

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ

Методические указания к самостоятельной работе студентов

По дисциплине: Б1.В.02.ДВ.01.01 Методы расчета ионных равновесий
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

для направления подготовки (специальности) 04.03.01 Химия
код и наименование направления подготовки (специальности)

Неорганическая химия и химия координационных соединений
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки бакалавр
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

Кафедра - разработчик: химии и строительного материаловедения
название кафедры - разработчика рабочей программы

Разработчик(и) Е.В. Калинкина, доцент, к.т.н.
ФИО, должность, ученая степень, (звание)

Апатиты

2019

Пояснительная записка

1. Методические указания составлены на основе ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия, утвержденного приказом Минобрнауки РФ от 17 июля 2017 года, № 671, учебного плана в составе ОП по направлению подготовки 04.03.01 Химия, профилю «Неорганическая химия и химия координационных соединений».

1. Цели и задачи учебной дисциплины (модуля).

Целью дисциплины (модуля) «Методы расчета ионных равновесий» является подготовка обучающегося в соответствии с квалификационной характеристикой бакалавра и рабочим учебным планом направления 04.03.01 Химия, что предполагает сформировать у будущего специалиста-химика такую систему теоретических знаний в области ионных равновесий, которая позволит ему в будущей профессиональной деятельности теоретически обосновывать оптимальный способ проведения аналитических определений; расчетным путем определять равновесие и оценивать те условия, в которых реакция может протекать с наибольшим выходом необходимых продуктов.

Задачи дисциплины - ознакомить студентов с теорией расчета ионных равновесий, включающей умение проводить расчеты, в которых используются различные допущения, позволяющие получать ответы желаемой степени точности; освоение графических методов решения уравнений.

2. Планируемые результаты обучения по дисциплине «Методы расчета ионных равновесий»

Процесс изучения дисциплины «Методы расчета ионных равновесий» направлен на формирование следующих элементов компетенций в соответствии с ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия:

ПК-3-г. Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-конструкторские работы и технологические испытания

Результаты формирования компетенций и планируемые результаты обучения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Планируемые результаты обучения

№ п/п	Код компетенции	Компоненты компетенции, степень их реализации	Результаты обучения
1.	ПК-3-г. Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-конструкторские работы и технологические испытания	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью	Знать: основные понятия и определения, используемые для описания гомогенных и гетерогенных систем с ионными равновесиями; основные математические приемы, используемые для вывода и решения уравнений, описывающих те или иные химические равновесия. - Уметь: математически исследовать различные равновесия, рассчитывать условия и полноту протекания реакций, определять равновесные концентрации химических форм элементов в системе. Владеть: навыками расчётов в

		<p>многофазных многокомпонентных системах, на основе которых можно установить, являются ли целевые продукты равновесными, определить оптимальные параметры процесса получения равновесного продукта и основные технологические показатели этого процесса; владеть навыками прогнозирования возможности подавления процессов образования побочных продуктов и оценки оптимальной температуры процесса, высказывать соображения о возможном механизме процесса. Владеть навыками поиска необходимой информации в профессиональных базах данных (в т.ч., патентных).</p> <p><i>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</i> ПК-3-т-1. Владеет навыками поиска необходимой информации в профессиональных базах данных (в т.ч., патентных) ПК-3-т-2. Составляет обзор литературных источников по заданной теме, оформляет отчеты о выполненной работе по заданной форме</p>
--	--	--

Таблица 2 – Тематический план

№ п/п	Наименование и содержание занятий	Кол-во часов
1	2	3
1.	Сильные и слабые электролиты. Теория сильных электролитов.	2
2.	Основные теории кислот и оснований.	2
3.	Сила кислот и оснований. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей	2
4.	Расчет рН слабых одноосновных кислот в присутствии сильного электролита, содержащего и не содержащего одноименные ионы.	2

5.	Буферные растворы. Буферная емкость.	4
6.	Системы с осаждением-растворением. Влияние pH на осаждение-растворение гидроксидов.	2
7.	Влияние протолиза ионов малорастворимой соли на осаждение и растворение осадков.	4
8.	Дробное осаждение.	2
9.	Комплексные соединения. Применение комплексообразования для «маскировки» ионов.	4
10.	Растворение осадков.	4
Итого:		28

