54
Г37

Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана

Методические указания

Н. С. Герасимова, А. Ю. Логинова

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

Издательство МГТУ имени Н.Э. Баумана

УДК 541.8
ББК 24.1
Г37

Рецензент:

канд. хим. наук, доцент кафедры химии
КГУ им. К. Э. Циолковского *Н. И. Савиткин*

Утверждено методической комиссией КФ МГТУ им. Н. Э. Баумана
(протокол № 5 от 16.06.09)

Герасимова Н. С., Логинова А. Ю.

Г37 Ионные равновесия в растворах : методические указания к выполнению домашних заданий по аналитической химии / Под ред. проф. И. В. Федосеева. — М. : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010. — 56 с.

В методических указаниях содержатся необходимые теоретические сведения, описания примеров решения задач и контрольные вопросы по разделу «Ионные равновесия в растворе» курса «Аналитическая химия».

Указания предназначены для студентов специальности ЭКД «Охрана окружающей среды и рациональное природопользование».

УДК 541.8
ББК 24.1

© Герасимова Н. С.,
Логинова А. Ю., 2010
© Издательство МГТУ
им. Н. Э. Баумана, 2010

1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитами называются вещества, которые в расплавленном или растворенном состоянии проводят электрический ток.

Электролиты — вещества, которые в воде диссоциируют на ионы. Существует *три класса электролитов*:

1) кислоты;
2) гидроксиды;
3) соли.

Электрическая проводимость растворов электролитов обусловлена тем, что основания, кислоты и соли в растворах распадаются на ионы — подвергаются электролитической диссоциации.

Электролитическая диссоциация — распад молекул электролита в растворе с образованием положительно и отрицательно заряженных ионов — катионов и анионов.

2. СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ

Все электролиты диссоциируют на ионы, но в количественном отношении диссоциируют по-разному.

Для оценки полноты диссоциации в теории электролитической диссоциации вводится понятие «степень диссоциации».

Степенью диссоциации α называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N'), к общему числу растворенных молекул (N):

$$\alpha = \frac{N'}{N}. \qquad (1)$$

Из этого выражения очевидно, что α может изменяться от 0 (диссоциации нет) до 1 (полная диссоциация).

Степень диссоциации часто выражают в процентах. Степень диссоциации электролита может быть определена только экспериментальным путем, например по измерению температуры замерзания раствора, по электропроводности раствора и т. д.

По величине степени диссоциации электролиты подразделяются на три группы:

1) *сильные электролиты* — степень диссоциации больше 30%;
2) *средние электролиты* — степень диссоциации от 3 до 30%;
3) *слабые электролиты* — степень диссоциации менее 3%.

3. КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ

Для слабых электролитов более точной характеристикой диссоциации электролита является *константа диссоциации*, которая от концентрации раствора не зависит, но зависит от температуры и природы электролита и растворителя.

Выражение для константы диссоциации можно получить, если записать уравнение реакции диссоциации электролита АК в общем виде:

$$AK \leftrightarrow A^- + K^+.$$

Поскольку диссоциация является обратимым равновесным процессом, то к этой реакции применим закон действующих масс, и, следовательно, можно определить константу диссоциации по формуле

$$K_д = \frac{C_{A^-} \cdot C_{K^+}}{C_{AK}}, \qquad (2)$$

где C_{A^-} — концентрация анионов электролита; C_{K^+} — концентрация катионов электролита; C_{AK} — молярная концентрация электролита.

Диапазон констант равновесия для разных электролитов очень большой — от 10^{-16} до 10^{15}.

Так, например, диссоциация уксусной кислоты:

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

характеризуется константой диссоциации

$$K_д = \frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = 1{,}754 \cdot 10^{-5} \text{ (при 25°C)},$$

а диссоциация цианистоводородной кислоты:

$$HCN \leftrightarrow CN^- + H^+$$

характеризуется константой диссоциации

$$K_д = \frac{C_{CN^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CNH}} = 4{,}93 \cdot 10^{-10} \text{ (при 25°C).}$$

4. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЕБАЯ И ХЮККЕЛЯ

Качественная теория сильных электролитов была разработана **П. Дебаем** и **Г. Хюккелем** (1923 г.).

Основные постулаты теории сильных электролитов:

1. Ионы электролита взаимодействуют друг с другом. Силы взаимодействия электростатические и могут быть рассчитаны по законам электростатики.
2. Растворитель влияет на взаимодействие ионов.
3. Электролит полностью диссоциирует, но в сравнительно разбавленных растворах $(C = 0{,}01 \text{ моль/л})$.
4. Каждый ион окружен оболочкой из ионов противоположного знака. В свою очередь, каждый из этих ионов сольватирован. Это окружение называется **ионной атмосферой**. (Взаимодействие иона (центрального) с окружающими его ионами электролита в среднем равноценно его взаимодействию с воображаемой ионной атмосферой).

Размерами центрального иона можно пренебречь и считать его точечным зарядом.

Очевидно, что при электростатическом взаимодействии ионов противоположных знаков необходимо учитывать влияние ионной атмосферы. При движении катиона в электростатическом поле ионная атмосфера деформируется; она сгущается перед ним и разрежается позади него. Эта асимметрия ионной атмосферы оказывает тем более сильное тормозящее действие движению катиона, чем выше концентрация электролитов и чем больше заряд ионов. В этих системах само понятие концентрации становится неоднозначным и заменяется понятием активности.

Активность характеризует активную концентрацию электролита в растворе, она отражает суммарно все эффекты взаимодействия ионов между собой и с молекулами растворителя.

Активность (a) — *это мера реального поведения вещества в растворе*; степень отклонения поведения реального раствора от идеального выражается *коэффициентом активности.*

Активность и концентрация связаны между собой коэффициентом активности γ:

$$\gamma = \frac{a}{C}. \tag{3}$$

Коэффициент активности γ — отношение экспериментальной величины к теоретической:

$$\gamma = \frac{\text{экспериментальная величина}}{\text{теоретическая величина}}. \tag{4}$$

Для бинарного однозарядного электролита $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$ активности катиона (a_+) и аниона (a_-) соответственно равны:

$$\alpha_+ = \gamma_+ \cdot C_+; \tag{5}$$

$$\alpha_- = \gamma_- \cdot C_-; \tag{6}$$

$$\alpha_{KA} = \gamma_{KA} \cdot C_{KA}, \tag{7}$$

где $\gamma_+, \gamma_-, \gamma_{KA}$ — коэффициенты активности катиона, аниона и недиссоциированного электролита соответственно; C_+ и C_- — аналитические концентрации соответственно катиона и аниона.

Определить активности каждого иона в отдельности невозможно, поэтому для однозарядных электролитов пользуются средними геометрическими значений активностей и коэффициентов активностей:

$$a_\pm = \sqrt{a_+ \cdot a_-}; \ \gamma_\pm = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}. \tag{8}$$

Коэффициент активности по Дебаю–Хюккелю зависит, по крайней мере, от температуры, диэлектрической проницаемости растворителя (ε) и ионной силы (I); последняя служит мерой интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе.

Для данного электролита ионная сила выражается **уравнением Дебая–Хюккеля**:

$$\lg\gamma = -0{,}51 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}, \qquad (9)$$

где z — заряд ионов.

Ионная сила раствора (I) является мерой электростатического взаимодействия между всеми ионами в растворе. Величина ионной силы зависит от концентрации и зарядов всех ионов, присутствующих в растворе. Ионная сила равна полусумме произведений концентрации каждого вида ионов в растворе на квадрат их зарядов:

$$I = \frac{1}{2}\left(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \ldots + C_k z_k^2\right) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{k} C_i z_i^2, \qquad (10)$$

где C — аналитическая концентрация; k — полное число различных видов ионов в растворе; z — заряд ионов.

Из уравнения следует, что для электролитов, диссоциирующих на 2 иона, $I = C$, т. е.

$$KA \leftrightarrow K_+ + A_-, \; I = \frac{1}{2}(C + C) = C,$$

так как

$$C_+ = C_- = C.$$

Для электролитов типа

$$KA_2 \leftrightarrow K^{2+} + 2A^- \text{ или } K_2A \leftrightarrow 2K^+ + A^{2-}$$

ионная сила в 3 раза больше концентрации:

$$I = \frac{1}{2}\left(C \cdot 2^2 + 2C \cdot 1^2\right) = 3C.$$

Для электролитов типа $KA \leftrightarrow K^{2+} + A^{2-}$:

$$I = \frac{1}{2}\left(C \cdot 2^2 + C \cdot 2^2\right) = 4C.$$

Для электролитов типа $KA_3 \leftrightarrow K^{3+} + 3A^-$ или $K_3A \leftrightarrow 3K^+ + A^{3-}$:

$$I = \frac{1}{2}\left(C \cdot 3^2 + 3C \cdot 1^2\right) = 6C.$$

Следовательно, с увеличением валентности ионов ионная сила возрастает быстрее, чем концентрация. Это значит, что при одинаковой концентрации растворы многовалентных электролитов ведут себя как значительно более концентрированные.

