



В.В. ШЕЛКОВНИКОВ

# **РАСЧЕТЫ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В ХИМИИ**

Учебно-методическое пособие

**ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
2006**

УДК 543(076.1): 087.5  
ББК 24  
Ш432

**Шелковников В.В.**  
Ш432      Расчеты ионных равновесий в химии: Учеб.-мет. пособие. –  
2-е изд., доп. и перераб. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2006. – 70 с.

ISBN 5-7511-1007-2

В учебно-методическом пособии рассмотрены основные типы ионных равновесий, имеющих важнейшее значение в химии. На основании закона действующих масс дается алгоритм расчета равновесных концентраций и констант химического равновесия для различных типов реакций. Приведен разбор решения типовых задач.

Учебно-методическое пособие «Расчеты ионных равновесий в химии» адресовано школьникам старших классов, изучающих химию по углубленной программе на факультативах или в профильных классах, а также будет полезно и студентам нехимических специальностей вузов.

**УДК 543(076.1): 087.5**  
**ББК 24**

Рецензенты:

**Марьянов Б.М.**, д-р хим. наук, профессор,  
**Петрова Е.В.**, канд. хим. наук, доцент

ISBN 5-7511-1007-2

©Томский государственный университет

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	5
<b>Глава 1. Химические равновесия в растворах электролитов</b> .....	6
1. Сильные и слабые электролиты .....	6
2. Общие принципы расчета химических равновесий .....	7
2.1. Условие материального баланса .....	7
2.2. Принцип электронейтральности .....	8
2.3. Закон действия масс .....	8
3. Теория сильных электролитов .....	10
4. Классификация кислот и оснований .....	12
4.1. Основные теории кислот и оснований .....	12
4.2. Протолитическая теория кислот и оснований .....	13
4.3. Ионное произведение воды .....	15
4.4. Сила кислот и оснований .....	16
5. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей .....	16
6. Расчет pH в кислотно-основных системах .....	20
6.1. Расчет pH сильных кислот и оснований .....	20
6.2. Расчет pH слабых одноосновных кислот и однокислотных оснований .....	21
6.3. Расчет pH слабых одноосновных кислот и однокислотных оснований в присутствии сильного электролита, содержащего и не содержащего одноименные ионы .....	22
6.4. Расчет pH слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований .....	25
7. Буферные растворы .....	27
7.1. Расчет pH буферных растворов .....	27
7.2. Буферная емкость .....	29
8. Гидролиз солей .....	30
8.1. Гидролиз по аниону .....	31
8.2. Гидролиз по катиону .....	32
8.3. Гидролиз по катиону и аниону .....	32
<b>Глава 2. Равновесия в гетерогенных системах</b> .....	35
1. Произведение растворимости .....	35
2. Образование осадков .....	36
3. Влияние pH на осаждение и растворение гидроксидов .....	36
4. Влияние протолитиза ионов малорастворимой соли на осаждение и растворение осадков .....	39
5. Дробное осаждение .....	41
<b>Глава 3. Комплексные соединения</b> .....	43
1. Расчет равновесных концентраций в растворах комплексных солей ...	44
2. Применение комплексообразования для обнаружения ионов .....	46
3. Применение комплексообразования для «маскировки» ионов .....	47
4. Растворение осадков .....	48

<b>Глава 4. Реакции окисления-восстановления</b> .....	50
1. Окислительно-восстановительный потенциал .....	50
2. Направление окислительно-восстановительных реакций .....	51
3. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции .....	52
4. Расчет растворимости металлов в кислотах .....	53
4.1. Растворение металлов в сильных кислотах .....	53
4.2. Растворение металлов в слабых кислотах .....	55
5. Растворение сульфидов .....	55
<b>Вопросы и задания для самоконтроля</b> .....	57
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b>	
1. Периодическая таблица Д.И. Менделеева .....	64
2. Таблица растворимости .....	65
3. Коэффициенты активности ионов при различных значениях ионной силы .....	66
4. Произведение растворимости важнейших малорастворимых соединений .....	67
5. Константы ионизации кислот и оснований .....	68
6. Константы нестойкости комплексных ионов .....	70
7. Стандартные окислительные потенциалы .....	71
8. Молярная растворимость некоторых газов при 20 °С .....	75

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Многие химические реакции, протекающие в растворах, основаны на равновесных процессах с участием ионов. Правильный расчет ионных равновесий позволяет целенаправленно управлять химическими реакциями и создавать необходимые условия оптимального обеспечения технологических процессов, качественных и количественных аналитических определений. При изучении теоретических основ физической и аналитической химии необходимо привить учащимся навыки математического исследования различных равновесий, расчета условий и полноты протекания реакций, определения равновесных концентраций химических форм элементов в системе.

Учебно-методическое пособие состоит из четырех глав: «Химические равновесия в растворах электролитов», «Равновесия в гетерогенных системах», «Комплексные соединения», «Реакции окисления-восстановления». В основе проведения расчетов ионных равновесий лежит закон действующих масс, поэтому основное внимание уделено применимости данного закона для описания различных типов реакций. Для закрепления теоретических понятий в каждой главе приводится разбор решения типовых задач, причем в основу решения положены не готовые формулы, а их последовательный вывод на основании закона действующих масс.

Для удобства работы с пособием в приложение вынесены справочные данные по константам основных химических равновесий.

Данное учебно-методическое пособие является электронной версией учебно-методического пособия «Расчеты ионных равновесий в химии», изданного в издательстве ТГУ в 1998 г., с внесенными изменениями и дополнениями.

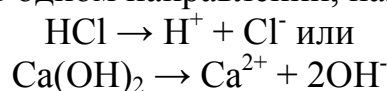
Автор выражает глубокую благодарность рецензентам за полезные замечания, учтенные при работе над рукописью. Любые отзывы и замечания об учебно-методическом пособии будут приняты с благодарностью (shvv@xf.tsu.ru).

# Глава 1. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

## 1. Сильные и слабые электролиты

Все вещества можно разделить на электролиты и неэлектролиты. К электролитам относятся вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток (например, водные растворы или расплавы  $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Вещества-неэлектролиты при расплавлении или растворении электрический ток не проводят (например,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ ).

Электролиты подразделяются на сильные и слабые. Сильные электролиты в растворах или расплавах практически полностью диссоциируют на ионы. При написании уравнений химических реакций это подчеркивается стрелкой в одном направлении, например



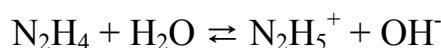
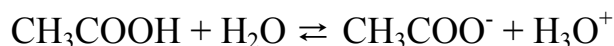
К сильным электролитам относятся вещества с гетерополярной или ионной кристаллической структурой (табл. 1).

Таблица 1

Сильные электролиты

Классы веществ	Пример	Диссоциация электролита
Сильные кислоты	$\text{HCl}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HBr}$ , $\text{HI}$ , $\text{HClO}_4$	$\text{HI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (водный раствор)
Сильные основания	$\text{KOH}$ , $\text{Ca(OH)}_2$ , $\text{Ba(OH)}_2$ , $\text{NaOH}$	$\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$ (расплав) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na(H}_2\text{O)}^+ + \text{OH}^-$ (водный раствор)
Хорошо растворимые соли	$\text{NaCl}$ , $\text{MgSO}_4$ , $\text{KI}$ , $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , $\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ (расплав) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ (водный раствор)

Слабые электролиты на ионы распадаются лишь частично. Наряду с ионами, в расплавах или растворах данных веществ присутствуют в подавляющем большинстве недиссоциированные молекулы. Процесс распада на ионы слабых электролитов называется ионизацией. Данный процесс обратим: параллельно с диссоциацией протекает обратный процесс – ассоциация. При записи уравнения реакции это подчеркивается двумя противоположно направленными стрелками:



К слабым электролитам относятся вещества с гомеополярной связью (табл. 2).

## Слабые электролиты

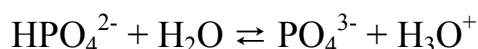
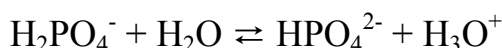
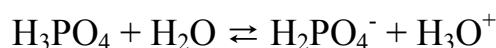
Классы веществ	Пример	Ионизация электролита
Малорастворимые соли	BaSO <sub>4</sub> , AgCl, Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub> ⇌ Ba <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Слабые кислоты	H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HF, органические кислоты	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ⇌ H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Слабые основания	Cu(OH) <sub>2</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , Co(OH) <sub>2</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub> ⇌ CuOH <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>

## 2. Общие принципы расчета химических равновесий

Теоретическое обоснование и расчеты ионных равновесий выполняются на основе различных химических и физических законов. Некоторые из этих законов применимы лишь к отдельным равновесиям и методам анализа, поэтому будут рассмотрены непосредственно при изложении материала, посвященного этим методам. В данной главе будут рассмотрены только общие понятия и законы, используемые при расчете ионных равновесий применительно к любым разделам и методам химии.

### 2.1. Условие материального баланса

Под условием материального баланса понимают неизменность содержания определенного вида атомов (или групп атомов) в процессе химического превращения веществ в изолированной системе. Например, в растворе фосфорной кислоты за счет ее диссоциации водород может находиться как в виде гидратированных ионов H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, так и входить в состав электронейтральных молекул H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и в состав ионов H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:



Условие материального баланса будет выражаться уравнением:

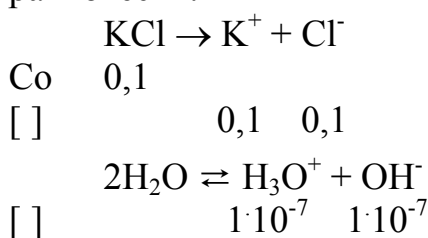
$$C_H = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] + \sum_{n=1}^3 [\text{H}_n\text{PO}_4^{m-}]$$

## 2.2. Принцип электронейтральности

Принцип электронейтральности заключается в том, что раствор, содержащий различные ионы, всегда должен оставаться электронейтральным. При этом должен быть учтен каждый ион в растворе, в том числе и не принимающий непосредственного участия в рассматриваемом равновесии. Условие электронейтральности можно описать выражением:

$$\sum C_i z_i = 0,$$

где  $C_i$  и  $z_i$  – концентрация и заряд  $i$ -го иона, содержащегося в растворе. Например, в 0,1 М водном растворе KCl будут существовать следующие равновесия:



Уравнение электронейтральности примет вид

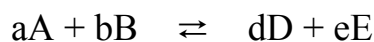
$$\sum C_i z_i = C_{\text{K}^+} z_{\text{K}^+} + C_{\text{Cl}^-} z_{\text{Cl}^-} + C_{\text{H}_3\text{O}^+} z_{\text{H}_3\text{O}^+} + C_{\text{OH}^-} z_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 0,1 - 1 \cdot 0,1 + 1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-7} = 0$$

## 2.3. Закон действия масс

Одним из фундаментальных законов химии является закон действующих масс (закон действия масс), открытый в 1884 г. норвежскими учеными К. Гульбергом и П. Вааге. В аналитической химии закон действующих масс является теоретической основой многих методов анализа, так как устанавливает количественные соотношения между веществами, участвующими в обратимых химических реакциях в момент достижения равновесия.

Вывод закона действующих масс можно провести, опираясь как на законы химической кинетики, так и термодинамики. Рассмотрим вывод закона действующих масс, опираясь на законы химической кинетики.

Рассмотрим обратимую химическую реакцию



Скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих частиц в степенях их стехиометрических коэффициентов. Тогда скорость прямой реакции равна

$$V_1 = k_1 [A]^a [B]^b,$$

а обратной реакции –

$$V_2 = k_2 [D]^d [E]^e.$$

В некоторый момент времени скорости прямой и обратной реакции выравниваются и достигают состояния равновесия:

$$V_1 = V_2,$$

следовательно,



$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[D]^d[E]^e$$

Сгруппировав постоянные величины с одной стороны, а переменные – с другой, получим:

$$\frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_1}{k_2} = K.$$

Данное выражение представляет собой математическую формулировку закона действующих масс: **для обратимой химической реакции в состоянии равновесия произведение равновесных концентраций (активностей) в степенях их стехиометрических коэффициентов, отнесенное к такому же произведению для исходных веществ, есть величина постоянная при данной температуре.** Константа химического равновесия не зависит от концентрации реагирующих веществ. С помощью константы химического равновесия можно характеризовать силу слабых электролитов (силу кислот и оснований, малорастворимых веществ, комплексных соединений и т.д.). На рис. 1 представлены основные типы химических равновесий, для описания которых применим закон действующих масс.

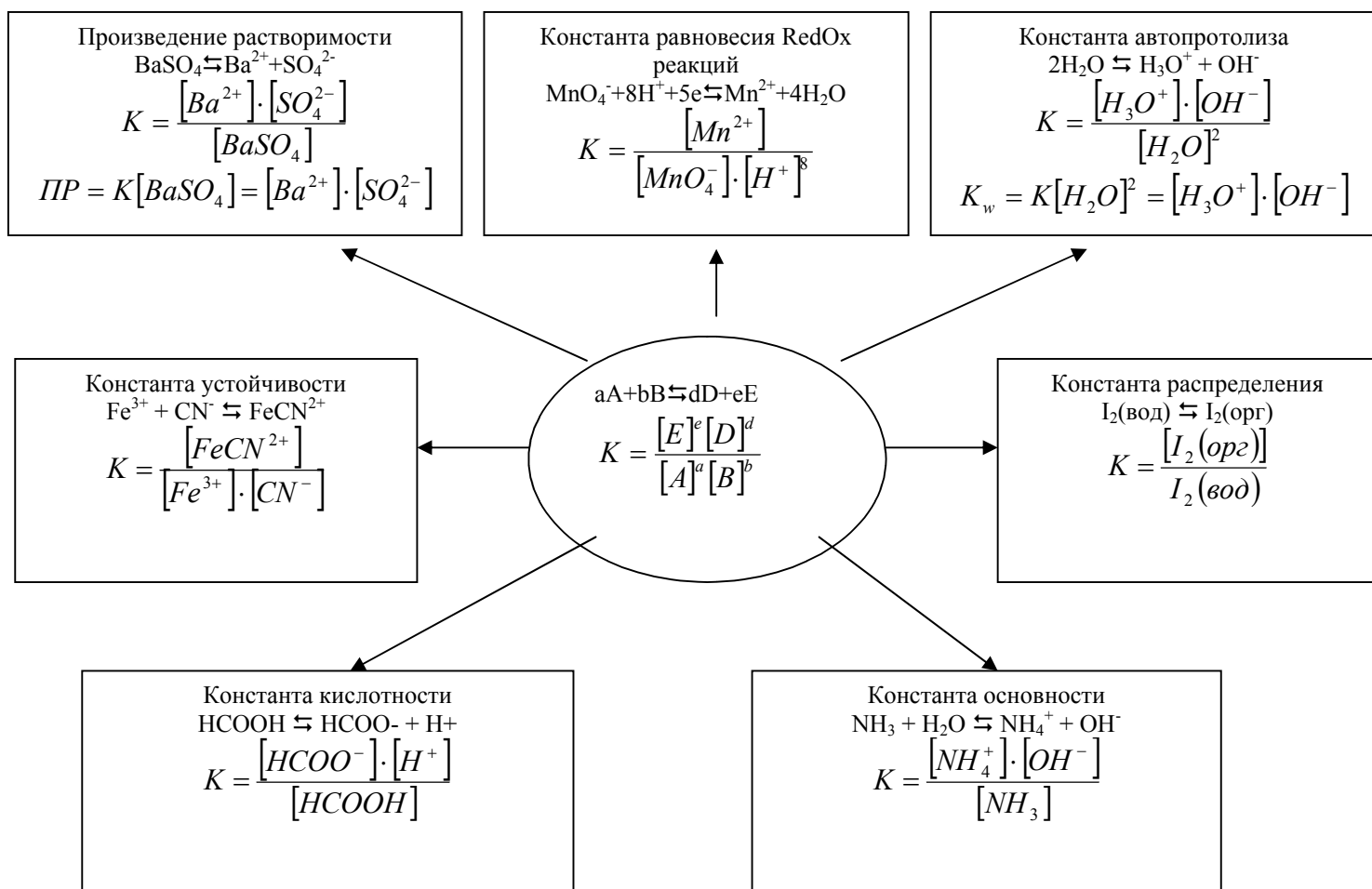
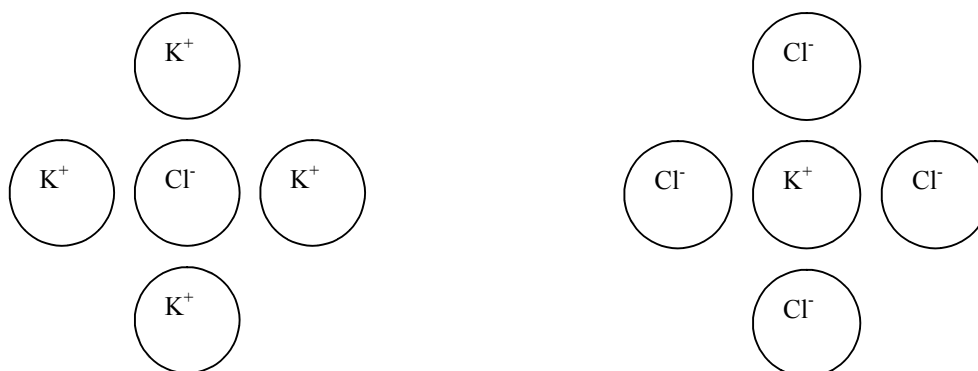


Рис.1. Закон действующих масс

### 3. Теория сильных электролитов

Сильные электролиты в растворах и расплавах полностью диссоциируют на ионы. Однако экспериментальные исследования электропроводности растворов сильных электролитов показывают, что ее величина несколько занижена по сравнению с той электропроводностью, которая должна была бы быть при 100 %-ной диссоциации. Такое несоответствие объясняется теорией сильных электролитов, предложенной Дебаем и Гюккелем. Согласно этой теории, в растворах сильных электролитов между ионами существует электростатическое взаимодействие. Вокруг каждого иона существует «ионная атмосфера» из ионов противоположного знака заряда. Например, в растворе KCl ионы Cl<sup>-</sup> окружены ионной атмосферой из ионов K<sup>+</sup>, а ионы калия – хлорид-ионами.



Эта «ионная атмосфера» тормозит движение ионов в растворе при пропускании постоянного электрического тока, что создает эффект неполной диссоциации молекул, т.е. кажущейся степени диссоциации. Определенная на опыте величина  $\alpha$  всегда несколько ниже истинной степени диссоциации вещества. Например, в 0,1 моль/л растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> экспериментальная величина  $\alpha=45\%$ .

Тормозящее движение ионов при пропускании постоянного электрического тока обусловлено двумя эффектами: электрофоретическим и релаксационным.

Электрофоретический эффект заключается в том, что под действием внешнего электрического поля ионы и ионные атмосферы из противоположных направлений перемещаются в противоположных направлениях. В результате действия между ионами электрических сил притяжения скорость движения ионов замедляется. Уменьшение электрической проводимости пропорционально электрофоретической силе трения.

При перемещении под действием внешнего электрического поля центральный ион выходит из центра ионной атмосферы, которая вновь создается в новом положении иона (релаксационный эффект). Образование и разрушение ионной атмосферы протекает с большой, но конечной скоростью, характеристикой которой служит время релаксации. Это время – величина, обратная скорости создания или разрушения ионной атмосферы.

Мерой электростатического взаимодействия всех ионов, присутствующих в растворе, является **ионная сила раствора  $\mu$** , которая

равна полусумме произведений квадрата заряда каждого из присутствующих в растворе ионов на его концентрацию, выраженную в моль/л:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 c$$

В связи с влиянием ионной силы раствора, та концентрация, согласно которой ион действует в растворе, называется активной концентрацией (а). Активность и концентрация связаны между собой выражением:

$$a = fc,$$

где  $f$  – коэффициент активности, который характеризует взаимодействие ионов.

Связь коэффициента активности с ионной силой раствора выражается формулами:

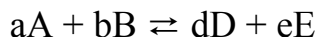
$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{\mu} \quad \text{при } \mu < 10^{-2};$$

$$\lg f = -\frac{0,5z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \text{при } 10^{-2} < \mu < 10^{-1}$$

$$\lg f = -\frac{0,5z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0,1z^2 \mu \quad \text{если } 0,1 < \mu < 1$$

Для нахождения коэффициентов активности можно использовать и справочные данные (табл. 3).

Константа равновесия, выраженная через активности, называется термодинамической. Например, для выражения



термодинамическая константа имеет вид:

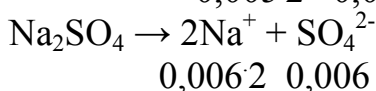
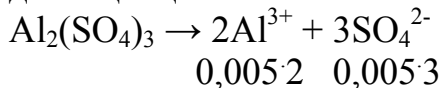
$$K_a = \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{[D]^d [E]^e f_D^d f_E^e}{[A]^a [B]^b f_A^a f_B^b} = K_c \frac{f_D^d f_E^e}{f_A^a f_B^b}$$

В таком виде закон действующих масс применим как к сильным электролитам, так и к смеси сильных и слабых электролитов.