Рекомендуемая литература

№ п\п	Название учебников, учебных пособий и других источников	Авторы (под ред.)	Издательство	Год издания
1	2	3	4	5

Основная:

1.	Химическое равновесие	В.А. Михайлов, О.В. Сорокина, Е.В. Савинкина, М.Н. Давыдова	Москва, БИНОМ. Лаборатория знаний.	2011
----	-----------------------	--	---	------

Дополнительная:

1.	Ионные равновесия	Дж. Батлер	Л.: Химия	1973
2.	Определение констант устойчивости и других констант равновесий в растворах	Ф.Россотти, Х.Россотти	М.: Мир	1965
3.	Исследование сложных равновесий в растворах	В.И.Белеванцев, Б.И.Пещевицкий	Новосибирск: Наука	1978

4.	Растворы электролитов	Р.А. Робинсон, Р.Г. Стокс	ИЛ	1963
5.	Неорганическая химия (в 2-х томах)	Д. Шрайвер, П. Эткинс	М.: Мир	2009
6.	Общая химия	А.В. Суворов, А.Б. Никольский	СПб: Химиздат	2007

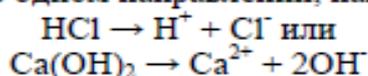
СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Самостоятельная работа №1

Тема: «Сильные и слабые электролиты. Теория сильных электролитов».

Все вещества можно разделить на электролиты и неэлектролиты. К электролитам относятся вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток (например, водные растворы или расплавы KCl , H_3PO_4 , Na_2CO_3). Вещества-неэлектролиты при расплавлении или растворении электрический ток не проводят (например, C_5H_{12} , $(-CH_2-CH_2)_n$).

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



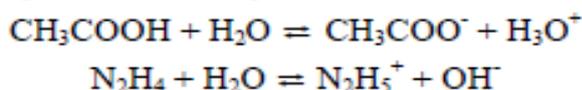
К сильным электролитам относятся вещества с гетерополярной или ионной кристаллической структурой (табл. 1).

Таблица 1

Сильные электролиты

Классы веществ	Пример	Диссоциация электролита
Сильные кислоты	HCl , HNO_3 , HBr , HI , $HClO_4$	$HI + H_2O \rightarrow I^- + H_3O^+$ (водный раствор)
Сильные основания	KOH , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $NaOH$	$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$ (расплав) $NaOH + H_2O \rightarrow Na(H_2O)^+ + OH^-$ (водный раствор)
Хорошо растворимые соли	$NaCl$, $MgSO_4$, KI , NH_4NO_3 , CH_3COONa	$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ (расплав) $NH_4NO_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH + H^+ + NO_3^-$ (водный раствор)

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



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

Таблица 2

Слабые электролиты

Классы веществ	Пример	Ионизация электролита
Малорастворимые соли	$BaSO_4$, $AgCl$, Hg_2I_2	$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$
Слабые кислоты	H_2S , H_2CO_3 , H_3PO_4 , HF , органические кислоты	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$
Слабые основания	$Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Co(OH)_2$	$Cu(OH)_2 \rightleftharpoons CuOH^+ + OH^-$

Теория сильных электролитов.

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

Эта «ионная атмосфера» тормозит движение ионов в растворе при пропускании постоянного электрического тока, что создает эффект неполной диссоциации молекул, т.е. кажущейся степени диссоциации. Определенная на опыте величина α всегда несколько ниже истинной степени диссоциации вещества. Например, в 0,1 моль/л растворе Na₂SO₄ экспериментальная величина $\alpha=45\%$.

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

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

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

Мерой электростатического взаимодействия всех ионов, присутствующих в растворе, является **ионная сила раствора μ** , которая

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

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

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

$$a = fc,$$

где f – коэффициент активности, который характеризует взаимодействие ионов.

Связь коэффициента активности с ионной силой раствора выражается формулами:

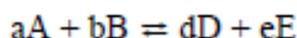
$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{\mu} \quad \text{при } \mu < 10^{-2};$$

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

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

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

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



термодинамическая константа имеет вид:

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

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

Самостоятельная работа №2

Тема: «Основные теории кислот и оснований».