Льюисом и Рендаллом была установлена закономерность, известная как *правило ионной силы*. Согласно этому правилу, коэффициент активности данного сильного электролита одинаков во всех растворах с равной ионной силой.

5. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pH) И ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pOH)

Важной особенностью воды является её способность вести себя как донор протонов и одновременно как акцептор протонов в отношении самой себя. Этот процесс называется **самодиссоциацией**, или **автоионизацией**.

Это означает, что атом водорода, принадлежащий одной молекуле воды, притягивается к неподеленной паре электронов на атоме кислорода соседней молекулы, но только в некоторых случаях возможен полный перенос протона к соседней молекуле и равновесие восстанавливается очень быстро:

$$H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-.$$

Данная реакция осуществляется лишь в очень небольшой степени. При комнатной температуре примерно одна из 10^8 молекул находится в диссоциированной форме.

Если обозначить протон вместо гидроксония $\left(H_3O^+\right)$, то уравнение можно заменить более простым:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-;\ K_{д\,(295\,К)} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}\ \text{моль/л}.$$

Это позволяет написать выражение для константы равновесия реакции самодиссоциации воды:

$$K_д = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}.$$

Однако этот вид ионизации выражен крайне слабо, так как $K_д \approx 10^{-21}$. Поэтому факт диссоциации гидроксила во внимание обычно не принимается.

Равновесную концентрацию недиссоциированных молекул воды вполне можно приравнять к общему её количеству, т. е. числу молей, заключенному в одном литре объема (так как $\alpha \ll 1$).

$$C_{H_2O} = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 55{,}56 \text{ моль/л},$$

тогда

$$K_д = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{55{,}56} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}.$$

Отсюда

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_д \cdot 55{,}56 = \underbrace{55{,}56 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-16}}_{\text{произведение двух постоянных величин}} = 1{,}009 \cdot 10^{-14} \text{ (моль/л)}^2 = K_w,$$

где K_w — ионное произведение воды.

Произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов (точнее их активностей) является константой не только для воды, но и для водных растворов солей и кислот, оснований и т. д.

K_w тоже зависит от температуры:

$$T = 273 \text{ К}; \quad K_w = 0{,}115 \cdot 10^{-14} \left(\text{моль/л}\right)^2;$$

$$T = 298 \text{ К}; \quad K_w = 1{,}009 \cdot 10^{-14} \left(\text{моль/л}\right)^2;$$

$$T = 313 \text{ К}; \quad K_w = 2{,}190 \cdot 10^{-14} \left(\text{моль/л}\right)^2;$$

$$T = 333 \text{ К}; \quad K_w = 9{,}610 \cdot 10^{-14} \left(\text{моль/л}\right)^2.$$

Для нейтральных сред степень диссоциации воды

$$\alpha = \frac{C_{H^+}}{C_{H_2O}} = \frac{10^{-7}}{55{,}56} = 1{,}8 \cdot 10^{-9}.$$

Концентрацию водородных и гидроксильных ионов датский биохимик **С. П. Соренсен** в 1909 г. предложил обозначить в виде

водородного pH (от *potencio Hydrogenii* — «сила водорода») и гидроксильного pOH показателей. *Водородный* pH *и гидроксильный* pOH *показатели* — это отрицательные десятичные логарифмы концентрации водородных и гидроксильных ионов:

$$pH = -\lg a_{H^+}; \quad (11)$$

$$pOH = -\lg a_{OH^-}. \quad (12)$$

Для разбавленных растворов можно применить

$$a_{H^+} = C_{H^+} \text{ и } a_{OH^-} = C_{OH^-}.$$

Водородный показатель, или **pH**, представляет собой десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком.

Сумма водородного и гидроксильного показателей постоянна и равна pK_w — отрицательному логарифму ионного произведения воды:

$$pK_w = -\lg K_w = pH + pOH = 14 \text{ при } 25°C. \quad (13)$$

Постоянство величины K_w позволяет утверждать, что при увеличении в растворе концентрации ионов водорода H^+ (растворение кислоты) происходит уменьшение концентрации гидроксид-ионов, и наоборот.

Если $C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}$ моль/л, $pH = 7$, то раствор *нейтральный*; если $C_{H^+} > C_{OH^-}$, $pH < 7$, то раствор *кислый*; если $C_{H^+} < C_{OH^-}$, $pH > 7$, то раствор *щелочной*.

Поскольку значения концентрации ионов водорода в химии растворов используются очень часто, то для удобства введено представление (рис. 1).

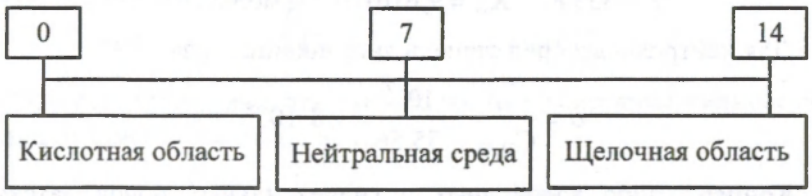

Рис. 1. Характер среды по pH

Кислотно-основные свойства растворов имеют большое значение практически во всех областях экспериментальной и прикладной химии (табл. 1).

Таблица 1

Кислотно-основные свойства растворов

Среда	pH
Морская вода	8,4
Вода речная	6,0
Молоко	7,5
Кофе раствор	5,0
Желудочный сок	1,8
Этиловый спирт	~5,5

Водный раствор этилового спирта имеет слабощелочную среду, достигая $\approx 8,5$ при концентрации 70%, что приводит к нарушению кислотности желудочного сока.

5.1. Решение типовых задач

При решении задач рекомендуется соблюдать следующую последовательность:

1. Написать уравнения химических реакций (равновесий) в ионной форме.
2. Записать выражения констант равновесия и найти их числовые значения.
3. Обозначить равновесные концентрации реагирующих веществ и записать их под химическими формулами веществ в уравнении реакции. (Через x рекомендуется обозначать наименьшую равновесную концентрацию.)
4. Подставить равновесные концентрации в выражения констант равновесия и провести возможные упрощения.
5. Выполнить расчет.

Пример 1. Образец свежеприготовленного яблочного сока имеет $\mathrm{pH} = 3,76$. Вычислите для него C_{H^+}.

Решение.

$$\mathrm{pH} = -\lg C_{\mathrm{H}^+} = 3,76 \Rightarrow \lg C_{\mathrm{H}^+} = -3,76;$$

$$C_{H^+} = 1,7 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л};$$

$$C_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{C_{H^+}} = \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-4}} \approx 10^{-10} \text{ моль/л}.$$

Ответ. $C_{H^+} = 1,7 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

Пример 2. Вычислить pH 0,01 моль/л раствора CH_3COOH $K_д = 1,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Решение.

$$K_д = \alpha^2 \cdot C; \ \alpha = \sqrt{\frac{K_д}{C}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 1,3 \cdot 10^{-2} = 1,3\%;$$

$$\underset{C(1-\alpha)}{CH_3COOH} \leftrightarrow \underset{\alpha C}{H^+} + \underset{\alpha C}{CH_3COO^-};$$

$$C_{H^+} = \alpha C = 0,01 \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = \lg\left(1,3 \cdot 10^{-4}\right) \approx 4.$$

Ответ. $pH \approx 4$.

Пример 3. На предприятии не хватило запаса соды для нейтрализации кислотных отходов, и 3,15 кг азотной кислоты были вылиты в канализацию, а оттуда попали в пруд емкостью 10 000 м^3. После этого в пруду погибла вся рыба, даже такая неприхотливая, как плотва. Определите водородный показатель воды, загрязненной азотной кислотой.

Решение.

Запишем уравнение реакции и условие задачи в формульном виде:

$$HNO_3 = H^+ + NO_3^-; \ pH < 7; \ V = 10\,000 \text{ м}^3 = 1 \cdot 10^7 \text{ л};$$

$$m_{HNO_3} = 3,15 \text{ кг} = 3150 \text{ г}; \ M_{1HNO_3} = 63 \text{ г/моль}; \ pH = ?$$

В соответствии с уравнением реакции равновесная молярная концентрация катионов H^+ равна концентрации азотной кислоты C_{HNO_3}, которая, в свою очередь, определяется следующим образом:

$$C_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3}}{M_{HNO_3} \cdot V} = \frac{3150}{63 \cdot 1 \cdot 10^7} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg C_{HNO_3} = -\lg 5 \cdot 10^{-6} \approx 5{,}3.$$

Ответ. Водородный показатель воды в пруду равен 5,3.

Пример 4. Самый дешевый щелочной реагент для нейтрализации кислотных промышленных стоков — гашеная известь (гидроксид кальция). Используют как суспензию гидроксида кальция («известковое молоко»), так и прозрачный раствор («известковую воду»). Рассчитайте pH 0,02 М раствора $Ca(OH)_2$.

