



**МИЭТ**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

**Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина**

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ  
ДЛЯ ПРИКЛАДНОГО БАКАЛАВРИАТА**

**3-е издание, исправленное и дополненное**

*Рекомендовано Учебно–методическим отделом высшего образования в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям и специальностям*

*Допущено Учебно–методическим объединением вузов по университетскому политехническому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям  
280200.62 «Защита окружающей среды» (специалист),  
280202.65 «Инженерная защита окружающей среды» (специалист), 280201.65 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» (специалист), 280200.62 (553500) «Защита окружающей среды» (бакалавр техники и технологии)*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе  
[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)**

**Москва ■ Юрайт ■ 2016**

УДК 543  
ББК 24.4я73  
Х27



Настоящая методическая разработка выполнена в рамках инновационной образовательной программы МИЭТ «Современное профессиональное образование для российской инновационной системы в области электроники».

**Авторы:**

**Хаханина Татьяна Ивановна** — профессор, доктор технических наук, профессор кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «МИЭТ»;

**Никитина Нина Георгиевна** — кандидат химических наук, доцент кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «МИЭТ».

**Рецензенты:**

кафедра физической и аналитической химии Томского политехнического университета (заведующий кафедрой — доктор химических наук, профессор *Бакибаев А. А.*);

предприятие «Телеком СТВ» (заместитель директора — кандидат технических наук *Тузовский К. А.*).

**Хаханина, Т. И.**

Аналитическая химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016. — 278 с. — Серия : Бакалавр. Прикладной курс.

ISBN 978-5-9916-6124-9

В учебнике изложены основные понятия аналитической химии, особенности качественного и количественного анализа.

В результате изучения дисциплины студенты должны овладеть комплексом фундаментальных знаний в области теории и практики методов анализа и уметь выбрать оптимальные методы анализа при контроле загрязнений окружающей среды. Наряду с описанием методик анализа приводятся контрольные вопросы и задачи к главам.

Содержание учебника соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

*Для студентов технических вузов, обучающихся по направлениям «Защита окружающей среды», «Инженерная защита окружающей среды», «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», а также для студентов энергетических, сельскохозяйственных и технических вузов, изучающих аналитическую химию. Может быть использовано сотрудниками экологических лабораторий, занимающихся химическим анализом.*

УДК 543  
ББК 24.4я73

© Хаханина Т. И., Никитина Н. Г., 2009  
© Хаханина Т. И., Никитина Н. Г., 2012,  
с изменениями  
© ООО «Издательство Юрайт», 2016

ISBN 978-5-9916-6124-9

## Оглавление

Введение.....	6
<b>ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ</b>	
<b>Глава 1. Химическое равновесие в гомогенных системах .....</b>	<b>10</b>
1.1. Закон действия масс. Химическое равновесие .....	10
1.2. Степень электролитической диссоциации .....	12
1.3. Константа диссоциации.....	13
1.4. Состояние сильных электролитов в растворе.....	15
1.5. Диссоциация воды. Водородный и гидроксильный показатели (рН и рОН).....	17
1.6. Вычисление концентрации водородных ионов в водных растворах кислот и оснований.....	18
1.7. Действие одноименных ионов. Буферные растворы и их применение в химическом анализе .....	20
1.8. Гидролиз солей в химическом анализе .....	24
<b>Глава 2. Химическое равновесие в гетерогенных системах .....</b>	<b>27</b>
<b>Глава 3. Комплексные соединения в химическом анализе .....</b>	<b>31</b>
3.1. Общая характеристика комплексных соединений и их применение .....	31
3.2. Устойчивость комплексных соединений.....	32
<b>Глава 4. Окислительно-восстановительные реакции в химическом анализе.....</b>	<b>39</b>
<i>Контрольные вопросы и упражнения к главам 1–4.....</i>	<i>42</i>
<b>Глава 5. Частные реакции и ход анализа смеси катионов и анионов .....</b>	<b>47</b>
5.1. Условия выполнения аналитических реакций, их чувствительность, специфичность и селективность.....	47
5.2. Классификация катионов и анионов.....	49
5.3. Первая аналитическая группа катионов .....	52
5.4. Вторая аналитическая группа катионов.....	59
5.4.1. Анализ смеси катионов первой и второй групп .....	64
5.5. Третья аналитическая группа катионов .....	69
5.5.1. Анализ смеси катионов третьей, второй и первой групп.....	89
5.6. Четвертая и пятая аналитические группы катионов.....	97
5.6.1. Реакции катионов четвертой группы.....	98
А. Подгруппа меди.....	98
Б. Подгруппа мышьяка .....	109
5.6.2. Анализ смеси катионов четвертой группы.....	120
5.6.3. Реакции катионов пятой группы.....	125

5.6.4. Анализ смеси катионов пятой – первой групп .....	133
5.7. Первая аналитическая группа анинов.....	138
5.8. Вторая аналитическая группа анионов.....	144
5.9. Третья аналитическая группа анионов .....	149
<i>Контрольные вопросы и упражнения</i> .....	152

