствор оттитровали соляной кислотой (0,1 М) в присутствии фенолфталеина, затратив $2,08 \text{ см}^3$ титранта.

Каков состав раствора, полученного после пропускания CO_2 ? Какое количество CO_2 поглотилось?

Решение. В 5 см^3 раствора А содержатся щелочь (0,099 М) и карбонат (0,0225 М), эквивалентные следующему количеству кислоты:

$$5 \cdot (0,099 + 2 \cdot 0,0225) = 0,72 \text{ ммоль.}$$

Поскольку с фенолфталеином карбонат титруется до гидрокарбоната, количество израсходованной кислоты равно количеству карбоната:

$$2,08 \cdot 0,1 = 0,208 \text{ ммоль} = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ моль,}$$

а весь остальной калий находится в форме гидрокарбоната (т. е. после пропускания CO_2 в растворе не оставалось свободной щелочи):

$$0,72 - 2 \cdot 0,208 = 0,304 \text{ ммоль} = 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ моль } \text{HCO}_3^-.$$

Тогда общее количество карбоната и гидрокарбоната равно:

$$0,304 + 0,208 = 0,512 \text{ ммоль.}$$

Но часть карбоната содержалась в исходном растворе А:

$$5 \cdot 0,0225 = 0,1125 \text{ ммоль.}$$

Тогда количество поглощенного CO_2 равно:

$$0,512 - 0,1125 = 0,3995 \text{ ммоль} = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Пример 3.23 (продолжение примера 3.21)*. К 15 см^3 0,1 М HCl добавили 10 см^3 раствора А, полученный раствор прокипятили с обратным холодильником, охладили и дотитровали раствором А в присутствии метилового оранжевого. Сколько раствора А было затрачено на это титрование?

Решение. На полную нейтрализацию щелочи и карбоната в растворе А потребовалось бы:

$$10 \cdot (0,099 + 2 \cdot 0,0225) = 1,440 \text{ ммоль } \text{HCl}.$$

Добавлено же было $15 \cdot 0,1 = 1,5$, т. е. введен избыток кислоты (0,06 ммоль). Поскольку раствор прокипячен, весь CO_2 улетучился. При последующем титровании раствором А (прореагирует щелочь, а карбонат в условиях избытка кислоты целиком перейдет в CO_2) будет затрачено:

$$\frac{0,06}{0,099 + 2 \cdot 0,0225} = 0,42 \text{ см}^3 \text{ раствора А.}$$

Пример 3.24 (ММО)*. Аммофос, представляющий собой смесь дигидрофосфата и гидрофосфата аммония, широко используется в качестве удобрения, содержащего азот и фосфор. Состав сухого аммофоса можно выразить следующим образом: $a(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot b\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, где a – молярная доля гидрофосфата ($0 < a < 1$), a b – молярная доля дигидрофосфата ($0 < b < 1$).

Значение рН раствора, полученного растворением навески аммофоса в 1 л воды, составляет 6,14. Определить состав аммофоса (молярные доли компонентов). При этом считать, что раствор находится в плотно закрытой колбе, т. е. аммиак не выделяется. ($K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,92 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,17 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4,79 \cdot 10^{-13}$; $K_a(\text{NH}_4^+) = 6,31 \cdot 10^{-10}$; $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.)

Решение. Поскольку раствор находится в закрытой колбе (т. е. аммиак не выделяется), в полученном буферном растворе отношение форм кислоты такое же, как и в исходной соли:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,17 \cdot 10^{-8};$$

$$[\text{H}^+] = 7,24 \cdot 10^{-7};$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0,08;$$

значит, $a = 0,08$.

Покажем правильность предположения о том, что практически весь аммиак находится в форме иона аммония:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (3.119)$$

При данном значении рН

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = 8,72 \cdot 10^{-4}.$$

Пример 3.25. При давлении аммиака, равном 1 атм, в 100 г воды растворяется 40,9 г этого газа ($\rho_{\text{р-ра}} = 0,76 \text{ г/см}^3$).

Рассчитать рН насыщенного водного раствора NH_3 при $P(\text{NH}_3) = 1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па}$ (изменением ионной силы растворов можно пренебречь), а также константу равновесия реакции $\text{NH}_{3(\text{р-р})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{г})}$.

Решение. Молярная концентрация аммиака равна:

$$C = \frac{40,9 \cdot 760}{17 \cdot 140,9} = 12,977 \text{ М} \approx 13 \text{ М}.$$

Концентрацией ионов водорода можно пренебречь. Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} C = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]; [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]; \\ K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}; K_w = 1 \cdot 10^{-14}. \end{cases} \quad (3.120)$$

После преобразований получим:

$$\frac{C \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}; \quad (3.121)$$

$$C \cdot [\text{H}^+]^2 - K_w \cdot [\text{H}^+] - K_w \cdot K_a = 0; \quad (3.122)$$

$$13 \cdot x^2 - 1 \cdot 10^{-14} \cdot x - 6,31 \cdot 10^{-24} = 0;$$

$$x = 6,97 \cdot 10^{-13};$$

$$\text{рН} = 12,16.$$

В системе рассматривается равновесие $\text{NH}_{3(\text{р-р})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{г})}$.

Константа равновесия данного процесса определяется следующей формулой:

$$K' = \frac{P(\text{NH}_3)}{[\text{NH}_3]}. \quad (3.123)$$

Найдем концентрацию аммиака в растворе при его давлении 101 325 Па:

$$[\text{NH}_3] = \frac{C \cdot K_a}{[\text{H}^+] + K_a} = 12,986 \text{ М},$$

т. е. почти весь аммиак присутствует в нейтральной форме. Подставим полученные значения в вышеприведенную формулу:

$$K' = \frac{101\,325 \text{ Па}}{13 \text{ моль/дм}^3} = 7794,2 \text{ Па} \cdot \text{дм}^3/\text{моль}.$$

Пример 3.26. Предельно допустимая концентрация аммиака в воздухе составляет $0,02 \text{ мг/дм}^3$. Лаборант растворил 20 г аммофоса состава $0,5(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 0,5\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в 1 дм^3 воды и оставил открытый сосуд в закрытой лаборатории размером $8 \times 5 \times 2,5 \text{ м}$ при 25°C . Спустя некоторое время рН раствора уменьшился до 4,6. Была ли достигнута предельно допустимая концентрация аммиака в помещении? Возможным влиянием CO_2 пренебречь. Предварительно рассчитать равновесные концентрации фосфорной кислоты и ортофосфат-ионов, а также равновесную концентрацию аммиака и ионов аммония в растворе.

Решение. Определим концентрации всех форм фосфорной кислоты при конечном значении рН. Общая концентрация фосфата:

$$C = \frac{20}{(115 + 17 \cdot 0,5) \cdot 1} = 0,1619 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} = 5,38 \cdot 10^{-4} \text{ М}; \quad (3.124)$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} = 0,161 \text{ М}; \quad (3.125)$$

$$\begin{aligned} [\text{HPO}_4^{2-}] &= \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} = \\ &= 4,04 \cdot 10^{-4} \text{ М}; \end{aligned} \quad (3.126)$$

$$\begin{aligned} [\text{PO}_4^{3-}] &= \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} = \\ &= 2,03 \cdot 10^{-11} \text{ М}. \end{aligned} \quad (3.127)$$

Аммиак присутствует в молекулярной форме в газовой фазе (в воздухе), в молекулярной форме в растворе и в форме иона аммония в растворе. Концентрацию ионов аммония определим из уравнения электронейтральности:

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] &= \\ &= [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]. \end{aligned} \quad (3.128)$$

$[\text{NH}_4^+] = 0,168$ моль/дм³, $[\text{NH}_3] = 4,06 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Предположим, что предельно допустимая концентрация аммиака в помещении была достигнута, и рассчитаем концентрацию ионов аммония в растворе:

$$\begin{aligned} C(\text{NH}_3 \text{ в воздухе}) &= 0,02 \text{ мг/дм}^3 \Rightarrow 1,1765 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3; \\ \varphi(\text{NH}_3 \text{ в воздухе}) &= \frac{C \cdot R \cdot T}{P} = 2,877 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

Давление аммиака составляет:

$$P(\text{NH}_3) = P_0 \cdot \varphi(\text{NH}_3) = 101\,325 \text{ Па} \cdot 2,877 \cdot 10^{-5} = 2,915 \text{ Па}.$$

Количество аммиака в воздухе равно:

$$n(\text{NH}_{3(\text{г})}) = \frac{2,915 \cdot 8 \cdot 5 \cdot 2,5}{8,314 \cdot 298} = 0,1177 \text{ моль}.$$

Количество аммиака в растворе найдем с помощью константы равновесия:

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= \frac{P(\text{NH}_3)}{K'} = \frac{2,915}{7794,2} = 3,740 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3; \\ n(\text{NH}_{3(\text{р-р})}) &= 3,740 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3 \cdot 1 \text{ дм}^3 = 3,740 \cdot 10^{-4} \text{ моль}. \end{aligned}$$

Общее количество аммиака и ионов аммония составляет:

$$n_0(\text{NH}_3) = 1,5 \cdot n(\text{аммофос}) = 1,5 \cdot 0,1619 \text{ моль} = 0,2429 \text{ моль.}$$

Тогда количество ионов аммония в растворе равно:

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_3) &= n_0(\text{NH}_3) - n(\text{NH}_{3(\text{г})}) - n(\text{NH}_{3(\text{р-р})}) = \\ &= 0,2429 - 0,1177 - 3,740 \cdot 10^{-4} = 0,1248 \text{ моль;} \\ [\text{NH}_4^+] &= 0,1248 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Теперь подставим полученные значения концентраций в выражение электронейтральности (баланса зарядов) и проверим правильность допущения относительно концентрации аммиака в воздухе. Получим:

$$\begin{aligned} &[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] < \\ < [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]; \quad (3.129) \\ &0,1248 < 0,1618. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что ионов аммония в растворе недостаточно. Для установления электронейтральности часть аммиака из воздуха должна перейти в раствор в виде ионов аммония. Следовательно, предельно допустимая концентрация аммиака в воздухе не будет достигнута.

Пример 3.27 (ММО)*. Зубная эмаль состоит в основном из гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Целостность эмали поддерживается равновесием растворения-осаждения этого вещества, поскольку в слюне содержатся кальций и фосфор. Однако гидроксиапатиты очень чувствительны к изменению кислотности: при употреблении кислой пищи и напитков может наблюдаться так называемая эрозия зубов – небактериальное разрушение эмали.

Пусть в слюне содержится порядка 1 мМ ионов кальция и 3 мМ фосфора, который практически целиком находится в виде фосфатов, нормальный рН слюны равен примерно 7.

Какой анион фосфорной кислоты преобладает в слюне? Какова его молярная доля? Оценить произведение растворимости гидроксиапатита K_{sp} при данных условиях.

Решение. Запишем выражения для констант кислотности фосфорной кислоты и уравнение материального баланса по фосфату:

$$C(\text{PO}_4^{3-}) = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]. \quad (3.130)$$

Рассчитаем молярные доли различных форм фосфорной кислоты по следующим формулам:

$$\begin{aligned} \chi(\text{H}_2\text{PO}_4^-) &= \\ &= \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}; \end{aligned} \quad (3.131)$$

$$\begin{aligned} \chi(\text{HPO}_4^{2-}) &= \\ &= \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+]}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}; \end{aligned} \quad (3.132)$$

$$\begin{aligned} \chi(\text{PO}_4^{3-}) &= \\ &= \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}. \end{aligned} \quad (3.133)$$

При $\text{pH} = 7$ присутствуют в значительной концентрации только гидро- и дигидрофосфаты. Их молярные доли составляют 0,38 и 0,62 соответственно, т. е. преобладает дигидрофосфат.

Используя формулу для $\chi(\text{PO}_4^{3-})$, рассчитаем равновесную концентрацию фосфат-иона при $\text{pH} = 7$ ($5,74 \cdot 10^{-9}$ М). Подставляя в выражение для произведения растворимости концентрацию кальция (1 мМ) и концентрации фосфат- и гидроксид-ионов, получим:

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]^{10} \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^6 \cdot [\text{OH}^-]^2 = 3,6 \cdot 10^{-94}. \quad (3.134)$$

Пример 3.28. После того, как выпить апельсинового сока, pH слюны может снизиться до 4. Какая масса гидроксиапатита теоретически может перейти в раствор при длительном контакте зубов со слюной с такой кислотностью, если считать, что объем жидкости во рту составляет 10 мл?

Решение. Предположив, что концентрация кальция после растворения будет существенно выше, чем содержится исходно в

слюне, пренебрежем собственным содержанием кальция и фосфата в слюне. Если после растворения образуется x М кальция, то концентрация фосфата при $\text{pH} = 4$ будет равна:

$$0,6 \cdot x \cdot \chi(\text{PO}_4^{3-}).$$

Из $K_{sp} = x^{10} \cdot (0,6 \cdot x \cdot 3 \cdot 10^{-12})^6 \cdot (10^{-(14-\text{pH})})^2$ получим, что равновесная концентрация кальция при таком pH составляет 0,65 М, следовательно, в 10 мл может раствориться примерно 0,65 г гидроксиапатита.