Решение. Запишем уравнение реакции и условие задачи в формульном виде:

$$Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2OH^-; \ pH > 7;$$

$$C_{Ca(OH)_2} = 0{,}02 \text{ моль/л}; \ pH = ?$$

В соответствии с уравнением реакции равновесная молярная концентрация анионов OH^- вдвое больше концентрации гидроксида кальция $C_{Ca(OH)_2}$:

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

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg C_{OH^-} = 14 + \lg\left(2C_{Ca(OH)_2}\right) = 12{,}6.$$

Ответ. Водородный показатель известковой воды равен 12,6.

Пример 5. Определите водородный показатель раствора, в 1 $дм^3$ которого содержится гидроксид натрия массой 0,1 г. Диссоциацию щелочи считать полной.

Решение. Концентрация NaOH в 1 $дм^3$ раствора составит:

$$C_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} = \frac{0{,}1}{40} = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Следовательно, учитывая полную диссоциацию:

$$C_{OH^-} = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3; \ pOH = -\lg\left(2{,}5 \cdot 10^{-3}\right) = 2{,}6.$$

Так как $pH + pOH = 14$, то

$$pH = 14 - 2,6 = 11,4.$$

Ответ. $pH = 11,4$.

Пример 6. Вычислите водородный показатель раствора уксусной кислоты концентрации 0,01 моль/л, степень диссоциации которой равна 4,2%.

Решение. Для слабых электролитов имеем:

$$C_{H^+} = \alpha \cdot C = 0,042 \cdot 0,01 = 4,2 \cdot 10^{-4};$$

$$pH = -\lg\left(4,2 \cdot 10^{-4}\right) = 3,4.$$

Ответ. $pH = 3,4$.

Пример 7. Рассчитайте значения pH и pOH для водного раствора азотной кислоты HNO_3 с концентрацией 0,01 моль/л без учета и с учетом влияния ионной силы раствора.

Решение.

1. Найдем значения pH и pOH водного раствора без учета влияния ионной силы раствора на коэффициенты активности, т. е. полагая их равными единице.

HNO_3 — сильный электролит, и в водных растворах полностью распадается на ионы:

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-,$$

поэтому $C_{H_3O^+} = C_{HNO_3}$. Тогда

$$pH = -\lg C_{H_3O^+} = -\lg C_{HNO_3} = -\lg 0,01 = 2;$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 2 = 12.$$

2. Учтем теперь влияние ионной силы раствора. Рассчитаем её величину:

$$I = \frac{1}{2}\left(C_{H_3O^+} \cdot 1^2 + C_{NO_3^-} \cdot 1^2\right) = \frac{1}{2} \cdot (0,01 + 0,01) = 0,01 \text{ моль/л}.$$

При этом значении ионной силы раствора справочная величина коэффициента активности $\gamma = 0,89$ (см. табл. П.1). Тогда

$$pH = -\lg C_{H_3O^+} = -\lg(0{,}89 \cdot 0{,}01) = 2{,}05;$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 2{,}05 = 11{,}95.$$

Ответ. Без учета ионной силы раствора pH = 2, pOH = 12; с учетом влияния ионной силы раствора pH = 2,05, pOH = 11,95.

5.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Концентрация ионов водорода в растворе равна $4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3. Определите pH раствора.
2. Определить pH 0,05 М раствора KOH.
3. Определить pH 0,001 М раствора HF.
4. Определить pH 0,01 М раствора $AlCl_3$.
5. Определить pH 0,01 М раствора KNO_2.
6. Определить pH NaOH, массовая доля 0,2%, плотность 1,005 г/см^3.
7. Определить pH KOH, массовая доля 0,19%, плотность 1,004 г/см^3.
8. Определить pH HCl, массовая доля 0,36%, плотность 1,000 г/см^3.
9. Определить pH HNO_3, массовая доля 0,32%, плотность 1,003 г/см^3.
10. Определить pH H_2SO_4, массовая доля 0,5%, плотность 1,005 г/см^3.
11. Определить pH 0,1 М HNO_2; $K_д = 6{,}9 \cdot 10^{-4}$.
12. Определить pH 0,2 М HCN; $K_д = 5 \cdot 10^{-10}$.
13. Определить pH 0,01 М HCOOH; $K_д = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$.
14. Определить pH 0,02 М CH_3COOH; $K_д = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$.
15. Определить pH 0,5 М NH_4OH; $K_д = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$.
16. Сколько граммов гидроксида калия содержится в 10 дм^3 раствора, водородный показатель которого равен 11?
17. Водородный показатель (pH) одного раствора равен 2, а другого — 6. В 1 дм^3 какого раствора концентрация ионов водорода больше и во сколько раз?
18. Укажите реакцию среды и найдите концентрацию ионов C_{H^+} и C_{OH^-} в растворах, для которых pH равен: а) 1,6; б) 10,5.

19. Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, pH которого равен 10,80?
20. Вычислите pH растворов, в которых концентрация C_{H^+} равна (моль/ дм^3): а) $2{,}0\cdot10^{-7}$; б) $8{,}1\cdot10^{-3}$; в) $2{,}7\cdot10^{-10}$.
21. Вычислите pH 0,01 н. раствора уксусной кислоты, в котором степень диссоциации кислоты равна 0,042.
22. Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты, имеющего $pH = 5{,}2$?
23. Определите молярную концентрацию раствора муравьиной кислоты $(HCOOH)$, если $\alpha = 6\%$, $K_{д\,(HCOOH)} = 1{,}86\cdot10^{-4}$.
24. Найдите степень диссоциации (%) и C_{H^+} 0,1 М раствора CH_3COOH, если константа диссоциации уксусной кислоты равна $1{,}8\cdot10^{-5}$.
25. Вычислите C_{H^+} и pH 0,01 М и 0,05 н. растворов H_2SO_4.
26. Вычислите C_{H^+} и pH раствора H_2SO_4 с массовой долей кислоты 0,5% ($\rho = 1$ г/см^3).
27. Вычислите pH раствора гидроксида калия, если в 2 дм^3 раствора содержится 1,12 г KOH.
28. Вычислите молярную концентрацию раствора HCOOH, имеющего $pH = 3$.

6. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферные растворы — это растворы, pH которых меняется незначительно при разбавлении или при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи.

Буферные системы являются растворами смесей слабой кислоты с её солью или слабого основания с его солью, которые регулируют концентрацию ионов H^+, уменьшая влияния всевозможных факторов, изменяющих pH раствора. Такие системы называют *буферными растворами*, или *регуляторами*.

Рассмотрим механизм действия буферных растворов. Если к раствору смеси CH_3COOH и CH_3COONa, содержащему по 0,1 моль

этих веществ в 1 л, прибавить 0,01 моль HCl, то сильного изменения концентрации ионов H^+ в растворе не произойдет. Если прибавить в воду $(pH = 7)$ столько же кислоты, pH раствора изменится от 7 до 2, так как C_{H^+} станет равной 0,01 моль/л. В ацетатном растворе ионы H^+ кислоты связываются с ионами CH_3COO^- соли в неионизированные молекулы CH_3COOH, поэтому C_{H^+} почти не меняется.

Следовательно, одновременное присутствие в растворе слабой кислоты и её соли или слабого основания и его соли регулирует в нем концентрацию ионов H^+ и OH^- и уменьшает влияние различных факторов.

Рассмотрим два типа буферных систем:

1. Система, *содержащая слабую кислоту и её соль*, например $CH_3COOH + CH_3COONa$.

Зная константу диссоциации слабой кислоты, нетрудно вычислить pH буферного раствора. Диссоциация уксусной кислоты протекает по уравнению:

$$CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-;$$

$$K_д = \frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}}; \qquad (14)$$

$$C_{H^+} = \frac{K_д \cdot C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}}. \qquad (15)$$

Уксусная кислота почти вся не диссоциирована, поэтому

$$C_{CH_3COOH} = C_0.$$

Пренебрегая малым количеством $C_{CH_3COO^-}$, которое может быть получено при диссоциации кислоты, можно считать $C_{CH_3COO^-}$ равной концентрации соли, которая диссоциирует полностью. Тогда

$$C_{H^+} = \frac{K_{кисл.} \cdot C_{кисл.}}{C_{соли}}. \qquad (16)$$

Калужский филиал
МГТУ им. Н. Э. Баумана
БИБЛИОТЕКА

Логарифмируя уравнение (16) и изменив знаки у логарифмов на обратные, получим:

$$-\lg C_{H^+} = -\lg K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}; \quad (17)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл.}} - \frac{\text{pC}_{\text{кисл.}}}{\text{pC}_{\text{соли}}}, \quad (18)$$

где $K_{\text{кисл.}}$ — константа кислотной диссоциации; $C_{\text{кисл.}}$ и $C_{\text{соли}}$ — соответственно исходные концентрации кислоты и ее соли.

$$\text{pK}_{\text{кисл.}} = -\lg K_{\text{кисл.}}; \quad (19)$$

$$\text{pC}_{\text{кисл.}} = -\lg C_{\text{кисл.}}; \quad (20)$$

$$\text{pC}_{\text{соли}} - -\lg C_{\text{соли}}. \quad (21)$$

Концентрация ионов H^+ зависит не только от концентрации кислоты и её константы диссоциации, но и от концентрации её соли. Чем больше концентрация её соли, тем меньше C_{H^+} в таких растворах. Следовательно, C_{H^+} в подобных растворах зависит не от абсолютных количеств, а от соотношения концентрации кислоты и её соли.