**Пример.** Вычислить активность ионов алюминия в растворе, содержащем смесь  $Al_2(SO_4)_3$  ( $C=0,005$  моль/л) +  $Na_2SO_4$  ( $C=0,006$  моль/л).

Решение:

Ионная сила раствора складывается из всех ионов, образующихся при диссоциации сильных электролитов



$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 c = \frac{1}{2} (z_{Al^{3+}}^2 c_{Al^{3+}} + z_{SO_4^{2-}}^2 c_{SO_4^{2-}} + z_{Na^+}^2 c_{Na^+}) = 0,01 \cdot 3^2 + 0,021 \cdot 2^2 + 0,012 \cdot 1^2 = 0,093$$

$$\lg f = -\frac{0,5z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = -\frac{0,5 \cdot 3^2 \sqrt{0,093}}{1 + \sqrt{0,093}} = -1,05 \quad f_{Al^{3+}} = 0,089$$

$$a_{Al^{3+}} = c_{Al^{3+}} f_{Al^{3+}} = 0,00089 \text{ моль / л}$$

Ответ:  $a_{Al^{3+}} = 0,00089 \text{ моль / л}$ .

С ростом ионной силы и заряда иона коэффициент активности и активность иона уменьшается.

## 4. Классификация кислот и оснований

Первая теория, разделившая вещества на кислоты и основания, была предложена Аррениусом. Согласно Аррениусу, кислоты – это вещества, при диссоциации которых в водном растворе образуются ионы водорода  $H^+$ , а основания – вещества, при диссоциации которых образуются ионы гидроксила  $OH^-$ . Однако данная теория оказалась несостоятельной, так как не учитывала взаимодействия частиц растворенного вещества с растворителем. Так, например, невозможно было, опираясь на теорию Аррениуса, объяснить, почему при растворении некоторых солей в воде среда могла быть кислой или щелочной, а при переходе к неводным растворителям многие вещества полностью изменяли свои кислотно-основные свойства.

Разрешить данные противоречия пытались многие ученые. В начале XX века практически одновременно появились две теории кислот и оснований: теория Бренстеда–Лоури и теория Льюиса, развитая позднее Пирсоном. Наиболее общей теорией кислот и оснований является теория Усановича. Однако, круг явлений, с которыми сталкивается аналитическая химия, наиболее удовлетворительно описывается с позиций протолитической теории Бренстеда–Лоури. Эта теория удачно объясняет практически все процессы в растворах, а при рассмотрении неводных систем данная теория получила всеобщее признание.

### 4.1. Основные теории кислот и оснований

**Теория Льюиса.** По Льюису кислоты – вещества, принимающие пару электронов, основания – вещества, отдающие ее. При этом образуются ковалентные связи. В класс кислот попадают молекулы, образованные атомами с незаполненной восьмиэлектронной оболочкой ( $BF_3$ ,  $SO_3$ ), катионы-комплексообразователи ( $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  и др.), галогениды с ненасыщенными связями ( $TiCl_4$ ), молекулы с поляризованными двойными связями ( $CO_2$ ,  $SO_2$ ); в класс оснований – молекулы, содержащие свободные электронные пары ( $NH_3$ ,  $H_2O$ ), анионы, органические соединения с двойными и тройными связями, ароматические соединения.

Расширив классы веществ, теория Льюиса не смогла дать главного для химии: количественного критерия оценки силы кислот и оснований, который мог бы служить основой для аналитических расчетов кислотно-основных равновесий, например, определение pH.

**Теория Пирсона.** При взаимодействии кислоты-акцептора пары электронов с основанием-донором пары электронов не обязательно должна образовываться ковалентная связь, а могут возникать ионная и

координационная связи. Согласно данной теории в круг кислотно-основных реакций включаются реакции комплексообразования.

**Теория Усановича.** Кислоты – вещества, отдающие катионы или принимающие анионы (или электроны), основания – вещества, отдающие анионы (или электроны) и принимающие катионы. При такой формулировке в классы кислот и оснований включаются кислоты и основания Льюиса, окислители и восстановители.

#### 4.2. Протолитическая теория кислот и оснований

Теория Бренстеда–Лоури дает наиболее общие представления о кислотах и основаниях. Согласно данной теории **кислоты** – вещества или ионы, способные отдавать ион водорода (протон), **основания** – вещества или ионы, способные принимать протоны. Есть вещества, способные быть и донорами, и акцепторами протонов, их называют амфолитами. Кислоты и основания могут быть молекулярными, катионными и анионными (табл. 3, 4).

Таблица 3

**Кислоты (по теории Бренстеда–Лоури)**

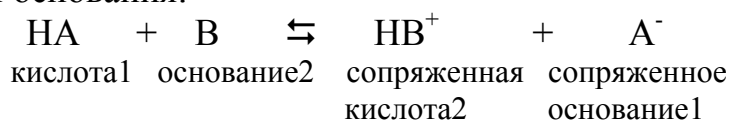
Тип кислоты	Пример	Реакция кислотно-основного взаимодействия в водном растворе
Молекулярные кислоты	HCl, H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , HCOOH, H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S + H <sub>2</sub> O ⇌ HS <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> К-та1 осн2 осн1 к-та2
Катионные кислоты	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>2</sub> , [Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> , H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ NH <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> К-та1 осн2 осн1 к-та2
Анионные кислоты	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> К-та1 осн2 осн1 к-та2

Таблица 4

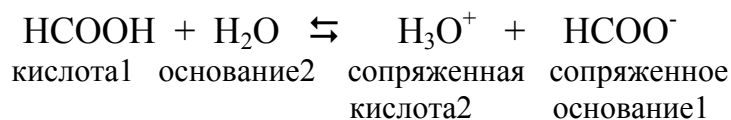
**Основания (по теории Бренстеда–Лоури)**

Тип основания	Пример	Реакция кислотно-основного взаимодействия в водном растворе
Молекулярные основания	NH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> Осн1 к-та2 к-та1 осн2
Катионные основания	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH] <sup>2+</sup> , [Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH] <sup>+</sup>	[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH] <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ [Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>
Анионные основания	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , HCOO <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ HNO <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup> Осн1 к-та2 к-та1 осн2

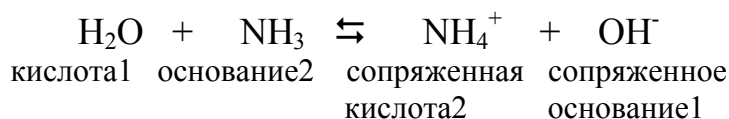
Все реакции кислотно-основного взаимодействия по теории Бренстеда–Лоури состоят в обратимом переносе протона от кислоты к основанию. В результате такого переноса образуется пара новых частиц, одна из которых способна отдавать протон, а другая – его принимать. Таким образом, при взаимодействии кислоты и основания образуются сопряженные с ними кислоты и основания:



Например,

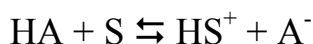


или

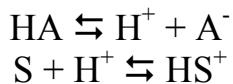


Все вещества лишь потенциально могут быть кислотами или основаниями. Проявить свои кислотные или основные свойства они могут лишь в протолитической реакции. Одним из компонентов протолитической реакции может быть растворитель, поэтому существенным достоинством протолитической теории является учет влияния растворителя на процесс кислотно-основного взаимодействия. Растворитель рассматривается не только как физическая среда с определенным значением диэлектрической проницаемости, но и как вещество, которое химически реагирует с кислотой или основанием.

При взаимодействии кислоты НА с растворителем S протекает реакция



Это взаимодействие является результатом протекания двух сопряженных реакций: реакции отщепления протона от кислоты и реакции его присоединения молекулой растворителя, выступающей в данном случае в роли основания



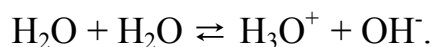
Следовательно, суммарная константа протолитического равновесия определяется отношением двух констант:

$$K_{\text{HS}^+} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}]}{[\text{HS}^+]} \quad \text{и} \quad K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$
$$K_{\text{HAS}} = \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{HS}^+}} = \frac{[\text{HS}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{S}]}$$

Это означает, что возможность кислоты диссоциировать в данном растворителе определяется способностью кислоты к отщеплению протона и способностью основания к его присоединению.

### 4.3. Ионное произведение воды

Наиболее важным из всех растворителей является вода. Вода, являясь слабым электролитом, в незначительной степени подвергается ионизации с образованием ионов гидроксония и гидроксила:



По закону действия масс константу равновесия процесса ионизации воды можно записать в виде:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Измерение электропроводности чистой воды показало, что концентрации  $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л, а концентрация чистой воды равна  $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56$  моль/л. Тогда константа ионизации воды может быть легко рассчитана по закону действия масс:

$$K = \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{55,56} = 1,78 \cdot 10^{-16}$$

Диссоциация воды очень незначительна, поэтому концентрацию ее можно считать практически неизменной и вывести в константу, тогда

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14},$$

т.е. произведение концентрации ионов воды есть величина постоянная при данной температуре. Ее называют ионным произведением воды и обозначают  $K_w$ .

Диссоциация воды возрастает с повышением температуры. Так при 99–100 °С ионное произведение воды равно  $1 \cdot 10^{-12}$ , а концентрации ионов гидроксония и гидроксила равна  $1 \cdot 10^{-6}$ .

Соотношение концентраций ионов гидроксония и гидроксила определяет кислотность среды:

если  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$  – среда кислая;

если  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$  – среда щелочная;

если  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$  – среда нейтральная.

Так как концентрации ионов гидроксония и гидроксила в нейтральном растворе равны  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л – величине очень маленькой, то кислотность раствора целесообразно характеризовать не концентрацией, а водородным или гидроксильным показателем (отрицательным логарифмом концентрации):

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{или} \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

В соответствии с этим, характер среды водных растворов можно определить следующими значениями pH:

pH < 7 – среда кислая;

pH = 7 – среда нейтральная;

pH > 7 – среда щелочная.

Если прологарифмировать выражение для ионного произведения воды и умножить левую и правую части на –1, то можно получить выражение, связывающее pH и pOH раствора:

$$-\lg 1 \cdot 10^{-14} = -\lg[H^+] - \lg[OH^-]$$

$$14 = pH + pOH$$

Так как в реальных растворах существуют межмолекулярные взаимодействия, кислотность среды нужно характеризовать не концентрацией ионов водорода (гидроксония), а их активностью, поэтому для pH раствора можно дать следующее определение: **pH – это отрицательный логарифм активности ионов водорода:**

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

#### 4.4. Сила кислот и оснований

Способность кислоты отдавать протон, а основания – его принимать, можно охарактеризовать константами равновесий, которые называют соответственно константой кислотности (константой ионизации кислоты)  $K_a$  и константой основности (константой ионизации основания)  $K_b$ .

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad \text{и} \quad K_b = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{B^+}}{a_{BOH}}$$

или, с учетом влияния растворителя и постоянства его активности,

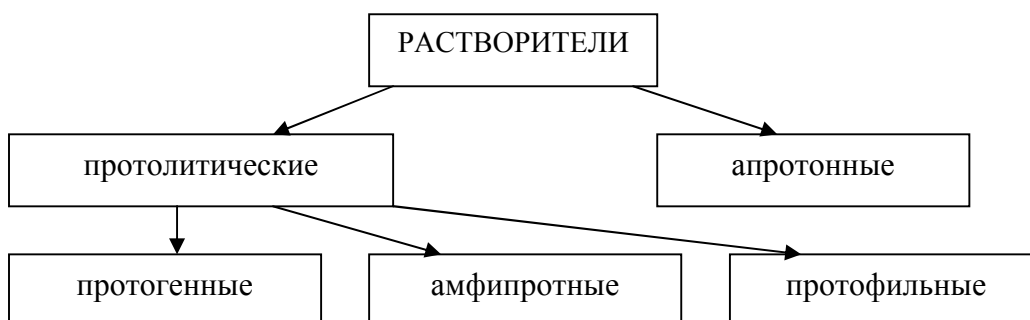
$$K_a = \frac{a_{SH_2^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad \text{и} \quad K_b = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{S^-}}{a_B}$$

Константы кислотности и основности сопряженной пары связаны между собой. Перемножив выражения для  $K_a$  и  $K_b$ , получим выражение:

$$\frac{a_{SH_2^+} \cdot a_{A^-} \cdot a_{HA} \cdot a_{S^-}}{a_{HA} \cdot a_{A^-}} = a_{SH_2^+} \cdot a_{S^-} = K_{HS},$$

из которого следует, что чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное основание.

### 5. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей



Согласно протолитической теории все растворители подразделяются на протолитические и апротонные. Протолитические растворители бывают протогенными (кислыми), протофильными (основными) и амфипротными (амфотерными).

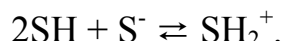


## Характеристика растворителей

Растворители	Характеристика
Протолитические	Растворители, способные участвовать в реакциях кислотно-основного взаимодействия. Протолитические растворители могут проявлять кислотные, основные или амфотерные свойства
Апротонные	Растворители, не обладающие ни кислотными, ни основными свойствами. В кислотно-основных реакциях данные растворители участия не принимают. К апротонным относятся, например, углеводороды и их галогенопроизводные, бензол, гексан, хлороформ
Протогенные (кислые)	Растворители, обладающие только кислотными свойствами. Данные вещества являются донорами протонов, в них легко диссоциируют основания, а диссоциация кислот затруднена
Протофильные (основные)	Растворители, молекулы которых легко присоединяют протоны. В таких растворителях диссоциация кислот усиливается, а диссоциация оснований заметно ослабевает
Амфипротные (амфотерные)	Растворители, молекулы которых могут, как присоединять, так и отдавать протоны. К ним относятся, например, вода, метанол, этанол, фенолы. В амфипротных растворителях, которые приблизительно в одинаковой степени являются акцепторами и донорами протонов, диссоциируют и кислоты и основания

Приведенная классификация достаточно условна, так как амфотерность присуща большинству протолитических растворителей в определенных условиях.

Важнейшая особенность амфипротных растворителей – способность к передаче протона от одной молекулы растворителя к другой:



Такие процессы, в которых одна молекула растворителя проявляет свойства кислоты, а другая – основания, называются реакциями самоионизации растворителя или **автопротолизом**. Катион, образующийся из молекулы растворителя ( $SH_2^+$ ), называется лионий, а анион ( $S^-$ ) – лиат. Для воды ион  $H_3O^+$  называется гидроксонием, а  $OH^-$  – гидроксидом.

Характеристикой равновесия автопротолиза служит константа автопротолиза  $K_{SH}$ :

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

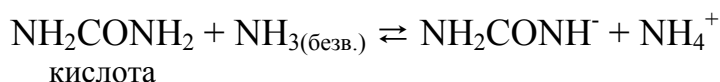
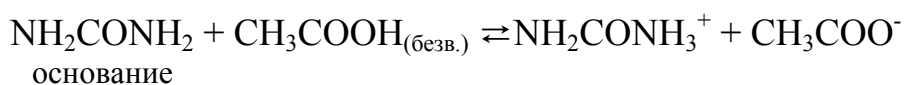
Величина, равная  $-\lg a_{SH_2^+}$  обозначается рН. Как и для водных растворов, соотношение активностей лиония и лиата определяет реакцию среды:

$$a_{SH_2^+} = a_{S^-}, pH = 1/2 pK_{SH} \text{ – среда нейтральная;}$$

$$a_{SH_2^+} > a_{S^-}, pH < 1/2 pK_{SH} \text{ – среда кислая;}$$

$$a_{SH_2^+} < a_{S^-}, pH > 1/2 pK_{SH} \text{ – среда щелочная.}$$

При взаимодействии с амфипротными растворителями растворенные вещества могут проявлять как кислотные, так и основные свойства, например, мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , растворяясь в безводной уксусной кислоте, проявляет свойства основания, в жидком аммиаке – свойства кислоты, а ее водные растворы – нейтральны:



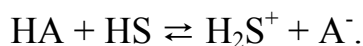
Важная роль растворителя в кислотно-основных реакциях ярко проявляется в нивелирующем и дифференцирующем эффектах. В соответствии с этим все растворители делят на две группы: нивелирующие растворители и дифференцирующие растворители.

Нивелирующие растворители – это растворители, в которых сохраняется соотношение в силе кислот или оснований, характерное для водных растворов этих электролитов. К нивелирующим растворителям относятся в первую очередь химические соединения, содержащие гидроксильные группы, например, спирты, фенолы и др.

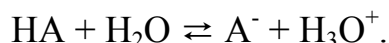
Дифференцирующие растворители – это растворители, в которых проявляется значительное различие в силе кислот и оснований. В этих растворителях соотношение в силе электролитов иное, чем в водных растворах. Обычно такие растворители не обладают четко выраженными свойствами доноров или акцепторов протонов.

Рассмотрим влияние дифференцирующих свойств растворителя на силу кислот и оснований.

При диссоциации кислоты  $\text{HA}$  в растворителе  $\text{HS}$  устанавливается равновесие:



Для водного раствора равновесие запишется в виде:



Данное равновесие является результатом протекания двух сопряженных реакций:



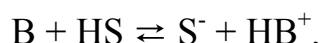
Следовательно, суммарная константа двойного протолитического равновесия, которая является константой кислотной диссоциации кислоты в данном растворителе  $\text{HS}$ , определяется произведением констант отдельных стадий:

$$K_a^{\text{HS}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{S}^+}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{K_a}{K_{a,\text{HS}}} = K_a \cdot K_{b,\text{HS}}$$

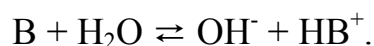
Из данного уравнения следует, что константа диссоциации кислоты  $\text{HA}$  в растворителе  $\text{HS}$  зависит как от кислотных свойств кислоты ( $K_a$ ), так и

от основных свойств основания ( $K_{b,HS}$ ), то есть диссоциация кислоты будет увеличиваться с увеличением основных свойств растворителя.

При диссоциации основания В в растворителе HS устанавливается равновесие:



Для водного раствора равновесие запишется в виде:



Данное равновесие является результатом протекания двух сопряженных реакций:



Суммарная константа этих равновесий – константа основной диссоциации основания В в растворителе HS будет равна

$$K_{b,HS} = K_1 \cdot K_2 = K_b \cdot K_{a,HS}$$

Следовательно, диссоциация основания будет возрастать с увеличением кислотных свойств растворителя.

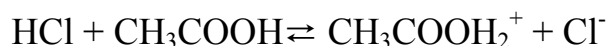
Константы  $K_{a,HS}$  и  $K_{b,HS}$  одной и той же протолитической пары в данном растворителе связаны между собой следующим соотношением:

$$K_{a,HS} \cdot K_{b,HS} = K_{HS} \quad \text{или} \quad pK_{a,HS} + pK_{b,HS} = pK_{HS}$$

Эта зависимость позволяет оценить силу кислоты или основания в растворителе HS, зная константу диссоциации сопряженного протолита и константу автопротолиза растворителя.

При расчете рН растворов кислот и оснований следует учитывать равновесную концентрацию ионов лиония и лиата, образующихся в результате автопротолиза растворителя, если концентрации частиц соизмеримы. Так, при расчете равновесий в водных растворах реакцию автопротолиза необходимо учитывать, если равновесные концентрации ионов  $H_3O^+$  или  $OH^-$  меньше  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

**Пример.** Константа диссоциации HCl в безводной уксусной кислоте равна  $1 \cdot 10^{-5}$ . Оценить силу сопряженного основания, если  $K_{CH_3COOH} = 2,5 \cdot 10^{-13}$ .



$$K_{HCl}^{CH_3COOH} \cdot K_{Cl^-}^{CH_3COOH} = K_{CH_3COOH}$$

$$K_{Cl^-}^{CH_3COOH} = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

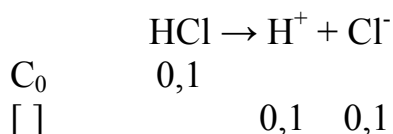
## 6. Расчет pH в кислотно-основных системах

### 6.1. Расчет pH сильных кислот и оснований

Сильные кислоты и основания в водных растворах практически полностью диссоциируют на ионы. Так как в таких системах в значительной степени проявляются межйонные взаимодействия, то при расчете pH необходимо учитывать ионную силу раствора.