3.7. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Составить в Mathcad программу для определения концентрации всех частиц и pH в 0,1 М растворе K_2SO_3 ($K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,3 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6,8 \cdot 10^{-8}$).

2. Написать в Mathcad программу для нахождения концентрации всех частиц и pH в 0,15 М растворе KHSO_3 .

3. Составить в Mathcad программу для расчета концентрации всех частиц в растворе K_2SO_3 , pH которого равен 8,5.

4. Написать в Mathcad программу для определения концентрации всех частиц в растворе K_2SO_3 , pH которого составляет 8,5.

5. Составить в Mathcad программу для нахождения концентрации всех частиц в растворе, полученном смешением 75 см³ 0,15 М раствора K_2SO_3 и 25 см³ 0,25 М раствора KHSO_3 .

6. В программе Mathcad написать программу для построения кривой титрования 75 см³ 0,15 М K_2SO_3 0,05 М раствором HCl .

7. Составить в математическом пакете Mathcad программу для определения концентрации всех частиц и pH в 0,25 М растворе цитрата калия ($\text{KOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOK)-CH}_2\text{-COOK}$ или K_3Cit) ($K_{a1}(\text{H}_3\text{Cit}) = 7,94 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2}(\text{H}_3\text{Cit}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$; $K_{a3}(\text{H}_3\text{Cit}) = 3,98 \cdot 10^{-7}$).

8. Написать в Mathcad программу для нахождения концентрации всех частиц и pH в 0,075 М растворе KH_2Cit .

9. Составить в Mathcad программу для вычисления концентрации всех частиц и pH в 0,225 М растворе K_2HCit .

10. Написать в Mathcad программу для расчета концентрации всех частиц в растворе, полученном смешением 225 см^3 $0,15 \text{ М}$ раствора KH_2Cit и 175 см^3 $0,15 \text{ М}$ раствора K_3Cit .

11. Составить в Mathcad программу для определения степени диссоциации уксусной кислоты и pH раствора, полученного смешением 50 см^3 $0,2 \text{ М}$ раствора CH_3COOH и 35 см^3 $0,15 \text{ М}$ раствора CH_3COONa .

12. Написать в Mathcad программу для нахождения концентрации частиц, степени диссоциации уксусной кислоты и pH раствора, полученного смешением 50 см^3 $0,2 \text{ М}$ раствора CH_3COOH и 35 см^3 $0,15 \text{ М}$ раствора CH_3COONa .

13. Составить в Mathcad программу для расчета концентрации всех частиц в растворе, образующемся при смешении 100 мл $0,1 \text{ М}$ раствора карбоната натрия и 300 мл $0,03 \text{ М}$ раствора ортофосфорной кислоты.

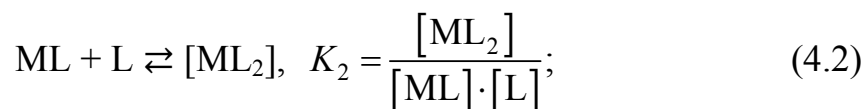
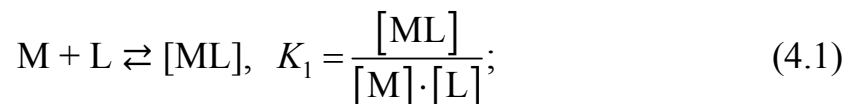
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ



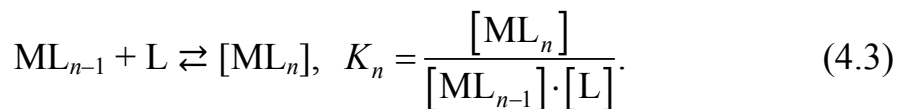
Раздел 4

4.1. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При смешении двух растворов, содержащих ионы металла и лиганды, произойдет ступенчатое комплексообразование, т. е. последовательное присоединение лигандов к металлу:



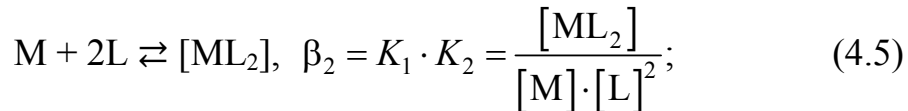
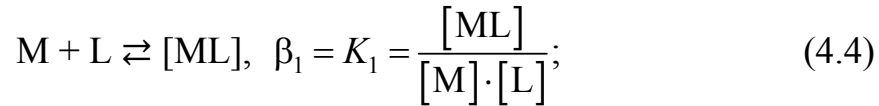
...



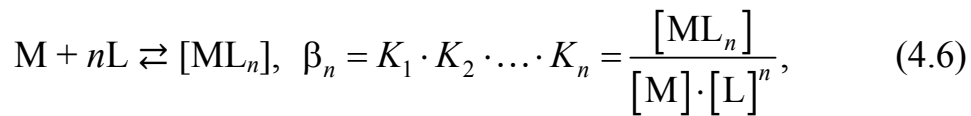
Присоединение лигандов к металлу будет происходить до тех пор, пока количество лигандов не станет равным координационному числу комплексообразователя. Устанавливается динамическое равновесие, при котором происходит как образование комплекса, так и его распад.

Каждой ступени соответствует свое состояние равновесия, которое характеризуется соответствующей константой равновесия. Константы K_1, K_2, \dots, K_n называют ступенчатыми константами устойчивости (образования) комплексов.

Процесс комплексообразования можно выразить и через суммарные (кумулятивные) константы устойчивости $\beta_{i(\text{обр})}$:



...



где β_n – общая константа образования комплекса.

Уравнение материального баланса для комплексообразователя М, который образует комплексное соединение состава ML_n , выглядит следующим образом:

$$C(M) = [M] + [ML] + \dots + [ML_n]. \quad (4.7)$$

Запишем выражения для равновесных концентраций комплексных частиц через $[M]$ и соответствующие суммарные константы устойчивости $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$, которые выражаются через произведение ступенчатых констант устойчивости:

$$[ML] = \beta_1 \cdot [M] \cdot [L]; \quad (4.8)$$

$$[ML_2] = \beta_2 \cdot [M] \cdot [L]^2; \quad (4.9)$$

...

$$[ML_n] = \beta_n \cdot [M] \cdot [L]^n. \quad (4.10)$$

Подставим найденные выражения в уравнение материального баланса:

$$\begin{aligned} C(M) &= [M] + \beta_1 \cdot [M] \cdot [L] + \beta_2 \cdot [M] \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [M] \cdot [L]^n = \\ &= [M] \cdot \left(1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n \right). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Отсюда

$$[M] = \frac{C(M)}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}; \quad (4.12)$$

$$\chi(M) = \frac{[M]}{C(M)} = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}. \quad (4.13)$$

Аналогично можно выразить равновесные концентрации и молярные доли всех комплексных частиц в системе:

$$[ML] = \beta_1 \cdot [M] \cdot [L] = \frac{C(M) \cdot \beta_1 \cdot [L]}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}; \quad (4.14)$$

$$[ML_2] = \beta_2 \cdot [M] \cdot [L]^2 = \frac{C(M) \cdot \beta_2 \cdot [L]^2}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}; \quad (4.15)$$

...

$$[ML_n] = \beta_n \cdot [M] \cdot [L]^n = \frac{C(M) \cdot \beta_n \cdot [L]^n}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}; \quad (4.16)$$

$$\chi(ML) = \frac{\beta_1 \cdot [L]}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}; \quad (4.17)$$

...

$$\chi(ML_n) = \frac{\beta_n \cdot [L]^n}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}. \quad (4.18)$$

Для определения состояния системы при заданных условиях необходимо знание равновесной концентрации лиганда. Ее находят в предварительных опытах.

Рассмотрим метод решения задачи на установление равновесных концентраций в растворах комплексных соединений.

Пример 4.1. Вычислить равновесные концентрации продуктов ступенчатой диссоциации в 0,2 М $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Решение. В водном растворе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ полностью диссоциирован на ионы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и Cl^- , причем:

$$C_0([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = C_0([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2) = 0,2 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_0(\text{Cl}^-) = 2 \cdot C_0([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2) = 0,4 \text{ моль/дм}^3.$$

Диссоциация комплексного иона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ происходит ступенчато. Для расчета используем суммарные константы устойчивости аммиакатов никеля по ступеням:

$$\begin{aligned} [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NH}_3] &\rightleftharpoons [\text{NiNH}_3]^{2+}, \\ \beta_1 &= \frac{[\text{NiNH}_3]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]} = 4,68 \cdot 10^2; \end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} [\text{Ni}^{2+}] + 2 \cdot [\text{NH}_3] &\rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}, \\ \beta_2 &= \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^2} = 6,16 \cdot 10^4; \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} [\text{Ni}^{2+}] + 3 \cdot [\text{NH}_3] &\rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}, \\ \beta_3 &= \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^3} = 2,51 \cdot 10^6; \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} [\text{Ni}^{2+}] + 4 \cdot [\text{NH}_3] &\rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, \\ \beta_4 &= \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4} = 8,91 \cdot 10^7; \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$\chi(\text{Ni}^{2+}) = \frac{1}{D}; \quad (4.23)$$

$$\chi([\text{NiNH}_3]^{2+}) = \frac{\beta_1 \cdot [\text{NH}_3]}{D}; \quad (4.24)$$

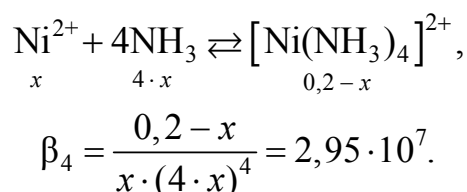
$$\chi([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}) = \frac{\beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2}{D}; \quad (4.25)$$

$$\chi([\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}) = \frac{\beta_3 \cdot [\text{NH}_3]^3}{D}; \quad (4.26)$$

$$\chi([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = \frac{\beta_4 \cdot [\text{NH}_3]^4}{D}; \quad (4.27)$$

где $D = 1 + \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 \cdot [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 \cdot [\text{NH}_3]^4$; χ – молярная доля частиц в растворе.

Чтобы вычислить молярную долю каждой частицы χ_i , необходимо знать равновесную концентрацию NH_3 в данном растворе. Для ее расчета используем метод последовательных приближений. В первом приближении оценим равновесную концентрацию NH_3 на основании суммарной константы устойчивости:



Принимая $0,2 - x \approx 0,2$ моль/дм³, получаем:

$$x = \sqrt[5]{\frac{0,2}{8,91 \cdot 10^7 \cdot 4^4}} = \sqrt[5]{4,384 \cdot 10^{-11}} = 6,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Следовательно,

$$[\text{NH}_3] = 4 \cdot 6,15 \cdot 10^{-3} = 0,0246 \text{ моль/дм}^3 \text{ и } D = 119,6.$$

Отсюда

$$\chi(\text{Ni}^{2+}) = \frac{1}{119,6} = 0,00836; \quad \chi([\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}) = \frac{11,51}{119,6} = 0,096;$$

$$\chi([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}) = \frac{37,23}{119,6} = 0,311; \quad \chi([\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}) = \frac{37,3}{119,6} = 0,312;$$

$$\chi([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = \frac{32,5}{119,6} = 0,272.$$

Составим контрольный баланс по NH_3 :

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \gg 0,272 \cdot 1 \cdot 4 = 1,088 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \gg 0,312 \cdot 1 \cdot 3 = 0,936 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+} \gg 0,311 \cdot 1 \cdot 2 = 0,622 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+} \gg 0,096 \cdot 1 \cdot 1 = 0,096 \text{ моль/дм}^3.$$

Всего в комплекс связано $2,742$ моль/дм³ NH_3 .

Следовательно, несвязанного аммиака будет: $4,000 - 2,742 = 1,258$ моль/дм³. Эта равновесная концентрация NH₃ существенно отличается от той, которой мы задались в расчете (0,0246 моль/дм³). Дальнейшее решение задачи выполняем так, чтобы методом последовательных приближений найти, при какой концентрации лиганда заданное и найденное по расчету значения ее совпадут.