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

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

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

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

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

Протолитическая теория кислот и оснований

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

Таблица 3

Кислоты (по теории Бренстеда–Лоури)

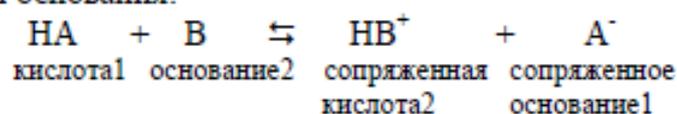
Тип кислоты	Пример	Реакция кислотно-основного взаимодействия в водном растворе
Молекулярные кислоты	HCl, H ₂ CO ₃ , HNO ₃ , HCOOH, H ₂ S	H ₂ S + H ₂ O ⇌ HS ⁻ + H ₃ O ⁺ К-та1 осн2 осн1 к-та2
Катионные кислоты	NH ₄ ⁺ , C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺ , [Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺ , H ₃ O ⁺	NH ₄ ⁺ + H ₂ O ⇌ NH ₃ + H ₃ O ⁺ К-та1 осн2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

Таблица 4

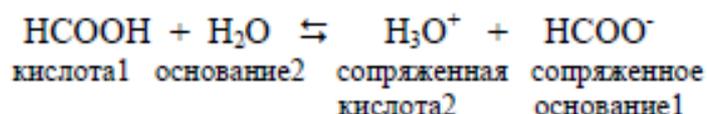
Основания (по теории Бренстеда–Лоури)

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

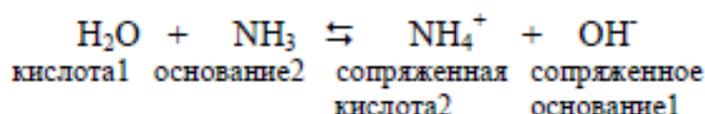
Все реакции кислотно-основного взаимодействия по теории Бренстеда–Лоури состоят в обратимом переносе протона от кислоты к основанию. В результате такого переноса образуется пара новых частиц, одна из которых способна отдавать протон, а другая – его принимать. Таким образом, при взаимодействии кислоты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



Например,

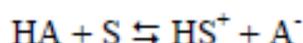


или

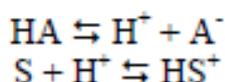


Все вещества лишь потенциально могут быть кислотами или основаниями. Проявить свои кислотные или основные свойства они могут лишь в протолитической реакции. Одним из компонентов протолитической реакции может быть растворитель, поэтому существенным достоинством протолитической теории является учет влияния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

При взаимодействии кислоты HA с растворителем S протекает реакция



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



Следовательно, суммарная константа протолитического равновесия определяется отношением двух констант:

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

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

Самостоятельная работа №3

Тема: «Сила кислот и оснований. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей».

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

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

или, с учетом влияния растворителя и постоянства его активности,

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

Константы кислотности и основности сопряженной пары связаны между собой. Перемножив выражения для K_{HA}^a и $K_{A^-}^b$, получим выражение:

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

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

Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей

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

Характеристика растворителей

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

Самостоятельная работа №4

Тема: «Расчет pH слабых одноосновных кислот в присутствии сильного электролита, содержащего и не содержащего одноименные ионы».

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

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

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

Решение:

Ионная сила раствора определяется ионами сильного электролита:

$$\begin{array}{c} \text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^- \\ C_0 \quad 0,1 \\ [] \quad \quad \quad 0,1 \quad 0,1 \end{array}$$

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

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

$$f_{\text{H}^+} = 0,83, \quad f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,775$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \\ C_0 \quad 0,1 \\ [] \quad 0,1 - x \quad \quad 0,775x \quad 0,83x \end{array}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0,775 \cdot 0,83 \cdot x^2}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = x = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,775 \cdot 0,83}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 100\% = 1,7\%$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2,77$$

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

Решение:

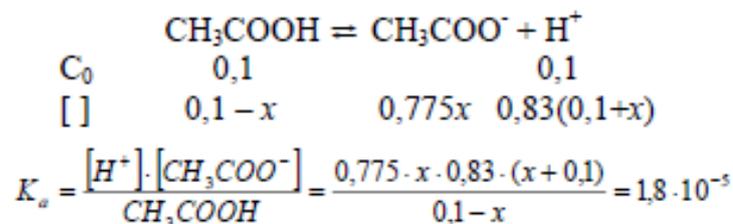
Ионная сила раствора определяется ионами сильного электролита:

$$\begin{array}{c} \text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- \\ C_0 \quad 0,1 \\ [] \quad \quad \quad 0,1 \quad 0,1 \end{array}$$

