

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

АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ

Методические указания к выполнению практических работ

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».

2. 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.

3. 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 - Перечень практических работ

№ п\п	Наименование практических работ	Кол-во часов	№ темы по табл. 4 РП
1	2	3	4
1.	Закон действующих масс. Способы выражения константы равновесия. Составление выражений для констант равновесия различных реакций (в разбавленных растворах).	4	2
2.	Общие принципы расчета химических равновесий. Усложненные методы расчета рН, приближения и допущения, используемые в таких случаях. Выведение условий материального баланса и электронейтральности для различных систем.	6	4
3.	Расчет рН в растворах сильных кислот и оснований	2	5
4.	Расчет рН слабых одноосновных кислот и однокислотных оснований	2	6

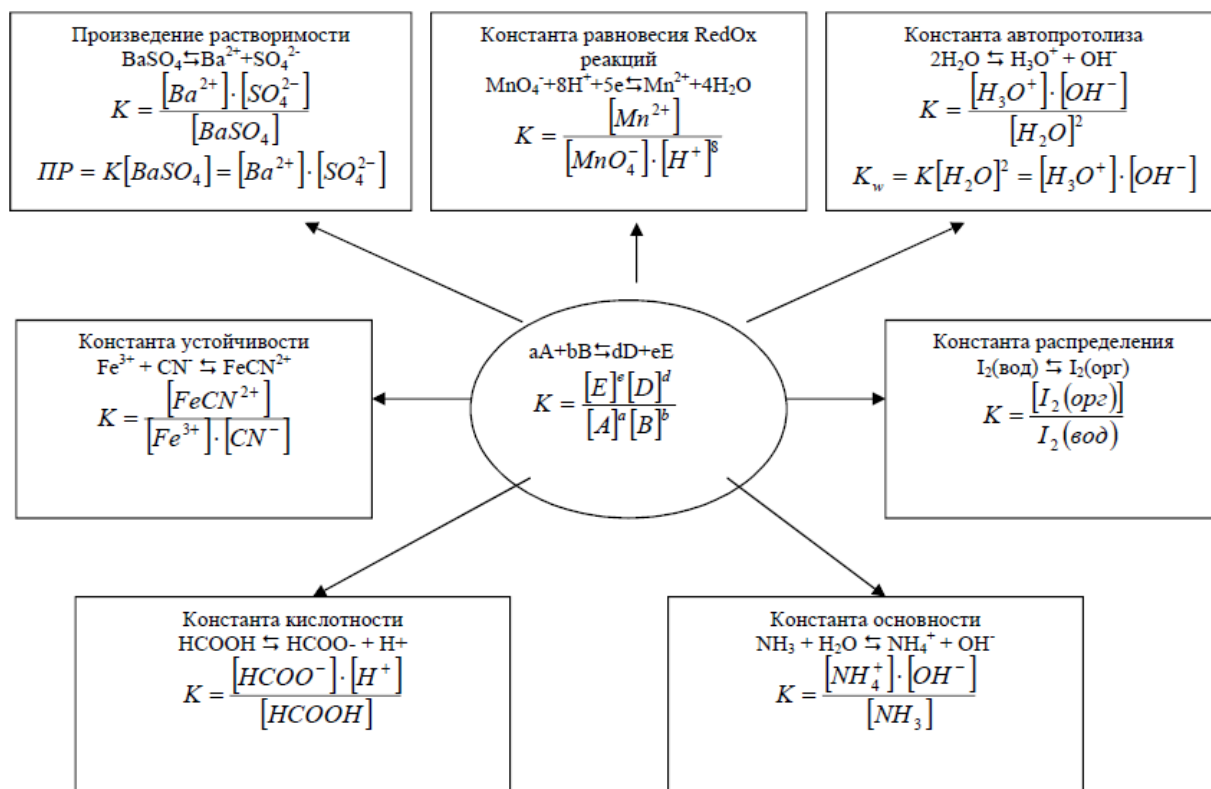
5.	Гидролиз солей	4	8
6.	Буферные системы, сущность буферного действия, вычисление рН буферных систем, буферная емкость	4	9
7.	Произведение растворимости. Образование осадков. Растворимость в индифферентном растворителе, в присутствии стороннего электролита, в присутствии одноименного иона, при наличии побочных реакций (комплексобразование, протонирование). Осаждение как метод разделения, дробное осаждение. Влияние рН на осаждение и растворение гидроксидов	6	10
8.	Расчет рН слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований. Соли многоосновных кислот, расчет рН. Смеси двух слабых одноосновных кислот.	6	12
9.	Комплексные соединения. Расчет равновесных концентраций в растворах комплексных соединений. Типовой расчет равновесных концентраций частиц при условиях известных начальных концентраций комплексообразователя и лиганда и известных ступенчатых константах устойчивости. Расчеты равновесных концентраций частиц в условиях образования смешаннолигандных комплексов, конкуренции двух комплексообразователей за один лиганд, вступления лиганда в побочные реакции.	6	13
	Итого:	40	

СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ

Практическая работа №1

Тема: «Закон действующих масс. Составление выражений для констант равновесия различных реакций (в разбавленных растворах)».

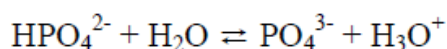
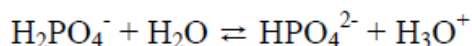
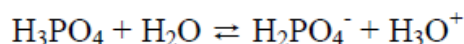
На рисунке представлены основные типы химических равновесий, для описания которых применим закон действующих масс.



Практическая работа №2

Тема: «Общие принципы расчета химических равновесий. Выведение условий материального баланса и электронейтральности для различных систем».

Под условием материального баланса понимают неизменность содержания определенного вида атомов (или групп атомов) в процессе химического превращения веществ в изолированной системе. Например, в растворе фосфорной кислоты за счет ее диссоциации водород может находиться как в виде гидратированных ионов H_3O^+ , так и входить в состав электронейтральных молекул H_3PO_4 и в состав ионов H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} :



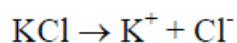
Условие материального баланса будет выражаться уравнением:

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

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

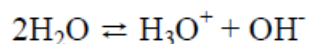
$$\sum C_i z_i = 0,$$

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



Со 0,1

[] 0,1 0,1



[] $1 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-7}$

Уравнение электронейтральности примет вид

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

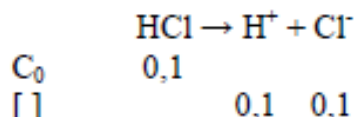
Практическая работа №3

Тема: « Расчет pH в растворах сильных кислот и оснований».

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

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

Решение:



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

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

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

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

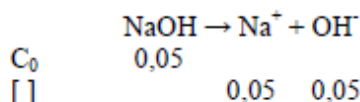
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg 0,083 = 1,08$$

Кажущаяся степень диссоциации кислоты составит

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

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

Решение:



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

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

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

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

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

Практическая работа №4

Тема: «Расчет pH слабых одноосновных кислот и однокислотных оснований»

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

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]} \quad [H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{HA}} \quad pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_{HA}$$
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{HA}}} \cdot 100\%$$

а для растворов слабых однокислотных оснований:

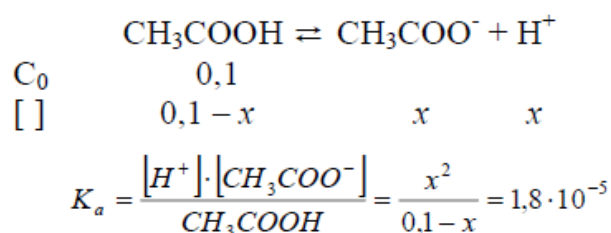
$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B]} \quad [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_B} \quad pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_B$$
$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_B \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_B}} \cdot 100\%$$

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

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

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

Решение:



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

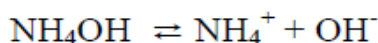
$$[H^+] = x = \sqrt{0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

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

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

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

Решение:



$$C_0 \quad 0,1$$

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

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

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

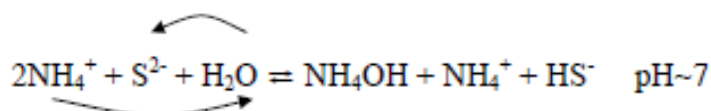
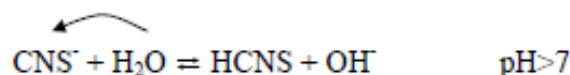
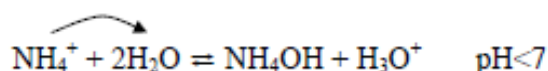
$$\alpha = \frac{[OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 100\% = 1,34\%$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[OH^-] = 11,13$$

Практическая работа №5

Тема: «Гидролиз солей».