**Пример 1.** Рассчитать pH и кажущуюся степень диссоциации в 0,1 М растворе соляной кислоты.

Решение:



Так как HCl является сильным электролитом, то при расчете pH раствора необходимо учитывать ионную силу раствора:

$$\mu = \frac{1}{2}(C_{\text{H}^+} \cdot z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2) = 0,5 \cdot (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1$$

Для данной ионной силы по справочнику найдем значение коэффициента активности для ионов  $\text{H}^+$  (или рассчитаем Гл.1):

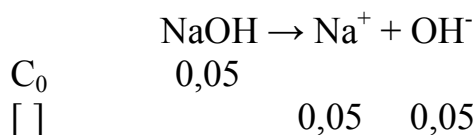
$$f_{\text{H}^+} = 0,83, \quad \text{тогда } a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+} = 0,1 \cdot 0,83 = 0,083, \text{ а}$$
$$pH = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg 0,083 = 1,08$$

Кажущаяся степень диссоциации кислоты составит

$$\alpha = \frac{a_{\text{H}^+}}{C_{\text{HCl}}} = \frac{0,083}{0,1} \cdot 100 = 83\%.$$

**Пример 2.** Рассчитать pH и кажущуюся степень диссоциации основания в водном растворе 0,05 моль/л NaOH.

Решение:



Так как NaOH является сильным электролитом, при расчете pH необходимо учитывать ионную силу раствора:

$$\mu = \frac{1}{2}(C_{\text{OH}^-} \cdot z_{\text{OH}^-}^2 + C_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2) = 0,5 \cdot (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05$$

Коэффициент активности иона  $\text{OH}^-$  при данной ионной силе раствора равен  $f_{\text{OH}^-} = 0,81$ , тогда  $a_{\text{OH}^-} = f_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{OH}^-} = 0,05 \cdot 0,81 = 0,041$ , а

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg a_{\text{OH}^-} = 14 + \lg 0,041 = 12,61.$$

Кажущаяся степень диссоциации NaOH  $\alpha = \frac{a_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NaOH}}} = \frac{0,041}{0,05} \cdot 100 = 82\%.$

## 6.2. Расчет pH слабых одноосновных кислот и однокислотных оснований

Слабые кислоты и основания в водных растворах диссоциируют лишь частично, поэтому расчеты равновесных концентраций проводят, опираясь на закон действия масс. Расчет равновесных концентраций, pH, степени диссоциации для раствора слабой кислоты можно проводить, опираясь на формулы:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]} \quad [H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{HA}} \quad pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_{HA}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{HA}}} \cdot 100\%$$

а для растворов слабых однокислотных оснований:

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B]} \quad [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_B} \quad pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_B$$

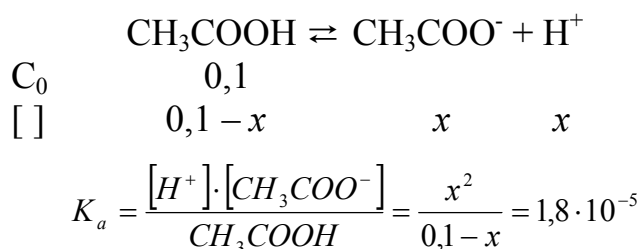
$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_B \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_B}} \cdot 100\%$$

однако при решении задач лучше каждый раз выводить данные выражения, опираясь на закон действия масс. Особенно это важно при расчете ионных равновесий в многокомпонентных системах.

В растворах слабых электролитов концентрация ионов мала, межйонные взаимодействия проявляются в незначительной степени, коэффициенты активности ионов стремятся к единице, поэтому расчеты можно проводить без учета влияния ионной силы раствора.

**Пример 1.** Рассчитать равновесные концентрации, pH и степень диссоциации водного раствора 0,1 моль/л  $CH_3COOH$ :

Решение:



Если отношение  $\frac{C}{K_a} > 400$ , тогда x в знаменателе можно пренебречь:

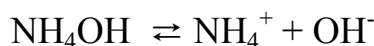
$$[H^+] = x = \sqrt{0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

степень диссоциации  $\alpha = \frac{[H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 100\% = 1,34\%$ , а

$$pH = -\lg[H^+] = 2,87$$

**Пример 2.** Рассчитать равновесные концентрации, pH и степень диссоциации водного раствора 0,1 моль/л  $NH_4OH$ .

Решение:



$$\begin{array}{l}
C_0 \quad \quad \quad 0,1 \\
[ ] \quad \quad \quad 0,1 - x \quad \quad x \quad \quad x \\
K_a = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{NH_4OH} = \frac{x^2}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \\
[OH^-] = x = \sqrt{0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,34 \cdot 10^{-3} \\
\alpha = \frac{[OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 100\% = 1,34\% \\
pH = 14 - pOH = 14 + \lg[OH^-] = 11,13
\end{array}$$

### 6.3. Расчет pH слабых одноосновных кислот и однокислотных оснований в присутствии сильного электролита, содержащего и не содержащего одноименные ионы

При расчете равновесных концентраций и pH слабых одноосновных кислот и однокислотных оснований в присутствии сильного электролита, не содержащего одноименные ионы, необходимо учитывать влияние ионной силы раствора. Ионная сила в таких системах определяется только ионами сильного электролита. За счет влияния ионной силы активная концентрация ионов слабого электролита снижается, вследствие чего равновесие в реакции диссоциации смещается вправо. Сильные электролиты повышают степень ионизации слабого электролита, если сильный электролит не содержит одноименных ионов.

При расчете равновесных концентраций и pH слабых одноосновных кислот и однокислотных оснований в присутствии сильного электролита, содержащего одноименные ионы, необходимо учитывать как влияние ионной силы раствора, так и влияние концентрации одноименных ионов. За счет межйонных взаимодействий понижается активная концентрация ионов слабого электролита, что приводит к смещению равновесия вправо, а одноименные ионы сильного электролита смещают равновесие влево. Ионная сила определяется ионами сильного электролита. Как правило, присутствие одноименных ионов понижает степень ионизации слабого электролита.

**Пример 1.** Рассчитать равновесные концентрации, pH и степень диссоциации водного раствора 0,1 моль/л  $CH_3COOH$  в присутствии 0,1 М KCl.

Решение:

Ионная сила раствора определяется ионами сильного электролита:

$$\begin{array}{l}
\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^- \\
C_0 \quad \quad 0,1 \\
[ ] \quad \quad \quad 0,1 \quad 0,1 \\
\mu = \frac{1}{2} (C_{K^+} \cdot z_{K^+}^2 + C_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2) = 0,5 \cdot (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1
\end{array}$$

Для данной ионной силы по справочнику найдем значение коэффициента активности для ионов  $H^+$  и  $CH_3COO^-$ :

$$f_{H^+}=0,83, \quad f_{CH_3COO^-}=0,775$$

$$\begin{array}{l}
 CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \\
 C_0 \quad 0,1 \\
 [ ] \quad 0,1 - x \quad 0,775x \quad 0,83x \\
 K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{0,775 \cdot 0,83 \cdot x^2}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \\
 [H^+] = x = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,775 \cdot 0,83}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \\
 \alpha = \frac{[H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 100\% = 1,7\%, \\
 pH = -\lg[H^+] = 2,77
 \end{array}$$

**Пример 2.** Рассчитать pH и степень диссоциации водного раствора 0,1 моль/л  $CH_3COOH$  в присутствии 0,1 М  $HCl$ .

Решение:

Ионная сила раствора определяется ионами сильного электролита:

$$\begin{array}{l}
 HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \\
 C_0 \quad 0,1 \\
 [ ] \quad 0,1 \quad 0,1 \\
 \mu = \frac{1}{2}(C_{H^+} \cdot z_{H^+}^2 + C_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2) = 0,5 \cdot (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1
 \end{array}$$

Для данной ионной силы по справочнику найдем значение коэффициента активности для ионов  $H^+$  и  $CH_3COO^-$ :

$$f_{H^+}=0,83, \quad f_{CH_3COO^-}=0,775$$

$$\begin{array}{l}
 CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \\
 C_0 \quad 0,1 \quad 0,1 \\
 [ ] \quad 0,1 - x \quad 0,775x \quad 0,83(0,1+x) \\
 K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{0,775 \cdot x \cdot 0,83 \cdot (x+0,1)}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}
 \end{array}$$

Так как отношение  $\frac{C}{K_a} > 400$ , то  $x$  в знаменателе и в числителе, стоящим в скобках, можно пренебречь ( $x \ll 0,1$ ):

$$\begin{array}{l}
 x = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,775 \cdot 0,83} = 2,8 \cdot 10^{-6} \\
 \alpha = \frac{[H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{2,8 \cdot 10^{-6}}{0,1} \cdot 100\% = 2,8 \cdot 10^{-3}\%, \\
 pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,83 \cdot (0,1 + 2,8 \cdot 10^{-6}) = 1,08
 \end{array}$$

В данном случае pH раствора определяется ионами водорода, образовавшимися в результате диссоциации сильной кислоты. Влияние

ионов  $H^+$ , образовавшихся в результате диссоциации слабой кислоты, незначительно, и их вкладом можно пренебречь.

**Пример 3.** Рассчитать равновесные концентрации, рН и степень диссоциации водного раствора 0,1 моль/л  $NH_4OH$  в присутствии 0,05 М  $K_2SO_4$ .

Решение:

$$\begin{array}{r}
 \\
 C_0 \\
 [ ]
 \end{array}
 \begin{array}{r}
 K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-} \\
 0,05 \\
 2 \cdot 0,05 \quad 0,05
 \end{array}$$

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{K^+} \cdot z_{K^+}^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot z_{SO_4^{2-}}^2) = 0,5 \cdot (0,05 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,02$$

Коэффициенты активности ионов при данной ионной силе равны (данные справочника):  $f_{NH_4^+} = f_{OH^-} = 0,86$

$$\begin{array}{r}
 \\
 C_0 \\
 [ ]
 \end{array}
 \begin{array}{r}
 NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \\
 0,1 \\
 0,1 - x \quad 0,086 \cdot x \quad 0,086 \cdot x
 \end{array}$$

$$K_a = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{0,086^2 \cdot x^2}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[OH^-] = x = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,86^2}} = 1,56 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha = \frac{[OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{1,56 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 100\% = 1,56\%$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[OH^-] = 11,2$$

**Пример 4.** Рассчитать равновесные концентрации, рН и степень диссоциации водного раствора 0,1 моль/л  $NH_4OH$  в присутствии 0,05 М  $Ba(OH)_2$ .

Решение:

$$\begin{array}{r}
 \\
 C_0 \\
 [ ]
 \end{array}
 \begin{array}{r}
 Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^- \\
 0,05 \\
 0,05 \quad 2 \cdot 0,05
 \end{array}$$

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{OH^-} \cdot z_{OH^-}^2 + C_{Ba^{2+}} \cdot z_{Ba^{2+}}^2) = 0,5 \cdot (0,05 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,02$$

Коэффициенты активности ионов при данной ионной силе равны (данные справочника):  $f_{NH_4^+} = f_{OH^-} = 0,86$

$$\begin{array}{r}
 \\
 C_0 \\
 [ ]
 \end{array}
 \begin{array}{r}
 NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \\
 0,1 \\
 0,1 - x \quad 0,086 \cdot x \quad 0,086 \cdot (x + 0,1)
 \end{array}$$

$$K_a = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{0,086^2 \cdot x \cdot (0,1 + x)}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$x = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,86^2} = 2,4 \cdot 10^{-6} \quad [OH^-] = (2,4 \cdot 10^{-6} + 0,1) \cdot 0,86 = 0,086$$



$$\alpha = \frac{[OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{2,4 \cdot 10^{-6}}{0,1} \cdot 100\% = 2,4 \cdot 10^{-3}\%$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[OH^-] = 12,9$$

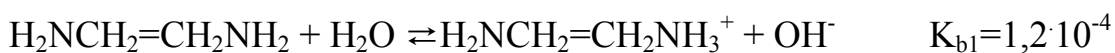
#### 6.4. Расчет pH слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато и каждая ступень диссоциации характеризуется ступенчатой константой. Разница в ступенчатых константах диссоциации обычно составляет несколько порядков, поэтому для расчета концентрации ионов можно ограничиться учетом диссоциации по первой ступени.

**Пример.** Вычислить pH 0,1 М водного раствора этилендиамина.

**Решение:**

Этилендиамин является двухкислотным основанием:



$$K_{b1} \gg K_{b2},$$

поэтому диссоциацию этилендиамина можно рассматривать только по первой ступени.



$$C^0 \quad 0,1$$

$$[ ] \quad 0,1 - x$$

$$K_b = \frac{[H_3NCH_2=CH_2NH_3^+] \cdot [OH^-]}{[H_2NCH_2=CH_2NH_2]} = \frac{x^2}{0,1 - x} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

$$[OH^-] = x = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 3,46 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - \lg 3,46 \cdot 10^{-3} = 11,54$$

Многоосновные кислоты и многокислотные основания в зависимости от pH раствора могут существовать в виде недиссоциированных молекул, а также в виде различных ионов. Например, фосфорная кислота ( $H_3PO_4$ ) в водном растворе может находиться в виде  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ . В зависимости от pH, какая-то из форм может преобладать в растворе. Определение концентраций удобно проводить через расчет мольных долей для каждой из форм:

$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{C_{(H_3PO_4)}}, \quad \alpha_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{C_{(H_3PO_4)}}, \quad \alpha_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{C_{(H_3PO_4)}}, \quad \alpha_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_{(H_3PO_4)}}$$

где  $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$ .

**Пример.** Построить зависимость концентрации всех форм, образующихся при диссоциации фосфорной кислоты, от pH раствора.

**Решение:**

Выразим  $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  через  $[H_3O^+]$  (или  $[H^+]$ ),  $K_1, K_2, K_3$ .

$$\begin{aligned}
\text{H}_3\text{PO}_4 &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ & K_{a1} &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \\
\text{H}_2\text{PO}_4^- &\rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ & K_{a2} &= \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \\
\text{HPO}_4^{2-} &\rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ & K_{a3} &= \frac{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \\
[\text{H}_2\text{PO}_4^-] &= \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]}, & [\text{HPO}_4^{2-}] &= \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^2}, \\
[\text{PO}_4^{3-}] &= \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^3}. \\
C_{\text{H}_3\text{PO}_4} &= [\text{H}_3\text{PO}_4] + \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2} [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^3}
\end{aligned}$$

Мольная доля – это отношение концентрации частицы данного вида к суммарной концентрации всех частиц:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}\alpha_0}{[\text{H}^+]} \quad \alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}\alpha_0}{[\text{H}^+]^2} \quad \alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}\alpha_0}{[\text{H}^+]^3}$$

Подставляя в данные выражения определенные значения рН (концентрации ионов  $\text{H}^+$ ), можно рассчитать мольные доли для всех частиц, находящихся в растворе. Полученные данные можно представить в виде диаграммы (рис. 2).

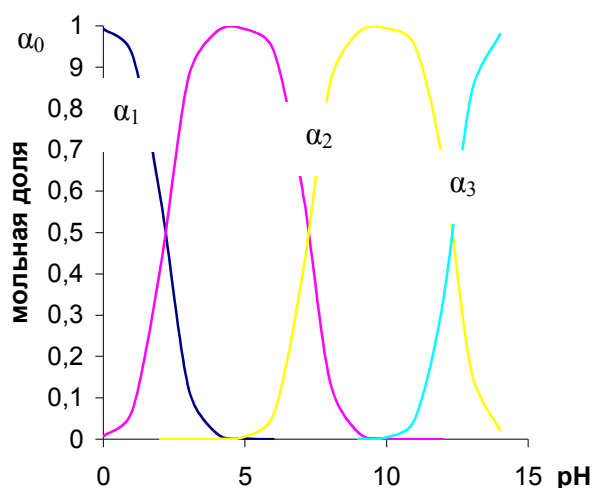
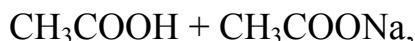


Рис. 2. Диаграмма состояния  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при различных значениях рН

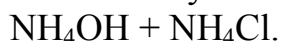
## 7. Буферные растворы

Буферными растворами, или буферными смесями, называют растворы, способные сохранять постоянным значение pH среды при добавлении небольших количеств кислот или щелочей и при разведении растворителем.

Буферные растворы представляют собой смеси, содержащие кислоту и сопряженное ей основание, например, смесь слабой кислоты и сопряженного ей сильного основания:



или слабого основания и сопряженной ему сильной кислоты:



Буферные растворы в химии используют для создания и поддержания определенной кислотности раствора.

Действие буферной системы основано на том, что отдельные ее компоненты оказывают сопротивление при введении в раствор сильных кислот и оснований, связывая ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  или  $\text{OH}^-$ . В результате образуются слабые электролиты, а pH раствора остается практически неизменным.

Например, если к аммиачному буферному раствору, состоящему из 1 моль  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 1 моль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  добавить 0,1 моль  $\text{HCl}$ , то произойдет нейтрализация соляной кислоты гидроксидом аммония, в результате чего концентрация последнего уменьшится до 0,9 моль, а концентрация соли – хлорида аммония – увеличится до 1,1 моль, pH раствора при этом останется практически неизменным. Если к этой же смеси добавить 0,1 моль щелочи –  $\text{NaOH}$ , то ионы гидроксила свяжутся свободными ионами  $\text{NH}_4^+$ . Количества компонентов смеси составят:  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 1,1 моль,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 0,9 моль.

Основными характеристиками буферных растворов являются область постоянного значения pH и буферная емкость. Область постоянного значения pH определяется константой диссоциации слабой кислоты или слабого основания и соотношением концентраций сопряженной пары: кислоты и основания.

Расчет pH буферного раствора основывается на законе действия масс с учетом влияния одноименных ионов.

### 7.1. Расчет pH буферных растворов

Для расчета можно воспользоваться выражениями:

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_k}{C_s} \quad \text{или} \quad pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_{осн}}{C_s}.$$

Данные выражения справедливы для расчета pH буферных растворов, образованных одноосновными кислотами или основаниями и их солями при условии, что  $[\text{HA}] = C_{\text{HA}}$ ,  $[\text{A}^-] = C_{\text{A}^-}$ .

Если данное условие не выполняется, тогда расчет pH необходимо проводить по полному выражению:

$$pH = pK_a - \frac{C_{HA} - [H^+]}{C_A + [H^+]}$$

Для буферных растворов, образованных слабой многоосновной кислотой и кислой солью этой кислоты (сопряженным основанием), рН рассчитывается по выражению

$$pH = pK_{H_n A} - \lg \frac{C_{H_n A}}{C_{H_{(n-1)} A^-}}$$

Если буферная смесь состоит из кислой соли (кислоты) и средней соли (основания), то формула для расчета рН имеет вид:

$$pH = pK_{HA^-} - \lg \frac{C_{HA^-}}{C_{A^{2-}}}$$

**Пример 1.** Рассчитать рН буферного раствора, состоящего из 1 М  $NH_4OH$  и 1 М  $NH_4Cl$ . Как изменится рН данного раствора, если к 500 мл его добавить 200 мл 0,1 моль/л раствора  $NaOH$ ?

Решение:

$$\begin{array}{l} NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \\ C^0 \quad \quad 1 \quad \quad 1 \\ [ ] \quad \quad 1-x \quad 1+x \quad x \\ K = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{(1+x)x}{1-x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \\ [OH^-] = x = 1,8 \cdot 10^{-5} \\ pH = 14 - pOH = 14 + \lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 9,26 \end{array}$$

При добавлении к 500 мл буферной смеси 200 мл щелочи происходит разбавление раствора, при этом начальные концентрации всех веществ изменятся:

$$C_{NH_4OH} = C_{NH_4Cl} = \frac{1 \cdot 0,5}{0,5 + 0,2} = 0,71, \quad C_{NaOH} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,2 + 0,5} = 0,286$$

$$\begin{array}{l} NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \\ C^0 \quad \quad 0,71 \quad 0,71 \quad 0,29 \\ [ ] \quad \quad 0,71-x \quad 0,71+x \quad 0,29+x \\ K = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{(0,71+x)(0,29+x)}{0,71-x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \\ pH=9,4 \\ \Delta pH=9,4-9,26=0,14 \end{array}$$

**Пример 2.** Вычислить рН раствора, полученного при смешении 30 мл  $KH_2PO_4$  (0,2 моль/л) и 10 мл  $HCl$  (0,1 моль/л).