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

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

$$f_{\text{H}^+} = 0,83, \quad f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,775$$



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

$$x = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,775 \cdot 0,83} = 2,8 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{2,8 \cdot 10^{-6}}{0,1} \cdot 100\% = 2,8 \cdot 10^{-3}\% ,$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,83 \cdot (0,1 + 2,8 \cdot 10^{-6}) = 1,08$$

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

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

Самостоятельная работа №5

Тема: «Буферные растворы. Буферная емкость».

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

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

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

$$C = [\text{HA}] + [\text{A}^-] .$$

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

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

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

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

и концентрацию $[\text{HA}]$ из уравнения материального баланса,

$$[\text{HA}] = C - [\text{A}^-] ,$$

получаем

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

Продифференцировав данное уравнение по $[A]$ и подставляя в уравнение для β получаем:

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

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

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

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

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

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

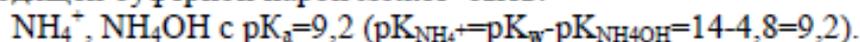
$$pH = pK_a \pm 1$$

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

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

Решение:

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



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

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

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

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

Составляем систему уравнений:

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

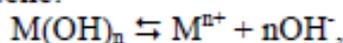
и находим концентрации компонентов буферного раствора:

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

Самостоятельная работа №6

Тема: «Системы с осаждением-растворением. Влияние pH на осаждение-растворение гидроксидов».

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



для которого закон действующих масс запишется в виде:

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

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

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

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

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

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

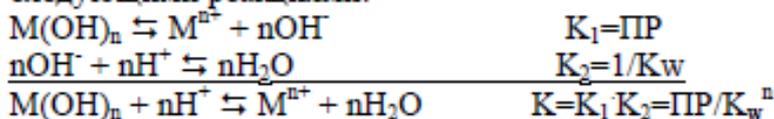
Решение:

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

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

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

Процесс растворения гидроксида в сильной кислоте можно выразить следующими реакциями:



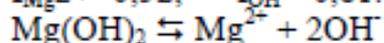
Пример 2. Рассчитать растворимость $Mg(OH)_2$ в 100 мл раствора хлороводородной кислоты ($C=0,1$ моль/л).

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

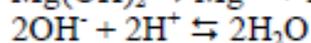
$$\mu = \frac{1}{2} (C_{H^+} \cdot z_{H^+}^2 + C_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2) = 0,1$$

Для данной ионной силы коэффициенты активности равны:

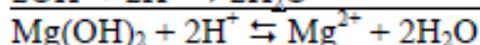
$$f_{Mg^{2+}}=0,52; \quad f_{OH^-}=0,81.$$



$$K_1=IP$$



$$K_2=1/K_w$$



$$K=K_1 K_2=IP/K_w^2=4,4 \cdot 10^{18}$$

$$0,1$$

$$2x \quad (0,1-2x)/2$$

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

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

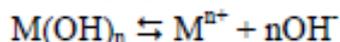
$$x=1,67 \cdot 10^{-10}, \quad \text{тогда}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{0,1 - 2 \cdot 2,8 \cdot 10^{-10}}{2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л.}$$

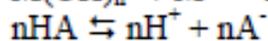
Такое количество $Mg(OH)_2$ растворится в 1 литре HCl ($C=0,1$ моль/л), а в 100 мл растворимость будет в 10 раз меньше.

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

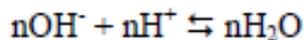
При рассмотрении процесса растворения малорастворимого гидроксида в слабой кислоте необходимо учитывать и процесс диссоциации слабой кислоты:



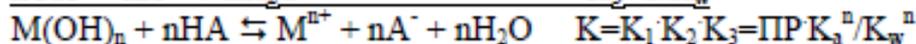
$$K_1=IP$$



$$K_2=K_a$$



$$K_3=1/K_w$$



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

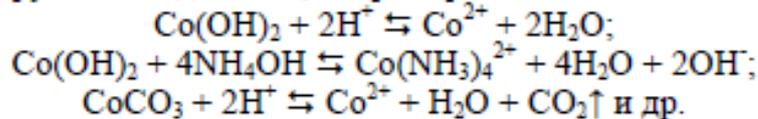
Самостоятельная работа №7

Тема: «Влияние гидролиза ионов малорастворимой соли на осаждение и растворение осадков».

