

**федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской
Федерации
(Сеченовский Университет)**

**Институт Фармации им. А.П. Нелюбина
Кафедра аналитической, физической и коллоидной химии**

Методические материалы и рекомендации по дисциплине:

Аналитическая химия

**основная профессиональная образовательная программа
высшего образования - программа специалитета**

33.05.01 Фармация



СЕЧЕНОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Лекция 1

Аналитическая химия и химический анализ

План лекции

- I. Основные понятия аналитической химии**
- II. Введение в качественный химический анализ**
 - 2.1. Основные понятия качественного химического анализа**
 - 2.2. Чувствительность аналитических реакций**
 - 2.3. Методы качественного анализа**

I. Основные понятия аналитической химии

Аналитическая химия, или аналитика, — это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества.

Анализ вещества - получение опытным путем данных о химическом составе вещества любыми методами — физическими, химическими, физико-химическими.

Следует различать **метод** и **методику** анализа.

Метод анализа вещества — это краткое определение принципов, положенных в основу анализа вещества.

Методика анализа — подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают регламентированные характеристики, в том числе — *правильности и воспроизводимости*, результатов анализа.

Современная аналитическая химия включает три раздела:

Качественный химический анализ —

это определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

Количественный химический анализ —

это определение количественного состава вещества,
т. е. установление количества химических элементов, ионов,
атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

***Инструментальные (физические и физико-химические)
методы анализа —***

методы, основанные на использовании зависимостей между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.

В аналитической химии проводят:

Элементный анализ – качественный и количественный химический анализ, в результате которого определяют , какие химические элементы и в каких количественных соотношениях входят в состав анализируемого вещества

В аналитической химии проводят:

Функциональный анализ – открытие и определение

различных функциональных групп,

аминогруппы NH_2

нитрогруппы NO_2

карбоксильной COOH и др.

В аналитической химии проводят:

Молекулярный анализ – открытие молекул и определение молекулярного состава анализируемого вещества т.е выяснение того из каких молекул и в каких количественных соотношениях состоит данный анализируемый объект.

В аналитической химии проводят:

Фазовый анализ – открытие и определение различных фаз (твердых, жидких, газообразных), входящих в данную анализируемую систему

Классификация методов анализа по массе и объему определяемого вещества

Макроанализ	1-10 г	10-100 мл
Полумикроанализ	0,05 -05 г	1-10 мл
Микроанализ	$10^{-3} - 10^{-6}$ г	$10^{-1} - 10^{-4}$ мл
Ультрамикроанализ	$10^{-6} - 10^{-9}$ г	$10^{-4} - 10^{-6}$ мл

II. Введение в качественный химический анализ

2.1. Основные понятия качественного химического анализа

Аналитическая реакция - реакция, сопровождающаяся аналитическим сигналом (эффектом), позволяющим получить информацию о наличии и количестве соответствующего элемента (много, мало, следы).

Специфические реакции - аналитические реакции, внешний эффект которых характерен только для одного иона или соединения.

примеры

$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ при нагревании, аммиак определяют по посинению влажной лакмусовой бумаги.

Молекулярный иод J_2 окрашивает раствор крахмала в синий цвет.

Селективные реакции - аналитические реакции, внешний эффект которых характерен и избирателен только для небольшого числа ионов или соединений.

Групповые реакции - аналитические реакции, внешний эффект которых характерен для группы ионов или соединений.

2.2. Чувствительность аналитических реакций

Чувствительность данной аналитической реакции характеризует возможность обнаружения с ее помощью минимального содержания открываемого вещества в растворе и количественно выражается пятью связанными величинами:

2.2.1. Предел обнаружения (открываемый минимум)

$m_{\min}$ - наименьшая масса вещества, однозначно открываемого данной реакцией по данной методике в минимальном объеме предельно разбавленного раствора.

Выражается в мкг ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$).

2.2.2. Минимальный объем предельно разбавленного раствора

$V_{\min}$ - наименьший объем раствора, необходимый для обнаружения открываемого вещества данной реакцией, выражается в мл.

2.2.3. Предельная концентрация

C_{lim} - наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе при помощи данной реакции.

Выражается в г/мл.

2.2.4. Предельное разбавление

V_{lim} - объем раствора с предельной концентрацией, в котором содержится 1 г данного вещества.

Выражается в мл/г.

$$V_{lim} = 1/C_{lim}$$

Указанные величины связаны между собой следующим соотношением:

$$m = C_{\text{lim}} \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^6$$

$$m = C \cdot M \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^3$$

где C - наименьшая молярная концентрация обнаруживаемого иона, моль/л

2.2.5. Показатель чувствительности

$$pC_{\text{lim}} = -\lg C_{\text{lim}}$$

2.3. Методы качественного анализа

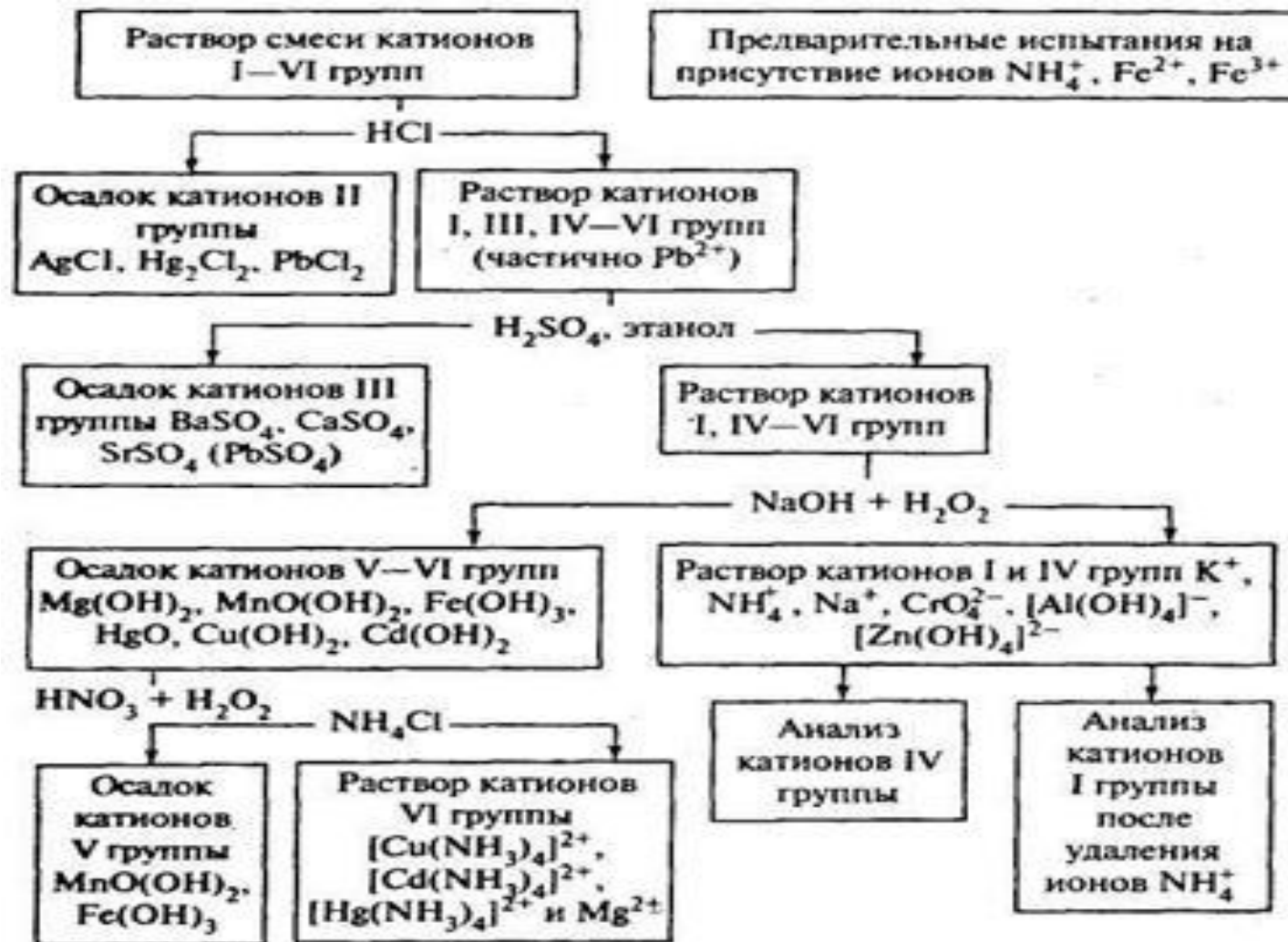
Систематический анализ основан на делении ионов на аналитические группы с помощью групповых реагентов. Определение проводят внутри каждой группы отдельно, в определенной последовательности.

Дробный анализ основан на использовании для обнаружения каждого иона характерных реакций в определенных условиях, устраняющих мешающее влияние всех остальных ионов.