Задаемся величиной $[\text{NH}_3] = 0,175$ моль/дм³. Реализуем описанный выше метод последовательных приближений в Mathcad (листинг 4.1).

$$\begin{aligned} \beta_1 &:= 4.68 \cdot 10^2 & \beta_2 &:= 6.16 \cdot 10^4 & \beta_3 &:= 2.51 \cdot 10^6 & \beta_4 &:= 8.91 \cdot 10^7 \\ x &:= \sqrt[5]{\frac{0.2}{\beta_4 \cdot 4^4}} = 6.146 \times 10^{-3} & \text{NH}_3 &:= 0.175 \\ D &:= 1 + \beta_1 \cdot \text{NH}_3 + \beta_2 \cdot \text{NH}_3^2 + \beta_3 \cdot \text{NH}_3^3 + \beta_4 \cdot \text{NH}_3^4 = 9.899 \times 10^4 \\ \chi_{\text{Ni}} &:= \frac{1}{D} = 1.01 \times 10^{-5} & \chi_{\text{NiNH}_3} &:= \frac{\beta_1 \cdot \text{NH}_3}{D} = 8.274 \times 10^{-4} \\ \chi_{\text{Ni}_2\text{NH}_3} &:= \frac{\beta_2 \cdot \text{NH}_3^2}{D} = 0.019 \\ \chi_{\text{Ni}_3\text{NH}_3} &:= \frac{\beta_3 \cdot \text{NH}_3^3}{D} = 0.136 \\ \chi_{\text{Ni}_4\text{NH}_3} &:= \frac{\beta_4 \cdot \text{NH}_3^4}{D} = 0.844 \\ \text{NH}_3\text{ravn} &:= \chi_{\text{NiNH}_3} + 2 \cdot \chi_{\text{Ni}_2\text{NH}_3} + 3 \cdot \chi_{\text{Ni}_3\text{NH}_3} + 4 \cdot \chi_{\text{Ni}_4\text{NH}_3} = 3.823 \\ 4 - \text{NH}_3\text{ravn} &= 0.177 \\ \text{CoNi}_4\text{NH}_3 &:= 0.2 \\ \text{CNi} &:= \chi_{\text{Ni}} \cdot \text{CoNi}_4\text{NH}_3 = 2.020 \times 10^{-6} \\ \text{CNiNH}_3 &:= \chi_{\text{NiNH}_3} \cdot \text{CoNi}_4\text{NH}_3 = 1.655 \times 10^{-4} \\ \text{CNi}_2\text{NH}_3 &:= \chi_{\text{Ni}_2\text{NH}_3} \cdot \text{CoNi}_4\text{NH}_3 = 3.812 \times 10^{-3} \\ \text{CNi}_3\text{NH}_3 &:= \chi_{\text{Ni}_3\text{NH}_3} \cdot \text{CoNi}_4\text{NH}_3 = 0.027 \\ \text{CNi}_4\text{NH}_3 &:= \chi_{\text{Ni}_4\text{NH}_3} \cdot \text{CoNi}_4\text{NH}_3 = 0.169 \end{aligned}$$

Листинг 4.1. Расчет равновесных концентраций ионов в растворе хлорида тетраамминникеля (II) методом последовательных приближений

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{I}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} =$$

$$= \text{PP}_{\text{AgI}} \cdot \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 1,5 \cdot 10^{-16} \cdot 1,7 \cdot 10^7 = 2,55 \cdot 10^{-9}.$$

Обозначим равновесные концентрации частиц:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{I}^-] = x \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{NH}_3] = 0,3 - 2 \cdot x \text{ моль/дм}^3.$$

Подставим равновесные концентрации в выражение константы равновесия:

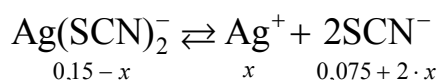
$$K = \frac{x^2}{(0,3 - 2 \cdot x)^2} = 2,55 \cdot 10^{-9}.$$

Величина достаточно мала, поэтому $x \ll 0,3$ и $0,3 - 2 \cdot x \sim 0,3$. Отсюда $x^2 = 2,295 \cdot 10^{-10}$; $x = 1,515 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Пример 4.3. К 60 см³ раствора, содержащего 0,15 М Na[Ag(SCN)₂] и 0,075 М SCN⁻, добавили 0,356 г NaIO₃. Образуется ли осадок AgIO₃?

Решение. Рассчитаем равновесную концентрацию [Ag⁺] в растворе, содержащем Na[Ag(SCN)₂] и SCN⁻.

Равновесие



характеризуется константой нестойкости:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{SCN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]} = 2,7 \cdot 10^{-8}.$$

Обозначим:

$$[\text{Ag}^+] = x \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Ag}(\text{SCN})_2^-] = 0,15 - x \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{SCN}^-] = 0,075 + 2 \cdot x \text{ моль/дм}^3.$$

Допустим, что $x \ll 0,15$. Тогда $[\text{Ag}(\text{SCN})_2^-] = 0,15$; $[\text{SCN}^-] = 0,075$.
После подстановки этих значений в выражение константы получим:

$$K_{\text{н}} = \frac{x \cdot (0,075)^2}{0,15} = 2,7 \cdot 10^{-8};$$

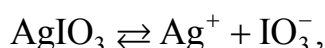
$$x = \frac{0,15 \cdot 2,7 \cdot 10^{-8}}{(0,075)^2} = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Рассчитаем молярную концентрацию NaIO_3 и, соответственно, $[\text{IO}_3^-]$ в растворе:

$$[\text{IO}_3^-] = \frac{0,356 \cdot 1000}{197 \cdot 60} = 0,03 \text{ моль/дм}^3,$$

где 197 – молярная масса NaIO_3 .

В растворе над осадком AgIO_3 имеет место равновесие:



константа которого

$$\text{ПР}_{\text{AgIO}_3} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{IO}_3^-] = 3,49 \cdot 10^{-8}.$$

Вычислим произведение концентраций в полученном растворе:

$$\text{ПС}_{\text{AgIO}_3} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{IO}_3^-] = 7,2 \cdot 10^{-7} \cdot 0,03 = 2,16 \cdot 10^{-8}$$

и сравним это значение с ПР.

Так как $3,49 \cdot 10^{-8} > 2,16 \cdot 10^{-8}$, осадок AgIO_3 не образуется.

Пример 4.4. Определить начальную и равновесную концентрации осадителя KCN, обеспечивающую максимальную полноту осаждения цинка из раствора соли 0,1 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Чему равна растворимость $\text{Zn}(\text{CN})_2$ в этом растворе?

Решение. При расчете не учитываем ступенчатое комплексообразование и гидролиз.

При данных условиях в растворе существуют равновесия:



$$\text{ПР}_{\text{Zn}(\text{CN})_2} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^2 = 2,6 \cdot 10^{-13};$$



Равновесие (4.29) характеризуется константой:

$$K = \frac{[\text{Zn(CN)}_4^{2-}]}{[\text{CN}^-]^2} \cdot \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^2} =$$

$$= \text{IP}_{\text{Zn(CN)}_2} \cdot \beta_{[\text{Zn(CN)}_4]^{2-}} = 2,6 \cdot 10^{-13} \cdot 1 \cdot 10^{17} = 2,6 \cdot 10^4. \quad (4.30)$$

Растворимость Zn(CN)_2 , как следует из приведенных уравнений реакций, равна:

$$S = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn(CN)}_4^{2-}] = \frac{\text{IP}_{\text{Zn(CN)}_2}}{[\text{CN}^-]^2} + \text{IP}_{\text{Zn(CN)}_2} \cdot \beta_{\text{Zn(CN)}_4^{2-}} \cdot [\text{CN}^-]^2 =$$

$$= 2,6 \cdot 10^{-13} \cdot [\text{CN}^-]^{-2} + 2,6 \cdot 10^4 \cdot [\text{CN}^-]^2. \quad (4.31)$$

Чтобы найти условие минимума S , приравняем к нулю производную $dS / d[\text{CN}^-]$:

$$\frac{dS}{d[\text{CN}^-]} = (-2) \cdot 2,6 \cdot 10^{-13} \cdot [\text{CN}^-]^{-3} +$$

$$+ 2 \cdot 2,6 \cdot 10^4 \cdot [\text{CN}^-] = 0. \quad (4.32)$$

Рассчитаем $[\text{CN}^-]$:

$$2,6 \cdot 10^{-13} \cdot [\text{CN}^-]^{-3} = 2,6 \cdot 10^4 \cdot [\text{CN}^-];$$

$$[\text{CN}^-]^4 = \frac{2,6 \cdot 10^{-13}}{2,6 \cdot 10^4} = 1 \cdot 10^{-17};$$

$$[\text{CN}^-] = 5,6 \cdot 10^{-5}.$$

Начальная концентрация цианид-ионов определяется следующим соотношением:

$$C_0(\text{CN}^-) = [\text{CN}^-] + 4 \cdot [\text{Zn(CN)}_4^{2-}] +$$

$$+ 2 \cdot (C_0(\text{Zn}^{2+}) - [\text{Zn}^{2+}] - [\text{Zn(CN)}_4^{2-}]). \quad (4.33)$$

Подставим вычисленные выше значения и получим:

$$C_0(\text{CN}^-) = 5,6 \cdot 10^{-5} + 4 \cdot 2,6 \cdot 10^4 \cdot (3,66 \cdot 10^{-4})^2 + \\ + 2 \cdot \left(0,1 - \frac{2,6 \cdot 10^{-13}}{(5,6 \cdot 10^{-5})^2} \right) = 0,198 \text{ моль/дм}^3.$$

Растворимость осадка в полученном растворе равна:

$$S = \frac{2,6 \cdot 10^{-13}}{(5,6 \cdot 10^{-5})^2} + 2,6 \cdot 10^4 \cdot (5,6 \cdot 10^{-5})^2 = 8,291 \cdot 10^{-5} + 8,15 \cdot 10^{-5} = \\ = 1,64 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

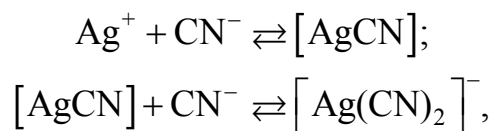
4.2. ПОСТРОЕНИЕ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫХ ДИАГРАММ ДЛЯ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Расчеты распределительной диаграммы для растворов комплексных соединений аналогичны расчетам при построении диаграмм для многоосновных кислот. Как и в случае многоосновных кислот, распределительную диаграмму для раствора комплексного соединения можно построить, откладывая по оси ординат суммы молярных долей комплексных частиц (диаграмма областей доминирования).

В растворах комплексных соединений распределительная диаграмма показывает зависимость молярных долей всех комплексных частиц от равновесной концентрации лиганда.

Пример 4.5. Построить распределительную диаграмму для раствора цианида серебра в интервале концентраций цианид-ионов $1-1 \cdot 10^{-7}$ М.

Решение. В растворе устанавливаются следующие равновесия:



характеризуемые суммарными константами устойчивости:

$$\beta_{[\text{AgCN}]} = 1 \cdot 10^8;$$

$$\beta_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{14};$$

$$\chi(\text{Ag}^+) = \frac{1}{1 + 1 \cdot 10^8 \cdot [\text{CN}^-] + 1 \cdot 10^{14} \cdot [\text{CN}^-]^2}; \quad (4.34)$$

$$\chi([\text{AgCN}]) = \frac{1 \cdot 10^8 \cdot [\text{CN}^-]}{1 + 1 \cdot 10^8 \cdot [\text{CN}^-] + 1 \cdot 10^{14} \cdot [\text{CN}^-]^2}; \quad (4.35)$$

$$\chi([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = \frac{1 \cdot 10^{14} \cdot [\text{CN}^-]^2}{1 + 1 \cdot 10^8 \cdot [\text{CN}^-] + 1 \cdot 10^{14} \cdot [\text{CN}^-]^2}. \quad (4.36)$$

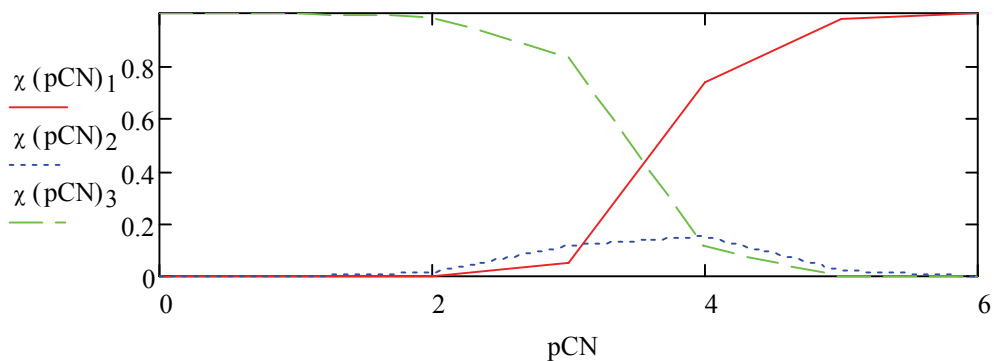
Проведем расчет равновесных концентраций ионов, находящихся в растворе цианида серебра, и построим распределительную диаграмму для комплексного иона (листинг 4.3).