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

$$[A^+]^m [B^-]^n < \text{ПР}$$

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

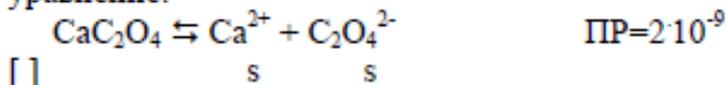


При рассмотрении процесса растворения малорастворимого соединения необходимо учитывать и возможность протекания реакции гидролиза, а также присутствие в растворе посторонних веществ, содержащих и не содержащих одноименные ионы с рассматриваемым соединением.

Пример 1. Рассчитать растворимость CaC_2O_4 в воде, в растворе KCl ($C=0,1$ моль/л) и в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Решение:

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



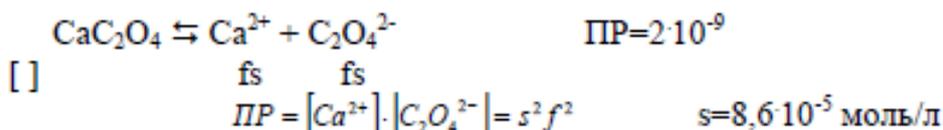
$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s^2 \quad s = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

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

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

Коэффициенты активности ионов при данной ионной силе равны:

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 0,52$$



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

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

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

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

Самостоятельная работа №9

Тема: «Комплексные соединения. Применение комплексообразования для «маскировки» ионов».

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

Пример. Вычислить концентрацию аммиака, достаточную для маскировки ионов Ag^+ в растворе $AgNO_3$ ($C=0,1$ моль/л) при осаждении ионов Pb^{2+} в виде $PbCl_2$ действием KCl ($C=0,1$ моль/л). Объем раствора 1 литр, избыток осадителя – 2 моль/л.

Решение:

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

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

Найдем концентрацию NH_3 , необходимую для того, чтобы остаточная концентрация ионов Ag^+ не превышала $8,9 \cdot 10^{-11}$:

$$Ag(NH_3)_2^+ = Ag^+ + 2NH_3 \quad K_{\text{н}} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

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

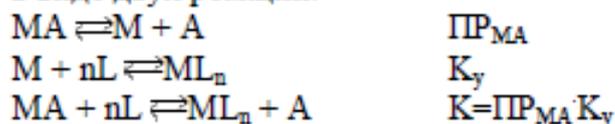
$$5,8 \cdot 10^{-8} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{8,9 \cdot 10^{-11} x^2}{0,1} \quad x = [NH_3] = 8,1 \text{ моль/л}$$

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

Самостоятельная работа №10

Тема: «Растворение осадков».

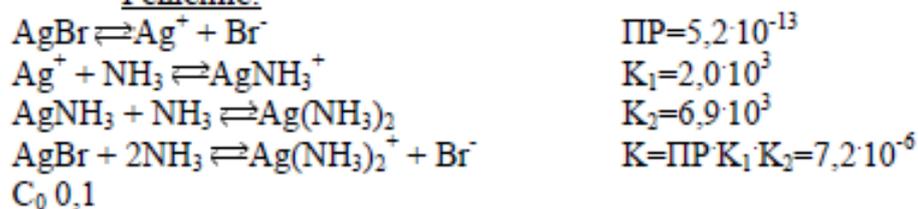
Растворимость осадка можно существенно увеличить путем введения веществ, образующих растворимые комплексы с анионом или катионом осадка. Данный процесс многостадийен и может быть представлен схематично в виде двух реакций:



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

Пример 1. Найти растворимость AgBr в 0,1 М растворе NH₃.

Решение:



C₀ 0,1

[] 0,1-2x

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

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

Ответ: растворимость AgBr в 1 л 0,1 М NH₃ составляет 2,7·10⁻⁴ моль,

или

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

Контрольная работа №1

Цель контрольных работ состоит в решении предлагаемых задач.