При смешивании 30 мл  $KH_2PO_4$  (0,2 моль/л) и 10 мл  $HCl$  (0,1 моль/л) соляная кислота расходуется полностью и образуется эквивалентное количество  $H_3PO_4$ :



Концентрации кислоты и сопряженного основания составят:

$$C_{H_3PO_4} = \frac{C_{HCl} V_{HCl}}{V_{H_3PO_4} + V_{HCl}} = \frac{0,01 \cdot 0,1}{0,01 + 0,03} = 0,025$$

$$C_{H_3PO_4} = \frac{C_{KH_2PO_4}V_{KH_2PO_4} - C_{HCl}V_{HCl}}{V_{H_3PO_4} + V_{HCl}} = \frac{0,03 \cdot 0,2 - 0,01 \cdot 0,1}{0,01 + 0,03} = 0,125$$

При расчете рН учитывается константа ионизации фосфорной кислоты по первой ступени:

$$pH = pK_{H_3PO_4} - \lg \frac{C_{H_3PO_4}}{C_{H_2PO_4^-}} = 2,15 - \lg \frac{0,025}{0,125} = 2,85$$

## 7.2. Буферная емкость

Буферная емкость – это предельное число молей кислоты или щелочи, добавление которого к буферному раствору приводит к изменению рН раствора на единицу:

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} \text{ или } \beta = -\frac{dC_{HA}}{dpH}.$$

Суммарная концентрация компонентов буферной смеси не меняется и по уравнению материального баланса:

$$C = [HA] + [A^-].$$

Учитывая, что  $pH = -\lg[H^+]$ , получаем:

$$\beta = \frac{dC}{d(-\lg[H^+])} = -2,3[H^+] \frac{dC}{d[H^+]}.$$

Буферная емкость зависит от концентрации компонентов буферной смеси. Выражая  $[H^+]$  из уравнения для константы диссоциации кислоты

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

и концентрацию  $[HA]$  из уравнения материального баланса,

$$[HA] = C - [A^-],$$

получаем

$$[H^+] = K_a \left( \frac{C}{[A^-]} - 1 \right).$$

Продифференцировав данное уравнение по  $[A^-]$  и подставляя в уравнение для  $\beta$  получаем:

$$\beta = 2,3 \frac{CK_a [H^+]}{(K_a + [H^+])^2}.$$

Учитывая, что емкость является аддитивной величиной, с учетом диссоциации воды получаем:

$$\beta = 2,303 \left\{ [H^+] + \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} + \frac{CK_a [H^+]}{(K_a + [H^+])^2} \right\}.$$

Буферная емкость раствора тем больше, чем меньше состав системы отклоняется от равенства:

$$[H^+] = K_a \quad \text{или} \quad [OH^-] = K_b.$$

Отношение концентраций компонентов буферного раствора обычно находится в пределах от 10:1 до 1:10, а область буферного действия охватывает

$$pH = pK_a \pm 1$$

Наиболее часто используемые на практике буферные растворы и способы их приготовления приводятся в справочниках. Можно готовить буферные системы и опираясь на приведенные выше расчеты.

**Пример.** Приготовить буферный раствор с pH 9 и буферной емкостью 0,25.

Решение:

По справочнику (константы ионизации кислот и оснований) находим, что подходящей буферной парой может быть:



Из уравнения для расчета pH буферного раствора найдем соотношение концентраций компонентов, его составляющих:

$$\lg \frac{C_{NH_4^+}}{C_{NH_4OH}} = pK_{NH_4^+} - pH = 9,2 - 9,0 = 0,2.$$

Из уравнения для буферной емкости рассчитаем, при какой суммарной концентрации буферной смеси будет достигнута  $\beta=0,25$ :

$$C = \frac{\beta(K_a + [H^+])^2}{2,303K_a[H^+]} = \frac{0,25 \cdot (6,3 \cdot 10^{-10} + 1 \cdot 10^{-9})^2}{2,303 \cdot 6,3 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{-9}} = 0,46.$$

Составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{C_{NH_4^+}}{C_{NH_4OH}} = 10^{0,2} = 1,58 \\ C_{NH_4^+} + C_{NH_4OH} = 0,46 \end{cases}$$

и находим концентрации компонентов буферного раствора:

$$C_{NH_4Cl}=0,18 \text{ моль/л; } C_{NH_4OH}=0,28 \text{ моль/л.}$$

## 8. Гидролиз солей

**Гидролизом** называется химическая реакция взаимодействия заряженных частиц растворенной соли с водой, где вода проявляет амфипротные свойства, в результате чего образуются слабодиссоциируемые соединения. В результате гидролиза солей среда может оказаться кислой, щелочной или нейтральной. Например:





Гидролизу подвергаются соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием (гидролиз по аниону), образованные слабым основанием и сильной кислотой (гидролиз по катиону), образованные слабой кислотой и слабым основанием (гидролиз по катиону и аниону).

Количественно гидролиз характеризуется константой гидролиза, pH и степенью гидролиза (табл. 7). Константа гидролиза солей равна отношению ионного произведения воды к константе ионизации слабого электролита, входящего в состав данной соли. Степень гидролиза (h) показывает, какая часть от общего количества растворенной в воде соли подверглась гидролизу:

$$h = \frac{c_{\text{гидр.}}}{c}$$

С уменьшением концентрации соли степень гидролиза увеличивается.

Таблица 7

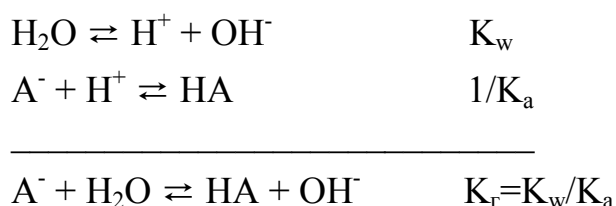
Количественные характеристики гидролиза

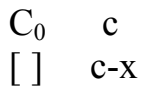
Показатели	Соль, образованная		
	слабой кислотой и сильным основанием	слабым основанием и сильной кислотой	слабой кислотой и слабым основанием
$K_{\text{гидр}}$	$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}$	$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}$	$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a K_b}$
h	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a C}}$	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b C}}$	$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a K_b}}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_a}{C}}$	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C}{K_b}}$	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_a}{K_b}}$
pH	$7 + \frac{1}{2}(pK_a + \lg C)$	$7 - \frac{1}{2}(pK_b + \lg C)$	$7 + \frac{1}{2}(pK_a - pK_b)$

Чем слабее кислота или основание, входящие в состав соли, тем полнее протекает гидролиз. Константа гидролиза возрастает с повышением температуры, а степень гидролиза увеличивается с уменьшением концентрации растворенной соли.

### 8.1. Гидролиз по аниону

Процесс гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, можно представить следующей схемой:





$$K_z = \frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{x^2}{c-x}$$

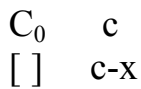
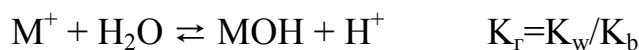
$$x = [OH^-] = \sqrt{K_z \cdot c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} c} \quad pOH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg c$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg c$$

$$h = \frac{[OH^-]}{c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a c}}$$

## 8.2. Гидролиз по катиону

Процесс гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, можно представить следующей схемой:



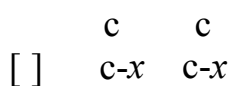
$$K_z = \frac{K_{H_2O}}{K_b} = \frac{[MOH] \cdot [H^+]}{[M^+]} = \frac{x^2}{c-x}$$

$$x = [H^+] = \sqrt{K_z \cdot c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} c} \quad pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg c$$

$$h = \frac{[H^+]}{c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b c}}$$

## 8.3. Гидролиз по катиону и аниону

Гидролиз солей, образованных нейтрализацией слабого основания слабой кислотой, можно представить следующей схемой:





$$K_z = \frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{[MOH] \cdot [HA]}{[M^+] \cdot [A^-]} = \frac{x^2}{(c-x)^2} \quad x = [HA] = [MOH] = \frac{c\sqrt{K_z}}{1 + \sqrt{K_z}}$$

Для расчета  $[H^+]$  выразим  $[HA]$  через константу кислотной диссоциации:

$$[HA] = K_a [H^+] \cdot [A^-] \quad K_z = \frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{K_a^2 \cdot c^2} = \frac{[H^+]^2}{K_a^2} \quad \text{т.к. } [A^-] = c,$$

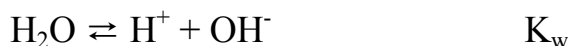
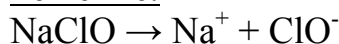
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_a}{K_b}} \quad pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a - pK_b),$$

а степень гидролиза  $h$

$$h = \frac{x}{c} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = \frac{\sqrt{K_w}}{\sqrt{K_a K_b} + \sqrt{K_w}}.$$

**Пример.** Вычислить pH и степень гидролиза соли NaClO ( $C=0,1$  моль/л).  $pK_a=7,53$ .

Решение:



$C_0$  0,1

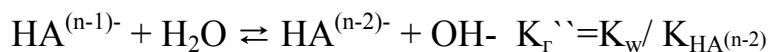
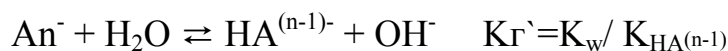
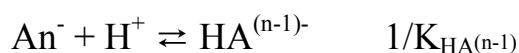
[ ] 0,1-x                      x                      x

$$K = \frac{[HClO] \cdot [OH^-]}{[ClO^-]} = \frac{x^2}{0,1-x} = 3,33 \cdot 10^{-7} \quad x = [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = 14 - pOH = 10,27$$

$$h = \frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,1} \cdot 100\% = 0,18\%$$

Если соль образована многоосновными кислотами или основаниями, то гидролиз ее будет проходить ступенчато:



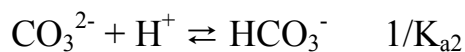
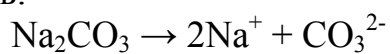
$K_{HA^{(n-2)-}} \gg K_{HA^{(n-1)-}}$ , следовательно  $K_r' \gg K_r''$ .

Поэтому при расчете pH раствора, образованного слабой многоосновной кислотой или слабым многоосновным основанием, второй ступенью гидролиза пренебрегают.

**Пример.** Вычислить равновесные концентрации и pH раствора при гидролизе соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $C=0,1$  моль/л).  $K_{a1}=4,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a2}=4,8 \cdot 10^{-11}$ .

Решение:

Так как  $K_{a1} \gg K_{a2}$ , то при гидролизе соли учитываем только первую степень:



$C_0$  0,1

[ ] 0,1-x

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{x^2}{0,1-x} \quad x = [\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] = 4,56 \cdot 10^{-3}$$

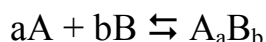
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,66$$

## Глава 2. РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

В химии часто приходится иметь дело с неоднородными гетерогенными системами. По образованию осадка судят о наличии в растворе различных веществ или ионов. Многие операции количественного анализа также основаны на образовании и отделении и растворении осадка. Так как абсолютно нерастворимых веществ в природе не существует, то всегда в растворе будут присутствовать частицы или ионы вещества, находящегося в осадке. Полнота осаждения и растворимость осадка являются очень важными аналитическими характеристиками вещества. Количественно равновесия в гетерогенных системах характеризуются величиной произведения растворимости.

### 1. Произведение растворимости

Процесс растворения малорастворимого соединения можно представить в общем виде уравнением



Математическое выражение закона действующих масс для данной реакции запишется в виде

$$K = \frac{[A]^a [B]^b}{[A_aB_b]}$$

Так как концентрация вещества в насыщенном растворе при данной температуре величина постоянная, то ее можно вынести в константу, и тогда получим:

$$K \cdot [A_aB_b] = [A]^a [B]^b = PP$$

Новая константа равновесия называется **произведением растворимости**. Произведение активностей ионов в степенях их стехиометрических коэффициентов в насыщенном растворе малорастворимого электролита есть величина постоянная для данного растворителя, температуры и давления.

Пользуясь правилом произведения растворимости, можно рассчитать количество осадителя, необходимое для выделения осадка, значение рН начала и конца осаждения малорастворимых гидроксидов, количество растворителя, необходимого для полного растворения осадка, и др. Зная величину  $PP$ , можно рассчитать растворимость малорастворимого соединения.

## 2. Образование осадков

Осадок образуется, если произведение активностей ионов равно или превышает значение произведения растворимости, т.е.

$$[A]^a [B]^b \geq PP$$

**Пример.** Выпадет ли осадок при смешивании 100 мл раствора  $\text{CaCl}_2$  (0,01 моль/л) и 200 мл и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,001 моль/л)?

Решение:

При смешивании растворов общий объем увеличивается до 300 мл, вследствие чего концентрации веществ уменьшаются:

$$C_{\text{CaCl}_2} = \frac{C_{\text{CaCl}_2}^0 V_{\text{CaCl}_2}}{V_{\text{CaCl}_2} + V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} = 0,0033 \text{ моль / л ,}$$

а концентрация  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^0 V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + V_{\text{CaCl}_2}} = 0,0006 \text{ моль / л}$$

Такие же значения будут иметь и концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  соответственно в первый момент после смешивания растворов.

Так как растворимость  $\text{CaSO}_4$  довольно велика, то активности ионов существенно отличаются от концентраций, поэтому для расчетов необходимо использовать активности, а не концентрации. Ионная сила раствора будет определяться всеми ионами, находящимися в растворе:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (C_{\text{Na}} z_{\text{Na}}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 + C_{\text{Cl}^-} z_{\text{Cl}^-}^2 + C_{\text{Ca}^{2+}} z_{\text{Ca}^{2+}}^2) = 0,0279$$

Коэффициенты активности ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  при данной ионной силе равны 0,55.

Для того чтобы определить, выпадет ли осадок  $\text{CaSO}_4$ , необходимо найти произведение активности ионов и сравнить его с величиной произведения растворимости:

$$0,0033 \cdot 0,0006 \cdot 0,55^2 = 5,98 \cdot 10^{-7} < 2,5 \cdot 10^{-5}$$

Ответ: осадок  $\text{CaSO}_4$  не образуется.

## 3. Влияние pH на осаждение и растворение гидроксидов

При выделении в осадок гидроксидов металлов осадителем является гидроксид-ион, поэтому для любого малорастворимого гидроксида справедливо будет равновесие:



для которого закон действующих масс запишется в виде:

$$[\text{M}^{n+}] \cdot [\text{OH}^-]^n = PP.$$

Если обозначить начальную концентрацию ионов металла за  $C_{\text{Me}}$ , то, опираясь на правило произведения растворимости, можно рассчитать pH начала осаждения металла:

$$[OH^-] = \sqrt[n]{\frac{ПП}{C_{Me}}}; \quad pOH = \frac{1}{n} pPP + \frac{1}{n} \lg C_M; \quad pH = 14 - \frac{1}{n} pPP - \frac{1}{n} \lg C_M.$$

В качественном и количественном химическом анализе осаждение считается полным, если остаточное содержание ионов металла в растворе не превышает  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Поэтому рН конца осаждения гидроксида можно рассчитать по выражению:

$$pH_{к.о.} = 14 - \frac{1}{n} pPP + \frac{6}{n}.$$

**Пример 1.** Вычислить рН начала и конца осаждения гидроксида магния из раствора  $MgCl_2$  ( $C=0,1$  моль/л).

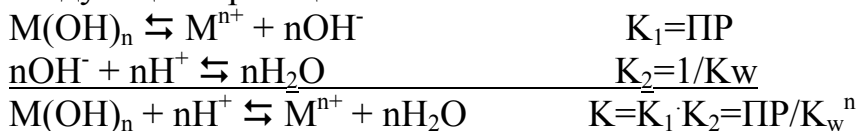
Решение:

$$pH_{н.о.} = 14 - \frac{1}{n} pPP - \frac{1}{n} \lg C_M = 14 - \frac{1}{2} 9,22 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 9,9;$$

$$pH_{к.о.} = 14 - \frac{1}{n} pPP + \frac{6}{n} = 14 - \frac{1}{2} 9,22 + \frac{6}{2} = 10,9.$$

Малорастворимые гидроксиды способны растворяться в кислотах, так как в результате реакции образуется малодиссоциируемое вещество - вода.

Процесс растворения гидроксида в сильной кислоте можно выразить следующими реакциями:



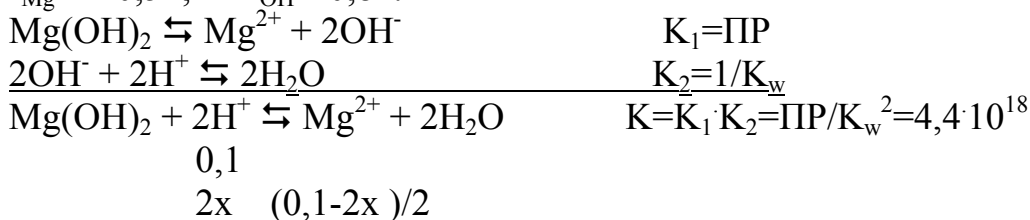
**Пример 2.** Рассчитать растворимость  $Mg(OH)_2$  в 100 мл раствора хлороводородной кислоты ( $C=0,1$  моль/л).

$HCl$  – кислота сильная, поэтому при расчете необходимо учитывать ионную силу раствора:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{H^+} z_{H^+}^2 + C_{Cl^-} z_{Cl^-}^2) = 0,1$$

Для данной ионной силы коэффициенты активности равны:

$$f_{Mg^{2+}}=0,52; \quad f_{OH^-}=0,81.$$



$$K = \frac{[Mg^{2+}]}{[H^+]^2} = \frac{0,1 - 2x}{2(2x)^2} = 4,4 \cdot 10^{18}$$

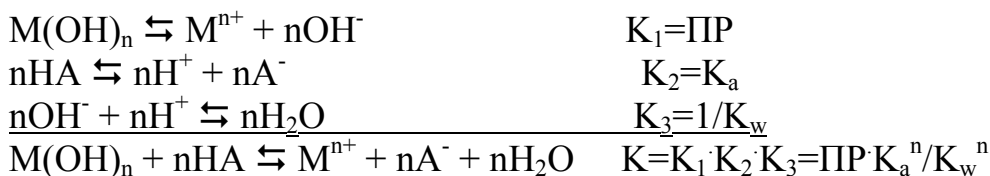
Так как константа – величина очень большая, равновесие будет смещено вправо, поэтому  $x$  в числителе можно пренебречь. Решая данное уравнение, получаем:

$$\begin{array}{l} x=1,67 \cdot 10^{-10}, \quad \text{тогда} \\ [Mg^{2+}] = \frac{0,1 - 2 \cdot 2,8 \cdot 10^{-10}}{2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.} \end{array}$$

Такое количество  $Mg(OH)_2$  растворится в 1 литре  $HCl$  ( $C=0,1$  моль/л), а в 100 мл растворимость будет в 10 раз меньше.

Ответ:  $5 \cdot 10^{-3}$  моль, или  $5 \cdot 10^{-3} \cdot M_{Mg(OH)_2}=0,29$  г.

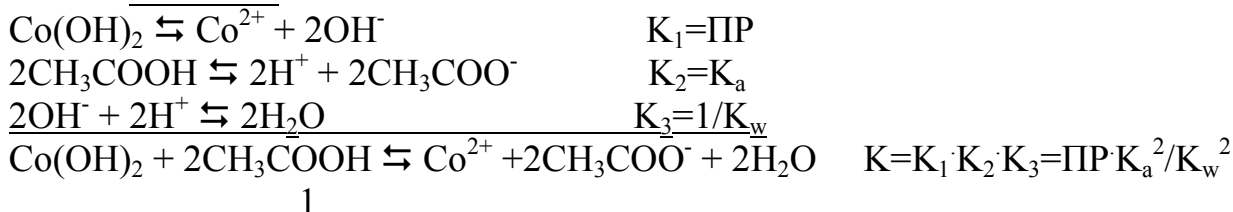
При рассмотрении процесса растворения малорастворимого гидроксида в слабой кислоте необходимо учитывать и процесс диссоциации слабой кислоты:



Так как общая константа равновесия будет меньше, чем в случае растворения гидроксида в сильной кислоте, то растворимость будет ниже.

**Пример 3.** Вычислить растворимость  $Co(OH)_2$  в 200 мл уксусной кислоты ( $C=1$  моль/л).

Решение:



$$\begin{array}{ccccccc} & 1 & & & & & \\ & 2x & (1-2x)/2 & 1-2x & & & K=5 \cdot 10^3 \end{array}$$

$$K = \frac{[Co^{2+}] \cdot [CH_3COO^-]^2}{[CH_3COOH]^2}$$

$[CH_3COO^-]=2x=0,01$ , тогда растворимость  $Co(OH)_2$  будет равна

$$[Co^{2+}] = \frac{1-0,01}{2} = 0,49 \text{ моль / л.}$$

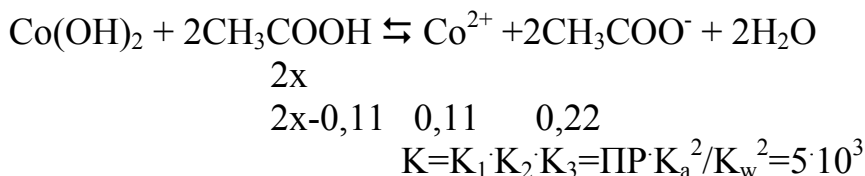
Очень часто перед химиками-экспериментаторами стоит задача расчета концентрации кислоты, которую нужно создать в растворе для того, чтобы растворить определенное количество гидроксида. При решении задач данного типа за неизвестную величину удобнее всего принимать начальную концентрацию кислоты.