ORIGIN := 1 $\beta 1 \text{Ag} 2 \text{CN} := 2.09 \cdot 10^3$ $\beta 2 \text{Ag} 2 \text{CN} := 1.52 \cdot 10^7$

$$\chi(\text{pCN}) := \left(\begin{array}{l} \text{CN} \leftarrow 10^{-\text{pCN}} \\ \chi_{\text{Ag}} \leftarrow \frac{1}{1 + \beta 1 \text{Ag} 2 \text{CN} \cdot \text{CN} + \beta 2 \text{Ag} 2 \text{CN} \cdot \text{CN}^2} \\ \chi_{\text{AgCN}} \leftarrow \frac{\beta 1 \text{Ag} 2 \text{CN} \cdot \text{CN}}{1 + \beta 1 \text{Ag} 2 \text{CN} \cdot \text{CN} + \beta 2 \text{Ag} 2 \text{CN} \cdot \text{CN}^2} \\ \chi_{\text{Ag} 2 \text{CN}} \leftarrow \frac{\beta 2 \text{Ag} 2 \text{CN} \cdot \text{CN}^2}{1 + \beta 1 \text{Ag} 2 \text{CN} \cdot \text{CN} + \beta 2 \text{Ag} 2 \text{CN} \cdot \text{CN}^2} \\ \left(\begin{array}{l} \chi_{\text{Ag}} \\ \chi_{\text{AgCN}} \\ \chi_{\text{Ag} 2 \text{CN}} \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$\text{pCN} := 0, 1 \dots 6$

Листинг 4.3. Построение распределительной диаграммы и расчет равновесных концентраций ионов в растворе дицианоаргентат-аниона (начало; окончание см. на с. 118)



$\chi(pCN)_1 =$	$\chi(pCN)_2 =$	$\chi(pCN)_3 =$
$6.578 \cdot 10^{-8}$	$1.375 \cdot 10^{-4}$	1
$6.57 \cdot 10^{-6}$	$1.373 \cdot 10^{-3}$	0.999
$6.486 \cdot 10^{-4}$	0.014	0.986
0.055	0.114	0.831
0.735	0.154	0.112
0.978	0.02	$1.487 \cdot 10^{-3}$
0.998	$2.086 \cdot 10^{-3}$	$1.517 \cdot 10^{-5}$

Листинг 4.3. Окончание (начало см. на с. 117)

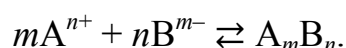
Использование описанных выше методик построения распределительных диаграмм для комплексных соединений в программе Mathcad позволит визуализировать зависимость концентраций частиц в растворе от различных факторов: концентрации электролитов, рН раствора и др. Это дает возможность избавиться от рутинных и достаточно громоздких расчетов, решать задачи на качественно новом уровне, сосредоточив внимание на содержательном анализе задачи.

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ



Раздел 5

Равновесный процесс в насыщенном растворе малорастворимого электролита можно представить следующим образом:



С целью описания данного равновесного процесса используется константа, называемая произведением растворимости K_{sp} (или ПР):

$$K_{sp} = a_A^m \cdot a_B^n, \quad (5.1)$$

где a_A , a_B – активности катиона А и аниона В соответственно; m , n – стехиометрические коэффициенты перед катионом и анионом соответственно.

ПР – термодинамическая константа, используемая для расчета растворимости малорастворимых электролитов при ионной силе раствора, равной нулю. Константа равновесия гетерогенного процесса, выраженная через равновесные концентрации, называется реальным произведением растворимости.

Растворимость S малорастворимого электролита, выраженная в молях вещества в 1 дм³ раствора, связана с произведением растворимости с помощью следующего выражения:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp(A_mB_n)}}{m^m \cdot n^n}}. \quad (5.2)$$

5.1. РАСЧЕТ УСЛОВИЙ РАСТВОРЕНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ ОСАДКОВ

Из постоянства произведения концентраций ионов в насыщенном растворе в заданных условиях вытекают два следствия, позволяющие рассчитать условия осаждения (или растворения) осадка. Увеличение в растворе концентрации одного из ионов осадка приводит к уменьшению концентрации в растворе других ионов, поэтому растворимость соединения A_mB_n в присутствии одноименного иона (например, B^{m-}) равна:

$$S_{A_mB_n} = \sqrt[m]{\frac{K_{sp}(A_mB_n)}{m^m \cdot [B]^n}}. \quad (5.3)$$

Если произведение концентраций ионов в растворе меньше произведения растворимости, осадок растворяется, и, наоборот, осадок выпадает, если произведение концентраций ионов превышает произведение растворимости. Это позволяет решать практически важные задачи: находить условия количественного осаждения малорастворимого соединения, условия начала образования осадка или условия, при которых осадок не выпадает.

Пример 5.1. Рассчитать растворимость карбоната бария в воде без учета и с учетом гидролиза образующегося аниона. Сравнить растворимости. Определить значение pH насыщенного раствора карбоната бария при 298 К.

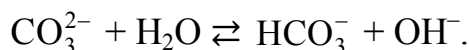
Решение. При растворении устанавливается равновесие:



Равновесие данного процесса описывается константой:

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (5.4)$$

Карбонат-анионы в растворе подвергаются гидролизу по уравнению



Для расчета растворимости карбоната бария составим уравнение материального баланса:

$$S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]. \quad (5.5)$$

Баланс зарядов для данного процесса имеет следующий вид:

$$2 \cdot [\text{Ba}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]. \quad (5.6)$$

Для точного расчета растворимости карбоната бария с учетом гидролиза запишем систему уравнений, включающую уравнения материального баланса и баланса зарядов, константы диссоциации угольной кислоты по второй ступени, произведения растворимости и автопротолиза воды.

Решение данной системы уравнений в программе Mathcad представлено на листинге 5.1. Анализ приведенного расчета показывает, что при учете гидролиза карбонат-аниона растворимость карбоната бария возрастает в 1,95 раза. Поэтому в случае проведения точных расчетов растворимости малорастворимых электролитов пренебрегать гидролизом образующихся ионов нельзя, так как погрешности данных расчетов могут быть существенными.

Пример 5.2. Вычислить растворимость карбоната бария в 0,01 М растворе гидрокарбоната натрия.

Решение. На листинге 5.2 представлена методика расчета сложно определяемых равновесных концентраций ионов, образующихся при гидролизе.

Анализ приведенного расчета показывает, что при введении гидрокарбонат-анионов в раствор растворимость карбоната бария снижается в 2,44 раза.

Пример 5.3. Рассчитать растворимость карбоната бария в 0,01 М растворе карбоната натрия.

Решение. На листинге 5.3 (см. на с. 124) представлена методика расчета растворимости карбоната бария с учетом одноименных ионов.

Как показывают приведенные расчеты, использование классических методик расчета концентраций частиц в растворах малорастворимых веществ без учета процессов гидролиза существенно занижает полученное значение. Поэтому для проведения научных расчетов необходимо учитывать все равновесные процессы в растворе, основываясь на предложенных выше методиках расчета в программе Mathcad.

Определение растворимости карбоната бария без учета гидролиза:

$$K_{spBaCO_3} := 2.58 \cdot 10^{-9}$$

$$SBaCO_3\text{bezgidroliza} = \sqrt{K_{spBaCO_3} \cdot (137 + 60)} = 0.01$$

Расчет растворимости карбоната бария с учетом гидролиза:

$$\begin{array}{l} \text{ORIGIN} := 1 \\ K_w := 10^{-14} \\ K_{a2H_2CO_3} := 4.9 \cdot 10^{-11} \end{array} \quad \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{Ba} \\ \text{CO}_3 \\ \text{HCO}_3 \end{array} \right) := \left(\begin{array}{c} 10^{-10} \\ 10^{-5} \\ 10^{-5} \\ 10^{-5} \\ 10^{-5} \end{array} \right)$$

Given

$$Ba = CO_3 + HCO_3 \quad K_w = H \cdot OH$$

$$2Ba + H = 2CO_3 + HCO_3 + OH$$

$$K_{a2H_2CO_3} = \frac{H \cdot CO_3}{HCO_3} \quad K_{spBaCO_3} = Ba \cdot CO_3$$

$$\begin{array}{l} M := \text{Find}(H, OH, Ba, CO_3, HCO_3) = \\ pH := -\log(M_1) = 9.863 \end{array} \left(\begin{array}{c} 1.37 \times 10^{-10} \\ 7.29 \times 10^{-5} \\ 9.90 \times 10^{-5} \\ 2.61 \times 10^{-5} \\ 7.29 \times 10^{-5} \end{array} \right)$$

$$SBaCO_3 := M_3 \cdot (137 + 60) = 1.95 \times 10^{-2}$$

Сравнение растворимости карбоната бария в воде с учетом гидролиза:

$$\frac{SBaCO_3}{SBaCO_3\text{bezgidroliza}} = 1.949$$

Листинг 5.1. Расчет равновесных концентраций частиц и pH в растворе карбоната бария

ORIGIN := 1

$$K_{sp}BaCO_3 := 2.58 \cdot 10^{-9}$$

$$K_{a1}H_2CO_3 := 4.47 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{a2}H_2CO_3 := 4.9 \cdot 10^{-11}$$

$$K_w := 10^{-14}$$

$$C_0NaHCO_3 := 0.01$$

$$Na := C_0NaHCO_3$$

$$\begin{pmatrix} H \\ OH \\ Ba \\ CO_3 \\ HCO_3 \\ H_2CO_3 \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 10^{-9} \\ 10^{-5} \\ 10^{-6} \\ 10^{-4} \\ 0.01 \\ 10^{-4} \end{pmatrix}$$

Given

$$C_0NaHCO_3 = CO_3 + HCO_3 + H_2CO_3$$

$$2Ba + H + Na = 2CO_3 + HCO_3 + OH$$

$$K_{sp}BaCO_3 = Ba \cdot CO_3 \quad K_w = H \cdot OH$$

$$K_{a1}H_2CO_3 = \frac{H \cdot HCO_3}{H_2CO_3}$$

$$K_{a2}H_2CO_3 = \frac{H \cdot CO_3}{HCO_3}$$

$$C := \text{Find}(H, OH, Ba, CO_3, HCO_3, H_2CO_3) = \begin{pmatrix} 3.87 \times 10^{-9} \\ 2.58 \times 10^{-6} \\ 2.08 \times 10^{-5} \\ 1.24 \times 10^{-4} \\ 9.79 \times 10^{-3} \\ 8.48 \times 10^{-5} \end{pmatrix}$$

$$pH := -\log(C_1) = 8.412$$

Расчет растворимости карбоната бария в растворе гидрокарбоната натрия:

$$SBaCO_3inNaHCO_3 := C_3 \cdot (137 + 60) = 4.102 \times 10^{-3}$$

Определение растворимости карбоната бария в водном растворе:

$$SBaCO_3 := \sqrt{K_{sp}BaCO_3} \cdot (137 + 60) = 0.01$$

Сравнение растворимостей карбоната бария в зависимости от условий:

$$\frac{SBaCO_3}{SBaCO_3inNaHCO_3} = 2.44$$

Листинг 5.2. Расчет равновесных концентраций частиц и pH в растворе карбоната бария в присутствии 0,01 М гидрокарбоната натрия

$$\begin{aligned}
 \text{ORIGIN} &:= 1 \\
 K_{\text{spBaCO}_3} &:= 2.58 \cdot 10^{-9} \\
 K_w &:= 10^{-14} \\
 K_{\text{a2H}_2\text{CO}_3} &:= 4.9 \cdot 10^{-11} \\
 C_0\text{Na}_2\text{CO}_3 &:= 0.01 \\
 \text{Na} &:= 2 \cdot C_0\text{Na}_2\text{CO}_3
 \end{aligned}
 \quad
 \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{Ba} \\ \text{CO}_3 \\ \text{HCO}_3 \end{pmatrix}
 :=
 \begin{pmatrix} 10^{-10} \\ 10^{-4} \\ 10^{-8} \\ 0.01 \\ 10^{-7} \end{pmatrix}$$

Given

$$C_0\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_3 + \text{HCO}_3 \quad 2\text{Ba} + \text{H} + \text{Na} = 2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3 + \text{OH}$$

$$K_{\text{a2H}_2\text{CO}_3} = \frac{\text{H} \cdot \text{CO}_3}{\text{HCO}_3} \quad K_{\text{spBaCO}_3} = \text{Ba} \cdot \text{CO}_3 \quad K_w = \text{H} \cdot \text{OH}$$

$$\begin{aligned}
 \text{C} := \text{Find}(\text{H}, \text{OH}, \text{Ba}, \text{CO}_3, \text{HCO}_3) &= \begin{pmatrix} 7.52 \times 10^{-12} \\ 1.33 \times 10^{-3} \\ 2.98 \times 10^{-7} \\ 8.67 \times 10^{-3} \\ 1.33 \times 10^{-3} \end{pmatrix} \\
 \text{pH} := -\log(C_1) &= 11.1
 \end{aligned}$$

Расчет растворимости карбоната бария в растворе карбоната натрия:

$$S_{\text{BaCO}_3 \text{ in Na}_2\text{CO}_3} := C_3 \cdot (137 + 60) = 5.862 \times 10^{-5}$$

Определение растворимости карбоната бария в водном растворе:

$$S_{\text{BaCO}_3} := \sqrt{K_{\text{spBaCO}_3}} \cdot (137 + 60) = 0.01$$

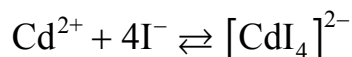
Сравнение растворимостей карбоната бария в зависимости от условий:

$$\frac{S_{\text{BaCO}_3 \text{ in Na}_2\text{CO}_3}}{S_{\text{BaCO}_3}} = 5.858 \times 10^{-3}$$

Листинг 5.3. Расчет равновесных концентраций частиц и pH в растворе карбоната бария в присутствии 0,01 М карбоната натрия

Пример 5.4. Вычислить концентрацию ионов Cd^{2+} в растворе, 1 дм³ которого содержит 0,2 моль $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 1,5 моль NaI .