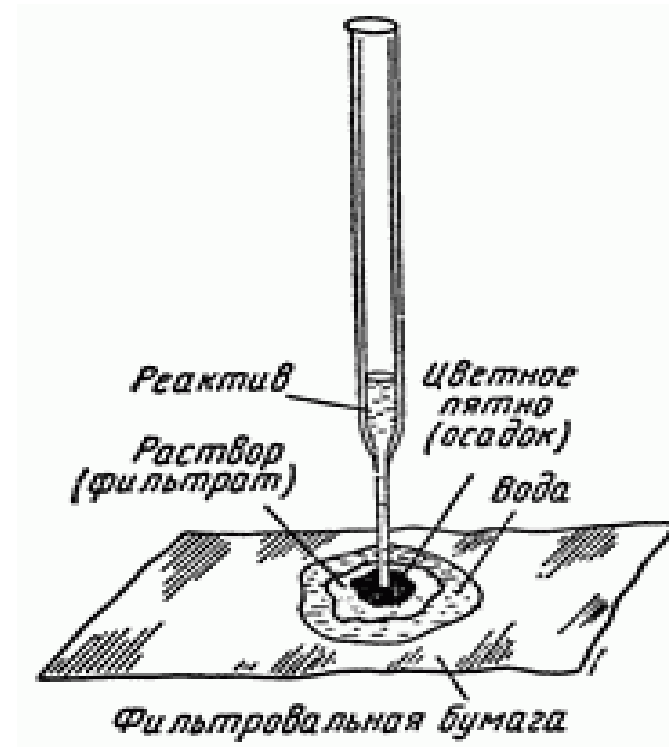
Кафедра аналитической физической и коллоидной химии

Разделение смеси катионов 1-6 групп в ходе систематического анализа

по кислотно –основной классификации

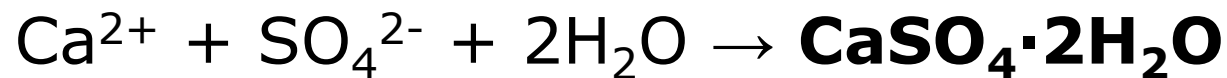


Капельный анализ основан на взаимодействии капли анализируемого раствора с каплей реагента. Реакции выполняют на фильтровальной бумаге или на капельной пластинке.

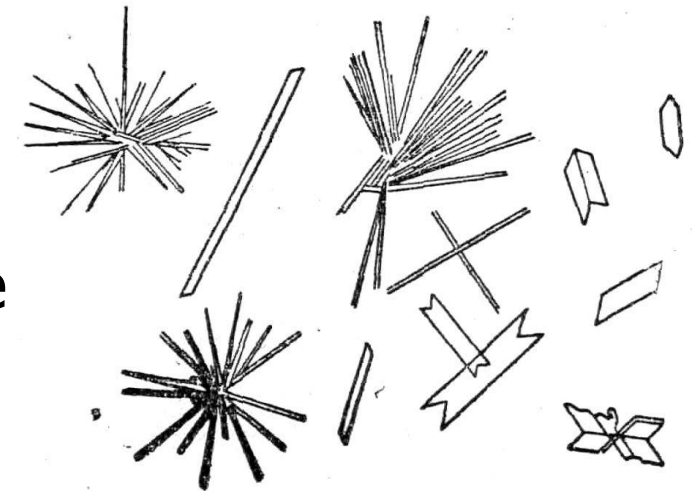


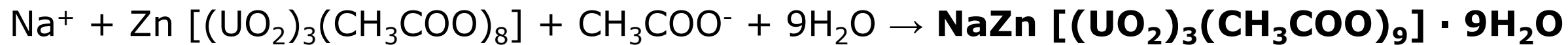
Микрористаллоскопический анализ основан на наблюдении под микроскопом характерной формы, цвета и размеров кристаллов химически индивидуального вещества, образующегося на предметном стекле.

Примеры микрористаллоскопических реакций

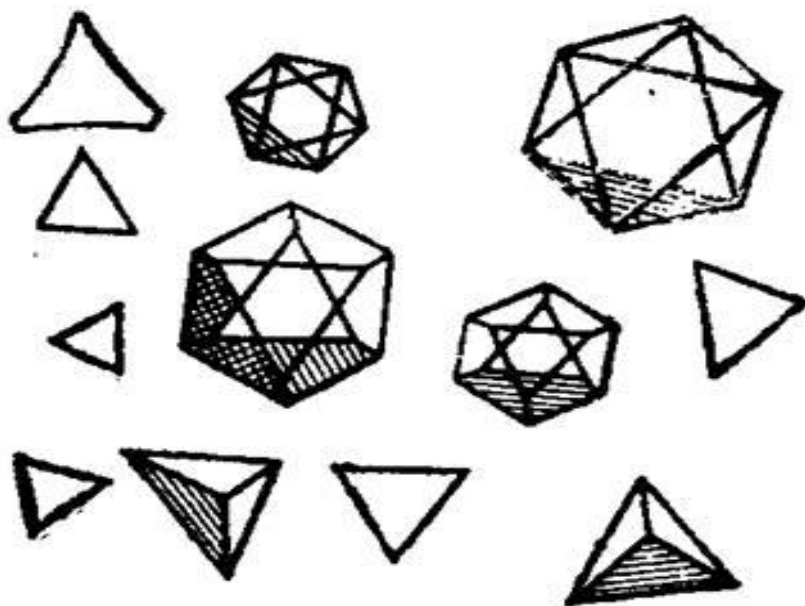


аналитический эффект реакции – образование игольчатых кристаллов гипса





аналитический эффект реакции – образование кристаллов
октаэдрической и тетраэдрической формы.



Кафедра аналитической физической и коллоидной химии

Кислотно-щелочная система анализа катионов

	Аналитические группы					
	I K^+, Na^+, NH_4^+	II $Ag^+, Pb^{2+}, [Hg_2]^{2+}$	III $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, (Pb^{2+})$	IV $Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{+3}, As^{+3}, (Sb^{+3})$	V $Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{+5}$	VI $Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$
Характеристика групп	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Хлориды нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах	Сульфаты нерастворимы в воде и в кислотах	Гидроксиды амфотерны, растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты
Групповой реагент	Не имеет	2 н. раствор HCl	2 н. раствор H_2SO_4	Избыток 4 н. раствора NaOH или KOH	Избыток 25 % раствора NH_4OH	Избыток 25 % раствора NH_4OH
Характер получаемых соединений	Раствор K^+, Na^+, NH_4^+	Осадок $AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2$	Осадок $BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4, (PbSO_4)$	Раствор $AlO_2^-, CrO_2^-, ZnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, (SbO_3^{3-})$	Осадок $Mg(OH)_2, Mn(OH)_2, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Bi(OH)_3, HSbO_2, HSbO_3$	Раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Hg(NH_3)_4]^{2+}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}, [Co(NH_3)_6]^{2+}, [Ni(NH_3)_4]^{2+}$

Кафедра аналитической физической и коллоидной химии

Перечень основной литературы

Наименование	Автор (ы)
Аналитическая химия. Аналитика. (В двух книгах).	Харитонов Ю.Я.
Аналитическая химия. Практикум.	Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю.
Примеры и задачи по аналитической химии.	Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю.
Аналитическая химия. Качественный химический анализ, физико-химические методы анализа. Практикум.	Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю.
Сборник упражнений и задач по аналитической химии.	Джабаров Д.Н.



СЕЧЕНОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Лекция 2

Некоторые положения теории растворов электролитов, используемые в аналитической химии

3.1. Сильные и слабые электролиты

Раствор — это гомогенная смесь двух или нескольких веществ, способная непрерывно изменять свои свойства.

Растворы бывают жидкие и твердые.

В аналитике используют в основном жидкие растворы.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации (1883—1887) шведского ученого Сванте Августа Аррениуса (1859—1927), который за создание этой теории был удостоен в 1902 г. Нобелевской премии, электролиты в растворах распадаются (диссоциируют) на ионы вследствие взаимодействия с молекулами растворителя.

Количественно ионизация электролита в растворе характеризуется

степенью диссоциации, (ионизации) α

α = число продиссоциировавших молекул / исходное число молекул

α численно выражается либо в долях единицы, либо в процентах.

Если $\alpha = 1$ (т. е. 100 %), то все исходные частицы в растворе распались на ионы.

$\alpha < 1$ (т. е. меньше 100 %), то не все исходные частицы распались на ионы, а только часть их.

По способности к диссоциации электролиты разделяют на *сильные (неассоциированные) и слабые (ассоциированные)*.

Сильные электролиты в не слишком концентрированных растворах распадаются на ионы практически полностью.

Это — большинство солей, сильные кислоты, сильные основания.

Для сильных электролитов степень их ионизации $\alpha = 1$ (100 %).

В *концентрированных растворах* сильные электролиты частично, хотя обычно в очень небольшой степени, ассоциированы.