**Пример 4.** Какую концентрацию уксусной кислоты нужно создать, чтобы в 200 мл ее растворилось 2 грамма  $Co(OH)_2$ ?

Решение:

При растворении 2 г  $Co(OH)_2$  в 200 мл раствора концентрация ионов кобальта будет равна

$$2/(93 \cdot 0,2)=0,11 \text{ моль/л.}$$



$$K = \frac{[Co^{2+}] \cdot [CH_3COO^-]^2}{[CH_3COOH]^2} = \frac{0,11 \cdot 0,22^2}{(2x - 0,11)^2} = 5 \cdot 10^3$$

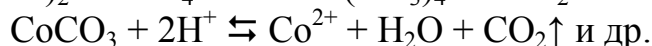
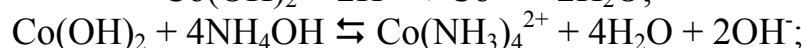
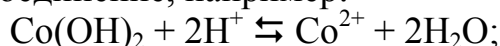
$$C_{CH_3COOH}^0 = 2x = 0,12 \text{ моль/л.}$$

#### 4. Влияние протолиза ионов малорастворимой соли на осаждение и растворение осадков

Осадок растворяется, когда произведение активностей ионов становится меньше, чем произведение растворимости:

$$[A^+]^m \cdot [B^-]^n < ПР$$

Концентрацию ионов можно уменьшить, если хотя бы один из образующихся ионов вывести из реакционной среды, связав его в малодиссоциируемое соединение, например:

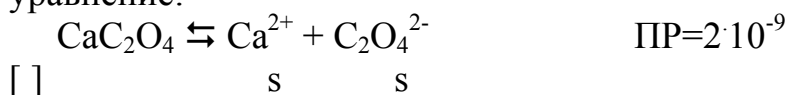


При рассмотрении процесса растворения малорастворимого соединения необходимо учитывать и возможность протекания реакции гидролиза, а также присутствие в растворе посторонних веществ, содержащих и не содержащих одноименные ионы с рассматриваемым соединением.

**Пример 1.** Рассчитать растворимость  $CaC_2O_4$  в воде, в растворе  $KCl$  ( $C=0,1$  моль/л) и в растворе  $(NH_4)_2C_2O_4$ .

Решение:

1) Для расчета растворимости соли в воде без учета гидролиза соли запишем уравнение:



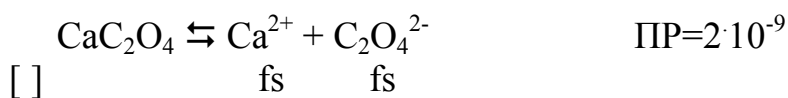
$$ПР = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = s^2 \quad s = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

2) В присутствии сильного электролита  $KCl$ , для расчета растворимости необходимо учитывать ионную силу раствора. Ионная сила раствора будет определяться ионами  $K^+$  и  $Cl^-$ .

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{K^+} \cdot z_{K^+}^2 + C_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2) = 0,1$$

Коэффициенты активности ионов при данной ионной силе равны:

$$f_{Ca^{2+}} = f_{C_2O_4^{2-}} = 0,52$$



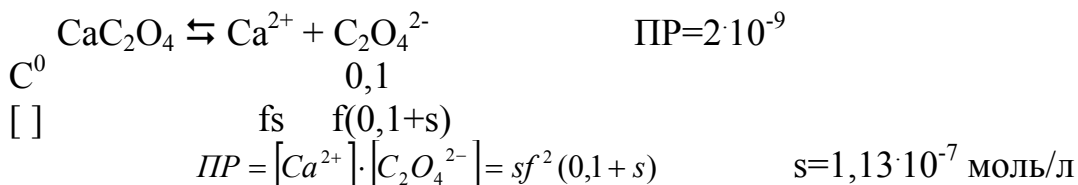
$$ПР = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = s^2 f^2 \quad s = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

В присутствии сильного электролита, не содержащего одноименные ионы, растворимость малорастворимого соединения повышается.

3) В присутствии сильного электролита  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  для расчета растворимости необходимо учитывать как ионную силу раствора, так и влияние одноименного иона. Ионная сила раствора будет определяться ионами  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ :

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{\text{NH}_4^+} z_{\text{NH}_4^+}^2 + C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} z_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^2) = 0,3$$

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 0,42$$

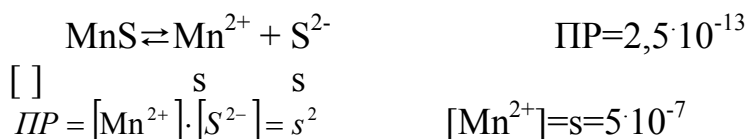


**Вывод:** в присутствии сильного электролита, содержащего одноименные ионы, растворимость малорастворимого соединения уменьшается.

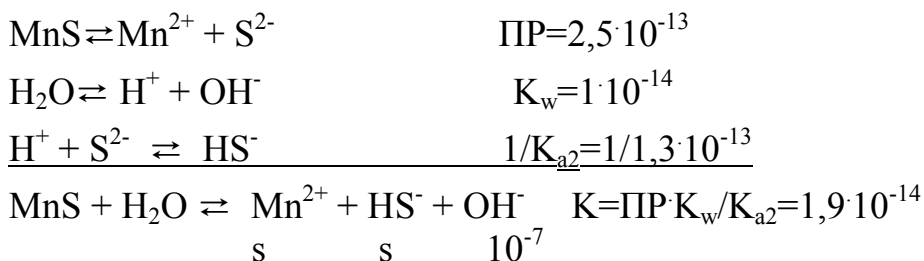
**Пример 2.** Вычислить растворимость  $\text{MnS}$  в воде без учета и с учетом гидролиза соли по аниону.

**Решение:**

1) Без учета гидролиза:



2) С учетом гидролиза аниона:



Так как  $K_{a2} \ll 10^{-7}$ , то  $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$  (определяется процессом диссоциации воды)

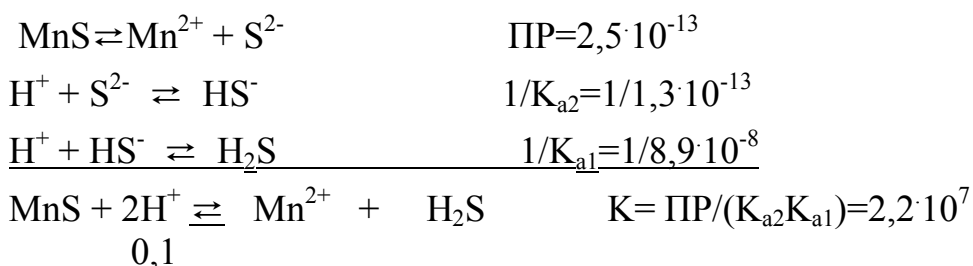
$$K = [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-] = s^2 \cdot 10^{-7} \quad s = 4,36 \cdot 10^{-4}$$

**Вывод:** за счет реакции гидролиза растворимость соли повышается.

Растворение малорастворимых солей в сильных и слабых кислотах сопровождается протолизом аниона.

**Пример 3.** Вычислить молярную растворимость  $\text{MnS}$  в растворе  $\text{HCl}$  ( $C = 0,1$  моль/л).

**Решение:**



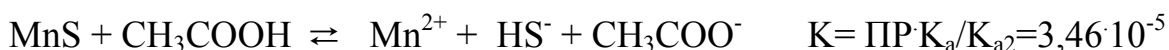


$$K = \frac{2x \cdot (0,1-2x)/2 \cdot (0,1-2x)/2}{[H^+]^2} \quad x=7,5 \cdot 10^{-6} \quad [Mn^{2+}]=5 \cdot 10^{-2}$$

Ответ: растворимость MnS в HCl составляет  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

**Пример 4.** Вычислить молярную растворимость MnS в растворе  $CH_3COOH$  ( $C=0,1$  моль/л).

Решение:



$$K = \frac{[Mn^{2+}] \cdot [HS^-] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{s^3}{0,1-s} \quad s=0,016 \text{ моль/л}$$

Ответ: растворимость MnS в  $CH_3COOH$  составляет 0,016 моль/л.

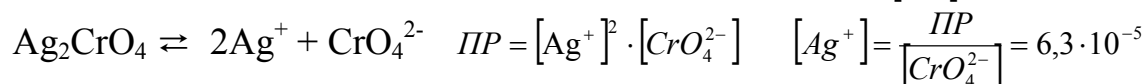
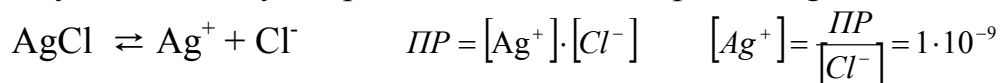
## 5. Дробное осаждение

Если в растворе присутствуют несколько веществ, способных осаждаться одним осадителем, то осадки будут выпадать последовательно, по мере достижения произведения растворимости. Зная исходные концентрации веществ и произведения растворимости можно рассчитать последовательность и полноту выделения осадков.

**Пример.** Какой осадок будет выделяться первым при приливании  $AgNO_3$  ( $C=0,1$  моль/л) к 1 литру раствора, содержащего 0,1 моль KCl и 0,1 моль  $K_2CrO_4$ ? Возможно ли раздельное выделение ионов  $Cl^-$  и  $CrO_4^{2-}$  в данных условиях?

Решение:

Первым будет выпадать тот осадок, произведение растворимости которого будет достигнуто при меньшей концентрации  $Ag^+$ :



Первым будет выпадать осадок AgCl.

Образование осадка  $Ag_2CrO_4$  начнется тогда, когда концентрация хлорид-иона вследствие образования осадка AgCl снизится, а, следовательно, концентрация ионов  $Ag^+$  повысится настолько, что будет достигнута величина произведения растворимости  $Ag_2CrO_4$ . При совместном выделении осадков концентрация ионов серебра будет равна:

$$[Ag^+] = \frac{PP_{AgCl}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{PP_{Ag_2CrO_4}}{C_{CrO_4^{2-}}^0}}, \text{ откуда}$$

$$[Cl^-] = PP_{AgCl} \sqrt{\frac{C_{Ag_2CrO_4^{2-}}^0}{PP_{Ag_2CrO_4}}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

Вывод: в качественном химическом анализе считается, что ион полностью выделен из раствора, если его концентрация меньше  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л. В данном случае раздельное выделение ионов невозможно.

### Глава 3. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

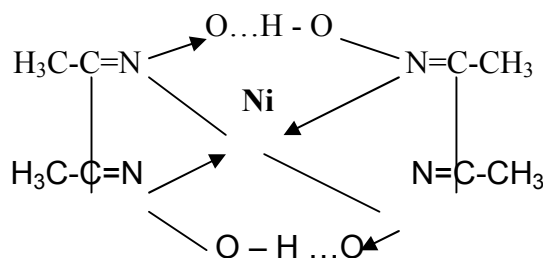
Комплексные соединения – это частицы, образованные двумя или большим числом более простых частиц (ионов, молекул), способных к самостоятельному существованию в растворе. Молекулы комплексных соединений состоят, как правило, из внешней и внутренней сфер. Диссоциация по внешней сфере протекает в большинстве случаев полностью, например



Внутренняя сфера комплексного иона или молекулы состоит из одного или нескольких центральных атомов или ионов (комплексообразователей), вокруг которых координируются ионы или молекулы (лиганды). Координационное число показывает, сколько лигандов непосредственно связано с комплексообразователем. Диссоциация комплексных соединений по внешней сфере идет ступенчато, каждая стадия характеризуется своей ступенчатой константой, процесс диссоциации внутренней сферы комплексной частицы обратим. Константа диссоциации комплексных частиц называется константой нестойкости ( $K_n$ ), а обратная ей величина – константой устойчивости ( $\beta$ ).

В аналитической практике химики-аналитики наиболее часто встречаются со следующими комплексными соединениями:

- 1) ацидокомплексы – соединения, в которых роль лигандов выполняют кислотные остатки, например:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$ ;
- 2) гидроксокомплексы – соединения, в которых роль лигандов принадлежит ионам гидроксила, например:  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ;
- 3) аммиакаты – комплексные соединения, в состав которых входят молекулы аммиака, например:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ;
- 4) аквакомплексы – соединения, содержащие во внутренней сфере молекулы воды, например:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;
- 5) внутрикислотные соединения, например:

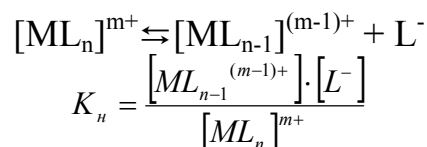


Комплексные соединения применяются в анализе для обнаружения ионов, «маскировки», растворения и образования осадков, для количественного определения веществ (методы комплексонометрического

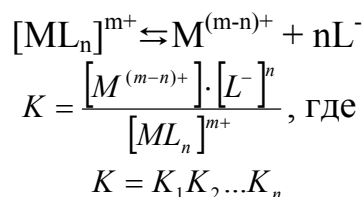
титрования, спектрофотометрические методы и др.). Для грамотного использования реакций комплексообразования химик-аналитик должен уметь количественно охарактеризовать все процессы, которые протекают в исследуемой равновесной системе.

## 1. Расчет равновесных концентраций в растворах комплексных солей

Расчет равновесных концентраций в растворах комплексных соединений проводится на основании закона действующих масс. Для реакции:

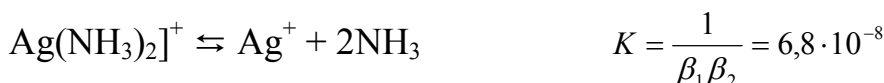
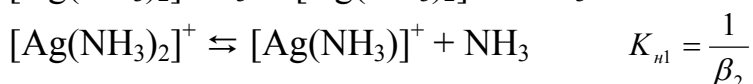
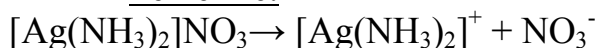


Если же рассматривать процесс диссоциации комплексного иона полностью до простых частиц или ионов, тогда необходимо использовать суммарную константу диссоциации (нестойкости комплексного иона), которая равна произведению ступенчатых констант:



**Пример 1.** Рассчитать равновесные концентрации ионов в растворе  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ , концентрация которого 0,1 моль/л.

Решение:



0,1

0,1-x                      x                      2x

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{4x^3}{0,1-x} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

$$x = \sqrt[3]{6,8 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 1,2 \cdot 10^{-3}$$

Ответ:  $[Ag^+] = 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[NH_3] = 2,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Если в растворе, содержащем комплексный ион, присутствует избыток координируемых частиц, то при расчете равновесных концентраций

необходимо учитывать, что в растворе будет доминировать та или иная форма комплексного иона. Расчет равновесий в данном случае удобно проводить на основании распределительных диаграмм, которые получают путем расчета мольных долей каждой формы частиц, как функции равновесной концентрации лигандов.

Если аналитическая концентрация иона металла равна  $c$ , а концентрация лигандов  $L$ , то уравнение материального баланса имеет вид:

$$[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] = c$$

Концентрацию каждой формы частиц можно выразить через константу устойчивости данной формы частицы:

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad [ML] = \beta_1 \cdot [M] \cdot [L]$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]} = \frac{[ML_2]}{\beta_1 [M] \cdot [L]^2} \quad [ML_2] = \beta_{1,2} \cdot [M] \cdot [L]^2$$

и т.д.

Подставляя в уравнение материального баланса равновесные концентрации каждой из форм комплексных частиц, получим:

$$[M] \cdot (1 + \beta_1 [L] + \beta_{1,2} [L]^2 + \dots + \beta_{1,2,\dots,n} [L]^n) = c$$

Далее рассчитывают мольные доли каждой частицы, находящейся в растворе:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{c} = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_{1,2} [L]^2 + \dots + \beta_{1,2,\dots,n} [L]^n}$$

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

$$\alpha_2 = \frac{[ML_2]}{c} = \alpha_0 \beta_{1,2} [L]^2$$

.....

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{c} = \alpha_0 \beta_{1,\dots,n} [L]^n$$

**Пример 2.** Рассчитать концентрации всех частиц в растворе, содержащем 0,1 моль/л HCl и  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $Hg^{2+}$ .

Решение:

В растворе могут находиться следующие частицы:  $Hg^{2+}$ ,  $HgCl^+$ ,  $HgCl_2$ ,  $HgCl_3^-$ ,  $HgCl_4^{2-}$ . Согласно уравнению материального баланса:

$$[Hg^{2+}] + [HgCl^+] + [HgCl_2] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Выразим равновесные концентрации комплексных частиц через ступенчатые константы устойчивости и равновесную концентрацию незакомплексованных ионов ртути:

$$\beta_1 = \frac{[HgCl^+]}{[Hg^{2+}] \cdot [Cl^-]} \quad [HgCl^+] = \beta_1 [Hg^{2+}] \cdot [Cl^-]$$

$$\beta_2 = \frac{[HgCl_2]}{[HgCl^+] \cdot [Cl^-]} = \frac{[HgCl_2]}{\beta_1 [Hg^{2+}] \cdot [Cl^-]^2} \quad [HgCl_2] = \beta_{1,2} [Hg^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$$

$$\beta_3 = \frac{[HgCl_3^-]}{[HgCl_2] \cdot [Cl^-]} = \frac{[HgCl_3^-]}{\beta_{1,2}[Hg^{2+}] \cdot [Cl^-]^3} \quad [HgCl_3^-] = \beta_{1,2,3}[Hg^{2+}] \cdot [Cl^-]^3$$

$$\beta_4 = \frac{[HgCl_4^{2-}]}{[HgCl_3^-] \cdot [Cl^-]} = \frac{[HgCl_4^{2-}]}{\beta_{1,2,3}[Hg^{2+}] \cdot [Cl^-]^4} \quad [HgCl_4^{2-}] = \beta_{1,2,3,4}[Hg^{2+}] \cdot [Cl^-]^4$$

Подставляя полученные значения равновесных концентраций в уравнения для расчета мольных долей каждой частицы, и учитывая, что концентрация лигандов в растворе во много раз превышает концентрацию иона комплексообразователя, так что ее изменением можно пренебречь и считать постоянной величиной, получаем:

$$\alpha_0 = \frac{[Hg^{2+}]}{c} = \frac{1}{1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_{1,2}[Cl^-]^2 + \beta_{1,2,3}[Cl^-]^3 + \beta_{1,2,3,4}[Cl^-]^4} = 2,1 \cdot 10^{-12}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HgCl^+]}{c} = \alpha_0 \beta_1 [Cl^-] = 1,15 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha_2 = \frac{[HgCl_2]}{c} = \alpha_0 \beta_{1,2} [Cl^-]^2 = 3,49 \cdot 10^{-1}$$

$$\alpha_3 = \frac{[HgCl_3^-]}{c} = \alpha_0 \beta_{1,2,3} [Cl^-]^3 = 3,1 \cdot 10^{-1}$$

$$\alpha_4 = \frac{[HgCl_4^{2-}]}{c} = \alpha_0 \beta_{1,2,3,4} [Cl^-]^4 = 3,39 \cdot 10^{-1},$$

откуда равновесные концентрации всех частиц, находящихся в растворе будут равны:

$$\begin{aligned} [Hg^{2+}] &= 1,15 \cdot 10^{-11}; & [HgCl^+] &= 3,49 \cdot 10^{-6}; & [HgCl_2] &= 3,1 \cdot 10^{-6}; \\ [HgCl_3^-] &= 3,1 \cdot 10^{-6}; & [HgCl_4^{2-}] &= 3,39 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

## 2. Применение комплексообразования для обнаружения ионов

При открытии ионов путем образования окрашенных комплексов рассчитывают концентрацию лиганда, при которой образуется достаточное количество окрашенной формы комплексного иона. Изменение окраски становится заметным, когда 1/10 часть всех простых ионов связывается в комплекс. Окраска простых ионов будет практически не видна, когда 9/10 всех ионов свяжется в комплекс.

**Пример.** Какую концентрацию NaCN нужно создать в растворе, чтобы открыть  $Cu^+$  в виде  $[Cu(CN)_4]^{3-}$ . Начальная концентрация ионов  $Cu^+$  в растворе 0,05 моль/л,  $\beta_{1,2,3,4} = 1,99 \cdot 10^{30}$ .

Решение:

Для того чтобы окраска простых ионов была не видна, необходимо, чтобы 9/10 присутствующих в растворе ионов  $Cu^+$  ( $0,9 \cdot 0,05$ ) связалось в комплекс. Для этого, согласно уравнению химической реакции необходимо в 4 раза больше цианид – ионов:

$$0,9 \cdot 0,05 \cdot 4 = 0,18 \text{ моль.}$$

Так как комплекс в водном растворе частично диссоциирует, концентрация цианидов должна быть выше. Эту избыточную концентрацию можно рассчитать из закона действующих масс:

$$\text{Cu}^+ + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$$

$$C_0 \quad 0,05$$

$$[\ ] \quad 0,05 \cdot 0,1 \quad x \quad 0,05 \cdot 0,9$$

$$\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]}{[\text{Cu}^+] \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{0,045}{0,005 \cdot x^4} = 1,99 \cdot 10^{30}$$

$$[\text{CN}^-] = x = \sqrt[4]{\frac{0,045}{0,005 \cdot 1,99 \cdot 10^{30}}} = 4,6 \cdot 10^{-8}$$

Ответ: начальная концентрация ионов  $\text{CN}^-$ , которую нужно создать в растворе будет равна  $4,8 \cdot 10^{-8} + 0,18$  моль/л.