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

<b>Глава 1. Гравиметрический анализ .....</b>	<b>157</b>
1.1. Факторы, влияющие на растворимость осадков .....	162
1.2. Техника работы .....	164
1.3. Вычисления в количественном анализе .....	174
1.4. Точность гравиметрических определений .....	176
1.5. Применение гравиметрических методов в анализе.....	179
<i>Работа № 1. Определение серы в растворимых сульфатах.....</i>	<i>179</i>
<i>Работа № 2. Определение содержания</i> <i>кристаллизационной воды в кристаллогидратах .....</i>	<i>181</i>
<i>Работа № 3. Определение содержания хлорида бария</i> <i><math>\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> в образцах .....</i>	<i>182</i>
<i>Работа № 4. Определение содержания фосфат-иона .....</i>	<i>185</i>
<i>Работа № 5. Определение содержания железа (III) .....</i>	<i>186</i>
<i>Работа № 6. Определение никеля с диметилглиоксимом .....</i>	<i>188</i>
<i>Работа № 7. Осаждение гидроксида алюминия</i> <i>мочевинной (гомогенное осаждение) .....</i>	<i>190</i>
<i>Работа № 8. Определение железа и алюминия</i> <i>при совместном присутствии .....</i>	<i>191</i>
<i>Работа № 9. Определение магния 8-оксихинолином.....</i>	<i>192</i>
<i>Работа № 10. Определение цинка 8-оксихинолином.....</i>	<i>193</i>
<i>Работа № 11. Определение цинка антрапиловой кислотой .....</i>	<i>195</i>
<i>Контрольные вопросы и упражнения .....</i>	<i>196</i>
<b>Глава 2. Титриметрический анализ .....</b>	<b>202</b>
2.1. Техника работы .....	204
2.2. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации).....	206
2.2.1. Индикаторы в методе нейтрализации .....	206
2.2.2. Кривые титрования. Выбор индикатора.....	208
2.2.3. Рабочие растворы в методе нейтрализации.....	213
2.3. Применение метода нейтрализации для анализа. Прямое титрование .....	215
<i>Работа № 1. Приготовление рабочего титрованного</i> <i>раствора соляной кислоты.....</i>	<i>215</i>
<i>Работа № 2. Определение карбонатной жесткости воды.....</i>	<i>217</i>
<i>Работа № 3. Определение <math>\text{NaOH}</math> и <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math></i> <i>при совместном присутствии .....</i>	<i>218</i>
<i>Работа № 4. Приготовление рабочего титрованного</i> <i>раствора щелочи .....</i>	<i>220</i>

<i>Работа № 5. Определение содержания аммиака в солях аммония методом обратного титрования</i> .....	221
<i>Работа № 6. Определение соляной и борной кислот при совместном присутствии</i> .....	223
<i>Работа № 7. Определение солей аммония методом замещения</i> .....	224
<i>Контрольные вопросы и упражнения</i> .....	225
2.4. Окислительно-восстановительное титрование .....	230
2.4.1. Окислительный потенциал и направление окислительно-восстановительных реакций .....	230
2.4.2. Эквивалент окислителя и восстановителя. Индикаторы. Константа равновесия .....	233
2.4.3. Построение кривых титрования .....	234
2.5. Применение методов редоксометрии для анализа .....	236
2.5.1. Перманганатометрия .....	236
<i>Работа № 8. Приготовление рабочего раствора перманганата калия</i> .....	237
<i>Работа № 9. Определение хрома в <math>K_2Cr_2O_7</math> методом обратного титрования с <math>KMnO_4</math></i> .....	239
<i>Работа № 10. Определение пероксида водорода</i> .....	241
2.5.2. Иодометрия .....	242
<i>Работа № 11. Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия</i> .....	245
<i>Работа № 12. Определение содержания меди</i> .....	248
<i>Работа № 13. Определение содержания нитритов в растворе</i> .....	249
<i>Работа № 14. Определение железа (III) и меди (II) при совместном присутствии</i> .....	251
2.5.3. Хроматометрия .....	252
<i>Работа № 15. Определение железа (II) в растворе</i> .....	254
<i>Контрольные вопросы и упражнения</i> .....	255
2.6. Комплексонометрическое титрование .....	259
2.6.1. Применение метода комплексонометрии для анализа .....	264
<i>Работа № 16. Приготовление рабочего раствора ЭДТА</i> .....	264
<i>Работа № 17. Определение общей жесткости воды</i> .....	265
<i>Работа № 18. Определение содержания кальция и магния при совместном присутствии</i> .....	267
<i>Работа № 19. Определение никеля</i> .....	268
<i>Контрольные вопросы и упражнения</i> .....	270
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b> .....	<b>272</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	<b>278</b>

## Введение

*Аналитическая химия* — наука о методах качественного и количественного исследования состава вещества, научная основа химического анализа, без которого немислима успешная деятельность во всех отраслях народного хозяйства.

Проблема анализа чистых веществ, экологического мониторинга, анализа материалов электронной техники, новых материалов в нанотехнологиях успешно решается с помощью методов аналитической химии.

Существенное значение имеют достижения аналитической химии в развитии таких отраслей промышленности, как атомная энергетика, ракетостроение, электроника и др. Аналитическая химия не только обеспечила эти области эффективными методами анализа, но и послужила основой разработки многих новых технологических процессов.

Заметно возросла роль аналитической химии в связи с тем, что большое внимание стало уделяться состоянию и контролю загрязненности окружающей среды, контролю технологических выбросов, сточных вод и т.д. В России и многих других странах организована специальная общегосударственная служба наблюдения и контроля уровня загрязнения объектов окружающей среды. Эта служба контролирует загрязнения воздуха, почв, речных и морских вод. Объектами наблюдения являются также атмосферные осадки, питьевая вода, продукты питания. Критериями качества воздуха, почв и вод являются предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ.

Теоретическую основу химического анализа составляет ряд физико-химических законов и прежде всего периодический закон Д. И. Менделеева, а также основные теоретические положения общей химии (теория электролитической диссоциации, закон действия масс, химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах, вопросы комплексообразования, гидролиза солей и др.).

В настоящее время аналитическая химия использует многочисленные методы, которые принято подразделять на химические, физико-химические и физические.