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



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

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

$$h = \frac{c_{гидр.}}{c}$$

С уменьшением концентрации соли степень гидролиза увеличивается.

Количественные характеристики гидролиза

Показатели	Соль, образованная		
	слабой кислотой и сильным основанием	слабым основанием и сильной кислотой	слабой кислотой и слабым основанием
$K_{гидр}$	$\frac{K_{H_2O}}{K_a}$	$\frac{K_{H_2O}}{K_b}$	$\frac{K_{H_2O}}{K_a K_b}$
h	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a C}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_b C}}$	$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a K_b}}$
$[H_3O^+]$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O} K_a}{C}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O} C}{K_b}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O} K_a}{K_b}}$
pH	$7 + \frac{1}{2}(pK_a + \lg C)$	$7 - \frac{1}{2}(pK_b + \lg C)$	$7 + \frac{1}{2}(pK_a - pK_b)$

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

Практическая работа №6

Тема: «Расчет pH буферных растворов».

Для расчета можно воспользоваться выражениями:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Решение:

$$\begin{array}{l} \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \\ \begin{array}{l} C^0 \\ [] \end{array} \begin{array}{l} 1 \\ 1-x \end{array} \quad \begin{array}{l} 1 \\ 1+x \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ x \end{array} \\ K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{(1+x)x}{1-x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \\ [\text{OH}^-] = x = 1,8 \cdot 10^{-5} \\ \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 9,26 \end{array}$$

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

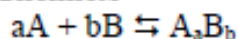
$$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{1 \cdot 0,5}{0,5 + 0,2} = 0,71, \quad C_{\text{NaOH}} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,2 + 0,5} = 0,286$$

$$\begin{array}{l} \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \\ \begin{array}{l} C^0 \\ [] \end{array} \begin{array}{l} 0,71 \\ 0,71-x \end{array} \quad \begin{array}{l} 0,71 \\ 0,71+x \end{array} \quad \begin{array}{l} 0,29 \\ 0,29+x \end{array} \\ K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{(0,71+x)(0,29+x)}{0,71-x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \\ \text{pH} = 9,4 \\ \Delta \text{pH} = 9,4 - 9,26 = 0,14 \end{array}$$

Практическая работа №7

Тема: «Произведение растворимости. Образование осадков».

Процесс растворения малорастворимого соединения можно представить в общем виде уравнением



Математическое выражение закона действующих масс для данной реакции запишется в виде

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

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

$$K \cdot [A_aB_b] = [A]^a [B]^b = \text{ПР}$$

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

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

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

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

Пример. Выпадет ли осадок при смешивании 100 мл раствора CaCl_2 (0,01 моль/л) и 200 мл и Na_2SO_4 (0,001 моль/л)?

Решение:

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

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

а концентрация Na_2SO_4

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

Такие же значения будут иметь и концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} соответственно в первый момент после смешивания растворов.

Так как растворимость CaSO_4 довольно велика, то активности ионов существенно отличаются от концентраций, поэтому для расчетов необходимо использовать активности, а не концентрации. Ионная сила раствора будет определяться всеми ионами, находящимися в растворе:

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

Коэффициенты активности ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} при данной ионной силе равны 0,55.

Для того чтобы определить, выпадет ли осадок CaSO_4 , необходимо найти произведение активности ионов и сравнить его с величиной произведения растворимости:

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

Ответ: осадок CaSO_4 не образуется.

Практическая работа №8

Тема: «Расчет pH слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований».