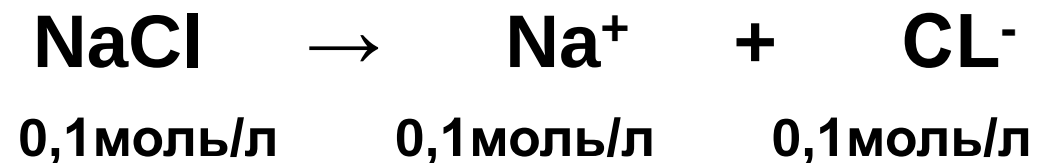
Слабые электролиты в растворах диссоциированы лишь частично.

Это — слабые кислоты, слабые основания, комплексные соединения (их внутренняя сфера), некоторые соли ртути(II), например, HgCl_2 $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

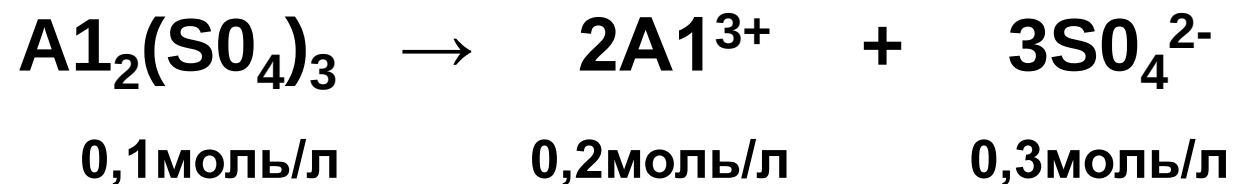
3.2. Общая концентрация и активность ионов в растворе

Общая концентрация ионов в растворе определяется молярной концентрацией растворенного электролита с учетом его степени диссоциации на ионы и числа ионов, на которые диссоциирует молекула электролита в растворе.

Для сильных электролитов $\alpha = 1$, поэтому общая концентрация ионов определяется молярной концентрацией электролита и числом ионов, на которые распадается молекула сильного электролита в растворе.



Для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, концентрации катиона и аниона также рассчитываются легко, учитывая стехиометрию процесса диссоциации:



Ионы в растворах взаимодействуют друг с другом.

Природа и интенсивность таких взаимодействий обусловлены спецификой каждого раствора.

Если эти взаимодействия отсутствуют, то растворы считаются ***идеальными***.

В ряде случаев свойства реальных растворов не очень сильно отличаются от свойств идеальных растворов:

Свойства бесконечно разбавленных растворов приближаются к свойствам идеальных растворов.

Чтобы использовать для реальных растворов общие термодинамические уравнения, справедливые для идеальных систем, американский физико-химик Г. Н. Льюис (1875—1946) предложил в 1907 г. **метод активностей**.

Активность ионов a в растворе — это величина, подстановка которой вместо общей концентрации в термодинамические уравнения, описывающие свойства идеальных растворов, дает соответствующие опыту значения рассчитываемых величин для реальных растворов.

Активность

Актив́ность компонентов **раствора** — эффективная (кажущаяся) концентрация компонентов с учётом различных взаимодействий между ними **в растворе**, то есть с учётом отклонения поведения системы от модели идеального **раствора**.

$$a = f \cdot C$$

Где f – коэффициент активности,

C – молярная концентрация иона в растворе

В идеальных растворах $f \rightarrow 1$

$a \rightarrow c$



$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg 0,1 = 1$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg f \cdot C(\text{H}^+) = 0,1 \cdot 0,81 = 0,081$$

3.3. Ионная сила раствора

В растворах сильных электролитов все ионы взаимодействуют между собой. Это взаимодействие носит довольно сложный характер.

Для формального описания суммарного электростатического взаимодействия всех ионов в растворе американские ученые Г. Н. Льюис и М. Рендалл ввели понятие **ионной силы (ионной крепости) раствора I_c**

$$I_c = \frac{1}{2} \sum \mu_i \cdot z_i^2$$

где μ , — моляльность (моляльная концентрация) раствора по i -му иону;

(моляльность — это количество растворенного вещества (число молей), приходящееся на 1000 г растворителя)

z , — зарядовое число i -го иона в растворе (для краткости его называют «заряд» иона).

В аналитической химии используют выражение

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

где C_i , — молярная концентрация раствора
по i -му иону, моль/л

Ионная сила— величина размерная. Ее размерность совпадает с размерностью концентрации. Поскольку в аналитических расчетах ионной силы концентрации всегда выражают в единицах измерения моль/л, то и единицы измерения ионной силы оказываются всегда теми же самыми (моль/л) и обычно не указываются.

Пример Рассчитать активность ионов аммония в растворе, полученном смешиванием равных объемов растворов аммония хлорида, аммония сульфата и аммиака с молярными концентрациями каждого по 0,030 моль/л.

Решение

а) Определяют молярную концентрацию ионов аммония в конечном растворе

При смешивании растворов происходит разбавление каждого раствора в соответствии с соотношением:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 ,$$

где c_1 и V_1 – молярная концентрация и объем раствора до разбавления;
 c_2 и V_2 – молярная концентрация и объем раствора после разбавления.

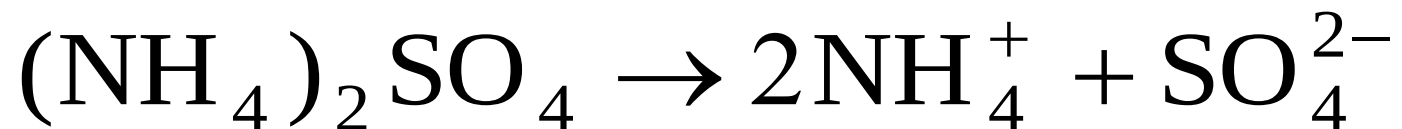
$$c_2(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{c_1(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V_1(\text{NH}_4\text{Cl})}{V_2} = \frac{0,03 \text{ моль/л} \cdot V_1 \text{ л}}{3V_1 \text{ л}} = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$c_2((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = \frac{0,03 \text{ моль/л} \cdot V_1 \text{ л}}{3V_1 \text{ л}} = 0,01 \text{ моль/л}$$

Концентрацию аммиака не рассчитываем, так как влиянием слабого электролита на ионную силу раствора можно пренебречь.

б) Рассчитывают молярную концентрацию ионов аммония в конечном растворе

В соответствии с уравнениями диссоциации солей



имеем:

$$c(\text{NH}_4^+) = 0,01 \text{ моль/л} \cdot 1 + 0,01 \text{ моль/л} \cdot 2 = 0,03 \text{ моль/л}$$

в) Рассчитывают ионную силу конечного раствора

$$I_c = \frac{1}{2}(C_{\text{NH}_4^+} \cdot Z^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot Z^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z^2) =$$

$$= \frac{1}{2} (0,03 \cdot 1 + 0,01 \cdot 1 + 0,01 \cdot 4) = 0,04$$

г) Определяем по таблице в справочнике Лурье коэффициент активности иона аммония при данной ионной силе

$$f = 0,82$$

д) Рассчитывают активность ионов аммония

$$a(\text{NH}_4^+) = 0,03 \cdot 0,82 = 0,025$$

3.3.1. Влияние ионной силы раствора на коэффициенты активности ионов

Коэффициенты активности ионов зависят от ионной силы раствора.

Правило ионной силы, Г. Н. Льюиса и М. Рендалла:

В разбавленном растворе с данной ионной силой все ионы с одинаковым по абсолютной величине зарядом имеют один и тот же коэффициент активности.

Справедливо для растворов с концентрацией, не превышающей 0,01—0,02 моль/л.

Кафедра аналитической физической и коллоидной химии

Согласно теории сильных электролитов голландского ученого П. Дебая (1884—1966) и немецкого исследователя Э. Хюккеля (1896— 1980), предложенной ими в 1923 г.

$$\lg f_i = - A z_i^2 \sqrt{I_c} \quad (1)$$

где

f_i — коэффициент активности индивидуального z_i -го иона;

z_i — заряд этого иона;

I_c — ионная сила раствора;

A — коэффициент, зависящий от температуры и природы растворителя (диэлектрической проницаемости).