Химические методы основаны на химических превращениях, которые протекают в растворах и приводят к образованию осадков, окрашенных соединений или газообразных веществ. Многие химические методы заслуженно считаются классическими и хорошо проверены. Постепенно они уступают место инструментальным (физико-химическим и физическим) методам, однако они остаются непревзойденными по точности: 0,1–0,2%, тогда как погрешность многих инструментальных методов — 2–5%. Классические химические методы анализа являются стандартными для оценки правильности определений. Основная область применения классических методов (гравиметрии и титриметрии) — определение больших и средних количеств веществ. Большое значение имеют стандартизация и унификация методов анализа и закрепление в обязательном порядке применения наиболее точных и надежных методик.

В данном учебном пособии описаны методы качественного и количественного определения основных химических соединений, которые могут, в силу тех или иных причин, присутствовать в природной воде, объектах окружающей среды и влиять на их безопасность. Первая часть пособия посвящена качественному химическому анализу загрязнений, в то время как вторая — различным химическим количественным методам анализа.

В результате изучения дисциплины студенты должны овладеть комплексом фундаментальных знаний в области теории и практики методов анализа и уметь выбрать оптимальные методы анализа при контроле загрязнений окружающей среды. Большая часть изучаемого материала по курсу «Аналитическая химия» является основой для освоения как последующих дисциплин химического цикла, так и специальных профессиональных дисциплин. Освоение правил округления и точности расчетов, вычисления ошибки при выполнении анализа применимы во всех расчетах и при обработке экспериментальных данных общетехнических дисциплин.

Без эффективного химического анализа невозможно функционирование систем охраны природы и здоровья населения.

**Цели** химического образования бакалавра по курсу «Аналитическая химия»:

— освоение современных представлений теории и практики химических методов анализа;

— выработка навыков выбора наиболее подходящего метода анализа при контроле чистоты анализируемого образца.

**Задачи** дисциплины:

— выработать у студента химическое аналитическое мышление, сформировать прочные знания количественных методов аналитической химии;

— научить проводить расчеты и выбирать оптимальные условия проведения анализа;

— знать возможности методов аналитической химии для химического мониторинга окружающей среды, объектов микроэлектроники.

Студент, изучивший дисциплину «Аналитическая химия» базовой части математического и естественно-научного цикла и выполнивший необходимый объем самостоятельной работы, должен обладать следующими компетенциями.

**Знать:**

— теорию, лежащую в основе химических методов анализа;

— методы аналитической химии;

— возможности методов аналитической химии для химического мониторинга окружающей среды, анализа различных материалов.

**Уметь:**

— проводить расчеты;

— выбирать оптимальные условия проведения анализа.

**Владеть:**

— экспериментальными навыками выполнения анализа;

— методами статистической обработки экспериментальных данных.

Учебное пособие может быть использовано для студентов всех специальностей, изучающих аналитическую химию.



**ЧАСТЬ ПЕРВАЯ**

**КАЧЕСТВЕННЫЙ  
ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**



# Глава 1

## ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

### 1.1. Закон действия масс. Химическое равновесие

В анализе применимы лишь необратимые реакции, протекающие с достаточной скоростью. При выборе условий проведения реакции важно учитывать влияние различных факторов, влияющих на смещение равновесия реакций и определяющих оптимальные условия проведения реакции. Поэтому следует остановиться на основных законах кинетики и равновесия.

Из курса общей химии известно, что скорость химической реакции ( $V$ ), характеризуемая изменением концентрации веществ в единицу времени, зависит от многих факторов, главные из которых: природа реагирующих веществ, концентрация реагентов (давление — для реакций с участием газов), температура, катализатор.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ получила название *закона действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих коэффициентам каждого вещества в уравнении реакции.*

Пусть  $a$  молекул вещества  $A$  реагируют с  $b$  молекулами вещества  $B$ :

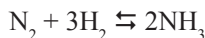
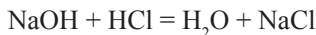


Тогда по закону действия масс уравнение скорости реакции имеет вид

$$V = K [A]^a [B]^b,$$

где  $K$  — константа скорости реакции, которая зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Квадратные скобки обозначают концентрацию веществ в моль/л.

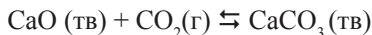
Для примера в гомогенных реакциях



уравнения скоростей реакций имеют вид соответственно:

$$V = K[\text{NaOH}][\text{HCl}] \quad \text{и} \quad V = K[\text{N}_2][\text{H}_2]^3.$$

В гетерогенных системах с участием твердой фазы скорость реакции не зависит от концентрации твердого вещества, а изменяется лишь в зависимости от концентрации газообразных (или растворенных) веществ, например:

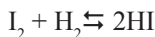


$$V = K[\text{CO}_2].$$



$$V = K[\text{HCl}]^2.$$

Большинство реакций являются обратимыми. Например, при 350 °С



Состояние равновесия, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной:  $V_1 = V_2$ .

$$V_1 = K_1[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2] \text{ — прямая реакция,}$$

$$V_2 = K_2 \cdot [\text{HI}]^2 \text{ — обратная реакция,}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]}.$$

В общем виде для реакции



$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = K,$$

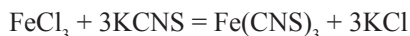
где  $K$  — константа равновесия, которая показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости об-

ратной (при единичных концентрациях) и зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

Чем больше величина константы равновесия, тем полнее протекает данная химическая реакция.

Смещение равновесия подчиняется принципу Ле-Шателье: *если на систему с установившимся равновесием оказывает внешнее воздействие (меняется концентрация (давление) или температура, равновесие смещается в сторону, препятствующую этому воздействию.*

Так, в реакции образования роданида железа (III) кроваво-красной окраски



увеличение концентрации KCNS приведет к смещению равновесия в сторону усиления окраски (в сторону прямой реакции), а добавление соли KCl приведет к ослаблению окраски (к смещению равновесия в сторону обратной реакции).