В данном примере избыточная концентрация цианид-ионов невелика благодаря достаточно высокой константе устойчивости комплекса, однако, если комплекс менее устойчив, то ее необходимо обязательно учитывать.

### 3. Применение комплексообразования для «маскировки» ионов

При проведении качественного или количественного анализа с целью повышения селективности определения необходимо устранять мешающее влияние тех частиц, которые дают сходный эффект с определяемым компонентом. Одним из способов устранения мешающего влияния ионов является связывание их в хорошо устойчивые комплексы.

**Пример.** Вычислить концентрацию аммиака, достаточную для маскировки ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе  $\text{AgNO}_3$  ( $C=0,1$  моль/л) при осаждении ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в виде  $\text{PbCl}_2$  действием  $\text{KCl}$  ( $C=0,1$  моль/л). Объем раствора 1 литр, избыток осадителя – 2 моль/л.

Решение:

Избыточная концентрация осадителя задана 2 моль/л. Рассчитаем, какой должна быть концентрация ионов  $\text{Ag}^+$ , чтобы осадок  $\text{AgCl}$  не образовывался:

$$PP_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{2} = 8,9 \cdot 10^{-11} \text{ моль / л.}$$

Найдем концентрацию  $\text{NH}_3$ , необходимую для того, чтобы остаточная концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  не превышала  $8,9 \cdot 10^{-11}$ :

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \quad K_H = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

$$C \quad 0,1$$

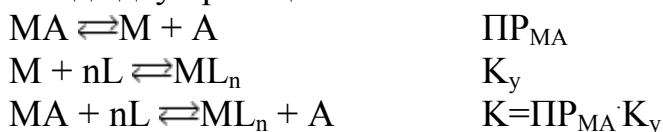
$$[\ ] \quad 0,1 - 8,9 \cdot 10^{-11} \quad 8,9 \cdot 10^{-11} \quad x$$

$$5,8 \cdot 10^{-8} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{8,9 \cdot 10^{-11} x^2}{0,1} \quad x = [\text{NH}_3] = 8,1 \text{ моль/л}$$

Чтобы 0,1 моль  $Ag^+$  связать в комплекс, необходимо  $2 \cdot 0,1 = 0,2$  моль  $NH_3$ , поэтому начальная концентрация аммиака, которую нужно создать в растворе, должна быть не меньше  $0,2 + 8,1 = 8,3$  моль/л.

#### 4. Растворение осадков

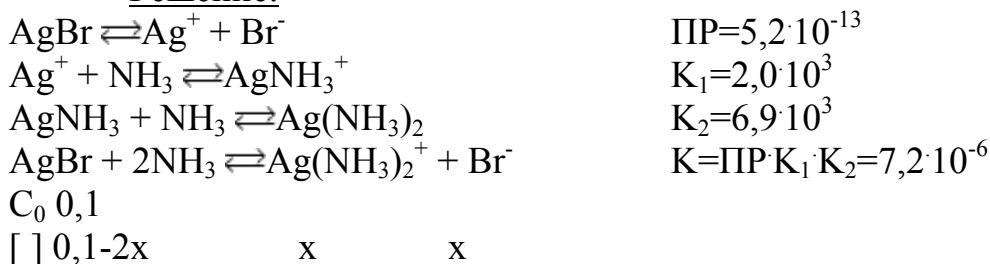
Растворимость осадка можно существенно увеличить путем введения веществ, образующих растворимые комплексы с анионом или катионом осадка. Данный процесс многостадийен и может быть представлен схематично в виде двух реакций:



При использовании для расчета суммарного уравнения не учитывается ступенчатое образование комплекса, что приводит к несколько завышенному количеству требуемого растворителя.

**Пример 1.** Найти растворимость  $AgBr$  в 0,1 М растворе  $NH_3$ .

Решение:



$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+] \cdot [Br^-]}{[NH_3]^2} = \frac{x^2}{0,01} = 7,2 \cdot 10^{-6}$$

$$x = [Ag(NH_3)_2^+] = [AgBr] = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

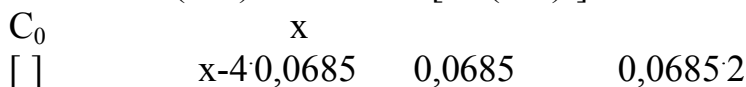
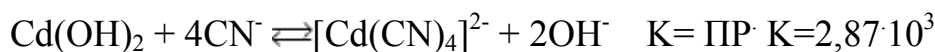
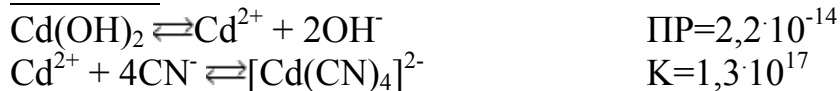
Ответ: растворимость  $AgBr$  в 1 л 0,1 М  $NH_3$  составляет  $2,7 \cdot 10^{-4}$  моль,

или

$$2,7 \cdot 10^{-4} \cdot 188 \cdot 10^{-3} = 50,8 \text{ мг}$$

**Пример 2.** Какую концентрацию  $CN^-$  нужно создать в растворе, чтобы в 100 мл его растворился 1 г  $Cd(OH)_2$ ?

Решение:



$$K = \frac{[Cd(CN)_4^{2-}] \cdot [OH^-]^2}{[CN^-]^4} = \frac{0,0685 \cdot (0,0685 \cdot 2)^2}{(x - 0,0685 \cdot 4)^4} = 2,87 \cdot 10^3$$

$$x = [CN^-] = 0,026 \text{ моль / л}$$



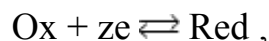
Ответ: в 100 мл концентрация цианид ионов должна быть в 10 раз выше, т.е. 0,26 моль/л.

## Глава 4. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

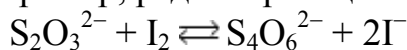
Реакции окисления-восстановления используют в аналитической химии для обнаружения ионов, их разделения, растворения металлов, сплавов, малорастворимых соединений, для количественного определения веществ. Расчет равновесий в реакциях окисления-восстановления позволяет выбрать нужный реактив и условия его применения в анализе. Методы расчета основаны на знании величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, знании констант равновесия реакций окисления-восстановления.

### 1. Окислительно-восстановительный потенциал

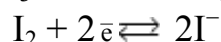
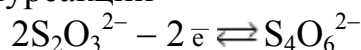
Для обратимой окислительно-восстановительной полуреакции процесс превращения окисленной формы элемента в восстановленную может быть представлен в виде:



где символом Ox обозначены элементарные объекты-окислители (атомы, молекулы, ионы), которые присоединяют электроны и восстанавливаются, а символом Red – объекты-восстановители, которые отдают электроны и окисляются. Как видно, окислители и восстановители взаимосвязаны. Они образуют пары элементарных объектов (частиц), называемыми окислительно-восстановительными парами (редоксипарами). При этом объект Ox именуется окисленной, а объект Red – восстановленной формами таких пар. Превращение  $\text{Ox} + ze \rightleftharpoons \text{Red}$  называют окислительно-восстановительным переходом (редоксипереходом) или полуреакцией. Любую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций. Например, редоксиреакция



является сочетанием двух полуреакций



В каждой полуреакции принимает участие окислительно-восстановительная пара, содержащая окисленную и восстановленную формы одного и того же элемента. Количественно окислительно-восстановительные свойства каждой редоксипары характеризуются величиной окислительно-восстановительного потенциала ( $E$ ). Чем больше  $E$ , тем больше сила окислителя и меньше – восстановителя.

Окислительно-восстановительный потенциал полуреакции (редоксипотенциал), измеренный в стандартных условиях ( $p=1\text{атм}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,

$a_{Ox}=a_{Red}=a_{H^+}=1$  М) относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят равным нулю, называется стандартным потенциалом и обозначается символом  $E^\circ$ . Значения  $E^\circ$  представлены в справочной литературе (см. приложение 3). Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар, рассчитанные с учетом влияния на них ионной силы и рН среды, а также побочных взаимодействий компонентов пар с посторонними (или вспомогательными) частицами в растворе, называют формальными (реальными) потенциалами и выражают уравнением Нернста:

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

где  $R$  – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;  
 $F$  – постоянная Фарадея, равная 96490 Кл/моль.

Часто постоянные величины объединяют в одну константу, а натуральный логарифм заменяют десятичным. Значение величины  $2,303 RT/F$  при стандартной стандартной температуре 25 °С равно 0,059. Поэтому уравнение Нернста обычно записывают так:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Если в редоксипереходе участвуют ионы водорода или гидроксила, то потенциал  $E$  будет зависеть и от их концентрации в растворе:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{Ox} \cdot a_{H^+}^q}{a_{Red}},$$

где  $q$  – стехиометрический коэффициент при ионе водорода в уравнении реакции.

**Пример.** Вычислить редоксипотенциал пары  $H_3AsO_4/HAsO_2$  при рН 3 и  $c(H_3AsO_4) = c(H_3AsO_2) = 1$  М.

**Решение:** Запишем полуреакцию для редоксипары  $H_3AsO_4/HAsO_2$  :

$$H_3AsO_4 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$$

По условию задачи рН=3, следовательно;  $[H^+] = 10^{-3}$  М.

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H_3AsO_4][H^+]^2}{[HAsO_2]} = 0,56 + \frac{0,059}{2} \lg(10^{-3})^2 = 0,4 \text{ В.}$$

**Ответ:** 0,4 В.

## 2. Направление окислительно-восстановительных реакций

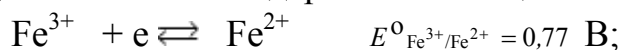
Значения стандартных потенциалов позволяют оценить направление реакции. Реакция окисления-восстановления протекает в заданном направлении в том случае, когда разность между стандартными потенциалами редоксипар будет величиной положительной, т.е.

$$E = E_1^0 - E_2^0 > 0.$$

Чем больше разница  $E_1^0 - E_2^0$ , тем больше вероятность протекания данной реакции.

**Пример 2.** Определите, в каком направлении пойдет реакция между  $\text{Fe}^{3+}$  и иодид-ионом?

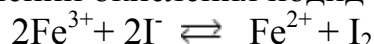
Решение: Запишем соответствующие полуреакции и найдем в таблицах значения стандартных потенциалов:



Найдем разность потенциалов:

$$E = E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = 0,77\text{В} - 0,54\text{В} = 0,23\text{В}.$$

Вывод: положительная разность потенциалов указывает на протекание реакции в направлении окисления йодид-иона железом (III).



### 3. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции

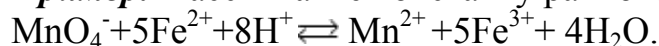
О возможности протекания реакций окисления-восстановления можно судить по величине константы равновесия, которая связана со стандартными потенциалами редоксипар уравнением:

$$\lg K = \frac{(E^{\circ}_{\text{Ox}} - E^{\circ}_{\text{Red}}) \cdot n}{0,059},$$

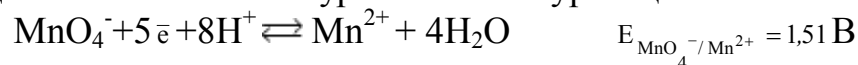
где  $E^{\circ}_{\text{Ox}}$  и  $E^{\circ}_{\text{Red}}$  – стандартный потенциал пары, выступающей в данной реакции в качестве окислителя ( $E^{\circ}_{\text{Ox}}$ ) и в качестве восстановителя ( $E^{\circ}_{\text{Red}}$ );  $n$  - число электронов, участвующих в реакции.

Реакция может протекать в прямом направлении, если  $K > 1$ . Чем больше численное значение  $K$ , тем полнее протекает реакция.

**Пример.** Рассчитайте константу равновесия реакции:



Решение: Находим стандартные окислительно-восстановительные потенциалы и записываем уравнения полуреакций:



Число электронов, участвующих в реакции, равно 5. Находим величину  $K$ :

$$\lg K = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,059} = 62,7$$

$$K \approx 10^{63}.$$

Вывод: численное значение константы  $K \gg 1$ , значит реакция прошла практически полностью в прямом направлении.

## 4. Расчет растворимости металлов в кислотах

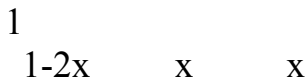
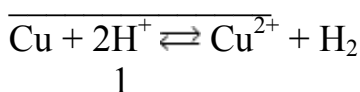
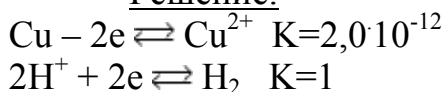
Восстановительная способность металлов определяется величинами окислительно-восстановительных потенциалов. Если металл стоит в ряду напряжений до водорода ( $E^0 < 0$ ), то при растворении в кислотах он способен восстанавливать водород. Если металл стоит в ряду напряжения после водорода ( $E^0 > 0$ ), то такой металл не способен растворяться в кислотах-неокислителях. Заметное растворение электроположительных металлов возможно только в кислотах-окислителях и только за счет центрального атома кислотного остатка. При растворении металлов в кислотах-окислителях водород из растворов не выделяется, процесс растворения сопровождается выделением продуктов восстановления кислоты (концентрированной серной или азотной). В зависимости от природы металла и концентрации кислоты-окислителя в качестве продуктов восстановления при использовании в качестве растворителя азотной кислоты могут выделяться  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ , а при использовании концентрированной серной кислоты –  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$ .

### 4.1. Растворение металлов в сильных кислотах

Растворение металлов в сильных кислотах-неокислителях сопровождается процессом восстановления водорода. Если количество водорода, образующегося в результате окислительно-восстановительного процесса, больше его растворимости в воде ( $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л при  $25^\circ\text{C}$ ), то газообразный водород выделяется из раствора.

**Пример 1.** Вычислить растворимость металлической меди в 1 М растворе соляной кислоты. Будет ли выделяться газообразный водород?

Решение:



Так как константа равновесия суммарного процесса меньше 1, за неизвестные величины обозначаем равновесные концентрации частиц, стоящих в правой части уравнения.

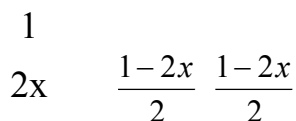
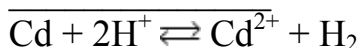
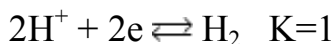
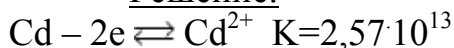
$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{x^2}{1-2x} = 2,0 \cdot 10^{-12}$$

$$s = [\text{Cu}^{2+}] = [\text{H}_2] = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$
$$5,6 \cdot 10^{-6} < 8 \cdot 10^{-4}$$

Вывод: водород выделяться не будет.

**Пример 2.** Вычислить растворимость металлического кадмия в 1 М растворе соляной кислоты. Будет ли выделяться газообразный водород?

Решение:

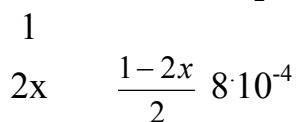
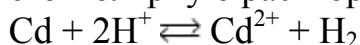


Так как суммарная константа равновесия процесса намного больше 1, за неизвестную величину удобно обозначить равновесную концентрацию непрореагировавшей кислоты.

$$K = \frac{(0,5-x)^2}{4x^2} = 2,57 \cdot 10^{13}$$

$$x=4,93 \cdot 10^{-8}, \text{ следовательно растворимость } [\text{Cd}^{2+}] = [\text{H}_2] = \frac{1-2x}{2} = 0,49 \text{ моль/л.}$$

Так как растворимость газообразного водорода меньше количества, образующегося в данном процессе, расчет растворимости необходимо повторить, подставив вместо величины равновесной концентрации водорода, его молярную растворимость.



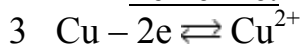
$$K = \frac{(0,5-x) \cdot 8 \cdot 10^{-4}}{4x^2} = 2,57 \cdot 10^{13}$$

$$[\text{H}^+] = 1,97 \cdot 10^{-9}, \text{ а } [\text{Cd}^{2+}] = 0,05 \text{ моль/л.}$$

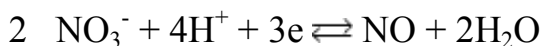
Для растворения электроположительных металлов в качестве растворителя используют кислоты-окислители (азотную или концентрированную серную).

**Пример 3.** Рассчитать растворимость металлической меди в 6 М растворе азотной кислоты.

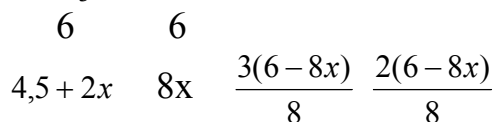
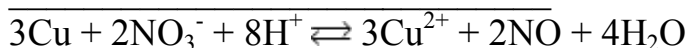
Решение:



$$K=3,16 \cdot 10^{-12}$$



$$K=1 \cdot 10^{48}$$



$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{NO}]^2}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^8} = (3,16 \cdot 10^{-12})^3 (1 \cdot 10^{48})^2 = 3,16 \cdot 10^{61}$$

$$x=2,1 \cdot 10^{-9}.$$

Так как  $[\text{NO}] = \frac{2(6-8x)}{8} = 1,5$  больше растворимости NO в воде ( $2,1 \cdot 10^{-3}$ ), то расчет следует повторить, подставляя в качестве равновесной концентрации NO, его молярную растворимость.

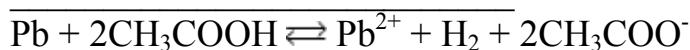
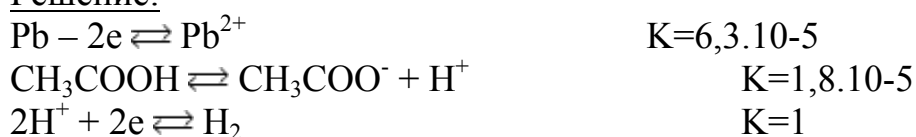
Таким образом, растворимость металлической меди в 6 М азотной кислоте составляет  $\sim 2,25$  моль/л.

#### 4.2. Растворение металлов в слабых кислотах

При расчете растворимости металлов в слабых кислотах необходимо учитывать процесс диссоциации слабой кислоты.

**Пример.** Рассчитать растворимость металлического свинца в 0,1 М растворе уксусной кислоты.

Решение:



$$\begin{array}{ccccccc} & 0,1 & & & & & \\ & 0,1-2x & x & x & 2x & & \\ K = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{H}_2][\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2} & = & \frac{4x^4}{(0,1-2x)^2} & = & (1,8 \cdot 10^{-5})^2 6,3 \cdot 10^{-5} & = & 2,04 \cdot 10^{-4} \end{array}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{H}_2] = 2,66 \cdot 10^{-2}$$

Так как растворимость водорода меньше полученной величины, расчет повторяем, подставляя в качестве равновесной концентрации водорода величину его молярной растворимости.

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{H}_2][\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2} = \frac{4x^3 \cdot 8 \cdot 10^{-4}}{(0,1-2x)^2} = 2,04 \cdot 10^{-4},$$

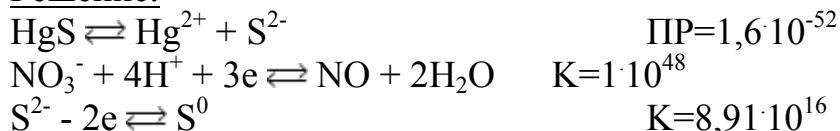
$$[\text{Pb}^{2+}] = 8,76 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

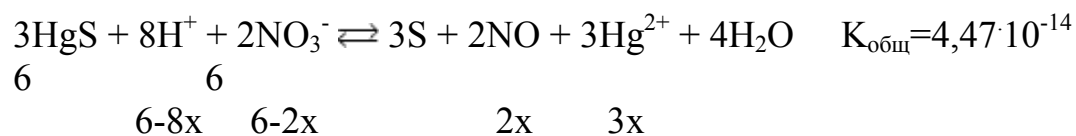
#### 5. Растворение сульфидов металлов

Растворение малорастворимых сульфидов можно проводить за счет окислительно-восстановительных процессов. Наиболее часто для растворения используют азотную кислоту.

**Пример.** Вычислить растворимость сульфида ртути (II) в 6 М азотной кислоте.

Решение:





Так как константа равновесия меньше 1, за неизвестное принимаем равновесную концентрацию продуктов реакции.

$$K = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Hg}^{2+}]^3}{[\text{H}^+]^8 [\text{NO}_3^-]^2} = \frac{108x^5}{(6-8x)^8 (6-2x)^2} = 4,47 \cdot 10^{-14}.$$

$[\text{Hg}^{2+}] = 0,105$  моль/л.