для водных растворов при температуре 25 °С **$A \approx 0,512$**

$$\lg f_i = - 0,512 z_i^2 \sqrt{I_c} \quad (2)$$

первое приближение теории Дебая и Хюккеля
справедливо при $I_c \leq 10^{-3}$ моль/л

второе приближение теории Дебая и Хюккеля
справедливо при $I_c \leq 10^{-2}$ моль/л

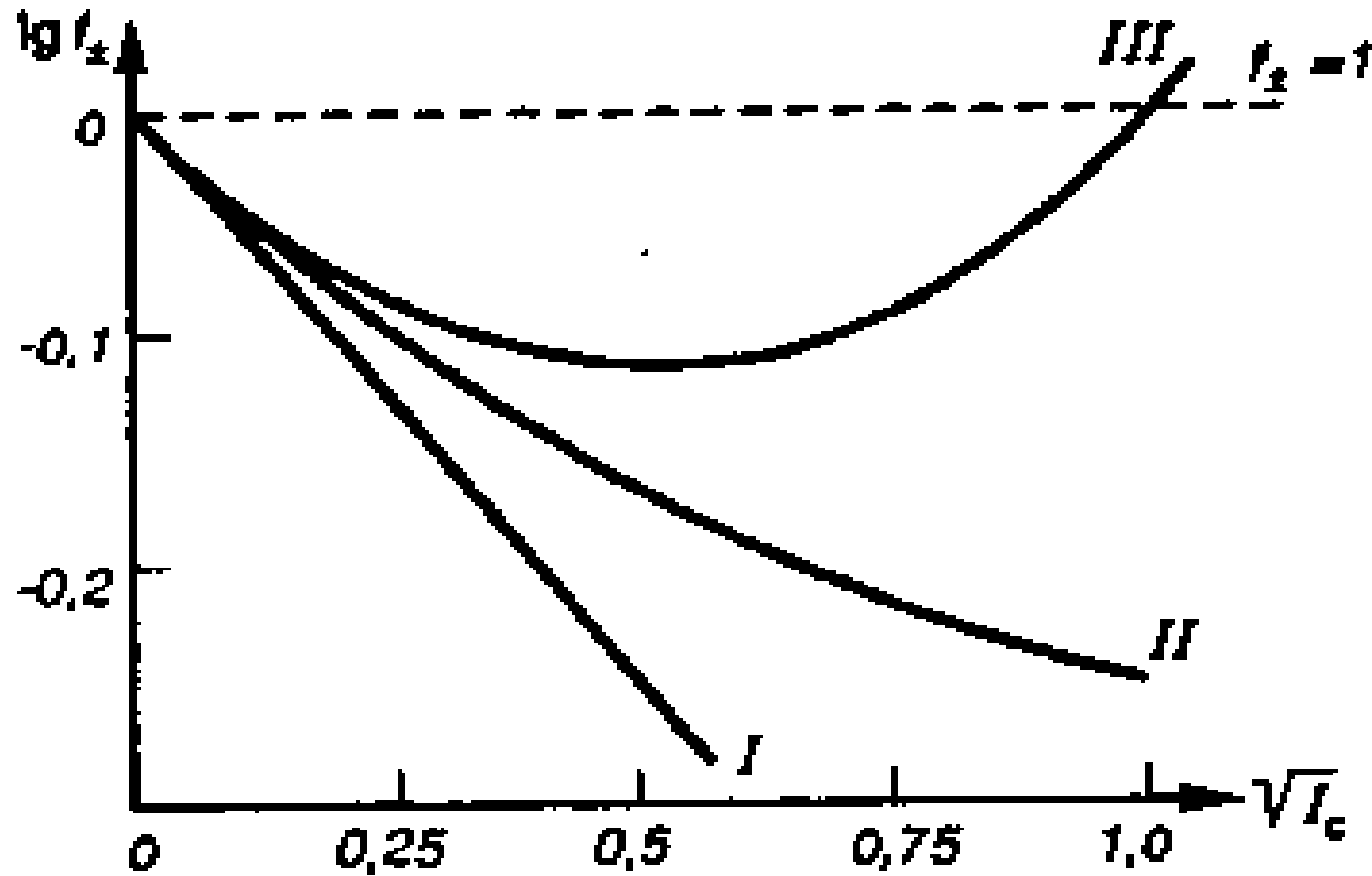
$$\lg f_i = \frac{-AZi^2\sqrt{I_c}}{1+\sqrt{I_c}} \quad (3)$$

третье приближение теории Дебая и Хюккеля

Применимо в широком диапазоне концентраций до
 $I_c \approx 3-4$ моль/л

$$\lg f_i = \frac{-AZi^2\sqrt{I_c}}{1+\sqrt{I_c}} + \mathbf{const} \, I_c \quad (4)$$

Где **const** – некоторая постоянная, определяемая опытным путем для каждой системы



Зависимость логарифма среднеионного коэффициента активности от корня квадратного из ионной силы раствора

Выводы:

1. экспериментальная кривая *III* - совпадает с кривой *I* первого приближения теории Дебая—Хюккеля только в достаточно узком интервале

$$I_c \leq 10^{-3} \text{ моль/л}$$

2. Кривая второго приближения *II* теории совпадает с экспериментальной кривой в более широком интервале концентраций ($I_c \leq 10^{-2}$ моль/л).

При повышенных концентрациях расхождения между рассчитанными теоретически по уравнению и найденными из экспериментальных данных значениями коэффициента активности иона возрастают.

3. По уравнению второго приближения теории Дебая и Хюккеля можно вычислять коэффициенты активности при $I_c \leq 10^{-2}$ моль/л.

Во многих случаях для аналитических целей такие расчеты. оказываются приемлемыми, особенно тогда, когда заряды ионов по абсолютной величине равны единице.

4. Из уравнения второго приближения (3) непосредственно следует, что если ионная сила раствора постоянна $I_C = \text{const}$, то для всех ионов, имеющих одинаковый по абсолютной величине заряд z , коэффициент активности — один и тот же, т. е. тем самым дается теоретическое обоснование эмпирическому правилу ионной силы Льюиса и Рендалла (см. выше).

5. Рассмотрение графика (III) позволяет заключить, что вначале с ростом ионной силы раствора коэффициент активности уменьшается — становится меньше единицы. Затем после некоторого значения (соответствующего минимуму на рис.) коэффициент активности снова начинает возрастать и при некоторой (довольно высокой) концентрации опять становится равным единице, после чего уже превышает единицу.

Следовательно, коэффициент активности иона =1

1. для бесконечно разбавленного раствора, свойства которого приближаются к свойствам идеального раствора, когда межйонные электростатические взаимодействия практически отсутствуют.
2. для раствора при некоторой весьма высокой концентрации, когда свойства раствора очень сильно отличаются от свойств идеального раствора, когда межйонные электростатические взаимодействия достаточно велики (т. е. раствор далек от состояния идеальных растворов, однако $f = 1$ и $a = c$).

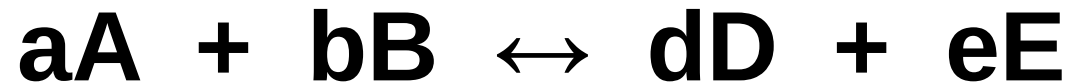
4. Применение закона действующих масс в аналитической химии

4.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия

Впервые на зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ указал Н. Н. Бекетов. (1865)

Эта закономерность, получившая впоследствии название закона действия масс, была сформулирована норвежскими учеными Гильдбергом и Вааге (1867) следующим образом:

скорость химической реакции прямо пропорциональна действующим массам, т. е. концентрациям реагирующих веществ.



$V_1 = k_1 C_A^a \cdot C_B^b$ - скорость прямой реакции

$V_2 = k_2 C_D^d \cdot C_E^e$ - скорость обратной реакции

где, k_1, k_2 – коэффициенты пропорциональности, *const* при данной температуре.

C_A, C_B - концентрации исходных веществ на данный момент времени

C_D, C_E - концентрации продуктов реакции на данный момент времени

Любая реакция при постоянной температуре протекает до состояния химического равновесия

$$V_1 = V_2 \quad \Rightarrow \quad k_1 C_A^a \cdot C_B^b = k_2 C_D^d \cdot C_E^e$$

все концентрации равновесные

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad \text{при } T\text{-pe} - \text{const} \quad \frac{k_1}{k_2} - \text{const}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

$$K_c = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

Концентрационная константа химического равновесия справедлива при $T = \text{const}$ и $I_c = \text{const}$, следовательно зависит от:

1. Природы вещества
2. Температуры
3. Концентрации веществ

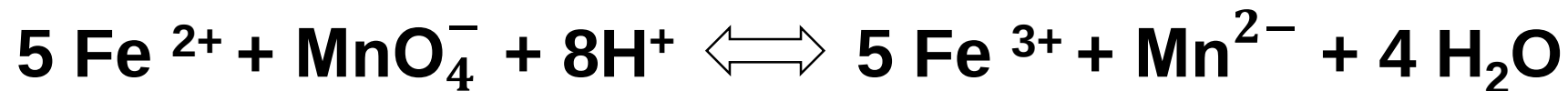
$$K_a = \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} = \underbrace{\frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b}}_{K_c} \cdot \underbrace{\frac{f_D^d \cdot f_E^e}{f_A^a \cdot f_B^b}}_{K_f} \Rightarrow K_a = K_c \cdot K_f$$

Истинная термодинамическая константа химического равновесия справедлива при $T = \text{const}$, **зависит от:**

1. Природы вещества
2. Температуры

Не зависит от концентрации веществ.