Чтобы достигнуть максимального эффекта в качественной реакции на определяемый ион, необходимо воздействовать избытком реактива для обеспечения наиболее полного смещения химического равновесия в сторону продукта реакции с внешним эффектом.

## 1.2. Степень электролитической диссоциации

Согласно теории электролитической диссоциации Арениуса молекулы электролитов полностью или частично распадаются на противоположно заряженные ионы:



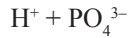
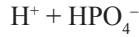
К диссоциации способны не только нейтральные молекулы, но и ионы, например,



Молекула ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  диссоциирует ступенчато по трем ступеням:



↓↑



Отношение числа молей растворенного электролита, распавшихся на ионы, к общему числу молей называют степенью электролитической диссоциации ( $\alpha$ )

$$\alpha = \frac{\tilde{N}^1}{\tilde{N}_{\text{общ}}} \quad \text{и} \quad \tilde{N}^1 = \tilde{N}_{\text{общ}} \cdot \alpha \cdot n, \quad (1)$$

где  $C^1$  — концентрация ионов,  $C_{\text{общ}}$  — общая концентрация электролита, моль/л;  $n$  — число ионов данного сорта.

По степени электролитической диссоциации электролиты делятся на:

слабые	$\alpha \leq 0,03$	( $\alpha \leq 3\%$ )
средние	$\alpha = 0,03-30$	( $\alpha = 3-30\%$ )
сильные	$\alpha > 0,3$	( $\alpha > 30\%$ )

Степень диссоциации зависит от природы самого электролита и используемого растворителя, а также от концентрации раствора и температуры. По мере разбавления раствора степень диссоциации электролита увеличивается. Средние и слабые электролиты диссоциируют ступенчато, но преимущественно преобладает первая ступень диссоциации.

### 1.3. Константа диссоциации

Константа диссоциации — это константа равновесия системы, возникающей в растворе слабого электролита. Например:



Применив закон действия масс, получают константу диссоциации:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 7,2 \cdot 10^{-10}.$$

Константа диссоциации зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

В общем виде ионное равновесие какого-нибудь слабого электролита можно изобразить схемой



Константа диссоциации имеет выражение

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}.$$

Если обозначить концентрацию исходного электролита  $C$ , то при степени диссоциации  $\alpha$  концентрация ионов  $[A^+] = [B^-] = C\alpha$ , а концентрация недиссоциированных молекул:  $(C - C\alpha) = C(1 - \alpha)$ . Отсюда

$$K = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}.$$

Это уравнение — математическое выражение закона разбавления Оствальда, который устанавливает зависимость между степенью диссоциации слабого электролита и его концентрацией.

У слабых электролитов в не слишком разбавленных растворах степень диссоциации  $\alpha$  очень мала, а величина  $1 - \alpha \approx 1$ . Поэтому для них

$$K \approx C\alpha^2 \quad \text{или} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Рассмотренные закономерности позволяют вычислять константы диссоциации слабых электролитов по степени их диссоциации, найденной экспериментальным путем, и наоборот.

Константы диссоциации важнейших слабых электролитов приведены в приложении 1. Пользуясь ими, вычисляют степени диссоциации электролитов.

**Пример.** Вычислить концентрации ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$  в 0,1 М растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$  при 25 °С, а также степень диссоциации электролита ( $K = 1,79 \cdot 10^{-5}$ , см. приложение 1).

*Решение.*



Концентрации ионов  $[\text{NH}_4^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  рассчитываются по уравнению

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = C\alpha &= C \cdot \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{KC} = \sqrt{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = \\ &= 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Степень диссоциации:  $\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}} \approx 1,34 \cdot 10^{-2}$  или 1,34%.

### 1.4. Состояние сильных электролитов в растворе

Установлено, что диссоциация сильных электролитов не подчиняется закону действия масс. Если экспериментально определить  $\alpha$  для растворов сильного электролита и рассчитать константу диссоциации, то оказывается, что она не является const. Поэтому сильные электролиты, в отличие от слабых электролитов, не имеют констант диссоциации.

Сильные электролиты диссоциированы в растворе нацело ( $\alpha = 1$ ). Это подтверждают спектральные исследования растворов сильных электролитов: в этих растворах не обнаружено недиссоциированных молекул.

Установлено, что величина электропроводности раствора сильного электролита не соответствует полной диссоциации вещества на ионы. Электропроводность зависит не только от степени диссоциации электролита, но и от скорости движения ионов (их подвижности).

При растворении и диссоциации кристаллических веществ, например, NaCl или KCl в раствор переходят гидратированные ионы, а не молекулы электролита. Вокруг ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  образуются из полярных молекул воды гидратные оболочки — «шубы», они и понижают подвижность ионов. Поэтому определенная по электропроводности степень диссоциации ( $\alpha$ ) оказывается «кажущейся».

Межионные силы не только понижают электропроводность раствора, но и влияют на другие свойства: давление насыщенного пара, температуры кипения и замерзания растворов, осмотическое давление, способность ионов к химическим реакциям. Поэтому для растворов сильных электролитов определяют так называемые активные концентрации или активности ионов.

Под *активностью* иона понимают ту эффективную («кажущуюся») его концентрацию, которая отвечает определенным свойствам раствора. Активность иона ( $a$ ) пропорциональна его концентрации:

$$a_{\text{иона}} = f C_{\text{иона}},$$

где  $f$  — коэффициент активности.