Решение. В указанных условиях практически весь ион Cd^{2+} связывается в комплексный ион CdI_4^{2-} . Равновесие образования этого комплекса:



характеризуется общей константой устойчивости:

$$\beta_{\text{CdI}_4^{2-}} = \frac{[\text{CdI}_4]^{2-}}{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4} = 1,26 \cdot 10^6. \quad (5.7)$$

При значительном избытке лиганда и достаточно большой величине общей константы устойчивости можно принять, что

$$\begin{aligned} [\text{CdI}_4]^{2-} &= C_0(\text{Cd}^{2+}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3; \\ [\text{I}^-] &= C_0(\text{I}^-) - 4 \cdot C_0(\text{Cd}^{2+}) = \\ &= 1,5 - 4 \cdot 0,2 = 0,7 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

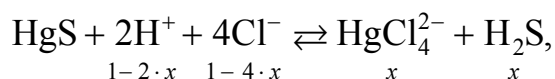
Равновесную концентрацию ионов кадмия рассчитаем по следующей формуле:

$$\begin{aligned} [\text{Cd}^{2+}] &= \frac{C_0(\text{Cd}^{2+})}{\beta_{\text{CdI}_4^{2-}} \cdot (C_0(\text{I}^-) - 4 \cdot C_0(\text{Cd}^{2+}))^4} = \\ &= \frac{0,2}{1,26 \cdot 10^6 \cdot (0,7)^4} = 8,32 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Введение NaI в раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ понизило концентрацию Cd^{2+} от 0,2 до $8,32 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

Пример 5.5. Определить растворимость HgS (моль/дм³) в 1 М растворе HCl .

Решение. Исходя из уравнения реакции растворения



найдем константу равновесия:

$$K = \frac{[\text{HgCl}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Cl}^-]^4} \cdot \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} \cdot \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = \frac{\text{ПР}_{\text{HgS}} \cdot \beta_{[\text{HgCl}_4]^{2-}}}{K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{S})} =$$

$$= \frac{1,6 \cdot 10^{-52} \cdot 1,76 \cdot 10^{15}}{1,3 \cdot 10^{-20}} = 2,166 \cdot 10^{-17}. \quad (5.8)$$

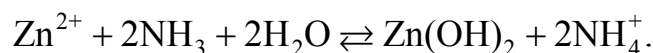
Подставим равновесные концентрации в выражение константы равновесия:

$$K = \frac{x^2}{(1 - 2 \cdot x)^2 \cdot (1 - 4 \cdot x)^4} = 2,166 \cdot 10^{-17}.$$

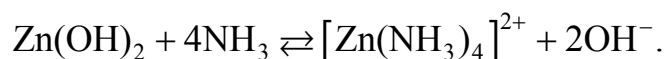
Значение K достаточно мало, поэтому $1 - 2 \cdot x \approx 1$ и $1 - 4 \cdot x \approx 1$. Отсюда $x^2 = 2,166 \cdot 10^{-17}$ и $x = 4,65 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³.

Пример 5.6. Вычислить начальную концентрацию раствора NH_3 , обеспечивающую максимальную полноту осаждения $\text{Zn}(\text{OH})_2$ из 0,03 М раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Решение. При добавлении аммиака к раствору нитрата цинка образуется гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$, и в растворе появляется $2 \cdot 0,03$ моль/дм³ NH_4^+ :



Гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ может растворяться вследствие комплекссообразования:



Растворимость осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ равна:

$$S = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}. \quad (5.9)$$

Начальная концентрация аммиака определяется следующим соотношением:

$$C_0(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] + 4 \cdot [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2 \cdot (C_0(\text{Zn}^{2+}) - [\text{Zn}^{2+}]). \quad (5.10)$$

Вычислим равновесную концентрацию NH_3 . Для этого выразим концентрации Zn^{2+} и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ через константы равновесий:

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_4^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{NH}_4^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^2} \cdot \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]^2} =$$

$$= \frac{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^2}{K_{sp \text{Zn(OH)}_2}}; \quad (5.11)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+} \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3]^4} = \frac{[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+} \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3]^4} \cdot \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} =$$

$$= K_{sp \text{Zn(OH)}_2} \cdot \beta_{[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}}. \quad (5.12)$$

Отсюда

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{sp \text{Zn(OH)}_2} \cdot [\text{NH}_4^+]^2}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^2 \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{3 \cdot 10^{-17} \cdot (2 \cdot 0,03)^2}{(1,78 \cdot 10^{-5})^2 \cdot [\text{NH}_3]^2} =$$

$$= \frac{1,08 \cdot 10^{-19}}{3,168 \cdot 10^{-10} \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{3,41 \cdot 10^{-10}}{[\text{NH}_3]^2}. \quad (5.13)$$

В соответствии с уравнением $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+} = 2 \cdot [\text{OH}^-]$ имеем:

$$[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+} = \sqrt[3]{\frac{K_{sp \text{Zn(OH)}_2} \cdot \beta_{[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}} \cdot [\text{NH}_3]^4}{4}} =$$

$$= \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{-17} \cdot 2,7 \cdot 10^9 \cdot [\text{NH}_3]^4}{4}} =$$

$$= \sqrt[3]{2,025 \cdot 10^{-8} \cdot [\text{NH}_3]^4} = 2,73 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{NH}_3]^{\frac{4}{3}}. \quad (5.14)$$

Подставим эти значения в уравнение

$$S = \frac{3,41 \cdot 10^{-10}}{[\text{NH}_3]^2} + 2,73 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{NH}_3]^{\frac{4}{3}}.$$

Чтобы найти минимум функции, приравняем к нулю производную S по $[\text{NH}_3]$:

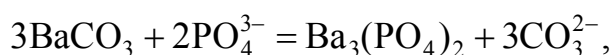
$$\frac{dS}{d[\text{NH}_3]} = -\frac{3,41 \cdot 10^{-10}}{[\text{NH}_3]^2} + \frac{4}{3} \cdot 2,73 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{NH}_3]^{\frac{4}{3}} = 0.$$

Решая это уравнение относительно $[\text{NH}_3]$, находим, что растворимость $\text{Zn}(\text{OH})_2$ имеет минимальное значение при равновесной концентрации аммиака $[\text{NH}_3] = 9,21 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Отсюда определяем начальную концентрацию аммиака:

$$C_0(\text{NH}_3) = 9,21 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 2,73 \cdot 10^{-3} \cdot (9,21 \cdot 10^{-3})^{\frac{4}{3}} + 2 \cdot \left[0,03 - \frac{3,41 \cdot 10^{-10}}{(9,21 \cdot 10^{-3})^2} \right] = 0,069 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 5.7. Какая масса BaCO_3 превратится в $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ при фосфатизации осадка 10 см^3 $0,1 \text{ М Na}_3\text{PO}_4$?

Решение. Уравнение процесса фосфатизации имеет вид



$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]^3 \cdot [\text{Ba}^{2+}]^3}{[\text{PO}_4^{3-}]^2 \cdot [\text{Ba}^{2+}]^3} = \frac{\text{IP}_{\text{BaCO}_3}^3}{\text{IP}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2}} = \frac{(2,58 \cdot 10^{-9})^3}{6 \cdot 10^{-39}} = 2,9 \cdot 10^{12}. \quad (5.15)$$

Обозначим:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3 \cdot x;$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 0,1 - 2 \cdot x.$$

Тогда

$$K = \frac{(3 \cdot x)^3}{(0,1 - 2 \cdot x)^2} = 2,9 \cdot 10^{12};$$

$$x = 4,9999982 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3 \cdot x \approx 0,15 \text{ моль/дм}^3.$$

Расчет показал, что фосфатизация карбоната бария произойдет полностью, и количество карбонат-ионов, перешедших в раствор, будет определяться количеством добавленного раствора фосфата натрия.

Масса осадка BaCO_3 , который растворится в данном растворе, равна:

$$m_{\text{BaCO}_3} = \frac{0,1 \cdot 3 \cdot 197 \cdot 10}{2 \cdot 1000} = 0,295 \text{ г.}$$

Решение данной задачи в Mathcad представлено на листинге 5.4.

$$\begin{aligned} K_{\text{spBaCO}_3} &:= 2.58 \cdot 10^{-9} & K_{\text{spBa}_3\text{PO}_4} &:= 6.0 \cdot 10^{-39} \\ K_{\text{sp}} &:= \frac{K_{\text{spBaCO}_3}^3}{K_{\text{spBa}_3\text{PO}_4}} = 2.862 \times 10^{12} & M_{\text{BaCO}_3} &:= 197 \\ x &:= 0.04999 & V_{\text{раствора}} &:= 10^{-2} \\ \text{Given} \end{aligned}$$

Чтобы найти концентрации анионов, выражения для константы данного процесса в Mathcad необходимо записать в следующем виде:

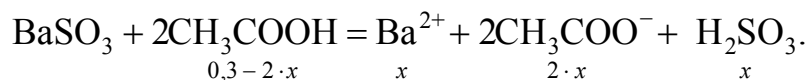
$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} \cdot (0.1 - 2x)^2 &= (3x)^3 \\ x &:= \text{Find}(x) = 4.9999982018 \times 10^{-2} \\ \text{PO}_4 &:= (0.1 - 2 \cdot x) = 3.596 \times 10^{-8} \\ \text{CO}_3 &:= 3 \cdot x = 0.15 \end{aligned}$$

$$m_{\text{BaCO}_3 \text{растворенного}} := \text{CO}_3 \cdot V_{\text{раствора}} \cdot M_{\text{BaCO}_3} = 0.295$$

Листинг 5.4. Расчет фосфатизации осадка карбоната бария

Пример 5.8. Какое из соединений BaSO_3 или $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ обладает большей растворимостью в 0,3 М CH_3COOH ?

Решение. Запишем уравнение реакции растворения BaSO_3 в уксусной кислоте:



Константа равновесия данной реакции равна:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{SO}_3^{2-}]} = \\ &= \frac{K_{\text{sp BaSO}_3} \cdot K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2}{K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)}; \end{aligned} \quad (5.16)$$

$$K_1 = \frac{5 \cdot 10^{-10} \cdot (1,76 \cdot 10^{-5})^2}{1,41 \cdot 10^{-2} \cdot 6,3 \cdot 10^{-8}} = 1,7 \cdot 10^{-10}.$$

Обозначим:

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] &= x; \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 2 \cdot x; \\ [\text{H}_2\text{SO}_3] &= x; \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] &= 0,3 - 2 \cdot x. \end{aligned}$$

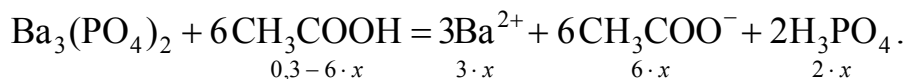
Подставим равновесные концентрации частиц в выражение константы равновесия:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{x \cdot (2 \cdot x)^2 \cdot x}{(0,3 - 2 \cdot x)^2} = 1,7 \cdot 10^{-10}; \\ \frac{2 \cdot x^2}{0,3 - 2 \cdot x} &= 1,32 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

Решив квадратное уравнение, получим:

$$x = C(\text{BaSO}_3) = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Уравнение реакции растворения $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ в уксусной кислоте следует записать так:



Константа равновесия данной реакции равна:

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{[\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]^6 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^6} \cdot \frac{[\text{H}^+]^6 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2}{[\text{H}^+]^6 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2} = \\ &= \frac{K_{sp \text{ Ba}_3(\text{PO}_4)_2} \cdot K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^6}{(K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4))^2}; \end{aligned} \quad (5.17)$$

Обозначим:

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] &= 3 \cdot x; \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 6 \cdot x; \end{aligned}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 2 \cdot x;$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,3 - 6 \cdot x.$$

Решив данное уравнение, получим:

$$x = C(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Расчеты растворимости сульфита бария и фосфата бария приведены на листинге 5.5.