При разбавлении водой буферных растворов концентрация водородных ионов в них почти не изменяется.

2. Система, *содержащая слабое основание и его соль*, например $NH_4OH + NH_4Cl$.

Диссоциация слабого основания протекает по уравнению

$$NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-;$$

$$K_{\text{д}} = \frac{C_{NH_4^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{NH_4OH}}, \quad (22)$$

отсюда

$$C_{OH^-} = \frac{K_{\text{д}} \cdot C_{NH_4OH}}{C_{NH_4^+}}. \quad (23)$$

Рассуждаем так же, как и в случае ацетатного буферного раствора. Так как слабое основание почти не диссоциировано, то $C_{NH_4OH} = C_0$. Пренебрегая малым количеством ионов NH_4^+, образующихся при диссоциации основания, можно считать, что $C_{NH_4^+} = C_{соли}$. Тогда

$$C_{OH^-} = \frac{K_{осн.} \cdot C_{осн.}}{C_{соли}}. \qquad (24)$$

Зная, что $C_{OH^-} = 10^{-14} / C_{H^+}$, из уравнения (24) получаем:

$$\frac{10^{-14}}{C_{H^+}} = \frac{K_{осн.} \cdot C_{осн.}}{C_{соли}}, \qquad (25)$$

откуда

$$C_{H^+} = \frac{10^{-14} \cdot C_{соли}}{K_{осн.} \cdot C_{осн.}}; \qquad (26)$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = 14 - pK_{осн.} - \frac{pC_{осн.}}{pC_{соли}}, \qquad (27)$$

где $K_{осн.}$ — показатель константы основности слабого однокислотного основания; $C_{осн.}$ и $C_{соли}$ — соответственно исходные концентрации слабого основания и его соли.

$$pK_{осн.} = -\lg K_{осн.}. \qquad (28)$$

Концентрация ионов OH^- зависит не только от концентрации основания и его константы электролитической диссоциации, но и от соотношения концентраций основания и его соли. Чем больше концентрация соли, тем меньше pH.

Формулы (18) и (27) применимы к одноосновным кислотам и основаниям.

Буферным действием обладают также растворы сильных кислот и оснований, если концентрация их достаточно велика, однако механизм буферного действия совершенно другой. Чтобы заметно изменить pH раствора смесей сильных кислот и оснований, необходимо значительно увеличить концентрации кислоты и щелочи, иначе изменения pH раствора не произойдет.

Однако буферные растворы сохраняют постоянство pH только до прибавления определенного количества сильной кислоты или щелочи, т. е. буферные растворы обладают определенной «емкостью».

Буферная емкость определяется количеством эквивалентов сильной кислоты или основания, которые необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу.

Очевидно, чем более концентрированный буферный раствор, тем больше его буферная емкость.

При использовании буферных растворов в анализе необходимо учитывать следующее:

1. Различные буферные растворы обладают определенной буферной емкостью и сохраняют постоянство pH только до прибавления определенного количества кислоты или щелочи.
2. Буферная емкость тем больше, чем выше концентрация компонентов буферного раствора. Например, при добавлении 1 л хлороводородной кислоты или щелочи к 1 л аммонийного буферного раствора его pH будет изменяться.
3. Максимальная буферная емкость наблюдается у растворов, которые содержат равные концентрации слабых кислот и их солей, а также равные концентрации слабых оснований и их солей.
4. По мере добавления к буферным растворам кислот или щелочей устойчивость их растворов к изменению pH постепенно уменьшается.

6.1. Решение типовых задач

Пример 8. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 100 мл 0,2 М раствора CH_3COOH и 100 мл 0,1 М раствора HCl.

Решение. После смешения растворов концентрации HCl и CH_3COOH будут равны:

$$C_{CH_3COOH} = \frac{C_{исх\ CH_3COOH} \cdot V_{CH_3COOH}}{V_{см}} = \frac{0,2 \cdot 100}{200} = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$C_{HCl} = \frac{C_{исх\ HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{см}} = \frac{0,1 \cdot 100}{200} = 0,05 \text{ моль/л}.$$

Равновесия в растворах слабой и сильной кислот запишутся следующим образом:

$$\underset{0,1-x}{CH_3COOH} \leftrightarrow \underset{x}{CH_3COO^-} + \underset{x}{H^+}; \tag{29}$$

$$\underset{0,05}{HCl} \rightarrow \underset{0,05}{H^+} + Cl^-. \tag{30}$$

Равновесие (29) характеризуется константой диссоциации

$$K_{CH_3COOH} = \frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Равновесная концентрация ионов водорода в растворе, содержащем смесь сильной и слабой кислот, будет складываться из суммы $0,05 + x$. Подставляя равновесные концентрации в выражение константы диссоциации, получаем:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{x(x+0,05)}{0,1-x} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Можно полагать, что $x \ll 0,05$, тогда

$$x + 0,05 \approx 0,05 \text{ и } 0,1 - x \approx 0,1.$$

Следовательно, последнее уравнение можно упростить:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{0,05 \cdot x}{0.1} = 1,74 \cdot 10^{-5};$$

$$x = C_{CH_3COOH} = 3,48 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$C_{H^+} = x + 0,05 = 3,48 \cdot 10^{-5} \approx 0,05 \text{ моль/л};$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 0,05 = 1,3.$$

Как видно, концентрация ионов водорода в смеси сильной и слабой кислот практически целиком определяется концентрацией сильной кислоты.

Ответ. $pH = 1,3$.

Пример 9. Вычислить pH буферного раствора, полученного путем смешения 50 мл 0,5 М раствора уксусной кислоты и 200 мл 0,1 М раствора ацетата натрия.

Решение. После смешения растворов концентрации веществ будут равны:

$$C_{CH_3COOH} = \frac{0,5 \cdot 50}{250} = 0,10 \text{ моль/л};$$

$$C_{CH_3COONa} = \frac{0,1 \cdot 200}{250} = 0,08 \text{ моль/л}.$$

Равновесия в растворах уксусной кислоты и ацетата натрия можно представить следующим образом:

$$\underset{0,1-x}{CH_3COOH} \leftrightarrow \underset{x}{CH_3COO^-} + \underset{x}{H^+};$$

$$\underset{0,08}{CH_3COONa} \rightarrow \underset{0,08}{CH_3COO^-} + Na^+.$$

Так как CH_3COOH и CH_3COONa находятся в одном растворе, то

$$C_{CH_3COO^-} = 0,08 + x.$$

Подставляя равновесные концентрации частиц в выражение константы диссоциации уксусной кислоты

$$K_{CH_3COOH} = \frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5},$$

получаем:

$$K_{CH_3COOH} - \frac{x(0,08 + x)}{0,1 - x} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Поскольку $x < 0,08$, то $0,08 + x \approx 0,08$ и $0,1 - x \approx 0,1$. Тогда

$$K_{CH_3COOH} = \frac{x \cdot 0,08}{0,1} - 1,74 \cdot 10^{-5};$$

$$x = C_{H^+} = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 2{,}18 \cdot 10^{-5} = 4{,}66;$$

$$C_{OH^-} = \frac{K_w}{C_{H^+}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2{,}18 \cdot 10^{-5}} = 4{,}60 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л};$$

$$pOH = 9{,}34; \quad pH = 14 - pOH = 4{,}66.$$

Ответ. $pH = 4{,}66$.

Пример 10. Какую массу твердого формиата натрия HCOONa нужно добавить к 100 мл 0,2 М HCl, чтобы получить буферный раствор с $pH = 4{,}3$?

Решение. При добавлении формиата натрия к раствору хлороводородной кислоты образуется муравьиная кислота. Если формиата натрия добавлено эквивалентное количество к хлороводородной кислоте, то $C_{HCOOH} = C_{HCl} = 0{,}2$ моль/л и pH составляет 1,8.

По условию задачи необходимо получить $pH = 4{,}3$. Чтобы снизить концентрацию ионов водорода, необходимо добавить избыток HCOONa. Тогда образуется формиатный буферный раствор.