В водных растворах коэффициент активности зависит от концентрации и валентности всех присутствующих ионов. Для характеристики этой зависимости введено понятие *ионная сила* ( $\mu$ ). Ионная сила раствора равна полусумме произведения концентраций всех присутствующих в растворе ионов на квадраты их зарядов:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \tilde{N}_i \cdot z_i^2.$$

Чем больше ионная сила раствора, тем меньше коэффициент активности каждого иона и меньше его активная концентрация.

Коэффициент активности находят по табличным данным или по формуле Дебая — Гюккеля:

$$\lg f = -\frac{0,5z^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}.$$

Для разбавленных растворов (0,01–0,05 н) — по упрощенной формуле:

$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{\mu}.$$

**Пример.** Вычислить ионную силу раствора, содержащего 0,5 М  $\text{CaCl}_2$  и 0,1 М  $\text{HCl}$ .

*Решение.*

$$\mu = \frac{1}{2} \{ [\text{Ca}^{2+}] \cdot z^2(\text{Ca}^{2+}) + 2[\text{Cl}^-] \cdot z^2(\text{Cl}^-) + [\text{H}^+] \cdot z^2(\text{H}^+) + [\text{Cl}^-] \times z^2(\text{Cl}^-) \} = \frac{1}{2} \{ 0,5 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,5 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 \} = 1,6.$$

С увеличением ионной силы растворов коэффициенты активности ионов уменьшаются. Однако в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой у равнозарядных ионов они имеют близкие значения.

Средние значения коэффициентов активности ионов для ионов с различными величинами заряда показаны в табл. 1.

Таблица 1

**Значения коэффициентов активности**

Ионная сила, $\mu$	Однозарядные ионы	Двухзарядные ионы	Трехзарядные ионы	Четырехзарядные ионы
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,01	0,78	0,33	0,08	0,01



В разбавленных растворах слабых электролитов, имеющих малые степени диссоциации, коэффициенты активности ионов близки к единице. Свойства этих растворов определяются действительными концентрациями ионов. Однако у слабых электролитов в присутствии сильных коэффициенты активности ионов становятся меньше единицы, а поведение ионов характеризуется активностями.

### 1.5. Диссоциация воды. Водородный и гидроксильный показатели (рН и рОН)

Вода — слабый электролит, диссоциирующий, хотя и весьма незначительно, по уравнению



Степень диссоциации воды очень мала. Так, при 25 °С в 1 л воды распадается на ионы лишь одна молекула из 10 000 000 (или  $10^{-7}$  моль). Это равновесие для слабого электролита характеризуют константой равновесия (экспериментальное значение которой равно  $1,8 \cdot 10^{-16}$ ):

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Концентрация непродиссоциированных молекул воды величина постоянная, равная  $[\text{H}_2\text{O}] = 55,37$  моль/л. Перенеся это значение в левую часть ( $[\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{равн}}$ ), мы получим новую константу —  $K_{\text{в}}$ , называемую *ионным произведением воды*:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

*Водородный показатель* (рН). В нейтральной среде  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ .

В кислой среде концентрация ионов водорода должна быть больше, чем  $10^{-7}$  моль/л, т.е.  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ , ...,  $10^{-1}$ ; а в щелочной среде — меньше, чем  $10^{-7}$ , т.е.  $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$ , ...,  $10^{-14}$ . Кислотность среды выражается целыми числами величин рН, рассчитанными по формуле

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

$$10^{-1} \dots 10^{-5} \quad 10^{-6} \quad \underline{10^{-7}} \quad 10^{-8} \quad 10^{-9} \dots 10^{-14}$$

кислая      ←  $[\text{H}^+]$  →      щелочная  
нейтральная

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

рН

Значение рОН

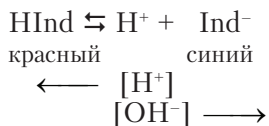
$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \quad \text{и} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

**Пример.** Вычислить  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  в растворе, если  $\text{pH} = 5$ .

*Решение.* Если  $\text{pH} = 5$ ,  $[\text{H}^+] = 10^{-5}$  моль/л, а  $\text{pOH} = 14 - 5 = 9$ ,  $[\text{OH}^-] = 10^{-9}$  моль/л.

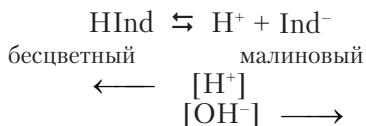
Точное значение рН измеряют приборами — рН-метрами для качественной оценки кислотности среды применяют индикаторы.

*Индикаторы* представляют собой слабые органические кислоты или основания, недиссоциированные молекулы и ионы которых имеют различную окраску. Лакмус, например, содержит азолитминовую кислоту, молекулы которой красного, а анионы — синего цвета:



В кислой среде лакмус окрасит раствор в красный цвет, а в щелочной — в синий.

Фенолфталеин относится к одноцветным индикаторам и меняет свою окраску от бесцветной (в кислой среде) до малиновой (в щелочной):



## 1.6. Вычисление концентрации водородных ионов в водных растворах кислот и оснований

*Вычисление концентрации водородных ионов  $[\text{H}^+]$  в растворе сильной кислоты.* Сильные кислоты диссоциируют

практически полностью, и концентрацию ионов водорода рассчитывают по формуле (1), учитывая, что степень диссоциации равна единице (100%), а концентрация кислоты выражена в моль/л:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{кисл}} \cdot \alpha \cdot n. \quad (1)$$

**Пример.** Вычислить  $[\text{H}^+]$  и рН 0,05 н раствора соляной кислоты.

*Решение.* Концентрация ионов водорода практически равна концентрации соляной кислоты. Для соляной кислоты концентрация 0,05 н = 0,05 М. Концентрация  $[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 1 = 0,05$  моль/л; рН =  $-\lg 5 \cdot 10^{-2} = 1,3$ .