Так как  $[\text{NO}] = 0,07 > 2,1 \cdot 10^{-3}$ , то расчет следует повторить, приняв в качестве равновесной концентрации NO молярную растворимость.



# ВОПРОСЫ, ЗАДАЧИ, ТЕСТЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

## *Глава 1. Химические равновесия в растворах электролитов*

### *Вопросы для самоконтроля*

1. По какому принципу электролиты делят на сильные и слабые?
2. При каких условиях закон действующих масс применим к сильным электролитам?
3. Что такое ионная сила раствора?
4. Чем отличается константа ионизации воды от ионного произведения воды?
5. Дайте характеристику кислотам и основаниям с точки зрения теории Бренстеда–Лоури.
6. Как вычисляется  $[H^+]$ , рН, рОН и  $\alpha$  в растворах слабых одноосновных кислот и оснований?
7. Что такое гидролиз?
8. К какому типу реакций относится гидролиз по теории Бренстеда–Лоури?
9. Напишите реакции гидролиза для водных растворов следующих солей:  $SbCl_3$ ,  $Na_2S$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ .
10. Как изменится степень гидролиза при разбавлении раствора, при нагревании, при введении в раствор сильных кислот и щелочей?
11. Какие растворы называют буферными?
12. Как влияет разбавление на величину рН буферных растворов?
13. Объясните, в чем заключается механизм действия буферных смесей.
14. Приведите примеры различных буферных смесей, которые используются для поддержания постоянного значения рН в кислых, нейтральных и щелочных средах.

### *Задачи для самостоятельного решения*

1. Вычислите ионную силу и коэффициент активности в 0,01 М растворе  $CdSO_4$ .
2. Константа ионизации фтороводородной кислоты равна  $6,8 \cdot 10^{-4}$ . Определите степень ионизации в растворе HF, если концентрация равна 0,1 моль/л.
3. Степень ионизации  $HNO_2$  в растворе с концентрацией 0,02 моль/л равна 4,45 %. Рассчитайте константу ионизации.
4. Найдите рН 0,012 М раствора хлороводородной кислоты с учетом ионной силы раствора.
5. Сравните степень ионизации уксусной кислоты в растворах, содержащих: а) 0,01 М  $CH_3COOH$ ; б) 0,01 М  $CH_3COOH$  и 0,02 М  $NaCl$ .

6. Определите активную концентрацию иона  $\text{OH}^-$ ,  $p\text{OH}$  и  $p\text{H}$  в растворе  $\text{NaOH}$  ( $C = 0,05$  моль/л).
7. Вычислите равновесные концентрации, степень гидролиза,  $p\text{H}$  при гидролизе раствора  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $C = 0,05$  моль/л). Расчет проведите с учетом гидролиза соли по первой ступени.
8. Рассчитайте равновесные концентрации и степень гидролиза раствора  $\text{FeCl}_3$  ( $C = 0,1$  моль/л). Расчет проведите с учетом I и II ступени гидролиза.
9. Чему равен  $p\text{H}$  буферной смеси  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , содержащей 0,1 моль каждого из веществ? Как изменится  $p\text{H}$  этого раствора при добавлении в него 0,01 моль  $\text{HCl}$ ?
10. Вычислите  $p\text{H}$  ацетатной буферной смеси, содержащей по 0,25 моль ацетата натрия и уксусной кислоты. Как изменится  $p\text{H}$  при добавлении к 100 мл этой смеси 0,1 моль  $\text{HCl}$  и при разбавлении раствора водой в 10 раз?
11. Вычислите  $p\text{H}$  буферного раствора, полученного при смешивании 30 мл 0,2 М раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и 10 мл 0,1 М раствора  $\text{HCl}$ .
12. Как приготовить буферный раствор с  $p\text{H} = 10$  и буферной емкостью  $\beta = 0,2$ ?

*Тест 1. Химические равновесия в кислотно-основных системах*

1. Укажите правильный ответ. В водных растворах полностью диссоциирует на ионы
  - А)  $\text{LiOH}$
  - Б)  $\text{HClO}_4$
  - В)  $\text{CoS}$
  - Г)  $\text{H}_3\text{PO}_4$
2. Укажите правильный ответ. Буферным действием обладает раствор
  - А)  $\text{HCl} + \text{NaOH}$
  - Б)  $\text{HCl} + \text{NaCl}$
  - В)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$
  - Г)  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH}$
3. Опираясь на справочные данные, расположите кислоты в порядке увеличения их кислотной силы в водном растворе.
  - А)  $\text{H}_3\text{PO}_4$
  - Б)  $\text{CH}_3\text{COOH}$
  - В)  $\text{HCl}$
  - Г)  $\text{HCOOH}$
4. Расположите соли в порядке увеличения степени гидролиза в растворах с одинаковой концентрацией.
  - А)  $\text{NaHCO}_3$
  - Б)  $\text{NaCl}$
  - В)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$
  - Г)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

5. Найдите соответствие между водным раствором соли и характером среды.

1	NaCl	А	кислая
2	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Б	нейтральная
3	KNO <sub>2</sub>	В	щелочная
4	FeCl <sub>2</sub>		

6. Найдите соответствие между водным раствором уксусной кислоты и тенденцией изменения степени ее диссоциации по отношению к чистому раствору с концентрацией 0,1 моль/л.

1	0,01 М CH <sub>3</sub> COOH	А	увеличивается
2	0,1 М CH <sub>3</sub> COOH + 0,1 М HCl	Б	уменьшается
3	0,1 М CH <sub>3</sub> COOH + 0,1 М KCl	В	не изменяется
4	0,1 М CH <sub>3</sub> COOH + 0,1 М CH <sub>3</sub> COONa		

7. Выберите правильные варианты ответов. pH раствора соляной кислоты будет уменьшаться в присутствии следующих веществ:

- А) HNO<sub>3</sub>
- Б) NaCl
- В) NaOH
- Г) Na<sub>2</sub>S
- Д) CH<sub>3</sub>COOH

8. Выберите правильные варианты ответов. Гидролиз соли Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> можно уменьшить за счет следующих факторов:

- А) добавление HCl
- Б) добавление NaOH
- В) нагревание раствора
- Г) охлаждение раствора
- Д) увеличение концентрации соли

9. Рассчитайте степень ионизации в растворе бензойной кислоты (C = 0,1 моль/л) в присутствии бензоата натрия (C = 0,1 моль/л).

- А) 8,9·10<sup>-3</sup> %
- Б) 7,3·10<sup>-2</sup> %
- В) 1,1 %
- Г) 12 %

10. Определите pH в растворе бензойной кислоты (C = 1 моль/л).

- А) 2,41
- Б) 3,16
- В) 8,56
- Г) 1,36

## **Глава 2. Равновесия в гетерогенных системах**

### *Вопросы для самоконтроля*

1. Чем величина произведения растворимости отличается от константы ионизации малорастворимого соединения?

- Опираясь на правило произведения растворимости, сформулируйте условия образования и растворения осадков.
- Что такое солевой эффект? Приведите примеры.
- Как влияет на растворимость осадков введение сильных электролитов, содержащих одноименные ионы с одним из ионов осадка?

#### *Задачи для самостоятельного решения*

- Вычислите ПР хлорида свинца, если известно, что растворимость  $\text{PbCl}_2$  при  $20^\circ\text{C}$  в 100 мл воды равна 0,99 г (плотность раствора  $\rho = 1,007 \text{ г/см}^3$ ).
- Вычислите растворимость  $\text{BaSO}_4$  в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- Вычислите растворимость  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в 1 М растворе уксусной кислоты.
- Какую концентрацию муравьиной кислоты нужно создать, чтобы в 100 мл ее растворилось 0,2137 г  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ?
- Вычислите растворимость сульфида кадмия с учетом гидролиза аниона, пренебрегая гидролизом катиона.

### **Глава 3. Комплексные соединения**

#### *Вопросы для самоконтроля*

- Какие соединения называются комплексными?
- Какие количественные характеристики используют для описания комплексных соединений?
- Для чего используют комплексные соединения в химическом анализе? Приведите примеры.
- На основании справочных данных приведите наиболее устойчивый комплекс для ионов  $\text{Ag}^+$ . Запишите уравнения ступенчатой диссоциации данного комплекса.

#### *Задачи для самостоятельного решения*

- Вычислите равновесные концентрации всех частиц в растворе  $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$  ( $C = 0,1$  моль/л).
- Рассчитайте константу нестойкости аммиачного комплекса серебра в растворе, если равновесные концентрации ионов равны соответственно  $[\text{Ag}^+] = 4,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{NH}_3] = 9,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 9,62 \cdot 10^{-2}$  моль/л.
- Почему происходит растворение осадка  $\text{PbI}_2$  в избытке  $\text{KI}$ ? Напишите уравнение реакции.
- Вычислите концентрацию ацетата натрия, достаточную для маскировки иона  $\text{Pb}^{2+}$  в 0,1 М растворе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  при осаждении  $\text{Ba}^{2+}$  в форме  $\text{BaSO}_4$  действием 0,1 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Объем раствора 1 литр, избыток осадителя 0,01 М.
- Какую концентрацию  $\text{KSCN}$  нужно создать в растворе, что открыть ион  $\text{Co}^{2+}$  в виде окрашенного комплекса  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  из 0,1 М раствора  $\text{CoSO}_4$ ?

## Глава 4. Реакции окисления-восстановления

### Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции называют окислительно-восстановительными?
2. Что характеризует стандартный окислительно-восстановительный потенциал?
3. Как можно оценить направление окислительно-восстановительной реакции?
4. Какие факторы влияют на величину формального окислительно-восстановительного потенциала?

### Задачи для самостоятельного решения

23. Рассчитайте величину окислительно-восстановительного потенциала пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ , если в растворе активности ионов равны  $a(\text{Mn}^{2+}) = 0,01$  моль/л,  $a(\text{MnO}_4^-) = 0,1$  моль/л,  $\text{pH} = 7$ .
24. Расставьте стехиометрические коэффициенты и рассчитайте константу равновесия реакции
$$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$$
25. Определите направление протекания реакции при  $\text{pH} = 0$  и при  $\text{pH} = 8$ 
$$\text{I}_2 + \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$$
26. Вычислите растворимость металлического кобальта в 1 М растворе хлороводородной кислоты.
27. Вычислите растворимость металлического золота в 1,2 М азотной кислоте.

### Тест 2. Ионные равновесия в реакциях осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления

1. Укажите правильный ответ. Самая низкая растворимость  $\text{Al}(\text{OH})_3$  будет в водном растворе
  - А)  $\text{NaOH}$
  - Б)  $\text{HCl}$
  - В)  $\text{NaCl}$
  - Г)  $\text{NaF}$
2. Укажите правильный ответ. Для окисления иона  $\text{Fe}^{2+}$  в кислой среде до  $\text{Fe}^{3+}$  можно использовать водный раствор
  - А)  $\text{H}_2\text{O}_2$
  - Б)  $\text{SnCl}_2$
  - В)  $\text{I}_2$
  - Г)  $\text{CoSO}_4$
3. Расположите растворители в порядке увеличения в них растворимости  $\text{CdS}$ .
  - А)  $\text{H}_2\text{O}$
  - Б)  $\text{HCl}$
  - В)  $\text{HCOOH}$
  - Г)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

4. Расположите комплексные ионы в порядке уменьшения их устойчивости.

- А)  $[\text{AgI}_3]^{2-}$
- Б)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
- В)  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
- Г)  $[\text{AgS}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

5. Найдите соответствие между веществом и стехиометрическим коэффициентом в уравнении реакции



1	HCl	А	2
2	MnO <sub>2</sub>	Б	4
3	Cl <sub>2</sub>	В	3
4	H <sub>2</sub> O	Г	1
		Д	5

6. Найдите соответствие между веществом и растворителем, в котором растворимость будет наибольшая.

1	BaCO <sub>3</sub>	А	NaF
2	Fe(SCN) <sub>3</sub>	Б	HCl
3	PbCl <sub>2</sub>	В	NaOH
4	AgCl	Г	NH <sub>4</sub> OH

7. Выберите правильные варианты ответов. Растворимость BaCO<sub>3</sub> повышается в присутствии следующих веществ:

- А) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- Б) HCl
- В) NaHCO<sub>3</sub>
- Г) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH
- Д) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

8. Выберите правильные варианты ответов. В качестве восстановителя для Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> в кислой среде до Cr<sup>3+</sup> можно использовать следующие ионы:

- А) Fe<sup>2+</sup>
- Б) Fe<sup>3+</sup>
- В) MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>
- Г) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Д) Sn<sup>2+</sup>

9. Вычислите растворимость металлического железа в 100 мл уксусной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л.

- А) 0,5 моль/л
- Б) 0,05 моль/л
- В)  $1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л
- Г) 0,025 моль/л

10. При какой величине рН осаждение гидроксида цинка будет практически полным?

- А) 8,43
- Б) 9,16

В) 5,57

Г) 7,24

### Ответы к задачам

1.  $\mu = 0,04$ ;  $f = 0,46$ . 2.  $\alpha = 46\%$ . 3.  $K = 4 \cdot 10^{-4}$ . 4.  $\text{pH} = 2,04$ . 5.  $\alpha_1 = 4,4\%$ ;  $\alpha_2 = 2,9\%$ . 6.  $[\text{OH}^-] = 0,041$ ;  $\text{pH} = 1,39$ ;  $\text{pOH} = 13,61$ . 7.  $[\ ] = 2,9 \cdot 10^{-6}$  моль/л;  $\text{pH} = 5,53$ ;  $h = 0,14\%$ . 9.  $\text{pH}_1 = 9,25$ ;  $\text{pH}_2 = 9,16$ . 10.  $\text{pH} = 4,76$ . 11.  $\text{pH} = 2,85$ . 12.  $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,63$  М;  $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1$  М. 13.  $\text{PP} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ . 14.  $S = 1,05 \cdot 10^{-5}$ . 15.  $S = 0,49$  М. 16.  $C = 2,1$  моль/л. 17.  $1,15 \cdot 10^{-10}$ . 18.  $[\text{K}^+] = 0,2$  моль/л;  $[\text{Pb}^{2+}] = 2,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[\text{I}^-] = 8,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. 19.  $K = 4,05 \cdot 10^{-9}$ . 21.  $C = 4,1$  М. 22.  $C = 0,83$  М. 23.  $E = 0,86$  В. 24.  $K = 1 \cdot 10^{31}$ . 26.  $S(\text{Co}) = 0,5$  моль/л. 27.  $S(\text{Au}) = 4 \cdot 10^{-12}$  моль/л.

### Ответы к тестовым заданиям

*Тест 1.*

1. Б. 2. В. 3. БГАВ. 4. БАГВ. 5. 1-Б, 2-В, 3-В, 4-А. 6. 1-А, 2-Б, 3-А, 4-Б. 7. АБД. 8. БГД. 9. А. 10. Г.

*Тест 2.*

1. В. 2. А. 3. АВГБ. 4. ВАГБ. 5. 1-Б, 2-А, 3-Г, 4-А. 6. 1-Б, 2-А, 3-В, 4-Г. 7. БГ. 8. АД. 9. Г. 10. А.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Периодическая таблица Д.И. Менделеева

ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ											
Периоды	Ряды	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
I	1	1 <b>H</b> 1,00797						(H)			2 <b>He</b> 4,0026
II	2	3 <b>Li</b> 6,939	4 <b>Be</b> 9,0122	5 <b>B</b> 10,811	6 <b>C</b> 12,0112	7 <b>N</b> 14,0067	8 <b>O</b> 15,9994	9 <b>F</b> 18,9984			10 <b>Ne</b> 20,183
III	3	11 <b>Na</b> 22,9898	12 <b>Mg</b> 24,312	13 <b>Al</b> 26,9815	14 <b>Si</b> 28,086	15 <b>P</b> 30,9738	16 <b>S</b> 32,064	17 <b>Cl</b> 35,453			18 <b>Ar</b> 39,948
IV	4	19 <b>K</b> 39,102	20 <b>Ca</b> 40,08	21 <b>Sc</b> 44,956	22 <b>Ti</b> 47,90	23 <b>V</b> 50,942	24 <b>Cr</b> 51,996	25 <b>Mn</b> 54,938	26 <b>Fe</b> 55,847	27 <b>Co</b> 58,9332	28 <b>Ni</b> 58,71
	5	29 <b>Cu</b> 63,546	30 <b>Zn</b> 65,37	31 <b>Ga</b> 69,72	32 <b>Ge</b> 72,59	33 <b>As</b> 74,922	34 <b>Se</b> 78,96	35 <b>Br</b> 79,904			36 <b>Kr</b> 83,80
V	6	37 <b>Rb</b> 85,47	38 <b>Sr</b> 87,62	39 <b>Y</b> 88,905	40 <b>Zr</b> 91,22	41 <b>Nb</b> 92,906	42 <b>Mo</b> 95,94	43 <b>Tc</b> [99]	44 <b>Ru</b> 101,07	45 <b>Rh</b> 102,905	46 <b>Pd</b> 106,4
	7	47 <b>Ag</b> 107,868	48 <b>Cd</b> 112,40	49 <b>In</b> 114,82	50 <b>Sn</b> 118,69	51 <b>Sb</b> 121,75	52 <b>Te</b> 127,60	53 <b>I</b> 126,904			54 <b>Xe</b> 131,30
VI	8	55 <b>Cs</b> 132,905	56 <b>Ba</b> 137,34	57* <b>La</b> 138,81	72 <b>Hf</b> 178,49	73 <b>Ta</b> 180,948	74 <b>W</b> 183,85	75 <b>Re</b> 186,2	76 <b>Os</b> 190,2	77 <b>Ir</b> 192,2	78 <b>Pt</b> 195,09
	9	79 <b>Au</b> 196,967	80 <b>Hg</b> 200,59	81 <b>Tl</b> 204,37	82 <b>Pb</b> 207,19	83 <b>Bi</b> 208,980	84 <b>Po</b> [210]	85 <b>At</b> 210			86 <b>Rn</b> [222]
VII	10	87 <b>Fr</b> [223]	88 <b>Ra</b> [226]	89** <b>Ac</b> [227]	104 <b>Ku</b> [260]	105 <b>Ns</b> [261]	106]	107			

\*Лантаноиды

58 <b>Ce</b> 140,12	59 <b>Pr</b> 140,91	60 <b>Nd</b> 144,24	61 <b>Pm</b> [145]	62 <b>Sm</b> 150,35	63 <b>Eu</b> 151,96	64 <b>Gd</b> 157,25	65 <b>Tb</b> 158,9	66 <b>Dy</b> 162,50	67 <b>Ho</b> 164,9	68 <b>Er</b> 167,26	69 <b>Tm</b> 168,93	70 <b>Yb</b> 173,04	71 <b>Lu</b> 174,97
---------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

\*\*Актиноиды

90 <b>Th</b> 232,04	91 <b>Pa</b> [231]	92 <b>U</b> 238,03	93 <b>Np</b> [237]	94 <b>Pu</b> [242]	95 <b>Am</b> [243]	96 <b>Cm</b> [247]	97 <b>Bk</b> [247]	98 <b>Cf</b> [249]	99 <b>Es</b> [254]	100 <b>Fm</b> [253]	101 <b>Md</b> [256]	102 <b>No</b> [255]	103 <b>Lr</b> [257]
---------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------



## Растворимость солей и оснований в воде

Катионы	Анионы													
	OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
H <sup>+</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H
Li <sup>+</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	H	?	P	P	P	H
K <sup>+</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na <sup>+</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P	?
Ba <sup>2+</sup>	P	P	P	P	-	H	H	P	H	H	H	P	P	H
Ca <sup>2+</sup>	M	P	P	P	-	H	M	P	H	H	H	P	P	H
Mg <sup>2+</sup>	H	P	P	P	-	M	P	P	H	M	H	P	P	H
Sr <sup>2+</sup>	M	P	P	P	H	H	H	P	H	H	H	P	P	H
Al <sup>3+</sup>	H	P	P	P	-	?	P	P	H	?	?	?	-	?
Cr <sup>3+</sup>	H	P	P	?	-	-	P	P	H	?	?	?	P	?
Fe <sup>2+</sup>	H	P	P	P	H	H	P	P	H	H	H	P	P	H
Fe <sup>3+</sup>	H	P	P	?	-	?	P	P	H	?	?	?	-	?
Ni <sup>2+</sup>	H	P	P	P	H	H	P	P	H	?	H	?	P	?
Co <sup>2+</sup>	H	P	P	P	H	H	P	P	H	?	H	?	P	?
Mn <sup>2+</sup>	H	P	P	P	H	?	P	P	H	H	H	?	P	H
Zn <sup>2+</sup>	H	P	P	P	H	M	P	P	H	?	H	?	P	H
Ag <sup>+</sup>	-	H	H	H	H	H	M	P	H	?	H	?	P	?
Hg <sup>2+</sup>	-	P	M	H	H	H	-	P	H	?	?	?	P	?
Pb <sup>2+</sup>	H	M	M	H	H	H	H	P	H	M	H	P	P	H
Sn <sup>2+</sup>	H	P	P	M	H	?	P	-	H	H	?	?	-	?
Cu <sup>2+</sup>	H	P	P	P	H	?	P	P	H	?	H	?	P	?