Равновесия в растворах муравьиной кислоты и формиата натрия можно представить следующим образом:

$$\begin{array}{ccccc} HCOOH & \leftrightarrow & HCOO^- & + & H^+; \\ 0{,}2 - 5{,}01 \cdot 10^{-5} & & 5{,}01 \cdot 10^{-5} & & 5{,}01 \cdot 10^{-5} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} HCOONa & \rightarrow & HCOO^- + Na^+. \\ & & x \qquad x \end{array}$$

Диссоциация муравьиной кислоты характеризуется константой диссоциации HCOOH:

$$K_{HCOOH} = \frac{C_{HCOO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{HCOOH}} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}.$$

Равновесная концентрация ионов H^+ в буферном растворе с $pH = 4{,}3$ равна $5{,}01 \cdot 10^{-5}$. Обозначим равновесные концентрации остальных частиц:

$$C_{HCOOH} = 0{,}2 - 5{,}01 \cdot 10^{-5}; \quad C_{HCOO^-} = 5{,}01 \cdot 10^{-5} + x.$$

Подставим эти значения в выражения для константы диссоциации:

$$K_{HCOOH} = \frac{5,01\cdot10^{-5}\left(5,01\cdot10^{-5}+x\right)}{0,2-5,01\cdot10^{-5}} = 1,8\cdot10^{-4};$$

$$0,2-5,01\cdot10^{-5}\approx 0,2;\quad 5,01\cdot10^{-5} \ll x.$$

Тогда

$$1,84\cdot10^{-4} = \frac{5,01\cdot10^{-5}x}{0,2};\quad x = C_{HCOONa} = 0,72 \text{ моль/л}.$$

Общая концентрация добавленного формиата натрия, т. е. израсходованного на реакцию с хлороводородной кислотой и вошедшего в состав формиативной буферной смеси, составит

$$C_{HCOONa} = 0,2 + 0,72 = 0,92 \text{ моль/л}.$$

Масса добавленного формиата натрия:

$$m_{HCOONa} = \frac{0,92\cdot100\cdot68,008}{1000} = 6,257 \text{ г},$$

где 68,008 г/моль — молярная масса HCOONa.

Ответ. $m_{HCOONa} = 6,257$ г.

Пример 11. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 30 мл 0,2 М раствора K_2HPO_4 и 20 мл 0,1 М HCl.

Решение. Вычислим концентрацию каждого компонента в растворе после смешения:

$$C_{K_2HPO_4} = \frac{0,2\cdot30}{50} = 0,12 \text{ моль/л};$$

$$C_{HCl} = \frac{0,1\cdot20}{50} = 0,04 \text{ моль/л}.$$

Обозначим равновесные концентрации частиц, участвующие в реакции:

$$\underset{0,12-(0,04-x)}{HPO_4^{2-}} + \underset{x}{H^+} \leftrightarrow \underset{0,04-x}{H_2PO_4^-}.$$

Константа равновесия этого процесса запишется как:

$$K = \frac{C_{H_2PO_4^-}}{C_{HPO_4^{2-}} \cdot C_{H^+}} = \frac{1}{K^2} = \frac{1}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^7.$$

Поскольку $x < 0,04$, то $0,04 - x \approx 0,04$ и $0,08 + x \approx 0,08$. Отсюда

$$\frac{0,04}{0,08x} = 1,6 \cdot 10^7; \quad x = C_{H^+} = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 3,1 \cdot 10^{-8} = 7,51.$$

Ответ. $pH = 7,51$.

6.2. Задачи для самостоятельного решения

1. К 80 см^3 0,1 н. раствора CH_3COOH прибавили 20 см^3 0,2 н. раствора CH_3COONa. Рассчитайте pH полученного раствора, если $K_{д\,(CH_3COOH)} = 1,78 \cdot 10^{-5}$.
2. Рассчитать pH фосфатного буфера, содержащего 100 мл 0,1 М KH_2PO_4 и 100 мл 0,3 М K_2HPO_4 $\left(K_{H_2PO_4} = 1,6 \cdot 10^{-7}\right)$.
3. Смешаны 25 мл 0,22 н. раствора кислоты с 24 мл 0,25 н. раствором щелочи. Определить pH раствора.
4. Вычислите pH раствора, полученного при смешивании 500 см^3 0,02 М CH_3COOH с равным объемом 0,2 М CH_3COOK.
5. Определите pH буферной смеси, содержащей равные объемы растворов NH_4OH и NH_4Cl с массовыми долями 5%.
6. Вычислите, в каком соотношении надо смешать ацетат натрия и уксусную кислоту, чтобы получить буферный раствор с $pH = 5$.
7. Формиатный буферный раствор имеет $pH = 2,75$. Рассчитайте соотношение концентраций муравьиной кислоты и формиата натрия в этом растворе, если $K_{д\,(HCOOH)} = 1,77 \cdot 10^{-4}$.
8. Выведите формулу для расчета pH ацетатной буферной смеси 0,1 М CH_3COOH и 0,1 М CH_3COONa.
9. Выведите формулу для расчета pH аммиачной буферной смеси 0,1 М NH_4OH и 0,1 М NH_4Cl.

10. Выведите формулу для расчета pH формиатной буферной смеси 0,1 М HCOOH и 1 М HCOONa.
11. Выведите формулу для расчета pH аммонийной буферной смеси 1 М NH_4OH и 0,1 М NH_4NO_3.
12. Выведите формулу для расчета pH карбонатной буферной смеси 0,1 М $NaHCO_3$ и 0,1 М Na_2CO_3.
13. Выведите формулу для расчета pH фосфатной буферной смеси 0,1 М KH_2PO_4 и 0,1 М K_2HPO_4.
14. К 15 мл 0,03 М раствора муравьиной кислоты прибавлено 12 мл 0,15 М раствора формиата калия. Вычислите pH полученной смеси.
15. Рассчитать pH раствора, полученного при добавлении 15 $см^3$ 0,1 М раствора NaOH к 20 $см^3$ 0,1 М раствора CH_3COOH.

7. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Реакция чистой воды является нейтральной $(pH = 7)$. Водные растворы кислот и оснований имеют соответственно кислую $(pH < 7)$ и щелочную $(pH > 7)$ реакцию. Практика, однако, показывает, что не только кислоты и основания, но и соли могут иметь щелочную или кислую реакцию — причиной этого является *гидролиз солей.*

Взаимодействие солей с водой, в результате которого образуются кислота (или кислая соль) и основание (или основная соль), называется **гидролизом солей**.

Суть явления гидролиза состоит в следующем.

Соли в растворенном состоянии диссоциируют на ионы, один из видов этих ионов (катион или анион) химически реагирует с водой, связывая либо катион H^+, либо анион OH^-. В результате этого равновесие диссоциации самой воды как растворителя смещается вправо:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-.$$

Причина гидролиза состоит в том, что ионы соли образуют с ионами воды малодиссоциирующие соединения (ионы или моле-

кулы). Реакция гидролиза всегда направлена в сторону образования таких соединений или комплексов:

$$MA + H_2O \leftrightarrow HA + MOH.$$

Причиной гидролиза является электролитическая диссоциация соответствующих солей и воды.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты и основания.

Рассмотрим гидролиз солей следующих основных типов:

1. *Соли сильного основания и сильной кислоты* при растворении в воде (например, NaCl, CaCl, K_2SO_4) не гидролизуются, и раствор соли имеет нейтральную реакцию. pH = 7, так как

$$C_{H^+} = C_{OH^-}.$$

Эти соли в водных растворах практически не подвергаются гидролизу. Это объясняется тем, что ни катион, ни анион не связывают ни OH^-, ни H^+ воды:

$$Na^+ + Cl^- + HOH \leftrightarrow Na^+ + Cl^- + H^+ + OH^-$$

— слабым электролитом здесь является вода.

2. *Соли сильного основания и слабой кислоты*, например:

$$Na_2CO_3,\ CH_3COONa,\ NaCN,\ Na_2S,\ K_2SiO_3,\ KClO.$$

При растворении солей многоосновных кислот гидролиз протекает ступенчато, например:

$$Na_2S + H_2O \leftrightarrow NaHS^- + NaOH,$$

или в ионной форме:

$$S^{2-} + H_2O \leftrightarrow HS^- + OH^-.$$

Этот процесс отражает гидролиз Na_2S по первой ступени. Чтобы гидролиз прошел полностью, как правило, увеличивают температуру процесса:

$$HS^- + H_2O \leftrightarrow H_2S + OH^-.$$

Таким образом, *при растворении в воде соли сильного основания и слабой кислоты раствор приобретает щелочную реакцию вследствие гидролиза* (*гидролиз по аниону*). pH > 7, так как

соль и воду (последнюю — условно) в диссоциированном виде, записать продукты обменного взаимодействия ионов, при этом сильные электролиты — в виде ионов, слабые — в виде молекул:

$$Na^+ + CN^- + H^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + OH^- + HCN,$$

затем сократить одноименные ионы (в данном случае Na^+), а воду как слабый электролит вновь записать в виде молекулы. Получится сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза:

$$CN^- + H_2O \leftrightarrow HCN + OH^-.$$

Чтобы определить, какие кислота и основание являются сильными электролитами, а какие — слабыми, следует обратиться к справочным данным по константам диссоциации кислот и оснований (см. табл. П.2). Концентрационные константы диссоциации K_a и K_b для слабых электролитов приводятся для всех ступеней диссоциации, а для сильных электролитов — только для второй ступени (если таковая имеется). Так, константа диссоциации HCN $K_{a\,HCN} = 4{,}93 \cdot 10^{-10}$, т. е. HCN — очень слабый электролит, а константа диссоциации NaOH не приводится, так как $K_{b\,NaOH} \rightarrow \infty$.