*Вычисление концентрации водородных ионов  $[\text{H}^+]$  в растворе одноосновной слабой кислоты.* Для слабой одноосновной кислоты диссоциация происходит по схеме



Концентрация  $[\text{H}^+]$  рассчитывается по формуле (1) с учетом того, что степень диссоциации выражается из закона разбавления Оствальда:

$$[\text{H}^+] = C \cdot \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{KC^2}{C}} = \sqrt{KC}.$$

**Пример.** Вычислить  $[\text{H}^+]$  и рН 0,2 н раствора уксусной кислоты.

*Решение.* Из табличных данных (приложение 1) константа диссоциации уксусной кислоты  $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{\text{кисл}} = 0,2$  н = 0,2 М, тогда концентрация ионов водорода

$$[\text{H}^+] = \sqrt{KC} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-1}} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, рН =  $-\lg 1,9 \cdot 10^{-3} = 2,72$ .

*Вычисление концентрации гидроксид-ионов  $[\text{OH}^-]$  и рОН в растворах оснований.* Эти вычисления аналогичны определению  $[\text{H}^+]$  и рН в растворах кислот, что очевидно из примеров.

**Пример.** Вычислить  $[\text{OH}^-]$ , рОН и рОН 0,05 н раствора гидроксида натрия.

*Решение.* Концентрация NaOH 0,05 н = 0,05 М и для сильного электролита концентрация гидроксид-иона

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}} \cdot 1 \cdot 1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Следовательно,  $pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 1,30$ ;  
 $pH = 14 - 1,30 = 12,7$ .

**Пример.** Вычислить  $[OH^-]$ ,  $pOH$  и  $pH$  0,3 н раствора гидроксида аммония.

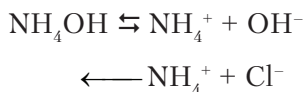
*Решение.* Для  $NH_4OH$  концентрация 0,3 н = 0,3 М. Зная из таблиц значение константы диссоциации  $NH_4OH$   $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , вычисляют концентрацию  $[OH^-]$ ,  $pOH$  и  $pH$ :

$$[OH^-] = \sqrt{K_{NH_4OH} \cdot C_{NH_4OH}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,3} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$pOH = -\lg 2,3 \cdot 10^{-3} = 2,64; \quad pH = 14 - 2,64 = 11,36.$$

### 1.7. Действие одноименных ионов. Буферные растворы и их применение в химическом анализе

Если в растворе слабого электролита необходимо понизить степень диссоциации, достаточно добавить в раствор сильный электролит, содержащий ион, *одноименный* со слабым электролитом. Так, при диссоциации гидроксида аммония добавление  $NH_4Cl$ , который полностью распадается на ионы, происходит смещение равновесия в сторону недиссоциированных молекул, т.е. подавление диссоциации:



Малиновая окраска фенолфталеина в растворе  $NH_4OH$  в присутствии иона  $NH_4^+$  ослабевает, что подтверждает *понижение степени диссоциации слабого электролита в присутствии одноименного иона*.

Точно так же для понижения концентрации ионов  $H^+$  в растворе уксусной кислоты  $CH_3COOH$  достаточно прибавить к нему немного соли этой кислоты, например, ацетата натрия или калия, содержащей одноименный ион  $CH_3COO^-$ .

Для выполнения аналитических операций, в частности реакций осаждения, иногда необходимо поддерживать в исследуемом растворе определенную, приблизительно постоянную концентрацию водородных ионов, которая не должна изменяться при разбавлении раствора, добавлении к нему небольших количеств сильной кислоты или щелочи. Эти задачи выполняют *буферные растворы*. Они представляют собой смеси электролитов, содержащие одноименные ионы. Например, ацетатный буферный раствор — это смесь уксус-

ной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , аммонийный буферный раствор — смесь  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

*Ацетатный буфер* состоит из смеси 1 М растворов кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (практически недиссоциирующей) и соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (полностью распадающейся на ионы и поставляющей одноименный ион).

При добавлении к ацетатному буферу щелочи (*а*) образуется соль и вода; в буферной смеси концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  немного уменьшится, концентрация соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$  немного увеличится, а величина рН не изменится.

При добавлении к ацетатному буферу кислоты (*б*) образуется соль  $\text{NaCl}$  и кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; в буферной системе концентрация соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$  немного уменьшится, концентрация кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  — увеличится, а величина рН не изменится:

$\text{CH}_3\text{COOH}$       *а*) +  $\text{NaOH}$       рН ацетатного буфера рассчитывают по формуле

$$\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+ \quad \text{б}) + \text{HCl} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{б}}}{\tilde{N}_{\text{а}}}$$

Смесь эквивалентных количеств  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  создают

$$\text{pH} = 4,76 - \lg 1/1 = 4,76.$$

*Аммонийный буфер* состоит из смеси  $\text{NH}_4\text{OH}$  (практически недиссоциирующего) и соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (полностью распадающейся на ионы и поставляющей одноименный ион).

При добавлении к аммонийному буферу щелочи (*а*) образуется соль  $\text{NaCl}$  и практически недиссоциирующий  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; в буферной смеси концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  немного уменьшится, концентрация  $\text{NH}_4\text{OH}$  немного увеличится, а величина рН не изменится.

При добавлении к ацетатному буферу кислоты (*б*) образуется соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и вода; в буферной системе концентрация соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  немного увеличится, концентрация  $\text{NH}_4\text{OH}$  — уменьшится, а величина рН не изменится:

$\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$       *а*) +  $\text{NaOH}$       рН аммонийного буфера рассчитывают по формуле

$$\text{NH}_4\text{OH} \quad \text{б}) + \text{HCl} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{а}}}{\tilde{N}_{\text{б}}}$$

Смесь эквивалентных количеств  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  создают  $\text{pH} = 14 - 4,75 = 9,25$ .