Расчет растворимости сульфита бария в уксусной кислоте:

$$K_{\text{spBaSO}_3} := 5 \cdot 10^{-10} \quad K_{\text{CH}_3\text{COOH}} := 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{1\text{H}_2\text{SO}_3} := 1,41 \cdot 10^{-2} \quad K_{2\text{H}_2\text{SO}_3} := 6,3 \cdot 10^{-8}$$

$$K_1 := \frac{K_{\text{spBaSO}_3} \cdot K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2}{K_{1\text{H}_2\text{SO}_3} \cdot K_{2\text{H}_2\text{SO}_3}} = 1,744 \times 10^{-10}$$

$$x := 10^{-3}$$

Given

$$K_1 \cdot (0,3 - 2x)^2 = 4x^4$$

$$S_{\text{BaSO}_3} := \text{Find}(x) = 1,401 \times 10^{-3}$$

Расчет растворимости фосфата бария в уксусной кислоте:

$$K_{\text{spBa}_3\text{PO}_4} := 6 \cdot 10^{-39} \quad K_{\text{CH}_3\text{COOH}} := 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{1\text{H}_3\text{PO}_4} := 6,92 \cdot 10^{-3} \quad K_{2\text{H}_3\text{PO}_4} := 6,17 \cdot 10^{-8} \quad K_{3\text{H}_3\text{PO}_4} := 4,79 \cdot 10^{-13}$$

$$K_2 := \frac{K_{\text{spBa}_3\text{PO}_4} \cdot K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^6}{(K_{1\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot K_{2\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot K_{3\text{H}_3\text{PO}_4})^2} = 4,264 \times 10^{-24}$$

$$y := 10^{-3}$$

Given

$$K_2 \cdot (0,3 - 6y)^6 = (3y)^3 \cdot (6y)^6 \cdot (2y)^2$$

$$S_{\text{Ba}_3\text{PO}_4} := \text{Find}(y) = 9,471 \times 10^{-4}$$

$$\frac{S_{\text{BaSO}_3}}{S_{\text{Ba}_3\text{PO}_4}} = 1,479$$

Листинг 5.5. Расчет растворимости сульфита бария и фосфата бария в уксусной кислоте

Из полученных данных видно, что, чем слабее кислота, являющаяся анионом малорастворимого соединения, тем больше растворимость этого соединения в растворах кислот.

Растворимость BaSO_3 в 0,3 М CH_3COOH в 1,48 раза больше растворимости $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

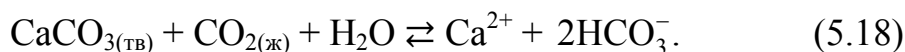
5.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Насыщенный раствор карбоната кальция объемом 10 мл, который находится в равновесии с 0,09 г осадка, оттитровали 90 мл раствора ортофосфорной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³.

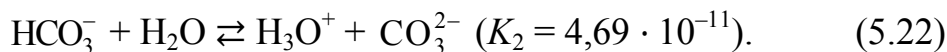
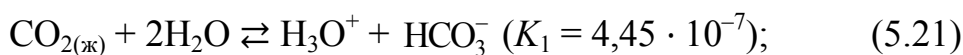
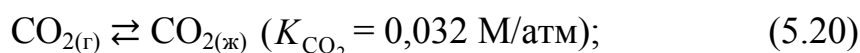
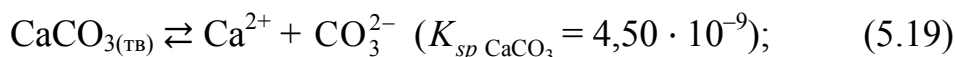
А. Написать программу в Mathcad, которая позволит рассчитать значения рН во всем интервале добавляемого раствора H_3PO_4 .

Б. Составить программу в Mathcad, которая позволит вычислить концентрации всех частиц в растворе при добавлении 10, 50, 80 и 100% объема раствора H_3PO_4 .

2. **ММО.** Повышенное содержание кальция в природных водах, проходящих через слой известняка, объясняется растворением последнего, согласно следующему уравнению:



Этот процесс обратим и контролируется рядом конкурирующих равновесий (5.19)–(5.22) с соответствующими константами ($K_{sp} \text{CaCO}_3$, K_{CO_2} , K_1 и K_2):



А. Привести выражение для расчета константы равновесия (K) реакции растворения известняка (5.18) и рассчитать ее значение.

Б. Вывести формулу для расчета концентрации кальция при известном парциальном давлении диоксида углерода в воздухе.

Вычислить концентрацию кальция (моль/дм³) при парциальном давлении диоксида углерода $P(\text{CO}_2) = 3,66 \cdot 10^{-4}$ атм.

В. Содержание кальция в воде реки составляет 80 мг/дм³. Каково парциальное давление диоксида углерода (атм) в воздухе бассейна этой реки?

Г. Какой объем соляной кислоты с концентрацией 0,09132 моль/дм³ потребуется для титрования 100 см³ такой воды?

3. **ММО.** Для определения хлорид-ионов по Фольгарду к подкисленной аликвоте анализируемого раствора (10 мл) прибавили 20 см³ 0,05 М раствора AgNO_3 , соль железа (III) в качестве индикатора и, не отделяя осадок, оттитровали смесь 0,05 М раствором KSCN . Для получения заметного окрашивания избытка титранта с индикатором (Fe^{3+}) требуется создать равновесную концентрацию тиоцианата не ниже $1 \cdot 10^{-6}$ М. Какой объем 0,05 М раствора тиоцианата потребовалось ввести после достижения точки эквивалентности при титровании, описанном выше, чтобы наблюдать окрашивание индикатора? Какую погрешность это внесло в определение хлорид-ионов?

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{SCN}^-] = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ- ВОССТАНОВЛЕНИЯ. РЕДОКСИМЕТРИЯ



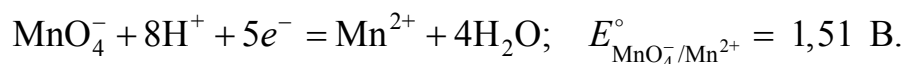
Раздел 6

Методы редоксиметрии основаны на изменении потенциала окислительно-восстановительной системы в ходе титрования вследствие изменения концентраций окисленной и восстановленной форм реагирующих веществ. Полнота протекания реакции зависит от разности стандартных (формальных) потенциалов окислительно-восстановительных пар.

6.1. ВИДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ТИТРОВАНИЙ

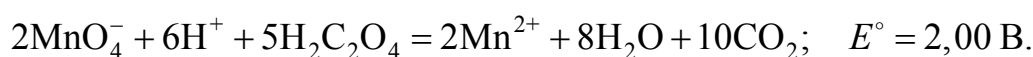
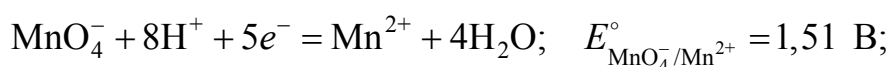
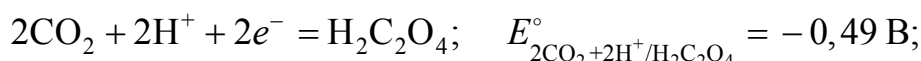
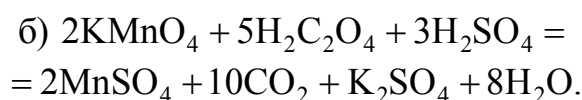
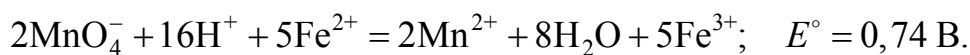
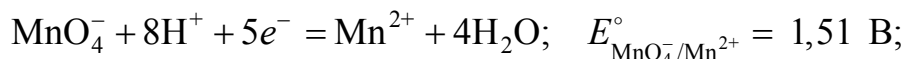
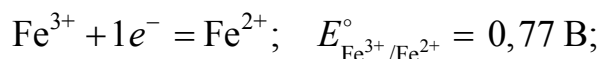
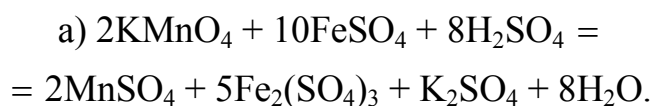
6.1.1. Перманганатометрия

Перманганатометрия – метод титрования рабочим раствором KMnO_4 . Чаще всего реакцию титрования проводят в сильноокислой среде, создаваемой H_2SO_4 :



Перманганатометрическое определение восстановителей проводят, используя следующие приемы:

– *обратное титрование*, при этом применяют в качестве второго рабочего раствора либо сульфат железа (II), либо щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



– *прямое титрование* восстановленной формы анализируемого компонента.

Метод перманганатометрии можно использовать и для определения веществ, не проявляющих окислительно-восстановительных свойств, в частности ионов Ca^{2+} , реагирующих с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В этих случаях применяют обратное или заместительное титрование.

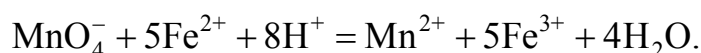
Для фиксирования точки эквивалентности в методе используют свойство KMnO_4 окрашивать раствор в розовый цвет от одной избыточной капли (титрование без индикатора).

На свету в нейтральном и слабощелочном водном растворе протекает побочная реакция разложения:



Пример 6.1. Написать программу для расчета константы равновесия в растворе в реакции взаимодействия сульфата железа (II) с раствором перманганата калия в кислой среде.

Решение. В растворе протекает равновесие:



Для расчета константы равновесия используем уравнение Нернста:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}; \quad (6.1)$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}. \quad (6.2)$$

Используя данные выражения, получим формулу для расчета окислительно-восстановительного потенциала реакции окисления ионов Fe^{2+} перманганатом калия:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \\ &= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{R \cdot T}{5 \cdot F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - \frac{R \cdot T}{5 \cdot F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} = \\ &= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - \frac{R \cdot T}{5 \cdot F} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5} = \\ &= \Delta E^\circ - \frac{R \cdot T}{5 \cdot F} \ln K_c. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Решение данного уравнения в программе Mathcad выглядит следующим образом (листинг 6.1).

```

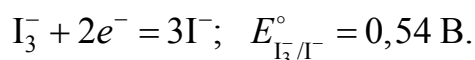
ORIGIN := 1      TOL := 40
MnO4_FeIII :=
| R ← 8.314
| T ← 298
| F ← 96485
| E0MnO4 ← 1.51
| E0Fe ← 0.77
| n ← 5
| Kc ← 105
| Kc ← root( (R·T / (n·F)) · ln(Kc) + E0Fe - E0MnO4, Kc )
| log(Kc)
MnO4_FeIII = 62.5

```

Листинг 6.1. Расчет константы равновесия в системе перманганат калия – сульфат железа (II)

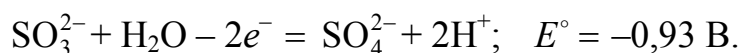
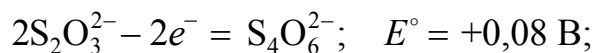
6.1.2. Иодометрия

Иодометрическое титрование основано на реакциях восстановления иода до иодид-ионов и окисления иодид-ионов до иода:

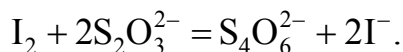


При иодометрии могут быть определены как окислители, так и восстановители. В качестве второго рабочего раствора в иодометрии применяют раствор тиосульфата натрия, количественно реагирующего с иодом в среде от слабокислой до слабощелочной. Для определения точки эквивалентности используют свойство иода окрашивать раствор крахмала (1%-ный) в синий цвет.

Иодометрическое определение восстановителей, для которых стандартный окислительно-восстановительный потенциал менее 0,54 В, проводится прямым титрованием рабочим раствором иода. Например:

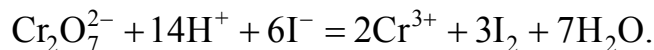


При невыполнении условий прямого титрования восстановителей проводят обратное титрование, добавляя к определяемому восстановителю раствор иода в избытке, а остаток иода титруют рабочим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по реакции:



Таким методом определяют, например, аскорбиновую кислоту.

Иодометрическое определение окислителей, для которых стандартный потенциал выше 0,54 В, проводится титрованием по методу замещения. Заместителем является иод, выделяющийся в эквивалентном окислителю количестве после добавления к нему избытка иодида калия. Например, в иодометрии важна реакция окисления иодид-ионов дихромат-ионами, используемая при стандартизации рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



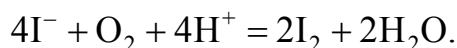
Методом замещения проводят также определение кислот согласно следующей реакции:



Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата.

Растворы иода неустойчивы и изменяют свой титр при хранении вследствие:

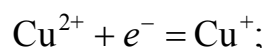
- летучести иода;
- его способности окислять различные органические вещества, присутствующие в растворе;
- окисления I^- кислородом воздуха, которое усиливается на свету в кислой среде:



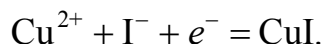
Условия иодометрического титрования ограничены тем, что в кислой среде тиосульфат-ионы неустойчивы, а в щелочной ($pH > 8,5$) протекают реакции диспропорционирования иода.

Пример 6.2. Написать программу для расчета стандартного потенциала окисления иодид-ионов катионом Cu^{2+} .