**Коэффициенты активности ионов (усредненные значения)  
при различных значениях ионной силы раствора**

$\mu$	Значение $f$ при различных абсолютных зарядах ионов			
	1	2	3	4
0,0005	0,975	0,903	0,802	0,678
0,001	0,964	0,867	0,738	0,588
0,0025	0,945	0,803	0,632	0,455
0,005	0,924	0,740	0,54	0,35
0,01	0,898	0,660	0,445	0,255
0,025	0,85	0,545	0,325	0,155
0,05	0,84	0,50	0,21	0,062
0,1	0,81	0,44	0,16	0,037
0,2	0,80	0,41	0,14	0,028
0,3	0,81	0,42	0,14	0,032
0,4	0,82	0,45	0,17	0,042
0,5	0,84	0,50	0,21	0,062
0,6	0,87	0,56	0,27	0,098
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85

Таблица 4

## Произведения растворимости (ПР) некоторых малорастворимых веществ

Формула	ПР	pПР=-lgПР
Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	1·10 <sup>-22</sup>	22
AgCN	1,4·10 <sup>-16</sup>	15,84
AgCl	1,78·10 <sup>-10</sup>	9,75
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,3·10 <sup>-20</sup>	19,89
Ag <sub>2</sub> S	7,2·10 <sup>-50</sup>	49,2
Al(OH) <sub>3</sub>	3,2·10 <sup>-34</sup>	33,5
BaCO <sub>3</sub>	4,0·10 <sup>-10</sup>	9,40
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,1·10 <sup>-7</sup>	6,96
BaCrO <sub>4</sub>	1,2·10 <sup>-10</sup>	9,93
BaSO <sub>4</sub>	1,1·10 <sup>-10</sup>	9,97
CaCO <sub>3</sub>	3,8·10 <sup>-9</sup>	8,42
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,3·10 <sup>-9</sup>	8,64
CaF <sub>2</sub>	4,0·10 <sup>-11</sup>	10,40
CaSO <sub>4</sub>	2,5·10 <sup>-5</sup>	4,6
Co(OH) <sub>2</sub>	6,3·10 <sup>-15</sup>	14,20
Cr(OH) <sub>3</sub>	6,3·10 <sup>-31</sup>	30,20
Cu(OH) <sub>2</sub>	8,3·10 <sup>-20</sup>	19,08
Cu <sub>2</sub> S	2,3·10 <sup>-48</sup>	47,60
CuS	1,4·10 <sup>-36</sup>	35,20
Fe(OH) <sub>2</sub>	7,1·10 <sup>-16</sup>	15,15
Fe(OH) <sub>3</sub>	6,3·10 <sup>-38</sup>	37,2
KClO <sub>4</sub>	1,1·10 <sup>-2</sup>	1,97
Mg(OH) <sub>2</sub>	7,1·10 <sup>-12</sup>	11,15
MnCO <sub>3</sub>	1,8·10 <sup>-11</sup>	10,74
Mn(OH) <sub>2</sub>	1,9·10 <sup>-13</sup>	12,72
Zn(OH) <sub>2</sub>	1,4·10 <sup>-17</sup>	16,86
Ni(OH) <sub>2</sub>	2,0·10 <sup>-15</sup>	14,89
PbCrO <sub>4</sub>	1,8·10 <sup>-14</sup>	13,75
PbI <sub>2</sub>	1,1·10 <sup>-9</sup>	8,98
PbSO <sub>4</sub>	1,6·10 <sup>-8</sup>	7,80
Sn(OH) <sub>2</sub>	6,3·10 <sup>-27</sup>	26,20
Zn(OH) <sub>2</sub>	1,4·10 <sup>-17</sup>	16,86

## Константы ионизации кислот и оснований

Название		Формула	Ка
<b>Кислоты</b>			
Азотистая		$\text{HNO}_2$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Аминоуксусная		$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
Аскорбиновая	$K_1$ $K_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHC}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})\text{CO} \\   \\ \text{CH}(\text{OH}) \\   \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$ $4,6 \cdot 10^{-12}$
Бензойная		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
о-Борная	$K_1$ $K_2$ $K_3$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$7,1 \cdot 10^{-10}$ $1,8 \cdot 10^{-13}$ $1,6 \cdot 10^{-14}$
Бромноватая		$\text{HBrO}_3$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
Бромноватистая		$\text{HBrO}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$
Винная	$K_1$ $K_2$	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$ $4,3 \cdot 10^{-5}$
Дихромовая	$K_2$	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Дихлоруксусная		$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
Лимонная	$K_1$ $K_2$ $K_3$ $K_4$	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \\   \\ \text{HOCCOOH} \\   \\ \text{HOOCCH}_2 \end{array}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$ $2,2 \cdot 10^{-5}$ $4,0 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-16}$
Масляная		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Молочная		$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная		$\text{HCOOH}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая	$K_1$ $K_2$ $K_3$	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$5,6 \cdot 10^{-3}$ $1,7 \cdot 10^{-7}$ $2,95 \cdot 10^{-12}$
Пероксид водорода		$\text{H}_2\text{O}_2$	$2,0 \cdot 10^{-12}$
Пропионовая		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Салициловая	$K_1$ $K_2$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$ $2,6 \cdot 10^{-14}$
Серная	$K_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$1,15 \cdot 10^{-2}$
Сернистая	$K_1$ $K_2$	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$1,4 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная	$K_1$ $K_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$
Синильная		$\text{HCN}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$
Угольная	$K_1$ $K_2$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная		$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Фенол		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Фосфорная	$K_1$ $K_2$ $K_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7,1 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $5,0 \cdot 10^{-13}$

Название	Формула	Ka
Фтороводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Хлористая	HClO <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Хлорноватистая	HClO	$2,95 \cdot 10^{-8}$
Хромовая	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-1}$ $3,2 \cdot 10^{-7}$
Циановая	HOCN	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5,6 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$
Этилендиаминтетрауксусная	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 - \text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases} \\    \\  \text{CH}_2 - \text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases}  \end{array}  $	$1,0 \cdot 10^{-2}$ $2,1 \cdot 10^{-3}$ $6,9 \cdot 10^{-7}$ $5,5 \cdot 10^{-11}$
<b>Основания</b>		
Аммиака раствор	NH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Анилин	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$4,3 \cdot 10^{-10}$
Гидразин	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	$9,3 \cdot 10^{-7}$
Гидроксиламин	NH <sub>2</sub> OH+H <sub>2</sub> O	$8,9 \cdot 10^{-9}$
Диметиламин	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH+H <sub>2</sub> O	$5,4 \cdot 10^{-4}$
Дифениламин	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH+H <sub>2</sub> O	$6,2 \cdot 10^{-14}$
Диэтиламин	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH+H <sub>2</sub> O	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Пиридин	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N+H <sub>2</sub> O	$1,5 \cdot 10^{-9}$
Триэтиламин	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N+H <sub>2</sub> O	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Этаноламин	H <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH+H <sub>2</sub> O	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Этиламин	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Этилендиамин	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$1,2 \cdot 10^{-4}$ $9,8 \cdot 10^{-8}$

Таблица 6

Константы нестойкости комплексных ионов при  $t=20\text{ }^\circ\text{C}$ 

Центральный ион	Комплексный ион	$K_n$	$\lg K_n$
$\text{Ag}^+$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	7,24
$\text{Ag}^+$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,41 \cdot 10^{-20}$	19,85
$\text{Al}^{3+}$	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{-33}$	33,00
$\text{Al}^{3+}$	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2,14 \cdot 10^{-21}$	20,67
$\text{Co}^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$8,51 \cdot 10^{-6}$	5,07
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$9,33 \cdot 10^{-13}$	12,03
$\text{Hg}^{2+}$	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	19,30
$\text{Hg}^{2+}$	$[\text{Hg}(\text{Cl})_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$	15,07
$\text{Fe}^{3+}$	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$7,94 \cdot 10^{-17}$	16,10
$\text{Fe}^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$	31
$\text{Ni}^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	7,91
$\text{Zn}^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,19 \cdot 10^{-15}$	14,66

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы ( $E^0$ )  
по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода  
при 25 °С**

Элемент	Высшая степень окисления	+ne <sup>-</sup>	Низшая степень окисления	$E^0$ , В
Ag	$Ag^{2+}$	+e	$Ag^+$	+2,00
	$Ag^+$	+e	$Ag\downarrow$	+0,799
	$AgBr\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + Br^-$	+0,071
	$AgCN\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + CN^-$	-0,04
	$Ag_2CO_3\downarrow$	+2e	$2 Ag\downarrow + CO_3^{2-}$	+0,46
	$Ag_2C_2O_4\downarrow$	+2e	$2 Ag\downarrow + C_2O_4^{2-}$	+0,465
	$AgCl\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + Cl^-$	+0,222
	$Ag_2CrO_4\downarrow$	+2e	$2 Ag\downarrow + CrO_4^{2-}$	+0,447
	$AgI\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + I^-$	-0,152
	$Ag(NH_3)^{2+}$	+e	$Ag\downarrow + 2NH_3$	+0,373
	$Ag_2S\downarrow$	+2e	$2 Ag\downarrow + S^{2-}$	-0,71
	Al	$Al^{3+}$	+3e	Al
$AlO_2^- + 2H_2O$		+3e	$Al + 4OH^-$	-2,35
$Al(OH)_3\downarrow$		+3e	$Al + 3OH^-$	-2,29
$AlF_6^{3-}$		+3e	$Al + 6F^-$	-2,07
As	$As\downarrow + 3H^+$	+3e	$AsH_3\uparrow$	-0,60
	$As\downarrow + 3H_2O$	+3e	$AsH_3\uparrow + 3OH^-$	-1,43
	$HAsO_2 + 3H^+$	+3e	$As\downarrow + 2H_2O$	+0,234
	$H_3AsO_4 + 2H^+$	+2e	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0,56
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O$	+2e	$AsO_2^- + 4OH^-$	-0,71
Au	$Au^{3+}$	+2e	$Au^+$	+1,41
	$Au^{3+}$	+3e	$Au\downarrow$	+1,50
	$Au^+$	+e	$Au\downarrow$	+1,68
	$Au(CN)_2^-$	+e	$Au\downarrow + 2CN^-$	-0,61
	$AuCl_4^-$	+3e	$Au\downarrow + 4Cl^-$	+0,92
Ba	$Ba^{2+}$	+2e	$Ba\downarrow$	-2,91
Bi	$BiO^+ + 2H^+$	+3e	$Bi\downarrow + H_2O$	+0,32
	$Bi\downarrow + 3H^+$	+3e	$BiH_3$	<-0,8
	$NaBiO_3\downarrow + 4H^+$	+2e	$BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	>+1,8
Br	$Br_2$	+2e	$2Br^-$	+1,087
	$BrO_3^- + 5H^+$	+4e	$HBrO + 2H_2O$	+1,45
	$BrO_3^- + 2H_2O$	+4e	$BrO^- + 4OH^-$	+0,54
	$2BrO_3^- + 12H^+$	+10e	$Br_2 + 6H_2O$	+1,52
	$2 BrO_3^- + 6H_2O$	+10e	$Br_2 + 12OH^-$	+0,50
	$BrO_3^- + 6H^+$	+6e	$Br^- + 3H_2O$	+1,45
	$BrO_3^- + 3H_2O$	+6e	$Br^- + 6OH^-$	+0,61
C	$C_6H_4O_2 + 2H^+$	+2e	$C_6H_4(OH)_2$	+0,699
	Хинон	+2e	Гдроксинон	+0,19
	$HCHO + 2H^+$	+2e	$CH_3OH$	-0,01
	$HCOOH + 2H^+$	+2e	$HCHO + H_2O$	-0,20
	$CO_2\uparrow + 2H^+$	+2e	$HCOOH$	-0,49
	$2CO_2\uparrow + 2H^+$		$H_2C_2O_4$	
Ca	$Ca^{2+}$	+2e	$Ca\downarrow$	-2,79
	$Ca(OH)_2$	+2e	$Ca\downarrow + 2OH^-$	-3,03

Элемент	Высшая степень окисления	+ne <sup>-</sup>	Низшая степень окисления	E <sup>0</sup> , В
Cd	Cd <sup>2+</sup>	+2e	Cd↓	-0,403
	CdCO <sub>3</sub> ↓	+2e	Cd↓ + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0,74
	Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	+2e	Cd↓ + 4NH <sub>3</sub>	-0,61
	CdS↓	+2e	Cd↓ + S <sup>2-</sup>	-1,17
Ce	Ce <sup>4+</sup>	+e	Ce <sup>3+</sup>	+1,77
	Ce <sup>3+</sup>	+3e	Ce↓	-2,48
	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+e	Ce <sup>3+</sup> + 3SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+1,44
Cl	Cl <sub>2</sub> ↑	+2e	2Cl <sup>-</sup>	+1,359
	2ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 12H <sup>+</sup>	+10e	Cl <sub>2</sub> ↑ + 6H <sub>2</sub> O	+1,47
	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup>	+2e	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	+1,19
	2ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 16H <sup>+</sup>	+14e	Cl <sub>2</sub> ↑ + 8H <sub>2</sub> O	+1,39
	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup>	+8e	Cl <sup>-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1,38
Co	Co <sup>3+</sup>	+e	Co <sup>2+</sup>	+1,95
	Co <sup>3+</sup>	+3e	Co↓	+0,46
	Co <sup>2+</sup>	+2e	Co↓	-0,29
	CoCO <sub>3</sub> ↓	+2e	Co↓ + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0,58
	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	+e	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	+0,1
	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	+2e	Co↓ + 6NH <sub>3</sub>	-0,42
	Co(OH) <sub>2</sub> ↓	+2e	Co↓ + 2OH <sup>-</sup>	-0,71
Cr	Cr <sup>3+</sup>	+e	Cr <sup>2+</sup>	-0,41
	Cr <sup>3+</sup>	+3e	Cr↓	-0,74
	Cr <sup>2+</sup>	+2e	Cr↓	-0,91
	Cr(OH) <sub>3</sub> ↓	+3e	Cr↓ + 3OH <sup>-</sup>	-1,3
	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup>	+6e	2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1,33
	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+3e	Cr(OH) <sub>3</sub> ↓	-0,13
Cs	Cs <sup>+</sup>	+e	Cs↓	-2,923
Cu	Cu <sup>2+</sup>	+2e	Cu↓	+0,345
	Cu <sup>+</sup>	+e	Cu↓	+0,531
	Cu <sup>2+</sup>	+e	Cu <sup>+</sup>	+0,159
	CuI↓	+e	Cu↓ + I <sup>-</sup>	-0,185
	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	+2e	Cu↓ + 4NH <sub>3</sub>	-0,07
F	F <sub>2</sub>	+2e	2F <sup>-</sup>	+2,77
Fe	Fe <sup>3+</sup>	+e	Fe <sup>2+</sup>	+0,771
	Fe <sup>3+</sup>	+3e	Fe↓	-0,058
	Fe <sup>2+</sup>	+2e	Fe↓	-0,473
	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	+e	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	+0,364
Ga	Ga <sup>3+</sup>	+3e	Ga↓	-0,56
Ge	Ge <sup>2+</sup>	+2e	Ge↓	0,0
H	2H <sup>+</sup>	+2e	H <sub>2</sub> ↑	0,0000
	2H <sup>+</sup> (10 <sup>-7</sup> M)	+2e	H <sub>2</sub> ↑	-0,414
	H <sub>2</sub> ↑	+2e	2H <sup>-</sup>	-2,25
	2H <sub>2</sub> O	+2e	H <sub>2</sub> ↑ + 2OH <sup>-</sup>	-0,828
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	+2e	2H <sub>2</sub> O	+1,77



Элемент	Высшая степень окисления	+ne <sup>-</sup>	Низшая степень окисления	E <sup>0</sup> , В
Hg	2Hg <sup>2+</sup>	+2e	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0,907
	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+2e	Hg↓	+0,85
	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+2e	Hg↓	+0,792
	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ↓	+2e	2Hg↓ + 2Br <sup>-</sup>	+0,139
	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ↓	+2e	2Hg↓ + +2Cl <sup>-</sup>	+0,268
	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ↓	+2e	2Hg↓ + 2I <sup>-</sup>	-0,040
I	I <sub>2</sub> ↓	+2e	2I <sup>-</sup>	+0,536
	I <sub>2</sub>	+2e	2I <sup>-</sup>	+0,621
	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+2e	3I <sup>-</sup>	+0,545
	2IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 12H <sup>+</sup>	+10e	I <sub>2</sub> ↓ + 6H <sub>2</sub> O	+1,19
	2IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sub>2</sub> O	+10e	I <sub>2</sub> ↓ + 12OH <sup>-</sup>	+0,21
	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup>	+6e	I <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	+1,08
	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	+6e	I <sup>-</sup> + 6OH <sup>-</sup>	+0,26
In	In <sup>3+</sup>	+3e	In↓	-0,34
Ir	Ir <sup>3+</sup>	+3e	Ir↓	+1,15
K	K <sup>+</sup>	+e	K↓	-2,923
La	La <sup>3+</sup>	+3e	La↓	-2,52
Li	Li <sup>+</sup>	+e	Li↓	-3,04
Mg	Mg <sup>2+</sup>	+2e	Mg↓	-2,37
Mn	Mn <sup>3+</sup>	+e	Mn <sup>2+</sup>	+1,51
	Mn <sup>2+</sup>	+2e	Mn↓	-1,17
	MnO <sub>2</sub> ↓ + 4H <sup>+</sup>	+2e	Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1,23
	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+2e	MnO <sub>2</sub> ↓ + 4OH <sup>-</sup>	+0,58
	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+e	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0,558
	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup>	+3e	MnO <sub>2</sub> ↓ + 2H <sub>2</sub> O	+1,69
	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+3e	MnO <sub>2</sub> ↓ + 4OH <sup>-</sup>	+0,60
	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup>	+5e	Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1,51
Mo	Mo <sup>3+</sup>	+3e	Mo↓	-0,2
	H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + 6H <sup>+</sup>	+6e	Mo↓ + 4H <sub>2</sub> O	0,0
	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+6e	Mo↓ + 8OH <sup>-</sup>	-1,05
N	N <sub>2</sub> ↑ + 8H <sup>+</sup>	+6e	2NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+0,26
	N <sub>2</sub> ↑ + 8H <sub>2</sub> O	+6-	2NH <sub>4</sub> OH + 6OH <sup>-</sup>	-0,74
	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sup>+</sup> + 3H <sup>+</sup>	+2e	2NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+1,27
	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 4H <sub>2</sub> O	+2e	2NH <sub>4</sub> OH + 2OH <sup>-</sup>	+0,1
	HNO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	+e	NO↑ + H <sub>2</sub> O	+0,98
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	+e	NO↑ + 2OH <sup>-</sup>	-0,46
	2HNO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup>	+6e	N <sub>2</sub> ↑ + 4H <sub>2</sub> O	+1,44
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup>	+2e	HNO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+0,94
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup>	+e	NO <sub>2</sub> ↑ + H <sub>2</sub> O	+0,80
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	+e	NO <sub>2</sub> ↑ + 2OH <sup>-</sup>	-0,86
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup>	+3e	NO↑ + 2H <sub>2</sub> O	+0,96
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+3e	NO↑ + 4OH <sup>-</sup>	-0,14
	2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 12H <sup>+</sup>	+10e	N <sub>2</sub> ↑ + 6H <sub>2</sub> O	+1,24
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 10H <sup>+</sup>	+8e	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	+0,87
Na	Na <sup>+</sup>	+e	Na↓	-2,713
Nb	Nb <sup>3+</sup>	+3e	Nb↓	-1,1

Элемент	Высшая степень окисления	+ne <sup>-</sup>	Низшая степень окисления	E <sup>0</sup> , В
Ni	Ni <sup>2+</sup>	+2e	Ni↓	-0,228
	Ni(OH) <sub>2</sub> ↓	+2e	Ni↓ + 2OH <sup>-</sup>	-0,72
	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	+2e	Ni↓ + 6NH <sub>3</sub>	-0,49

Таблица 8

**Молярная растворимость некоторых газов в воде при 20 °С**

Газ	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>
Растворимость моль/л	8·10 <sup>-4</sup>	3,2·10 <sup>-2</sup>	2,1·10 <sup>-3</sup>	0,11	1,62

Учебно-методическое издание

**Шелковников В.В.**

**РАСЧЕТЫ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В ХИМИИ**

Учебно-методическое пособие

Редактор Ю.Г. Слизов  
Технический редактор Т.В. Можяева