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

Многоосновные кислоты и многокислотные основания в зависимости от pH раствора могут существовать в виде недиссоциированных молекул, а также в виде различных ионов. Например, фосфорная кислота (H_3PO_4) в водном растворе может находиться в виде H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . В зависимости от pH, какая-то из форм может преобладать в растворе.

Определение концентраций удобно проводить через расчет мольных долей для каждой из форм:

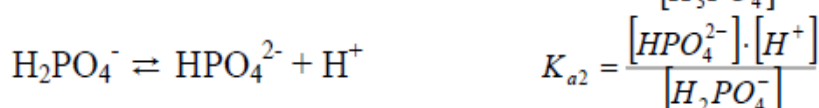
$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{C_{(H_3PO_4)}}, \quad \alpha_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{C_{(H_3PO_4)}}, \quad \alpha_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{C_{(H_3PO_4)}}, \quad \alpha_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_{(H_3PO_4)}},$$

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

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

Решение:

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



$$[H_2PO_4^-] = \frac{K_{a1} \cdot [H_3PO_4]}{[H^+]}, \quad [HPO_4^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H_3PO_4]}{[H^+]^2},$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot [H_3PO_4]}{[H^+]^3}.$$

$$C_{H_3PO_4} = [H_3PO_4] + \frac{[H_3PO_4] \cdot K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2} [H_3PO_4]}{[H^+]^2} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H_3PO_4]}{[H^+]^3}$$

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

$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{C_{(H_3PO_4)}} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

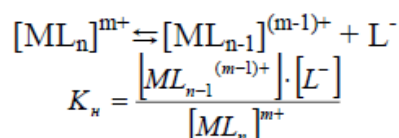
$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}\alpha_0}{[H^+]} \quad \alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}\alpha_0}{[H^+]^2} \quad \alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}\alpha_0}{[H^+]^3}$$

Подставляя в данные выражения определенные значения pH (концентрации ионов H^+), можно рассчитать мольные доли для всех частиц, находящихся в растворе.

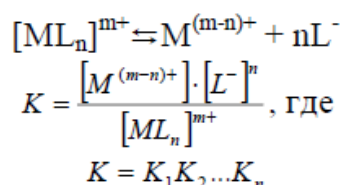
Практическая работа №9

Тема: «Комплексные соединения. Расчет равновесных концентраций в растворах комплексных солей».

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

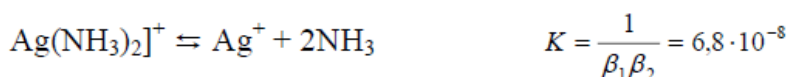
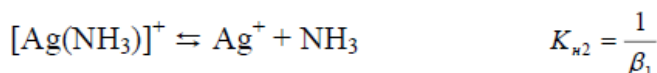
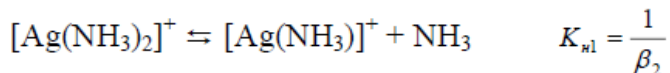
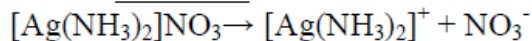


Если же рассматривать процесс диссоциации комплексного иона полностью до простых частиц или ионов, тогда необходимо использовать суммарную константу диссоциации (нестойкости комплексного иона), которая равна произведению ступенчатых констант:



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

Решение:



0,1

0,1-x

x

2x

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

и т.д.

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

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

Далее рассчитывают мольные доли каждой частицы, находящейся в растворе:

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

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

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

.....

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

Рекомендуемая литература

№ п\п	Название учебников, учебных пособий и других источников	Авторы	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
2	Ионные процессы в водных растворах	А.П. Чупахин	Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т	2014
Дополнительная:				
1	Ионные равновесия.	Дж. Батлер	Л.: Химия	1973
2	Расчеты равновесий в аналитической химии	Булатов М.И.	Л.: Химия	1984
3	Определение констант устойчивости и других констант равновесий в растворах	Ф.Россотти, Х.Россотти	М.: Мир	1965
4	Исследование сложных равновесий в растворах	В.И.Белеванцев, Б.И.Пешевицкий	Новосибирск: Наука	1978
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
7	Общая химия (Специальный курс)	В.В. Вольхин	СПб-Москва- Краснодар: Лань	2008