Не происходит заметного изменения  $\text{pH}$  и при разбавлении буферов водой.

В табл. 2 приведены некоторые буферные системы.

Таблица 2

## Буферные растворы, применяемые в анализе

Буферная смесь	Состав смеси (при молярном соотношении 1:1)	pH
Формиатная	Муравьиная кислота и формиат натрия ( $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$ )	3,8
Бензоатная	Бензойная кислота и бензоат натрия ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ )	4,2
Ацетатная	Уксусная кислота и ацетат натрия ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ )	4,7
Фосфатная	Дигидрофосфат и гидрофосфат натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ )	6,8
Аммонийная	Аммиак и хлорид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ )	9,3

**Пример.** Вычислить  $\text{pH}$  буферной смеси, состоящей из  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  и содержащей по 0,1 моль каждого из веществ. Показать, как изменяется  $\text{pH}$  при добавлении к 1 л смеси: а) 0,01 моль  $\text{HCl}$ ; б) 0,01 моль  $\text{NaOH}$ ; в) при разбавлении смеси водой в 100 раз.

*Решение.*

$\text{pH}$  ацетатного буфера рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{соль}}}{N_{\text{кисл}}}$$

Поскольку для уксусной кислоты  $\text{p}K = 4,76$  ( $\text{p}K = -\lg K_{\text{дис}}$ ), имеем:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76.$$

а) Если к 1 л этой смеси прибавить 0,01 моль  $\text{HCl}$ , то 0,01 моль  $\text{CH}_3\text{COONa}$  превратится в равное число молей  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,67;$$

б) При добавлении 0,01 моль  $\text{NaOH}$  равное количество молей  $\text{CH}_3\text{COOH}$  будет превращено в  $\text{CH}_3\text{COONa}$ :

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,84;$$

в) При разбавлении раствора в 100 раз:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,76.$$

**Пример.** Вычислить pH буферной смеси, состоящей из  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и содержащей по 0,1 моль каждого из веществ. Показать, как изменяется pH при добавлении к 1 л смеси: а) 0,01 моль  $\text{HCl}$ ; б) 0,01 моль  $\text{NaOH}$ ; в) при разбавлении смеси водой в 10 раз.

*Решение.*

pH аммонийного буфера рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{ион}}}{N_{\text{ион}}};$$

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,25.$$

а) Если к 1 л этой смеси прибавить 0,01 моль  $\text{HCl}$ , то 0,01 моль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  превратится в равное число молей  $\text{NH}_4\text{OH}$ :

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 9,15;$$

б) При добавлении 0,01 моль  $\text{NaOH}$  равное количество молей  $\text{NH}_4\text{OH}$  будет превращено в  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,11}{0,09} = 9,33;$$

в) При разбавлении раствора в 10 раз:

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,01}{0,01} = 9,25.$$

**Пример.** Вычислить, как изменится pH ацетатного буфера при увеличении:

а) концентрации 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 10 раз;

б) концентрации 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в 10 раз.

*Решение.*

Концентрации кислоты и соли в условии а) и б) стали равными 1 М.

Поэтому

$$\text{а) pH} = 4,76 - \lg \frac{1}{0,1} = 3,76;$$

$$\text{б) pH} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{1} = 5,76.$$

## 1.8. Гидролиз солей в химическом анализе

Многие соли в водном растворе подвергаются гидролизу, который приводит к изменению pH раствора.

Гидролизу подвергаются соли, образованные одним слабым компонентом, другим сильным или двумя слабыми. В табл. 3 приведены сильные и слабые электролиты, образующие соли, подвергающиеся гидролизу.

Таблица 3

Компоненты электролитов, образующих соли

	Компоненты	
	сильные	слабые
Кислоты	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> и др.	HCN, CH <sub>3</sub> COOH, HNO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и др.
Основания	KOH, NaOH, Ca(OH) <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH, Zn(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> и др.

С количественной стороны гидролиз характеризуется *степенью гидролиза*, под которой понимают отношение концентрации гидролизованной части соли к общей концентрации ее в растворе, и *константой гидролиза K*.

1. Для соли, образованной сильным основанием – слабой кислотой, например, KCN (образована KOH + HCN), степень гидролиза, константа гидролиза и pH рассчитываются по формулам:

$$K_r = \frac{K_a}{\hat{E}_{\hat{e}\hat{e}\hat{n}\hat{e}}}; \quad h \approx \sqrt{\frac{K_a}{\hat{E}_{\hat{e}\hat{e}\hat{n}\hat{e}} \cdot \tilde{N}_{\hat{n}\hat{i}\hat{e}}}}; \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{сол}},$$

где  $K_B$  – ионное произведение воды;  $K_{\text{кисл}}$  – константа диссоциации слабой кислоты;  $C_{\text{сол}}$  – концентрация соли ( $\text{p}K_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{кисл}}$ ).

2. Для соли, образованной слабым основанием – сильной кислотой, например, NH<sub>4</sub>Cl (образована NH<sub>4</sub>OH + HCl), степень гидролиза, константа гидролиза и pH рассчитываются по формулам:

$$K_r = \frac{K_a}{\hat{E}_{\hat{i}\hat{n}\hat{i}}}; \quad h \approx \sqrt{\frac{\hat{E}_{\hat{a}}}{\hat{E}_{\hat{i}\hat{n}\hat{i}} \cdot \tilde{N}_{\hat{n}\hat{i}\hat{e}}}}; \quad \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{сол}},$$

где  $K_{\text{осн}}$  – константа диссоциации слабого основания ( $\text{p}K_{\text{осн}} = -\lg K_{\text{осн}}$ ).