Решение. В растворе протекают равновесия:



суммарное уравнение выглядит следующим образом:



Значения электродного потенциала и K_{sp} вычислим по формулам

$$E_{Cu^{2+}/Cu^+} = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}, \quad (6.4)$$

$$K_{sp\ CuI}^{\circ} = [Cu^+] \cdot [I^-]. \quad (6.5)$$

Выразив значение равновесной концентрации катиона меди (I) и подставив его в выражения для потенциала, получим:

$$E_{Cu^{2+}/CuI} = E_{Cu^{2+}/CuI}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Cu^{2+}] \cdot [I^-]}{K_{sp\ CuI}^{\circ}}. \quad (6.6)$$

Программа для расчета стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием реакции окисления-восстановления и осаждения нерастворимого вещества, представлена на листинге 6.2.

$$\begin{array}{l}
 \text{ORIGIN} := 1 \quad \text{TOL} := 40 \\
 \text{CuII_CuI}(\text{Cu}, \text{I}) := \left\{ \begin{array}{l}
 R \leftarrow 8.314 \\
 T \leftarrow 298 \\
 F \leftarrow 96485 \\
 E0\text{CuII_CuI} \leftarrow 0.16 \\
 K\text{spCuI} \leftarrow 1.27 \cdot 10^{-12} \\
 n \leftarrow 1 \\
 E\text{Cu_CuI} \leftarrow \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\text{Cu} \cdot \text{I}}{K\text{spCuI}} \right) + E0\text{CuII_CuI}
 \end{array} \right. \\
 \text{CuII_CuI}(1, 1) = 0.86 \quad \text{CuII_CuI}(0.25, 0.75) = 0.82
 \end{array}$$

Листинг 6.2. Расчет стандартного потенциала восстановления катиона меди (II) с образованием малорастворимого иодида меди (I)

6.2. ПОСТРОЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННО-ЛОГАРИФМИЧЕСКИХ ДИАГРАММ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Для построения диаграмм используют уравнение Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (6.7)$$

Уравнение материального баланса для окислительно-восстановительной системы можно записать следующим образом:

$$[\text{Ox}] + [\text{Red}] = C.$$

Поэтому

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{[\text{Ox}]}{C - [\text{Ox}]}, \quad (6.8)$$

или

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{C - [\text{Red}]}{[\text{Red}]}. \quad (6.9)$$

1. Пусть $E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$. Тогда $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$. Следовательно,

$$[\text{Ox}] = [\text{Red}] = \frac{1}{2} \cdot C;$$

$$\lg[\text{Ox}] = \lg[\text{Red}] = \lg C - 0,3.$$

2. Пусть $E_{\text{Ox/Red}} \gg E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$. В этих условиях доминирует окисленная форма, следовательно, можно принять, что $[\text{Ox}] = C$, и тогда зависимость $\lg[\text{Ox}]$ от E выражается уравнением

$$\lg[\text{Ox}] = \lg C \text{ (прямая с наклоном 0)}. \quad (6.10)$$

Для вывода уравнения зависимости $\lg[\text{Red}]$ от E для этой области потенциалов воспользуемся уравнением (6.9):

$$\lg \frac{C - [\text{Red}]}{[\text{Red}]} = \frac{(E - E^{\circ}) \cdot n \cdot F}{R \cdot T}. \quad (6.11)$$

Поскольку $C \gg [\text{Red}]$, то

$$\lg \frac{C}{[\text{Red}]} = \lg C - \lg[\text{Red}] = \frac{(E - E^{\circ}) \cdot n}{0,059}. \quad (6.12)$$

Отсюда

$$\lg[\text{Red}] = \lg C + \frac{(E - E^{\circ}) \cdot n \cdot F}{R \cdot T}. \quad (6.13)$$

3. Пусть $E_{\text{Ox/Red}} \ll E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$. В этих условиях доминирует восстановительная форма, следовательно,

$$[\text{Red}] = C;$$

$$\lg[\text{Red}] = \lg C.$$

Для вывода уравнения зависимости $\lg[\text{Ox}]$ от E для этой области потенциалов воспользуемся уравнением (6.8):

$$\lg \frac{[\text{Ox}]}{C - [\text{Ox}]} = \frac{(E - E^{\circ}) \cdot n \cdot F}{R \cdot T}. \quad (6.14)$$

Поскольку $C \gg [\text{Ox}]$, то

$$\lg \frac{[\text{Ox}]}{C} = \lg[\text{Ox}] - \lg C = \frac{(E - E^\circ) \cdot n \cdot F}{R \cdot T}; \quad (6.15)$$

$$\lg[\text{Ox}] = \lg C - \frac{(E - E^\circ) \cdot n \cdot F}{R \cdot T}. \quad (6.16)$$

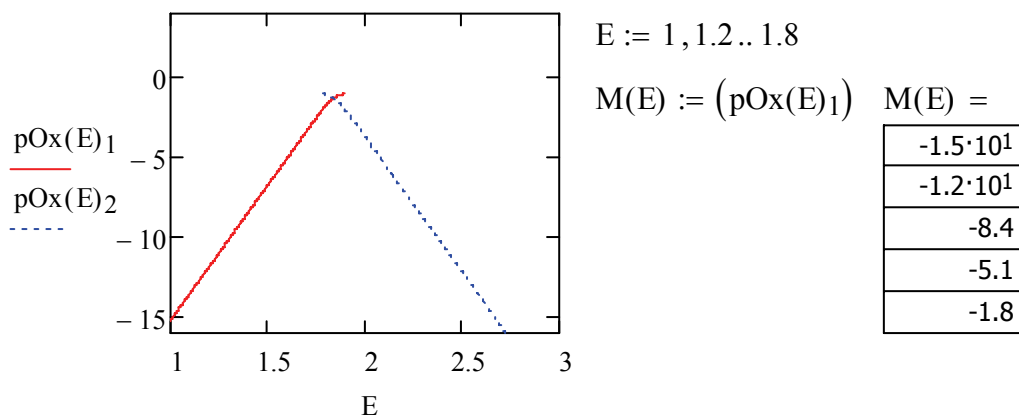
Пример 6.3. Построить концентрационно-логарифмическую диаграмму для раствора, содержащего 0,01 М катионов кобальта (III).

Решение. На листинге 6.3 представлено решение данной задачи в программе Mathcad.

```
ORIGIN := 1    TOL := 20
```

```
pOx(E) := | R ← 8.314
           | T ← 298
           | F ← 96485
           | E0 ← 1.84
           | Ox ← 10-25
           | Co3 ← root( (R·T / (1·F)) · ln( Ox / (0.1 - Ox) ) + E0 - E, Ox )
           | pOxCo3 ← log(Co3)
           | Red ← 10-25
           | Co2 ← root( (R·T / (1·F)) · ln( (0.1 - Red) / Red ) + E0 - E, Red )
           | pOxCo2 ← log(Co2)
           | ( pOxCo3 )
           | ( pOxCo2 )
```

Листинг 6.3. Построение концентрационно-логарифмической диаграммы для раствора, содержащего 0,01 М катионов кобальта (III) (начало; окончание см. на с. 142)



Листинг 6.3. Окончание (начало см. на с. 141)

Приведенные расчеты показали, что использование математических пакетов при построении графиков функций различных физико-химических зависимостей позволяет существенно упростить и ускорить этот процесс, а также в дальнейшем проводить любые аналитические расчеты без использования морально устаревшего метода построения графиков на миллиметровой бумаге.

ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА



Раздел 7

Пример 7.1. Найти среднее значение массовой доли и медиану результатов определения хлорид-иона в растворе соляной кислоты (%): 24,07; 24,24; 24,37; 24,08; 24,23.

Решение. Вычислим среднее по следующей формуле:

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i = \\ &= \frac{24,07 + 24,24 + 24,37 + 24,08 + 24,23}{5} = \frac{120,99}{5} = 24,198, \quad (7.1)\end{aligned}$$

где n – число параллельных опытов; x_i – результаты параллельных определений компонента в пробе одним и тем же методом.

Для нахождения медианы располагаем результаты в порядке возрастания: 24,07; 24,08; 24,23; 24,24; 24,37. В данном случае медианой является центральный результат $M = 24,23$.

Решение данной задачи с использованием встроенных функций Mathcad представлено на листинге 7.1.

Пример 7.2. Найти отклонение от среднего и среднее отклонение результатов определения объема колбы (см^3): 100,05; 100,16; 99,95; 100,14; 100,00.

Решение. Рассчитаем среднее выборки по формуле (7.1):

$$\bar{x} = \frac{100,05 + 100,16 + 99,95 + 100,14 + 100,00}{5} = \frac{500,3}{5} = 100,06 \text{ см}^3.$$

$X := (24.07 \ 24.24 \ 24.37 \ 24.08 \ 24.23)$

Определение среднего значения выборки:

$$\text{mean}(X) = 24.198$$

Нахождение медианы:

$$M := \text{median}(X) = 24.23$$

Листинг 7.1. Расчет среднего значения концентрации хлорид-ионов и медианного значения

Вычислим единичные отклонения:

$$d_1 = 100,05 - 100,06 = 0,01;$$

$$d_2 = 100,16 - 100,06 = 0,10;$$

$$d_3 = 99,95 - 100,06 = 0,11;$$

$$d_4 = 100,14 - 100,06 = 0,08;$$

$$d_5 = 100,00 - 100,06 = 0,06.$$

Найдем среднее отклонение:

$$\bar{d} = \frac{0,01 + 0,10 + 0,11 + 0,08 + 0,06}{5} = \frac{0,36}{5} = 0,072 \text{ см}^3.$$

Рассмотрим решение данной задачи в Mathcad (листинг 7.2).

ORIGIN := 1

$$X := \begin{pmatrix} 100.05 \\ 100.16 \\ 99.95 \\ 100.14 \\ 100 \end{pmatrix} \quad x := \text{mean}(X) = 100.06$$

$$d := \frac{\sum_{i=1}^{\text{rows}(X)} |X_i - x|}{\text{rows}(X)} = 0.072$$

Листинг 7.2. Расчет среднего отклонения результатов выборки

Пример 7.3. Найти относительное отклонение максимального и минимального результатов в выборке, размах варьирования выборки, дисперсию и стандартное отклонение (абсолютное и относительное), доверительный интервал и доверительные границы, приведенные в примере 7.2.

Решение. Определим отклонения по следующим формулам:

$$d_{\max} = |x_{\max} - \bar{x}| = 100,16 - 100,06 = 0,10 \text{ см}^3;$$

$$\frac{d_{\max}}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{0,1 \cdot 100}{100,06} = 0,09\%;$$

$$d_{\min} = |x_{\min} - \bar{x}| = 99,95 - 100,06 = 0,11 \text{ см}^3;$$

$$\frac{d_{\min}}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{0,11 \cdot 100}{100,06} = 0,11\%.$$

Максимальное значение в данной выборке 100,16; минимальное значение 99,95:

$$\omega = 100,16 - 99,95 = 0,21 \text{ см}^3.$$

Рассеяние случайной величины относительно среднего значения определяется дисперсией:

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{f} \cdot \sum_{i=1}^n d_i^2, \quad (7.2)$$

где $f = n - 1$ – число степеней свободы, определяемое как число независимых измерений за вычетом числа связей, наложенных на эту систему при обработке материала; d – единичные отклонения.

Воспользуемся величинами единичных отклонений, уже рассчитанными в примере 7.2:

$$S^2 = \frac{(0,01)^2 + (0,1)^2 + (0,11)^2 + (0,08)^2 + (0,06)^2}{5-1} = \frac{0,0322}{4} = 8,05 \cdot 10^{-3};$$

$$S = \sqrt{8,05 \cdot 10^{-3}} = 0,09 \text{ см}^3.$$

Вероятную относительную погрешность среднего арифметического (относительное отклонение) рассчитаем по формуле

$$S_r = \frac{t_{p,f} \cdot S}{\bar{x} \cdot \sqrt{n}}. \quad (7.3)$$

При заданной доверительной вероятности P доверительный интервал составляет:

$$\bar{x} \pm t_{P,f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm \sigma. \quad (7.4)$$

Рассмотрим решение данной задачи в программе Mathcad с использованием встроенных функций (листинг 7.3).

$$X := \begin{pmatrix} 100.05 \\ 100.16 \\ 99.95 \\ 100.14 \\ 100 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{ORIGIN} := 1 \\ \\ x := \text{mean}(X) = 100.06 \end{array}$$

Расчет абсолютных и относительных отклонений:

$$d_{\max} := |\max(X) - x| = 0.1 \quad d_{\min} := |\min(X) - x| = 0.11$$

$$\frac{d_{\max}}{x} \cdot 100 = 0.1 \quad \% \quad \frac{d_{\min}}{x} \cdot 100 = 0.11 \quad \%$$

Определение размаха варьирования: $\omega := \max(X) - \min(X) = 0.21$

Нахождение дисперсии выборки:

$$\text{Disp} := \text{var}(X) = 6.44 \times 10^{-3}$$

$$S2 := \frac{\sum_{i=1}^{\text{rows}(X)} (X_i - \text{mean}(X))^2}{\text{rows}(X) - 1} = 8.05 \times 10^{-3}$$

Определение стандартного отклонения выборки:

$$\sqrt{\text{Disp}} = 8.025 \times 10^{-2}$$

$$\text{StandDev} := \text{stdev}(X) = 8.025 \times 10^{-2} \quad \sqrt{S2} = 8.97 \times 10^{-2}$$

Расчет доверительного интервала и интервала истинного содержания:

$$\sigma := \text{qt}(0.95, \text{rows}(X) - 1) \cdot \frac{\sqrt{S2}}{\sqrt{\text{rows}(X) - 1}} = 9.56 \times 10^{-2}$$

$$X_{\max} := \text{mean}(X) + \sigma = 100.156 \quad X_{\min} := \text{mean}(X) - \sigma = 99.964$$

Листинг 7.3. Расчет характеристик выборки

Пример 7.4. Стандартное отклонение атомно-абсорбционного определения кальция в сыворотке крови, полученное на основании пяти измерений, равно $0,015 \text{ мкг/см}^3$. Сколько параллельных определений нужно сделать, чтобы с вероятностью 99% результат определения кальция попал в доверительный интервал $0,025 \text{ мкг/см}^3$?