Пример



$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8} \quad T - \text{const} \quad \text{и} \quad I_c \Rightarrow 0$$

$$K_a = \frac{a(\text{Fe}^{3+})^5 \cdot a(\text{Mn}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})^5 \cdot a(\text{MnO}_4^-) \cdot a(\text{H}^+)^8}$$

Кафедра аналитической физической и коллоидной химии



СЕЧЕНОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра аналитической физической и коллоидной химии

Лекция 3

Гетерогенные равновесия в системе осадок – насыщенный раствор малорастворимого электролита

Основные понятия и определения. Закон действующих масс. Гетерогенные равновесия. Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита

Список литературы

- Аналитическая химия. Аналитика. Учебник. В 2-х книгах. Харитонов Ю.Я. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014
- Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа. Практикум. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012
- Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013
- Лекции на учебном портале <http://do.sechenov.ru>

1.1. Применение закона действующих масс в аналитической химии

Закон действующих масс. Константа химического равновесия

Впервые на зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ указал Н.Н. Бекетов. (1865)

Эта закономерность, получившая впоследствии название Закона действующих масс, была сформулирована в 1867 норвежскими учеными К.М. Гульдбергом и П. Вааге

Закон действующих масс

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам



$V_1 = k_1 C^a(A) \cdot C^b(B)$ – скорость прямой реакции

$V_2 = k_2 C^d(D) \cdot C^e(E)$ – скорость обратной реакции

k_1 и k_2 – коэффициенты пропорциональности,
постоянные при данной температуре

$C(A)$ и $C(B)$ – концентрации исходных веществ в данный
момент времени

$C(D)$ и $C(E)$ – концентрации продуктов реакции в данный
момент времени

a, b, d, e – стехиометрические коэффициенты

При протекании любой реакции

при постоянной температуре наступает состояние химического равновесия, когда

$$V_1 = V_2$$

Тогда: $k_1 C^a(A) \cdot C^b(B) = k_2 C^d(D) \cdot C^e(E)$

$$k_1 / k_2 = C^d(D) \cdot C^e(E) / C^a(A) \cdot C^b(B)$$

Константа химического равновесия

При постоянной температуре

$$k_1 / k_2 = \text{const}$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C^d(D)C^e(E)}{C^a(A)C^b(B)}$$

Концентрационная константа химического равновесия справедлива при $T = \text{const}$ и $I_c = \text{const}$, и зависит от:

- природы веществ
- температуры
- концентрации веществ

Истинная термодинамическая константа химического равновесия

$$K_a = \frac{a^d(D)a^e(E)}{a^a(A)a^b(B)}$$

где $a(A)$, $a(B)$, $a(D)$, $a(E)$ – равновесные активности веществ А, В, D и E.

$$K_a = \frac{a^d(D)a^e(E)}{a^a(A)a^b(B)} = \frac{c^d(D)c^e(E)}{c^a(A)c^b(B)} \cdot \frac{f^d(D)f^e(E)}{f^a(A)f^b(B)} = K_c \cdot K_f$$

Истинная термодинамическая константа химического равновесия

справедлива при $T = \text{const}$, зависит от:

- природы вещества
- температуры

и не зависит от концентрации веществ

1.2. Гетерогенные равновесия осадок – насыщенный раствор малорастворимого электролита

1) Способы выражения растворимости малорастворимых веществ

- **Массовая растворимость C_m** – число грамм растворенного вещества в 1 литре насыщенного раствора.

$$C_m = \frac{m}{V} \quad [\text{г/л}]$$

- **Молярная растворимость S** – число молей малорастворимого вещества в 1 литре насыщенного раствора

$$S = \frac{m}{MV} \quad [\text{моль/л}]$$

Молярная растворимость – молярная концентрация насыщенного раствора данного вещества

Зависит от:

- Природы вещества
- Природы растворителя
- Температуры
- Давления
- Присутствия других электролитов и веществ, способных образовывать комплексы

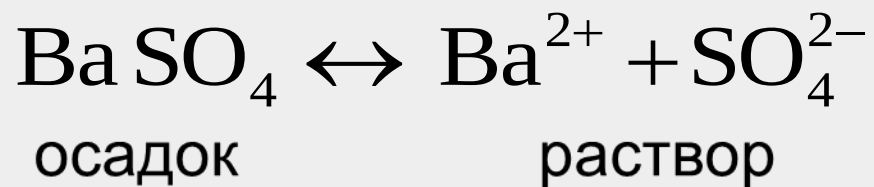
2) Произведение растворимости (произведение активностей) малорастворимого сильного электролита

Закон действующих масс применим к гетерогенным равновесиям

Гетерогенная система – это система, состоящая из нескольких фаз, например, из твердой и жидкой фаз (осадок какого-либо вещества – насыщенный раствор того же вещества)

Гетерогенное равновесие – это равновесие, устанавливающееся на границе раздела фаз

Гетерогенное равновесие:



$$K = \frac{a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})}{a(\text{BaSO}_4)}$$

$$a(\text{BaSO}_4(\tau)) = \text{const} = 1$$

$$K_s^0(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})$$

Произведение растворимости

малорастворимого сильного электролита – это величина, равная произведению равновесных активностей или равновесных концентраций) ионов данного электролита в его насыщенном растворе в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

Обозначается символами $ПР$, K_S^o , L и т.д.

Произведение растворимости есть постоянная величина при постоянной температуре

в общем виде для малорастворимого электролита типа



$$K = \frac{a^n(\text{Kt}) \cdot a^m(\text{An})}{a(\text{Kt}_n\text{An}_m)}$$

$$K_s^0(\text{Kt}_n\text{An}_m) = a^n(\text{Kt}) \cdot a^m(\text{An})$$

где $a(\text{Kt})$ и $a(\text{An})$ - активности катионов и анионов
малорастворимого электролита
в растворе;

m и n - стехиометрические коэффициенты

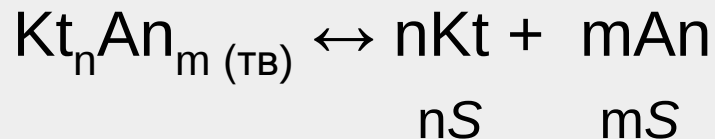
Для малорастворимых электролитов ($S < 10^{-4}$) концентрации ионов в растворе малы, $I_c = 0$, $f \approx 1$.

Поэтому при отсутствии в растворе других сильных электролитов для практических расчетов можно пользоваться соотношением :

$$K_s^0 (Kt_n An_m) = [Kt]^n \cdot [An]^m$$

Связь между произведением растворимости и молярной растворимостью малорастворимого электролита

- Записывают уравнение, соответствующее равновесию в системе осадок-насыщенный раствор



Вводят величину молярной растворимости малорастворимого электролита S моль/л

- Выражают равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе через растворимость. В соответствии с уравнением диссоциации имеем

$$[Kt] = nS \text{ моль/л}; \quad [An] = mS \text{ моль/л}$$

- Выражают величину произведения растворимости через растворимость по формуле:

$$K_s^0(Kt_n An_m) = (nS)^n \cdot (mS)^m \cdot f^n(Kt) \cdot f^m(An)$$

- Выражают связь между произведением растворимости и растворимостью малорастворимого электролита:

Преобразуем уравнение

$$K_s^0(Kt_n An_m) = n^n \cdot m^m \cdot S^{m+n} \cdot f^n(Kt) \cdot f^m(An)$$

$$S(Kt_n An_m) = {}^{m+n}\sqrt{\frac{K_s^0(Kt_n An_m)}{m^m \cdot n^n \cdot f^n(Kt) \cdot f^m(An)}}$$

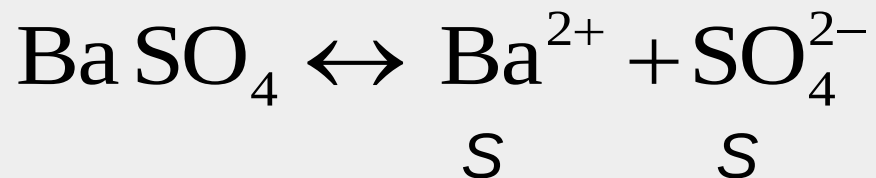
Для равновесия в чистой воде, когда концентрации ионов очень малы, $I_c = 0$, $f \approx 1$.