Степень гидролиза  $h$  зависит от природы слабого компонента, температуры и концентрации соли ( $C_{\text{сол}}$ ). С разбавлением и нагреванием раствора соли степень гидролиза увеличивается.

3. Для соли, образованной слабым основанием — слабой кислотой, например,  $\text{NH}_4\text{CN}$  (соль образована  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN}$ ), степень гидролиза, константа гидролиза и pH рассчитываются по формулам:

$$K_a = \frac{K_{\hat{a}}}{K_{\hat{\text{ни}}} \cdot K_{\hat{\text{еене}}}}; \quad \frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{\hat{a}}}{K_{\hat{\text{ни}}} \cdot K_{\hat{\text{еене}}}}};$$

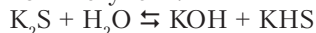
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}}.$$

Для таких солей степень гидролиза  $h$  не зависит от концентрации (разбавления).

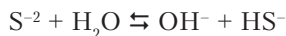
Соли, в которых слабым компонентом является многоосновная кислота ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.) или многокислотное основание ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и др.), подвергаются ступенчатому гидролизу.

**Пример.** Вычислить, во сколько раз степень гидролиза соли  $\text{K}_2\text{S}$  по I-й ступени больше, чем по II-й.

*Решение.* Ступенчатый гидролиз соли идет преимущественно по I-й ступени:



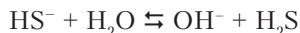
или в ионном виде



Гидролиз соли по II-й ступени идет ничтожно мало:



или в ионном виде



Зная из таблиц значения констант ступенчатой диссоциации слабого компонента соли (кислоты  $\text{H}_2\text{S}$ ), можно рассчитать степень гидролиза соли по I-й ( $h_1$ ) и по II-й ( $h_2$ ) ступеням ( $K_{\text{HS}^-} = 1,2 \cdot 10^{-15}$ ,  $K_{\text{H}_2\text{S}} = 5,7 \cdot 10^{-8}$ ):

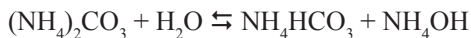
$$h_1 = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{HS}^-} \cdot C_{\text{сол}}}}; \quad h_2 = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot C_{\text{сол}}}};$$

$$\frac{h_1^2}{h_2^2} = \frac{5,7 \cdot 10^{-8}}{1,2 \cdot 10^{-15}} \approx 50 \cdot 10^6; \quad \frac{h_1}{h_2} \approx 7,5 \cdot 10^3.$$

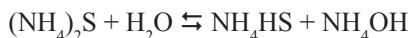
Степень гидролиза по I-й ступени в 7500 раз превышает степень гидролиза по II-й ступени.

В аналитической практике гидролиз часто мешает выполнению аналитических реакций и его необходимо подавлять.

Например, при осаждении катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  карбонатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  необходимо прибавлять  $\text{NH}_4\text{OH}$  для подавления гидролиза этого реагента:

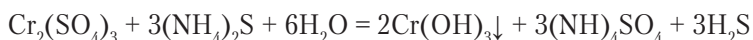


При осаждении  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  действием сульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  также необходимо добавление  $\text{NH}_4\text{OH}$  для подавления гидролиза:



Соли, образованные некоторыми катионами и слабыми кислотами (например,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и др.), гидролизуются в такой степени, что практически в водных растворах не существуют. Например, хотя большинство катионов осаждается сульфидом аммония в виде сульфидов, ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  осаждаются в виде гидроксидов  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Это происходит потому, что концентрация ионов  $\text{OH}^-$ , возникающая в растворе при гидролизе, достаточна, чтобы произведения растворимости  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  были превышены и гидроксиды выпали в осадок. У других катионов этого не наблюдается, так как их гидроксиды более растворимы, чем сульфиды.

Процесс, происходящий при осаждении  $\text{Cr}^{3+}$ , можно выразить уравнением



Если введение в раствор продуктов, получающихся при гидролизе, подавляет гидролиз, то связывание одного из продуктов в результате какой-нибудь реакции, наоборот, усиливает гидролиз.

Гидролиз не всегда препятствует выполнению аналитических определений. Нередко его используют для обнаружения или отделения ионов. Когда ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  удаляют из раствора действием ацетата натрия  $\text{NaCH}_3\text{COOH}$ , в осадок выпадают не средние, а основные соли, образующиеся в результате гидролиза:



## Глава 2

# ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Выполняя такие аналитические операции, как осаждение или отделение ионов, промывание и растворение осадков, имеют дело с гетерогенными системами.

Любой осадок хоть в незначительной степени, но растворяется. Над осадком находится насыщенный раствор растворенной доли осадка.

Произведение растворимости (ПР) — это произведение концентраций (точнее, активностей) ионов над осадком. Для  $\text{Ag}_2\text{S}$ :  $\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$ .

Величина ПР характеризует свойство осадка растворяться. *Как бы ни изменялись концентрации отдельных ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита, произведение их (при неизменной температуре) остается постоянной величиной.*

Образование осадков происходит лишь в том случае, если произведение концентраций (активностей) ионов превысит величину произведения растворимости осаждаемого соединения при данной температуре:  $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > \text{ПР}$ .

**Пример.** Растворимость  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  при 20 °С равна  $3,17 \cdot 10^{-2}$  г/л. Вычислить его произведение растворимости.

*Решение.*

Вычисляют молярную концентрацию соли:

$$C(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = \frac{m, \text{ г/л}}{M(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} = \frac{3,17 \cdot 10^{-2}}{276} = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Согласно уравнению диссоциации растворенной части соли



концентрации ионов будут равны

$$[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \quad \text{и} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$