Значение константы гидролиза находят по формуле

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{a\,HCN}} = \frac{10^{-14}}{4{,}93 \cdot 10^{-10}} \cong 2{,}03 \cdot 10^{-5}.$$

Поскольку $K_г$ мала, то

$$h = \sqrt{\frac{K_г}{C}} = \sqrt{\frac{2{,}03 \cdot 10^{-5}}{0{,}1}} \approx 1{,}42 \cdot 10^{-2}.$$

Так как имеет место гидролиз по аниону, то получим:

$$C_{OH^-} = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{аниона}}{K_{кисл.}}} = h \cdot C_{аниона} = 1{,}42 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}1 = 1{,}42 \cdot 10^{-3}\ \text{моль/л};$$

$$pOH = -\lg C_{OH^-} = -\lg\left(1{,}42 \cdot 10^{-3}\right) = 2{,}85;\ \ pH = 14 - 2{,}85 = 11{,}15.$$

Среда — щелочная.

Ответ. pH = 11,15.

Пример 15. Определить значение pH 0,01 М раствора хлорида цинка $ZnCl_2$.

Решение. Соль $ZnCl_2$ образована слабым основанием $Zn(OH)_2$ и сильной кислотой HCl, поэтому гидролизуется по катиону:

- I ступень:

$$Zn^{2+} + H_2O \leftrightarrow ZnOH^+ + H^+; \quad K_{г(I)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{b(II)Zn(OH)_2}};$$

- II ступень:

$$ZnOH^+ + H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_2 + H^+; \quad K_{г(II)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{b(I)Zn(OH)_2}}.$$

По табл. П.2:

$$K_{b(I)Zn(OH)_2} = 1{,}32 \cdot 10^{-5}; \quad K_{b(II)Zn(OH)_2} = 4{,}90 \cdot 10^{-7}.$$

Отсюда

$$K_{г(I)} = \frac{10^{-14}}{4{,}90 \cdot 10^{-7}} = 2{,}04 \cdot 10^{-8};$$

$$K_{г(II)} = \frac{10^{-14}}{1{,}32 \cdot 10^{-5}} = 7{,}58 \cdot 10^{-10}.$$

Концентрации ионов водорода, образующихся на I и II ступенях гидролиза, соответственно равны:

$$C_{H^+(I)} = \sqrt{K_{г(I)}C} = \sqrt{2{,}04 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}} = 1{,}43 \cdot 10^{-5};$$

$$C_{H^+(II)} = \sqrt{K_{г(II)}C} = \sqrt{7{,}58 \cdot 10^{-10} \cdot 1{,}43 \cdot 10^{-5}} = 1{,}04 \cdot 10^{-7}.$$

Следовательно,

$$C_{H^+} = C_{H^+(I)} + C_{H^+(II)} = 1{,}44 \cdot 10^{-5}$$

и

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg\left(1{,}44 \cdot 10^{-5}\right) = 4{,}84.$$

Среда — кислотная.

Для I ступени гидролиза:

$$pH_{(I)} = -0,5\lg\left(K_{г\,(I)}C\right) = -0,5\lg\left(2,04\cdot10^{-8}\cdot10^{-2}\right) = 4,85,$$

значит, при приближенном расчете pH растворов солей II ступенью гидролиза можно пренебречь.

Ответ. pH = 4,85.

7.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить константу гидролиза и степень гидролиза 0,1 М раствора Na_3PO_4 $\left(K_{д\left(H_2PO_4^-\right)} = 4,4\cdot10^{-13}\right)$, если гидролиз идет по I ступени.
2. Сравнить степень гидролиза соли и pH среды в 0,1 М и 0,001 М растворах цианида калия.
3. Определить pH 0,001 М раствора сульфита натрия, учитывая только первую ступень гидролиза.
4. Рассчитать константу гидролиза $K_г$, степень гидролиза h и pH 0,05 М ацетата аммония CH_3COONa.
5. Определить значение pH 0,01 М раствора хлорида цинка NH_4NO_3.
6. Вычислить константу гидролиза $K_г$, степень гидролиза h и pH раствора фторида натрия, нормальность которого равна 0,01 н.
7. Вычислить константу гидролиза $K_г$, степень гидролиза h и pH раствора силиката натрия, молярность которого равна 0,05 М. Учитывать только первую ступень гидролиза.
8. Определите pH 0,1 М водных растворов солей:

Варианты	*а*	*б*	*в*	*г*	*д*
Соль	K_2Se	Li_2SO_4	Rb_2CO_3	Na_2SeO_3	K_3AsO_4

9. Определите pH 0,1 М водных растворов солей:

Варианты	*А*	*б*	*в*	*г*
Соль	$Ba(NO_2)_2$	$Ca(ClO)_2$	$Sr(CN)_2$	$Sr(NO_2)_2$

10. Определите pH 0,1 М водных растворов солей:

Варианты	*а*	*б*	*в*	*г*	*д*
Соль	KHS	NaH_2AsO_3	$CsHCO_3$	$Na_2H_4TeO_6$	Na_2HPO_4

11. Определите pH 0,1 М водных растворов солей:

Варианты	*а*	*б*	*в*	*г*	*д*
Соль	Na_2HPO_4	$CsHCO_3$	KH_2AsO_3	$LiHCO_3$	K_2HPO_4

12. Определите pH 0,1 М водных растворов солей:

Варианты	*а*	*б*	*в*	*г*	*д*
Соль	$AlCl_3$	$In(NO_3)_3$	$CrCl_3$	$KCr(SO_4)_2$	$Sc(NO_3)_3$

13. Определите pH 0,1 М водных растворов солей:

Варианты	*а*	*б*	*в*	*г*
Соль	$Cr_2(SO_4)_3$	$Sc_2(SeO_4)_3$	$Al_2(SO_4)_3$	$Y_2(SO_4)_3$

14. Определите pH 0,1 М водных растворов солей:

Варианты	*а*	*б*	*в*	*г*	*д*
Соль	$CsNO_2$	KF	NaBrO	HCOOK	RbCN

15. Определите pH 0,1 М водных растворов солей:

Варианты	*а*	*б*	*в*	*г*	*д*
Соль	$ZnBr_2$	$Cu(NO_3)_2$	$CdSO_4$	$Pb(NO_3)_2$	$FeSO_4$

8. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Рассмотрим равновесия, возникающие в растворах при растворении малорастворимых веществ. Для того чтобы между твердым веществом и раствором восстановилось гетерогенное равновесие, раствор должен быть насыщенным и находится в соприкосновении с нерастворившейся частью вещества. В качестве примера рассмотрим насыщенный раствор $BaSO_4$.

Сильный электролит:

$$BaSO_4 \leftrightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}.$$

Константа диссоциации для растворенной части соли:

$$K = \frac{C_{Ba^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}}}{C_{BaSO_4}} = \text{const},$$

или

$$\underbrace{K \cdot C_{BaSO_4}}_{\text{ПР}} = C_{Ba^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}}; \quad (44)$$

$$C_{Ba^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = \text{ПР}_{BaSO_4} = \text{const}. \quad (45)$$

В общем виде для уравнения:

$$A_n \cdot B_m \leftrightarrow nA_p^{m+} + mB_p^{n-}; \quad (46)$$

$$\text{ПР}_{A_nB_m} = C_{A^{m+}}^n \cdot C_{B^{n-}}^m = a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m. \quad (47)$$

Более точные расчеты должны включать активности, а не концентрации.

Так как в гетерогенных реакциях концентрация твердого вещества остается постоянной для данной T, это позволяет включить её в константу равновесия. Если концентрации выражаются в молярностях, такая константа равновесия называется произведением растворимости и обозначается ПР.

Произведение растворимости ПР малорастворимого электролита есть произведение концентраций ионов в насыщенном растворе при постоянной температуре и давлении. Она является величиной постоянной.

ПР для каждого данного малорастворимого электролита при данной температуре — величина постоянная, и её значение не зависит от того, присутствуют ли в растворе другие вещества.

Если в растворе концентрация электролита выше значения ПР то *избыточное количество вещества выпадает в осадок*.

ПК — произведение концентраций ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам для системы в неравновесном состоянии.

Зная ПК и сравнив его с ПР, можно установить, растворится или выпадет осадок при данной температуре:

- если ПК = ПР, то система находится в *состоянии равновесия* (раствор насыщенный);
- если ПК < ПР, то самопроизвольно протекает *процесс растворения осадка*;
- если ПК > ПР, то возможен только обратный процесс — *выпадание осадка*.