Тогда:

$$S = {}^{m+n}\sqrt{\frac{K_s^0}{m^m \cdot n^n}}$$

Примеры

- Произведение растворимости сульфата бария

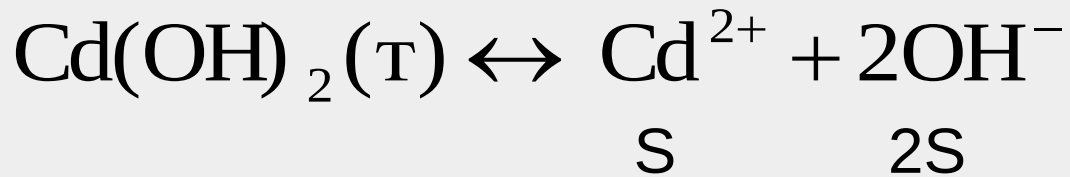


$$K_s^o(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})$$

$$K_s^o(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S^2$$

$$S = \sqrt{K_s^o(\text{BaSO}_4)}$$

- Произведение растворимости гидроксида кадмия

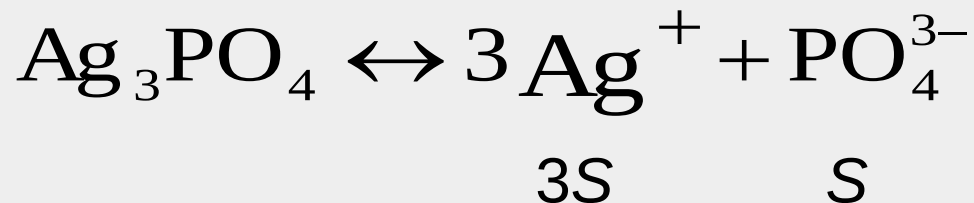


$$K_s^\circ(\text{Cd(OH)}_2) = a(\text{Cd}^{2+}) \cdot a(\text{OH}^-)^2$$

$$K_s^\circ(\text{Cd(OH)}_2) = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s^\circ(\text{Cd(OH)}_2)}{4}}$$

- Произведение растворимости фосфата серебра



$$K_s^0(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = a^3(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{PO}_4^{3-})$$

$$K_s^0(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = (3S)^3 \cdot S = 27S^4$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{K_s^0(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{27}}$$

1.3. Условие образования осадков малорастворимых сильных электролитов

Условие образования осадка

- Условие образования осадка сульфата бария BaSO_4 в водной среде

Произведение растворимости этой соли:

$$K_s^0(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{const}$$

Концентрации ионов бария и сульфат-ионов в растворе сульфата бария в воде одинаковы.

$$c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-})$$

Произведение концентраций ионов бария и сульфат-ионов $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})$ назовем ионным произведением

Если ионное произведение будет больше произведения растворимости, то это означает, что концентрация ионов в растворе выше их молярной растворимости, то есть раствор пересыщенный. Осадок будет выпадать.

$$c(\text{Ba}^{2+}) > S, \quad c(\text{SO}_4^{2-}) > S$$
$$c(\text{Ba}^{2+}) c(\text{SO}_4^{2-}) > K_s^\circ$$

Таким образом, это неравенство будет условием образования осадка сульфата бария и выпадения его из раствора

Аналогично для других малорастворимых электролитов:

1) для гидроксида марганца(IV) Mn(OH)_4

$$c(\text{Mn}^{4+}) c(\text{OH}^-)^4 > K_s^\circ(\text{Mn(OH)}_4)$$

2) для фосфата серебра Ag_3PO_4

$$c(\text{Ag}^+)^3 c(\text{PO}_4^{3-}) > K_s^\circ(\text{Ag}_3\text{PO}_4)$$

3) для фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

$$c(\text{Ca}^{2+})^3 c(\text{PO}_4^{3-})^2 > K_s^\circ(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$$

- В общем случае:

Условие образования осадка малорастворимого сильного электролита $K_n A_m$ имеет вид:

$$c^n(K^{m+}) c^m(A^{n-}) > K_s^\circ(K_n A_m)$$

то есть ионное произведение должно быть больше произведения растворимости сильного малорастворимого электролита

Применение закона действующих масс к кисотно-основным равновесиям

**Гидролиз. Константа и степень гидролиза. рН в
растворах гидролизующихся солей.**

Буферные растворы.

**Кафедра аналитической, физической и коллоидной
химии**

Сеченовский Университет

Москва, Россия

План лекции

1. Гидролиз. Константа и степень гидролиза.
2. Гидролиз аниона слабой кислоты
3. Гидролиз катиона слабого основания
4. Гидролиз соли, содержащей катион слабого основания и анион слабой кислоты
5. Буферные растворы
6. Примеры решения задач

Список литературы

- Аналитическая химия. Аналитика. Учебник. В 2-х книгах. Харитонов Ю.Я. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014
- Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа. Практикум. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012
- Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013
- Лекции на учебном портале <http://do.sechenov.ru>

1. Гидролиз.

Константа и степень гидролиза.

1.1. Гидролиз— процесс взаимодействия ионов растворенной соли с протонами или гидроксильными группами нейтральных (непродиссоциированных) молекул воды.

Дословно гидролиз означает « разложение водой»

1.2. Гидролизу в водных растворах подвергаются соли, содержащие катионы слабых оснований и анионы слабых кислот.

Например NH_4Cl или CH_3COONa

1.3. Соли, содержащие катионы сильных оснований и анионы сильных кислот, в водных растворах практически не гидролизуются.

1.4. Если соль содержит одновременно катион слабого основания и анион слабой кислоты, например $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, то гидролизу подвергается как катион, так и анион.

1.5. В растворах солей, в которых протекают гидролитические процессы, устанавливается *гидролитическое равновесие*.

1.6. Константа гидролитического равновесия K_h

называется *константой гидролиза*

1.7. *Степень гидролиза h* – отношение числа прогидролизовавшихся ионов n_h к общему числу n исходных ионов

$$h = n_h/n$$

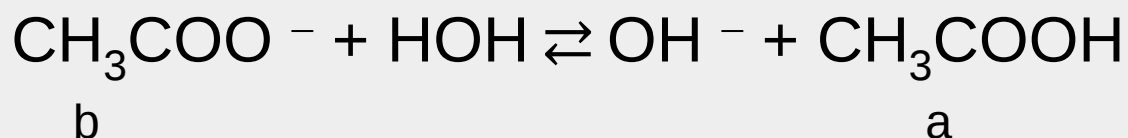
Степень гидролиза выражается в долях единицы или в процентах.

Степень гидролиза увеличивается с уменьшением концентрации раствора и с ростом температуры.

2. Гидролиз аниона слабой кислоты

Анионы слабых кислот (карбонат-ионы, фосфат-ионы, ацетат-ионы, сульфид-ионы, нитрит-ионы и т.д.) в **реакциях гидролиза ведут себя как слабые основания.**

Рассмотрим гидролиз солей по аниону на примере натрия ацетата. Уравнение гидролиза ацетат-иона имеет вид:



где b и a - слабое основание (гидролизующийся анион) и сопряженная кислота, соответственно.

Гидролитическое равновесие характеризуется концентрационной константой гидролиза:

$$K_h = K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (1)$$

Выведем формулу для расчета константы гидролиза соли по аниону через константу кислотности соответствующей сопряженной кислоты.

Для этого умножим числитель и знаменатель последнего выражения на равновесную концентрацию ионов гидроксония в растворе и получим:

$$K_h = K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} =$$

$$= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \underbrace{\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}}_{\frac{1}{K_a}} \cdot \underbrace{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] }_{K_w}$$

Отсюда $K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad (2)$

где K_h - константа гидролиза аниона;

K_a - константа сопряженной кислоты.

В обычных условиях гидролиз протекает незначительно, и $h \ll 1$.

В этом случае для процесса гидролиза по аниону в соответствии с законом разбавления Оствальда имеем:

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C_b}} \quad (3)$$

Концентрация гидроксид-ионов в растворе в равна:

$$[\text{OH}^-] = h \cdot C_b = \sqrt{K_h \cdot C_b} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_b} \quad (4)$$

Взяв отрицательный логарифм левой и правой частей уравнения (4), получим выражение для расчета рОН и рН для раствора соли, гидролизующейся по аниону:

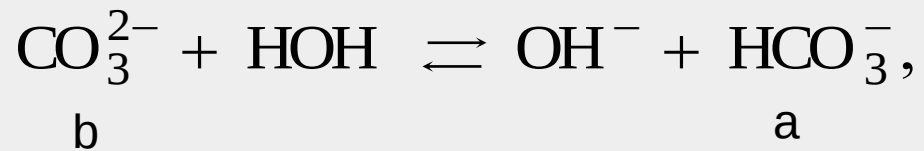
$$\text{pOH} = 7 + 1/2(\text{pC}_b - \text{pK}_a)$$

и

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 7 + 1/2(\text{pK}_a - \text{pC}_b) \quad (5)$$

где C_b - концентрация гидролизующихся анионов, моль/л.

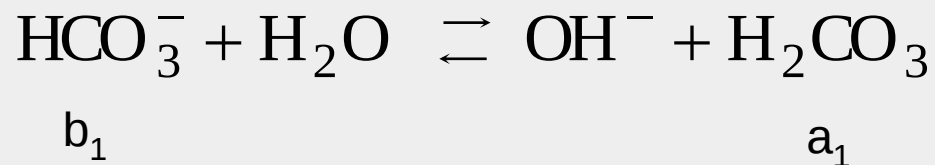
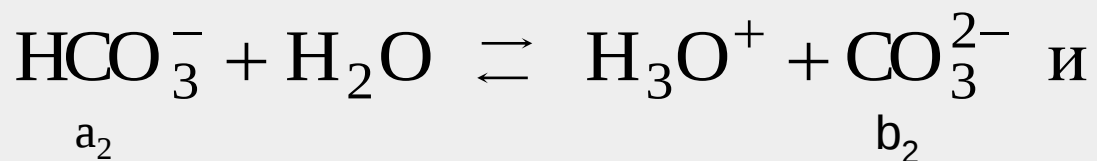
Гидролиз многозарядных ионов идет в основном по первой ступени, так уравнение гидролиза карбонат-иона имеет вид:



где b и a - слабое основание (гидролизующийся анион) и сопряженная кислота, соответственно.