Решение. Запишем выражение для доверительного интервала:

$$\delta = \frac{t_{0,99} \cdot S}{\sqrt{n}}. \quad (7.5)$$

Отсюда

$$0,025 = \frac{t_{0,99} \cdot 0,015}{\sqrt{n}}; \quad \frac{t_{0,99}}{\sqrt{n}} = \frac{0,025}{0,015} = 1,67 \approx 2.$$

Как видно, в выражение входят две неизвестные величины. Применяем метод подбора: пользуясь таблицами значений t -коэффициентов, подбираем такое n , чтобы соблюдалось условие:

$$\frac{t_{0,99}}{\sqrt{n}} \leq 2.$$

Рассмотрим решение данной задачи в Mathcad (листинг 7.4).

```

δ := 0.025
n := 1, 2.. 7
s := 0.015
Niskomoe(n) := qt(0.99, n) *  $\frac{s}{\sqrt{n} \cdot \delta}$ 

Niskomoe(n) =


|        |
|--------|
| 19.092 |
| 2.955  |
| 1.573  |
| 1.124  |
| 0.903  |
| 0.77   |
| 0.68   |


```

Листинг 7.4. Расчет количества параллельных определений

Следовательно, чтобы результат анализа попал в заданный доверительный интервал, необходимо сделать не менее трех измерений ($n > 3$).

ПРИЛОЖЕНИЕ



Таблица П1

**Формулы, названия кислот и кислотных остатков,
константы диссоциации ($K_{\text{дис}}$) слабых кислот при 25°C**

Кислота		Кислотный остаток		$K_{\text{дис}}$
формула	название	формула	название	
HNO_2	Азотистая	NO_2^-	Нитрит	$5,62 \cdot 10^{-4}$
HCOOH	Муравьиная	HCOO^-	Формиат	$1,80 \cdot 10^{-4}$
H_3AsO_4	Ортомышьяковая	AsO_4^{3-}	Ортоарсенат	$5,98 \cdot 10^{-3}$
				$6,00 \cdot 10^{-7}$
				$2,95 \cdot 10^{-12}$
H_3PO_4	Ортофосфорная (фосфорная)	PO_4^{3-}	Ортофосфат (фосфат)	$6,92 \cdot 10^{-3}$
				$6,17 \cdot 10^{-8}$
				$4,79 \cdot 10^{-13}$
H_2Se	Селеноводородная	Se^{2-}	Селенид	$1,70 \cdot 10^{-4}$
H_2SO_4	Серная	SO_4^{2-}	Сульфат	Сильная
				$1,02 \cdot 10^{-2}$
H_2SO_3	Сернистая	SO_3^{2-}	Сульфит	$1,41 \cdot 10^{-2}$
H_2S	Сероводородная	S^{2-}	Сульфид	$6,30 \cdot 10^{-8}$
				$1,36 \cdot 10^{-13}$
H_2CO_3	Угльная	CO_3^{2-}	Карбонат	$4,47 \cdot 10^{-7}$
				$4,90 \cdot 10^{-11}$
HF	Фтороводородная	F^-	Фторид	$6,31 \cdot 10^{-4}$
HClO	Хлорноватистая	ClO^-	Гипохлорит	$3,98 \cdot 10^{-8}$
HCN	Циановодородная	CN^-	Цианид	$6,17 \cdot 10^{-10}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Щавелевая	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Оксалат	$5,60 \cdot 10^{-2}$
				$5,40 \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH	Этановая (уксусная)	CH_3COO^-	Ацетат	$1,76 \cdot 10^{-5}$

**Константы нестойкости (K_H) комплексных ионов
в водных растворах при 25°C**

Комплексные ионы	K_H
$[\text{AgBr}_2]^-$	$4,57 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$9,12 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,00 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$3,47 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,00 \cdot 10^{-21}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2,14 \cdot 10^{-21}$
$[\text{AuCl}_4]^-$	$5,01 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,69 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,60 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,90 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,90 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6,30 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1,00 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5,00 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,00 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,00 \cdot 10^{-35}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,00 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	$5,89 \cdot 10^{-4}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,48 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-41}$
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$6,30 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,39 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,00 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,00 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,20 \cdot 10^{-10}$

**Произведения растворимости некоторых малорастворимых
электролитов при 25°C**

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$5,35 \cdot 10^{-13}$	CdS	$6,50 \cdot 10^{-28}$
AgBrO ₃	$5,38 \cdot 10^{-5}$	CoS	$1,80 \cdot 10^{-20}$
AgCl	$1,77 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$5,60 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,12 \cdot 10^{-12}$	CuCl	$1,72 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ CO ₃	$8,46 \cdot 10^{-12}$	CuS	$1,40 \cdot 10^{-36}$
AgI	$8,52 \cdot 10^{-17}$	Fe(OH) ₂	$4,87 \cdot 10^{-17}$
Ag ₂ SO ₄	$1,20 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) ₃	$2,79 \cdot 10^{-39}$
Ag ₂ S	$7,20 \cdot 10^{-50}$	FeCO ₃	$3,13 \cdot 10^{-11}$
Ag ₃ PO ₄	$8,89 \cdot 10^{-17}$	FeS	$3,40 \cdot 10^{-17}$
Al(OH) ₃	$5,70 \cdot 10^{-32}$	Mg(OH) ₂	$5,61 \cdot 10^{-12}$
BaCO ₃	$2,58 \cdot 10^{-9}$	MnS	$1,10 \cdot 10^{-13}$
BaCrO ₄	$1,17 \cdot 10^{-10}$	NiCO ₃	$1,42 \cdot 10^{-7}$
BaC ₂ O ₄	$1,10 \cdot 10^{-7}$	Ni(OH) ₂	$5,48 \cdot 10^{-16}$
BaF ₂	$1,84 \cdot 10^{-7}$	NiS	$9,30 \cdot 10^{-22}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,00 \cdot 10^{-39}$	PbCl ₂	$1,70 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₃	$5,00 \cdot 10^{-10}$	PbI ₂	$9,80 \cdot 10^{-9}$
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	PbS	$8,70 \cdot 10^{-29}$
CaCO ₃	$4,92 \cdot 10^{-9}$	PbSO ₄	$2,53 \cdot 10^{-8}$
CaC ₂ O ₄	$2,32 \cdot 10^{-9}$	SrCO ₃	$5,60 \cdot 10^{-10}$
CaF ₂	$3,45 \cdot 10^{-11}$	SrSO ₄	$3,44 \cdot 10^{-7}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,07 \cdot 10^{-33}$	Zn(OH) ₂	$3,00 \cdot 10^{-17}$
CaSO ₄	$4,93 \cdot 10^{-5}$	ZnS	$7,90 \cdot 10^{-24}$
HgS	$1,60 \cdot 10^{-52}$	Zn(CN) ₂	$2,60 \cdot 10^{-13}$

Стандартные электродные потенциалы при 25°C

Элемент	Полуреакция	E° , В
Ag	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,80
	$\text{AgI} + e^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,15
	$\text{AgCN} + e^- = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,04
	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- = \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,01
	$\text{AgBr} + e^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,07
	$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,22
	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,45
Br	$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	0,50
	$\text{Br}_{2(\text{ж})} + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,07
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
Cl	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,36
	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,40
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,50
	$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5e^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,51
Cu	$\text{Cu}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,89
	$\text{CuI} + e^- = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,19
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,07
	$\text{CuI}_2^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{I}^-$	0,00
	$\text{CuBr} + e^- = \text{Cu} + \text{Br}^-$	0,03
	$\text{CuCl} + e^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,14
	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,15
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,35
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- = \text{CuCl}$	0,54
	$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	0,57
	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,61
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$	0,86
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + e^- = \text{Cu}(\text{CN})_2$	1,12

Элемент	Полуреакция	E° , В
Fe	$\text{FeS} + 2e^- = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0,95
	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,88
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,05
	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,05
	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,04
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,06
	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77
H	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
I	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,54
	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	0,21
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,25
	$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
	$\text{I}_3^- + 2e^- = 3\text{I}^-$	0,55
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,09
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,18
	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,73
	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
N	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
	$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{NH}_3$	0,06
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,78
	$2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{N}_2 + 4\text{OH}^-$	0,85
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,25
	$2\text{NO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,36
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68

Элемент	Полуреакция	E° , В
O	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0,40
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,23
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,78
P	$H_2PO_2^- + e^- = P + 2OH^-$	-2,05
	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- = HPO_3^{2-} + 3OH^-$	-1,12
	$P + 3H_2O + 3e^- = PH_3 + 3OH^-$	-0,89
	$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^- = P + 4H_2O$	-0,38
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$	-0,28
S	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
	$S + 2e^- = S^{2-}$	-0,48
	$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	0,14
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	0,36
	$2SO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0,71
Zn	$ZnS + 2e^- = Zn + S^{2-}$	-1,41
	$Zn(CN)_4^{2-} + 2e^- = Zn + 4CN^-$	-1,26
	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^- = Zn + 4NH_3$	-1,04
	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,76

ЛИТЕРАТУРА



1. Дорохова, Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Мир, 2001. – 267 с.

2. Васильев, В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа: учеб. для вузов / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2004. – 368 с.

3. Васильев, В. П. Аналитическая химия: Сборник вопросов, упражнений и задач: пособие для вузов / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова; под ред. В. П. Васильева. – 3-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2004. – 318 с.

4. Кирьянов, Д. В. Mathcad 14 / Д. В. Кирьянов. – СПб.: БХВ-Петербург, 2007. – 704 с.: ил. + Видеокурс (на CD-ROM).

СОДЕРЖАНИЕ



ВВЕДЕНИЕ	3
Раздел 1. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. АВТОПРОТОЛИЗ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ	5
1.1. Теории диссоциации электролитов.....	5
1.2. Типы растворителей	6
1.3. Автопротолиз воды.....	8
1.4. Общий подход к решению задач.....	9
1.5. Сильные кислоты, сильные основания.....	12
1.6. Кривые титрования сильной кислоты щелочью и щелочи сильной кислотой.....	19
1.7. Задачи для самостоятельного решения	26
Раздел 2. СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ.....	28
2.1. Равновесные процессы в растворах слабых кислот	28
2.2. Равновесные процессы в растворах слабых оснований	41
2.3. Распределительные и концентрационно-логарифмические диаграммы в растворах слабых электролитов	44
2.4. Задачи для самостоятельного решения	53
Раздел 3. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	55
3.1. Равновесные процессы в растворах солей, образованных сильными кислотами и сильными основаниями	55
3.2. Равновесные процессы в растворах солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями.....	57
3.3. Равновесные процессы в растворах солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями.....	65
3.4. Равновесные процессы в растворах амфолитов – кислых солей и аминокислот	68

3.5. Равновесные процессы в растворах буферных смесей.....	74
3.6. Кривые титрования слабой кислоты щелочью и слабого основания сильной кислотой	78
3.7. Задачи для самостоятельного решения	104
Раздел 4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	106
4.1. Расчет равновесных концентраций ионов в растворах комплексных соединений	106
4.2. Построение распределительных диаграмм для растворов комплексных соединений	116
Раздел 5. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	119
5.1. Расчет условий растворения и осаждения осадков.....	120
5.2. Задачи для самостоятельного решения	132
Раздел 6. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ. РЕДОКСИМЕТРИЯ	134
6.1. Виды окислительно-восстановительных титрований	134
6.2. Построение концентрационно-логарифмических диаграмм для окислительно-восстановительных систем	139
Раздел 7. ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА	143
ПРИЛОЖЕНИЕ	148
ЛИТЕРАТУРА	154

Учебное издание

Шуляк Илья Владимирович
Малашонок Ирина Евгеньевна
Сакович Андрей Андреевич

**РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ
В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.
РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ С ПРИМЕНЕНИЕМ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПАКЕТА
MATHCAD**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. С. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *Е. С. Ватеичкина*
Корректор *Е. С. Ватеичкина*

Подписано в печать 22.12.2018. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 9,1. Уч.-изд. л. 9,4.
Тираж 150 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.