Концентрация каждого иона в насыщенном растворе электролита может быть изменена, но при этом изменяется и концентрация другого иона так, что произведение концентраций сохраняет прежнюю величину. Поэтому если в насыщенный раствор электролита ввести некоторое количество одного из ионов, входящих в состав электролита, то концентрация другого иона должна уменьшиться, и часть растворенного электролита выпадет в осадок, т. е. *растворимость электролита понижается от введения в раствор одноименных ионов*.

В общем виде растворимость S труднорастворимого электролита A_nB_m определяется соотношением

$$S_{A_nB_m} = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{n^n \cdot m^m}}. \qquad (48)$$

8.1. Влияние различных факторов на растворимость осадков

На растворимость осадка оказывают влияние следующие факторы:

1. Изменение pH растворов.
2. Присутствие аммонийных солей сильных кислот в растворах гидроксидов, оксикарбонатов.
3. Присутствие комплексообразователей в растворах малорастворимых солей.
4. Ионная сила раствора.
5. Присутствие окислителей или восстановителей в растворах малорастворимых соединений.
6. Изменение температуры.
7. Состав растворителя.

8.2. Решение типовых задач

Пример 16. Определить значение pH насыщенного водного раствора гашеной извести $Ca(OH)_2$.

Решение. Гашеная известь $Ca(OH)_2$ относится к малорастворимым электролитам. Произведение растворимости

$$ПР_{Ca(OH)_2} = 6{,}3 \cdot 10^{-6}.$$

В соответствии с уравнением равновесного процесса растворения сильного электролита:

$$Ca(OH)_{2(т)} \leftrightarrow Ca(OH)_{2(р)} = Ca^{+} + 2OH^{-},$$

можно записать:

$$ПР_{Ca(OH)_2} = C_{Ca^{2+}} \cdot C^{2}_{OH^{-}}.$$

Если принять равновесную концентрацию $C_{Ca^{2+}} = x$, то равновесная концентрация ионов $C_{OH^-} = 2x$, и тогда $ПР_{Ca(OH)_2} = 4x^3$. Отсюда концентрация гидроксид-ионов

$$C_{OH^-} = 2\sqrt{\frac{ПР_{Ca(OH)_2}}{4}} = \sqrt[3]{2ПР_{Ca(OH)_2}} = \sqrt[3]{2 \cdot 6{,}3 \cdot 10^{-6}} = 2{,}33 \cdot 10^{-2}.$$

Водородный показатель насыщенного раствора гашеной извести при $T = 298$ К:

$$pH = 14 - pOH = 14 - \left(-\lg C_{OH^-}\right) = 14 + \lg\left(2{,}33 \cdot 10^{-2}\right) = 12{,}37.$$

Ответ. $pH = 12{,}37$.

Пример 17. Рассчитать объем воды, необходимый для растворения 2,35 г йодида серебра AgI при $T = 298$ К.

Решение. По табл. П.3 произведение растворимости

$$ПР_{AgI} = 8{,}5 \cdot 10^{-17} \text{ при } T = 298 \text{ К}.$$

В соответствии с уравнением диссоциации соли:

$$AgI = Ag^{+} + I^{-},$$

связь между величиной ПР и растворимостью S, выраженной в моль/л, определяется выражением

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{I}^-} = S^2.$$

Отсюда растворимость AgI:

$$S = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgI}}} = \sqrt{8{,}5 \cdot 10^{-17}} = 9{,}22 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

и масса AgI в 1 л насыщенного раствора (массовая концентрация)

$$C_{\text{масс AgI}} = S_{\text{AgI}} M_{\text{AgI}} = 9{,}22 \cdot 10^{-9} \cdot 235 = 2{,}17 \cdot 10^{-6} \text{ г/л.}$$

Учитывая, что основной объем раствора занимает вода, объем воды, необходимый для растворения 2,35 г AgI, вычисляют по формуле

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{AgI}}}{C_{\text{масс AgI}}} = \frac{2{,}35}{2{,}17 \cdot 10^{-6}} = 1{,}083 \cdot 10^6 \text{ л} = 1083 \text{ м}^3.$$

Ответ. $V_{\text{H}_2\text{O}} = 1083 \text{ м}^3$.

Пример 18. Произведение растворимости $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ при 25°С равно $7{,}9 \cdot 10^{-43}$. Вычислить растворимость этой соли в граммах на литр и концентрацию каждого из ионов в насыщенном растворе при той же температуре.

Решение.

1. В растворе $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ диссоциирует на 100% по схеме

$$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}.$$

2. Если молярную концентрацию (г-моль/л) насыщенного раствора $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ обозначить через x, то на основании уравнения диссоциации концентрации ионов равны:

$$C_{\text{Pb}^{2+}} = 3x; \quad C_{\text{PO}_4^{3-}} = 2x.$$

3. Общее выражение произведения растворимости:

$$C^3_{\text{Pb}^{2+}} \cdot C^2_{\text{PO}_4^{3-}} = \text{ПР}_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2} = 7{,}9 \cdot 10^{-43}.$$

Таблица 3

Данные для заданий 29–43

№	Малорастворимый электролит	№	Малорастворимый электролит	№	Малорастворимый электролит
29	$Ag_2Cr_2O_7$	34	$Fe(OH)_2$	39	$PbCl_2$
30	$BaSO_4$	35	HgS	40	$Pb(OH)_2$
31	$CaCO_3$	36	$Mg(OH)_2$	41	SnI_2
32	$Co(OH)_2$	37	$MnCO_3$	42	$Sr(OH)_2$
33	CuCN	38	$Ni(OH)_2$	43	$Zn(OH)_2$

Таблица 4

Данные для заданий 44–53

№	Электролит	C_1, моль/л	Электролит	C_2, моль/л
44	$[Ag(NH_3)_2]Cl$	$2\cdot10^{-3}$	KBr	$2\cdot10^{-3}$
45	$K_2[Ag(OH)_3]$	$4\cdot10^{-2}$	K_2SO_4	$1\cdot10^{-1}$
46	$[Cd(NH_3)_6]Cl_2$	$2\cdot10^{-2}$	K_2CO_3	$4\cdot10^{-3}$
47	$[Co(NH_3)_6]Cl_2$	$2\cdot10^{-4}$	$K_2C_2O_4$	$2\cdot10^{-4}$
48	$[Co(C_5H_5N)_2]Cl_3$	$2\cdot10^{-3}$	K_2CO_3	$2\cdot10^{-1}$
49	$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$	$2\cdot10^{-3}$	K_2S	$4\cdot10^{-5}$
50	$[Hg(NH_3)_4]Cl_2$	$2\cdot10^{-5}$	K_2S	$2\cdot10^{-5}$
51	$K_3[Fe(CN)_6]$	$6\cdot10^{-3}$	$K_2C_2O_4$	$2\cdot10^{-2}$
52	$K[Pb(OH)_3]$	$4\cdot10^{-2}$	K_2SO_4	$2\cdot10^{-3}$
53	$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$	$6\cdot10^{-4}$	K_2CO_3	$2\cdot10^{-3}$

Таблица 5

Данные для заданий 54–68

№	Электролит	№	Электролит	№	Электролит
54	AgOH	59	$Co(OH)_2$	64	$Ni(OH)_2$
55	$Ba(OH)_2$	60	CuOH	65	$Pb(OH)_2$
56	LiOH	61	$Fe(OH)_2$	66	$Cr(OH)_2$
57	$Ca(OH)_2$	62	$Mg(OH)_2$	67	$Sr(OH)_2$
58	$Cd(OH)_2$	63	$Mn(OH)_2$	68	$Zn(OH)_2$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Сильные и слабые электролиты.
2. Растворы и растворимость. Способы выражения концентрации растворов.
3. Гидролиз солей и его типы. Степень гидролиза. Константа гидролиза.
4. Что такое степень гидролиза и константа гидролиза солей?
5. Какие факторы усиливают гидролиз солей?
6. Водородный и гидроксильный показатели. Степень и константа гидролиза. Расчет pH в растворах солей. Буферные смеси и их применение в аналитической химии.
7. Как, зная произведение растворимости малорастворимого соединения, вычислить его растворимость?
8. Условия выпадения осадка.
9. Выведите формулу произведения растворимости.
10. Что называется термодинамическим произведением растворимости? От каких факторов зависит его величина?
11. Как влияют электролиты на растворимость осадка?
12. Что называется реальным произведением растворимости? В каких условиях реальное произведение растворимости является константой?
13. Как влияют конкурирующие химические реакции на растворимость осадка?
14. Перечислите основные конкурирующие химические реакции, влияющие на растворимость осадка.
15. Сформулируйте условия образования и растворения осадка.
16. Как влияет температура на растворимость осадка?
17. Почему растворимость в одних случаях с повышением температуры увеличивается, а в других уменьшается?
18. Каковы причины растворимости малорастворимых соединений: а) в кислотах; б) в щелочах?
19. Как рассчитать константу равновесия реакции растворения малорастворимого соединения в кислоте?
20. Сформулируйте условия превращения менее малорастворимого соединения в более растворимое.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица П.1