Величина pH растворов кислых солей определяется процессами ионизации и гидролиза соответствующих анионов в растворе.

В растворе натрия гидрокарбоната имеют место следующие равновесия, в которых гидрокарбонат-ион проявляет свои кислотные и основные свойства



Величина pH растворов кислой соли с учетом указанных равновесий рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = 1/2(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) \quad (6)$$

где Ka_1 и Ka_2 - константы ионизации угольной кислоты по первой и второй ступени.

В общем случае pH раствора кислой соли равен:

$$\text{pH} = 1/2(\text{pK}_{a_i} + \text{pK}_{a_{i-1}}) \quad (7)$$

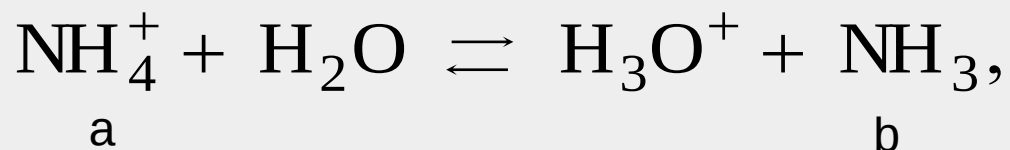
где pK_{a_i} - показатель кислотности аниона данной соли, соответствующего i -той ступени ионизации многоосновной кислоты;

$\text{pK}_{a_{i-1}}$ - показатель кислотности многоосновной кислоты по предыдущей ступени ионизации.

3. Гидролиз катиона слабого основания

Катионы слабых оснований (ионы аммония, аквакомплексные ионы цинка, алюминия и т.д.) в **реакциях гидролиза ведут себя как слабые кислоты**.

Например, уравнение гидролиза аммония хлорида по катиону имеет вид:



где **a** и **b** - слабая кислота (гидролизующийся катион) и сопряженное основание, соответственно.

Гидролитическое равновесие характеризуется концентрационной константой гидролиза:

$$K_h = K_b(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (8)$$

Выведем формулу для расчета константы гидролиза соли по катиону через константу основности соответствующего сопряженного основания.

Для этого умножим числитель и знаменатель последнего выражения на равновесную концентрацию гидроксильных ионов в растворе и получим:

$$K_h = K_b(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} =$$

$$= \underbrace{\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}}_{\frac{1}{K_b}} \cdot \underbrace{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] }_{K_w}$$

Отсюда $K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad (9)$

где K_h - константа гидролиза катиона;

K_b - константа сопряженного основания.

Аналогично предыдущему при $h \ll 1$ в соответствии с законом рабавления Освальда для случая гидролиза соли по катиону получим следующие соотношения:

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C_a}} \quad (10)$$

Концентрация гидроксид-ионов в растворе в равна:

$$[H_3O^+] = h \cdot C_a = \sqrt{K_h \cdot C_a} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_a} \quad (11)$$

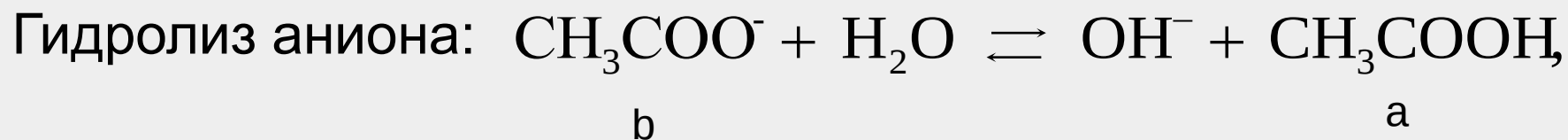
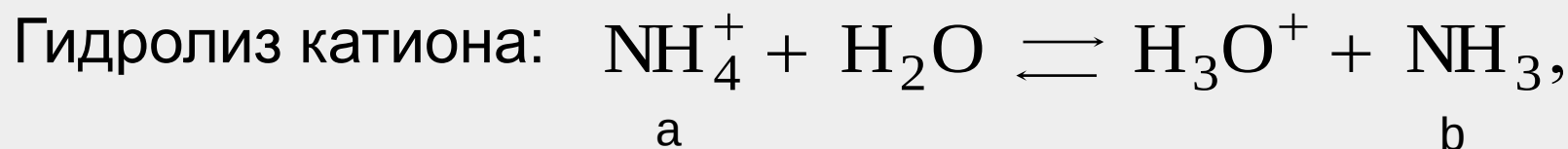
Взяв отрицательный логарифм левой и правой частей уравнения (11), получим выражение для расчета pH в растворе соли, гидролизующейся по катиону:

$$\text{pH} = 7 - 1/2(\text{pK}_b - \text{pC}_a) \quad (12)$$

где C_a - концентрация гидролизующихся катионов, моль/л.

4. Гидролиз соли, содержащей катион слабого основания и анион слабой кислоты

Рассмотрим гидролитические равновесия в растворе соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.



Расчет pH такой соли проводят по формуле:

$$\text{pH} = 7 + 1/2(\text{pK}_a - \text{pK}_b) \quad (13)$$

где pK_a и pK_b – показатели констант диссоциации образующих соль кислоты и основания. Реакция среды такой соли может быть кислой, нейтральной или щелочной в зависимости от природы катиона и аниона.

Если $pK_a \approx pK_b$ (сила кислоты и основания примерно одинаковая) , то среда будет нейтральная.

Так происходит в случае CH_3COONH_4 .

$$pK_{a(CH_3COOH)} \approx pK_{b(NH_3)} \approx 4,76$$

Если кислота сильнее основания, $pK_a < pK_b$ и среда - кислая,

Если сильнее основание, то $pK_a > pK_b$ и среда - щелочная.

5. Буферные растворы.

Значение рН буферных растворов

Буферным называется раствор, который содержит сопряженную кислотно-основную пару и который мало изменяет pH при разбавлении и при прибавлении к нему небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

Буферные растворы могут содержать одно вещество или смесь веществ. Наиболее распространенные БР: гидротартрат калия, тетраборат натрия, ацетатный буфер (смесь уксусной кислоты и ее соль), аммиачный буфер (аммиак и его соль).

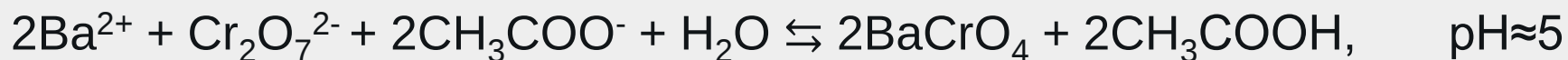
Способность буферных растворов сохранять pH при добавлении кислот и оснований характеризуется **буферной емкостью**.

Количественно буферная емкость определяется количеством вещества эквивалента сильной кислоты или сильного основания, добавление которых к 1 л буферного раствора изменяет его pH на единицу.

Роль буферных систем в аналитической химии

В качественном анализе при проведении ряда реакций.

Например, при отделении Ba^{2+} от Ca^{2+} и Sr^{2+} действием дихромат-ионов в виде хромата бария:

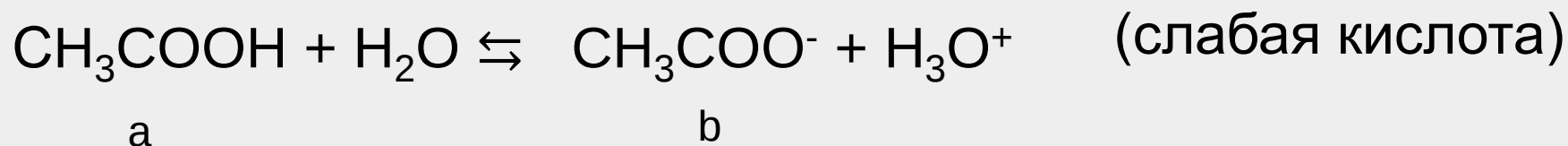


Без буфера равновесие смещено влево и осадка не будет.

При $\text{pH} \approx 5$ хроматы кальция и стронция не осаждаются.

5.1. Система из слабой кислоты и ее соли

Рассмотрим расчет pH такой системы на примере ацетатного буфера, состоящего из слабой уксусной кислоты и ее соли. В такой системе протекают следующие процессы:



Механизм действия:

а) при добавлении небольшого количества сильной кислоты ионы H_3O^+ вступают в реакцию с ацетат ионами:



образуется слабая кислота, баланс ионов водорода практически не нарушается.

б) при добавлении небольшого количества сильного основания, ионы OH^- сдвигают равновесие в реакции диссоциации уксусной кислоты вправо:



образуется слабое основания (ацетат-ион),
рН практически не меняется.