1. Найдите концентрации всех типов частиц и pH в 0.1 М растворе азотистой кислоты; $K_a = 5.1 \cdot 10^{-4}$.

Подстановкой в точные уравнения проверьте корректность принятых допущений.

Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму и по ней найдите pH.

2. Чему равен вес осадка (если он вообще образуется), получающегося при смешении 1 мл 0.1 М раствора NaCl и 10 мл 0.01 М раствора AgNO₃? (Мол. вес AgCl = 143.5)

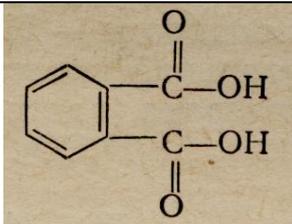
3. Рассчитать pH буферного раствора:

$1.0 \cdot 10^{-2}$ моль пиридина и $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль HCl в 1 л H₂O; $K_b = 1.5 \cdot 10^{-9}$.

4. Рассчитать графически растворимость SrSO₄ в 0.002 М растворе Sr(NO₃)₂.

Контрольная работа №2

1. Кислый фталат калия используют как стандарт при калибровке pH. Рассчитайте pH 0.1 М раствора этой соли.

Фталевая кислота		$pK_{a1} = 2.95$	$pK_{a2} = 5.41$
------------------	---	------------------	------------------

2. Рассчитайте концентрации всех типов частиц в кислом растворе хлорида кадмия: $5.0 \cdot 10^{-3}$ М CdCl₂.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Итоговый уровень знаний студентов, приобретенный студентами при изучении дисциплины «Методы расчета ионных равновесий», проверяется на зачете.

Для проверки теоретической подготовки студентов по дисциплине на зачет выносятся следующие вопросы:

1. Признаки равновесного состояния.
2. Равновесие как результат протекания противоположно направленных реакций.
3. Принцип подвижного равновесия.
4. Сложные равновесия.

5. Закон действующих масс.
6. Константа равновесия.
7. Способы выражения константы равновесия.
8. Связь константы равновесия с термодинамическими функциями.
9. Химическое сродство.
10. Общий подход к расчету равновесий.
11. Математические методы, используемые при расчетах равновесий.
12. Материальный баланс, протонное условие.
13. Условие электронейтральности.
14. Кислотно-основные равновесия в водных растворах.
15. Сильные кислоты и основания.
16. Ионизация воды. Ионное произведение воды.
17. Расчет pH в растворах сильных кислот и оснований.
18. Титрование сильных кислот и оснований.
19. Общее уравнение кривой титрования.
20. Слабые одноосновные кислоты и основания.
21. Ионизация слабой кислоты, константы ионизации.
22. Вычисление pH слабой кислоты.
23. Общее уравнение для pH слабой кислоты.
24. Приближенные уравнения для pH слабой кислоты.
25. Графические способы описания равновесий.
26. Распределительная диаграмма.
27. Концентрационно-логарифмическая диаграмма.
28. Ионизация слабого основания.
29. Аналогия между слабыми кислотами и основаниями.
30. Сопряженные кислоты и основания.
31. Константы их ионизации.
32. Вычисление pH растворов солей.
33. Буферные растворы.
34. Расчет pH буферных растворов.
35. Расчет pH в растворе соли слабой кислоты и слабого основания.
36. Осаждение и произведение растворимости.
37. Растворимость простых ионных солей в чистой воде.
38. Эффект общего иона.
39. Осаждение соли при смешении двух растворов.
40. Сложности при расчетах растворимости.
41. Графический способ расчета растворимости солей с помощью концентрационно-логарифмических диаграмм.
42. Растворимость солей слабых одноосновных кислот.
43. Многоосновные кислоты.
44. Ступенчатая диссоциация.
45. Расчет pH в растворах солей многоосновных кислот.
46. Концентрационно-логарифмические диаграммы.

47. Комплексообразование.
48. Ступенчатое комплексообразование в растворе.
49. Вычисления при наличии ступенчатых равновесий.
50. Влияние комплексообразования на растворимость солей.
51. Растворимость как функция концентрации лигандов.
52. Гидролиз ионов металла.