Коэффициенты активности ионов в зависимости от ионной силы раствора

Ионная сила раствора, I	Коэффициенты активности γ			
	$z = 1$	$z = 2$	$z = 3$	$z = 4$
$1 \cdot 10^{-4}$	0,99	0,95	0,90	0,83
$2 \cdot 10^{-4}$	0,98	0,94	0,87	0,77
$5 \cdot 10^{-4}$	0,97	0,90	0,80	0,67
$1 \cdot 10^{-3}$	0,96	0,86	0,73	0,56
$2 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,81	0,64	0,45
$5 \cdot 10^{-3}$	0,92	0,72	0,51	0,30
$1 \cdot 10^{-2}$	0,89	0,63	0,39	0,19
$2 \cdot 10^{-2}$	0,87	0,57	0,28	0,12
$5 \cdot 10^{-2}$	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01
0,2	0,70	0,24	0,04	0,003

Таблица П.2

Константы диссоциации некоторых кислот K_a и оснований K_b при $T = 298$ K

Кислота			Основание		
Формула	K_a	pK_a	Формула	K_b	pK_b
1	2	3	4	5	6
CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76	AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
HBrO	$2,06 \cdot 10^{-9}$	8,69	$Al(OH)_3$	(I) $7,41 \cdot 10^{-9}$	8,13
				(II) $2,14 \cdot 10^{-9}$	8,67
				(III) $1,05 \cdot 10^{-9}$	8,98
HCN	$4,93 \cdot 10^{-10}$	9,31	$Ba(OH)_2$	(II) $2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
H_2CO_3	(I) $4,27 \cdot 10^{-7}$	6,37	$Ca(OH)_2$	(II) $5,8 \cdot 10^{-2}$	1,23
	(II) $4,68 \cdot 10^{-11}$	10,33			

Окончание табл. П.2

1	2	3	4	5	6
$H_2C_2O_4$	(I) $6,46 \cdot 10^{-2}$	1,19	$Cd(OH)_2$	(I) $8,13 \cdot 10^{-4}$	3,09
	(II) $6,17 \cdot 10^{-5}$	4,21		(II) $4,17 \cdot 10^{-7}$	6,38
HCOOH	$1,78 \cdot 10^{-4}$	3,75	$Co(OH)_2$	(I) $7,9 \cdot 10^{-5}$	4,10
				(II) $7,9 \cdot 10^{-6}$	5,10
HClO	$2,82 \cdot 10^{-8}$	7,55	$Cr(OH)_2$	(II) $3,98 \cdot 10^{-8}$	7,40
H_2CrO_4	(II) $3,16 \cdot 10^{-7}$	6,50	$Cu(OH)_2$	(I) $6,61 \cdot 10^{-8}$	7,18
$H_2Cr_2O_7$	(II) $2,29 \cdot 10^{-2}$	1,64	$Fe(OH)_2$	(I) $1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
				(II) $1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
HF	$6,67 \cdot 10^{-4}$	3,18	$Fe(OH)_3$	(II) $1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
HIO_3	$1,69 \cdot 10^{-1}$	0,77	LiOH	$4,37 \cdot 10^{-1}$	0,36
HCNS	$1,41 \cdot 10^{-1}$	0,85	$Mg(OH)_2$	(II) $2,63 \cdot 10^{-3}$	2,58
HNO_2	$5,13 \cdot 10^{-4}$	3,29	$Mn(OH)_2$	(II) $3,89 \cdot 10^{-4}$	3,41
H_3PO_4	(I) $7,24 \cdot 10^{-3}$	2,14	NH_4OH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
	(II) $6,17 \cdot 10^{-8}$	7,21			
	(III) $4,57 \cdot 10^{-13}$	12,34			
H_2S	(I) $1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98	$Ni(OH)_2$	(II) $8,32 \cdot 10^{-4}$	3,08
	(II) $1,23 \cdot 10^{-13}$	12,91			
H_2SO_3	(I) $1,40 \cdot 10^{-2}$	1,85	$Pb(OH)_2$	(I) $5,01 \cdot 10^{-4}$	3,30
	(II) $6,31 \cdot 10^{-8}$	7,20		(II) $1,41 \cdot 10^{-8}$	7,85
H_2SO_4	(II) $1,12 \cdot 10^{-2}$	1,95	$Sr(OH)_2$	(II) $1,48 \cdot 10^{-1}$	0,83
H_2Se	(I) $1,55 \cdot 10^{-4}$	3,81	$Zn(OH)_2$	(I) $1,32 \cdot 10^{-5}$	4,88
	(II) $1,00 \cdot 10^{-11}$	11,00		(II) $2,00 \cdot 10^{-9}$	8,70

Таблица П.3

Произведение растворимости ПР малорастворимых электролитов при $T = 298$ K

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$Fe(OH)_2$	$7,9 \cdot 10^{-16}$
Ag_2CrO_4	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$FeO(OH)$	$2,2 \cdot 10^{-42}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$Fe(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$	$FePO_4$	$1,3 \cdot 10^{-22}$
AgOH	$1,6 \cdot 10^{-8}$	HgS	$1,4 \cdot 10^{-45}$
$BaCrO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	LiOH	$4,0 \cdot 10^{-2}$
$BaSO_4$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$MgCO_3$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
$Ba(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	MgF_2	$6,4 \cdot 10^{-4}$
$CaCO_3$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$Mg(OH)_2$	$6,8 \cdot 10^{-12}$
CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$Mg(OH)_2CO_3$	$< 6,8 \cdot 10^{-12}$
$CaHPO_4$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$Mg_3(PO_4)_2$	$3,9 \cdot 10^{-26}$
$Ca(H_2PO_4)$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$MnCO_3$	$4,9 \cdot 10^{-11}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-25}$	$Mn(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-13}$
$Ca(OH)_2$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$NiCO_3$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
$CaSO_4$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$Ni(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
$CdCO_3$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$PbCl_2$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$Cd(OH)_2$	$4,3 \cdot 10^{-15}$	$PbCrO_4$	$2,8 \cdot 10^{-13}$
$CoCO_3$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$Pb(OH)_2$	$5,5 \cdot 10^{-16}$
$Co(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$PbSO_4$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
$Cr(OH)_2$	$1,0 \cdot 10^{-17}$	SnI_2	$8,3 \cdot 10^{-6}$
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$	$Sr(OH)_2$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
CuOH	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$ZnCO_3$	$5,3 \cdot 10^{-11}$
$FeCO_3$	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$Zn(OH)_2$	$3,1 \cdot 10^{-15}$

Таблица П.4

Константы нестойкости $K_н$ некоторых комплексных ионов при $T = 298$ K

Комплексный ион	$K_н$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$6{,}17 \cdot 10^{-8}$
$[Ag(OH)_3]^{2-}$	$6{,}31 \cdot 10^{-6}$
$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$7{,}24 \cdot 10^{-6}$
$[Co(C_5H_5N)_2]^{2+}$	$2{,}88 \cdot 10^{-2}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$4{,}07 \cdot 10^{-5}$
$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$	$1{,}26 \cdot 10^{-9}$
$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	$3{,}39 \cdot 10^{-8}$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$4{,}90 \cdot 10^{-9}$
$[Pb(OH)_3]^-$	$1{,}20 \cdot 10^{-14}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$2{,}40 \cdot 10^{-9}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1{,}26 \cdot 10^{-44}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1{,}26 \cdot 10^{-37}$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Васильев В. П.*, *Кочергина Л. А.*, *Орлова Т. Д.* Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. — М. : Дрофа, 2006. — 318 с.
2. *Цитович И. К.* Курс аналитической химии. — М. : Высшая школа, 1994. — 495 с.
3. *Харитонов Ю. Я.* Аналитическая химия (аналитика). Т. 1. — М. : Высшая школа, 2001. — 615 с.
4. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. — М. : Химия, 1989. — 446 с.
5. *Лайтинен Г. А.*, *Харрис В. Е.* Химический анализ. — М. : Химия, 1979. — 624 с.
6. *Кунце У.*, *Шведт Г.* Основы качественного и количественного анализа. — М. : Мир, 1997. — 424 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ 3
2. СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ 3
3. КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ 4
4. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЕБАЯ И ХЮККЕЛЯ 5
5. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pH) И ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pOH) 8
5.1. Решение типовых задач 11
5.2. Задачи для самостоятельного решения 15
6. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ 16
6.1. Решение типовых задач 20
6.2. Задачи для самостоятельного решения 25
7. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ 26
7.1. Степень и константа гидролиза 29
7.2. Решение типовых задач 32
7.3. Задачи для самостоятельного решения 36
8. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ 37
8.1. Влияние различных факторов на растворимость осадков 39
8.2. Решение типовых задач 40
8.3. Задачи для самостоятельного решения 44
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ 49
ПРИЛОЖЕНИЯ 50
ЛИТЕРАТУРА 54