Расчет pH кислотного буферного раствора.

Ионизация уксусной кислоты характеризуется концентрационной константой кислотности:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]},$$

выражая концентрацию ионов оксония в растворе, получим выражение:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (14)$$

Равновесие ионизации уксусной кислоты в присутствии ее соли практически смещено в сторону обратной реакции, поэтому в данном буферном растворе равновесную концентрацию уксусной кислоты можно принять равной ее исходной концентрации c_a , а равновесную концентрацию ацетатных ионов равной концентрации соли c_b . Тогда выражение (14) можно записать в виде

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}$$

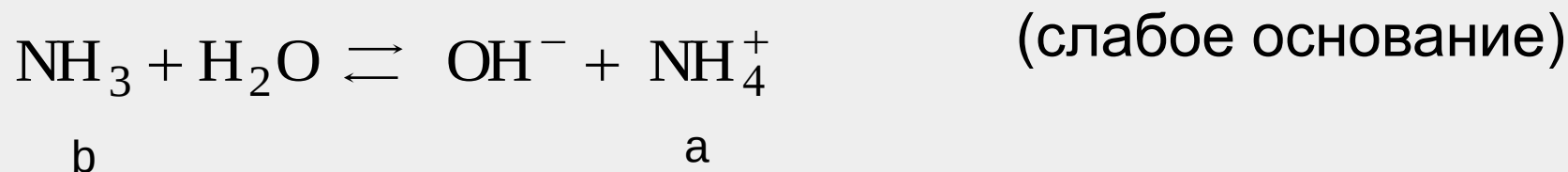
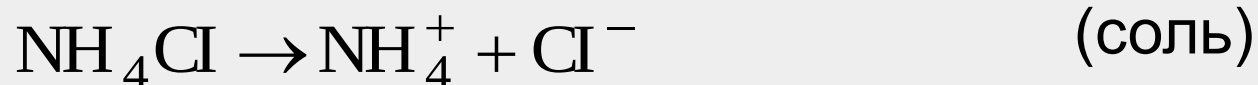
Отсюда получаем формулу для расчета pH буферного раствора:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{p} \frac{C_a}{C_b} \quad (15)$$

где c_a - концентрация слабой одноосновной кислоты, моль/л;
 c_b - концентрация ее соли, моль/л.

5.2. Система из слабого основания и его соли

Рассмотрим расчет pH такой системы на примере аммиачного буфера, состоящего из слабого основания аммиака и его соли. В такой системе протекают следующие процессы:



Расчет pH основного буферного раствора.

Ионизация слабого основания характеризуется концентрационной константой основности:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]},$$

выражая концентрацию гидроксильных ионов в растворе, получим выражение:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (16)$$

После логарифмирования обеих частей этого уравнения ,
умножения на (-1) и введения показателей $p = -\lg$ получим:

$$pOH = pK_b + p \frac{C_b}{C_a}$$

и

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_b - p \frac{C_b}{C_a} \quad (17)$$

где c_b - концентрация слабого однокислотного
основания, моль/л;

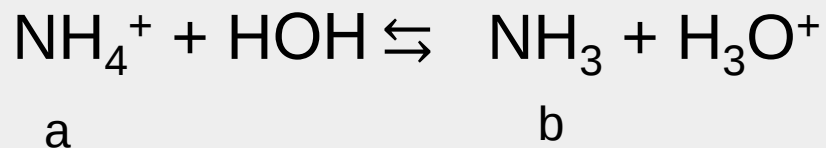
c_a - концентрация его соли, моль/л.

6. Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитать константу гидролиза и степень гидролиза соли в 0,0020 моль/л растворе аммония нитрата.

Решение

а) Записывают уравнение реакции гидролиза соли по катиону



Решение

б) Рассчитывают константу гидролиза соли

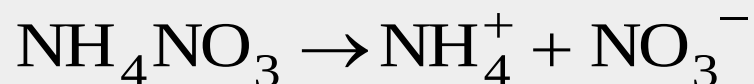
Сопряженным основанием в реакции гидролиза соли аммония является молекула аммиака. Константа гидролиза для случая гидролиза соли по катиону в соответствии с уравнением (9) равна:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

Решение

в) Рассчитывают степень гидролиза соли

Концентрация ионов аммония в растворе в соответствии с уравнением диссоциации соли



равна:

$$[\text{NH}_4^+] = c_a = 1 \cdot c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,0020 \text{ моль/л}$$

Степень гидролиза соли по катиону рассчитывается по уравнению (10):

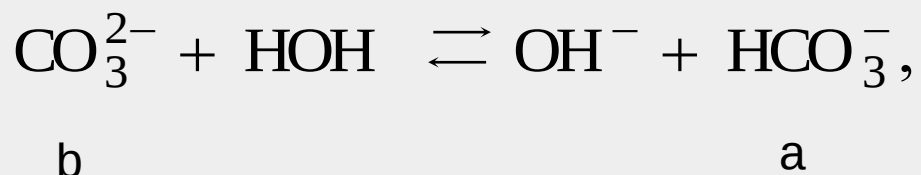
$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C_a}} = \sqrt{\frac{5,7 \cdot 10^{-10}}{0,0020}} = 5,3 \cdot 10^{-4}$$

Пример 2. Рассчитать pH раствора калия карбоната с молярной концентрацией 0,10 моль/л

Решение

а) Записывают уравнение реакции гидролиза соли по аниону

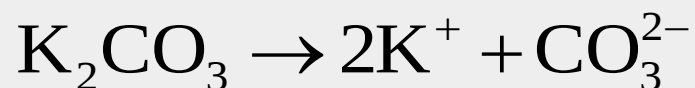
Гидролиз карбонат-иона идет в основном по первой ступени



Решение

б) Рассчитывают молярную концентрацию карбонат-ионов

Концентрация карбонат-ионов в растворе в соответствии с уравнением диссоциации соли



равна:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = c_b = 1 \cdot c(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,10 \text{ моль/л}$$

Решение

в) Рассчитывают рН раствора соли

В качестве сопряженной кислоты в реакции гидролиза образуется гидрокарбонат-ион, кислотные свойства которого характеризуются второй константой ионизации угольной кислоты. рН раствора соли, гидролизованной по аниону, рассчитывается по формуле (13):

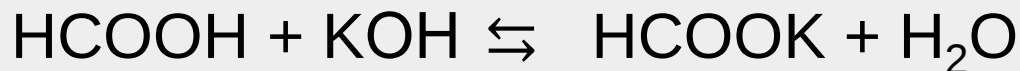
$$\text{pH} = 7 + 1/2(\text{pK}_a(\text{HCO}_3^-) - \text{pK}_b) = 7 + 1/2(10,32 + \lg 0,10) = 11,7$$

Где $\text{pKa}(\text{HCO}_3^-) = \text{pKa}(\text{II})$ - показатель константы кислотности угольной кислоты по второй ступени.

Пример 3. Смешали 150 мл 0,200 моль/л раствора муравьиной кислоты и 50 мл 0,400 моль/л раствора калия гидроксида. Вычислить pH полученного раствора.

Решение

При сливании растворов кислоты и щелочи протекает химическая реакция:



Решение

Для проведения расчетов по данному уравнению реакции необходимо определить, какой из реагентов находится в недостатке.

а) Рассчитывают количества вещества муравьиной кислоты и калия гидроксида в исходных растворах

$$n(\text{НСООН}) = 0,200 \text{ моль/л} \cdot 0,150 \text{ л} = 0,0300 \text{ моль}$$

$$n(\text{КОН}) = 0,400 \text{ моль/л} \cdot 0,0500 \text{ л} = 0,0200 \text{ моль}$$

Калия гидроксид в недостатке и в конечном растворе присутствуют непрореагировавшая слабая кислота и полученная соль слабой кислоты, т.е. буферная система.

Решение

б) Рассчитывают состав конечного раствора

Количество вещества соли в соответствии со стехиометрией реакции равно:

$$n(\text{НСООК}) = n(\text{КОН}) = 0,0200 \text{ моль}$$

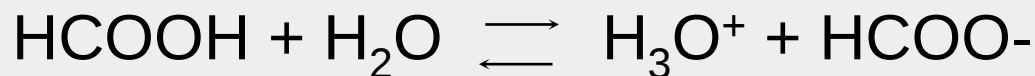
Количество вещества непрореагировавшей кислоты в соответствии со стехиометрией реакции равно:

$$n(\text{НСООН}) = 0,0300 \text{ моль} - 0,0200 \text{ моль} = 0,0100 \text{ моль}$$

Решение

в) Рассчитывают рН полученного раствора

В полученном буферном растворе имеет место равновесие:



Водородный показатель такого раствора рассчитывается по уравнению (15) и равен:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{p} \frac{C_a}{C_b} = 3,75 - \lg \frac{0,0100 \cdot V_{\text{общ}}}{0,0200 \cdot V_{\text{общ}}} = 4,05$$