Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ СПО

3-е издание, исправленное и дополненное

Рекомендовано Учебно–методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебника для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

Книга доступна в электронной библиотечной системе biblio-online.ru

Москва ▪ Юрайт ▪ 2016

УДК 543(075.32)
ББК 24.4я723
Х27

Настоящая методическая разработка выполнена в рамках инновационной образовательной программы Национальнго исследовательского университета «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 Национальнго исследовательского университета «МИЭТ»;

Никитина Нина Георгиевна — кандидат химических наук, доцент кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национальнго 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.

Х27 Аналитическая химия : учебник и практикум для СПО / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016. — 278 с. — Серия : Профессиональное образование.

ISBN 978-5-9916-7653-3

В учебнике изложены основные понятия аналитической химии, особенности качественного и количественного анализа (гравиметрических и титриметрических методов). Даны теоретические обоснования методов, приведены примеры расчетов. Наряду с описанием методик анализа приводятся контрольные вопросы и задачи.

Содержание учебника соответствует методическим требованиям, предъявленным к учебным изданиям.

Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования технического профиля. Может быть использовано сотрудниками экологических лабораторий, занимающихся химическим анализом.

УДК 543(075.32)
ББК 24.4я723

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

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

ISBN 978-5-9916-7653-3

Оглавление

Введение..... 6

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Глава 1. Химическое равновесие в гомогенных системах 10

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 (pH и pOH) 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

Глава 2. Химическое равновесие в гетерогенных системах 27

Глава 3. Комплексные соединения в химическом анализе 31

3.1. Общая характеристика комплексных соединений и их применение 31
3.2. Устойчивость комплексных соединений 32

Глава 4. Окислительно-восстановительные реакции в химическом анализе 39

Контрольные вопросы и упражнения к главам 1—4 42

Глава 5. Частные реакции и ход анализа смеси катионов и анионов 47

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
Контрольные вопросы и упражнения 152

ЧАСТЬ ВТОРАЯ. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Глава 1. Гравиметрический анализ 157
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
Работа № 1. Определение серы в растворимых сульфатах.....179
Работа № 2. Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах 181
Работа № 3. Определение содержания хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ *в образцах* 182
Работа № 4. Определение содержания фосфат-иона 185
Работа № 5. Определение содержания железа (III) 186
Работа № 6. Определение никеля с диметилглиоксимом 188
Работа № 7. Осаждение гидроксида алюминия мочевиной (гомогенное осаждение).....190
Работа № 8. Определение железа и алюминия при совместном присутствии 191
Работа № 9. Определение магния 8-оксихинолином.....192
Работа № 10. Определение цинка 8-оксихинолином.....193
Работа № 11. Определение цинка антраниловой кислотой 195
Контрольные вопросы и упражнения.....196

Глава 2. Титриметрический анализ 202
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
Работа № 1. Приготовление рабочего титрованного раствора соляной кислоты.....215
Работа № 2. Определение карбонатной жесткости воды.....217
Работа № 3. Определение NaOH *и* Na_2CO_3 *при совместном присутствии* 218
Работа № 4. Приготовление рабочего титрованного раствора щелочи 220

Работа № 5. Определение содержания аммиака в солях аммония методом обратного титрования 221
Работа № 6. Определение соляной и борной кислот при совместном присутствии 223
Работа № 7. Определение солей аммония методом замещения 224
Контрольные вопросы и упражнения 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
Работа № 8. Приготовление рабочего раствора перманганата калия 237
Работа № 9. Определение хрома в $K_2Cr_2O_7$ *методом обратного титрования с* $KMnO_4$ 239
Работа № 10. Определение пероксида водорода 241
2.5.2. Иодометрия 242
Работа № 11. Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия 245
Работа № 12. Определение содержания меди 248
Работа № 13. Определение содержания нитритов в растворе 249
Работа № 14. Определение железа (III) *и меди* (II) *при совместном присутствии* 251
2.5.3. Хроматометрия 252
Работа № 15. Определение железа (II) *в растворе* 254
Контрольные вопросы и упражнения 255
2.6. Комплексонометрическое титрование 259
2.6.1. Применение метода комплексонометрии для анализа 264
Работа № 16. Приготовление рабочего раствора ЭДТА 264
Работа № 17. Определение общей жесткости воды 265
Работа № 18. Определение содержания кальция и магния при совместном присутствии 267
Работа № 19. Определение никеля 268
Контрольные вопросы и упражнения 270

ПРИЛОЖЕНИЯ 272

ЛИТЕРАТУРА 278

Введение

Аналитическая химия — наука о методах качественного и количественного исследования состава вещества, научная основа химического анализа, без которого немыслима 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 титрометрии) — 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 учебнике 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 издания 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 студента 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 естественнонаучного 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.

Учебник может быть использован 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 $в$ молекулами вещества B:

$$aA + bB + \ldots = \text{продукты реакции}.$$

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

$$NaOH + HCl = H_2O + NaCl$$

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3$$

уравнения скоростей реакций имеют вид соответственно:

$$V = K[NaOH][HCl] \quad \text{и} \quad V = K[N_2][H_2]^3.$$

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:

$$CaO\ (тв) + CO_2(г) \leftrightarrows CaCO_3\ (тв)$$

$$V = K[CO_2].$$

$$CaCO_3(тв) + 2HCl(ж) = CaCl_2(ж) + H_2O(ж) + CO_2\uparrow(г)$$

$$V = K[HCl]^2.$$

Большинство реакций являются обратимыми. Например, при 350 °С

$$I_2 + H_2 \leftrightarrows 2HI$$

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

$V_1 = K_1[I_2]\cdot[H_2]$ — прямая реакция,

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

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]}.$$

В общем виде для реакции

$$aA + bB \leftrightarrows cC + dD$$

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

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 оказывается внешнее воздействие (меняется концентрация (давление) или температура, равновесие смещается в сторону, препятствующую этому воздействию*.

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

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

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 Аррениуса молекулы электролитов полностью или частично распадаются на противоположно заряженные ионы:

$$KCl \leftrightarrows K^+ + Cl^- \qquad Na_2SO_4 \leftrightarrows 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

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

$$H_2S \leftrightarrows H^+ + HS^- \quad \text{и далее} \quad HS^- \leftrightarrows H^+ + S^2$$

Молекула ортофосфорной кислоты H_3PO_4 диссоциирует ступенчато по трем ступеням:

$$H_3PO_4 \leftrightarrows H^+ + H_2PO_4^-$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$H^+ + HPO_4^-$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$H^+ + PO_4^{3-}$$

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

$$\alpha = \frac{C^1}{C_{\text{общ}}} \quad \text{и} \quad C^1 = C_{\text{общ}} \cdot \alpha \cdot n, \qquad (1)$$

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	$\alpha \le 0{,}03$	($\alpha \le 3\%$)
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:

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

Применив закон действия масс, получают константу диссоциации:

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

Константа диссоциации зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

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

$$AB \leftrightarrows A^+ + B^-.$$

Константа диссоциации имеет выражение

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

Если обозначить концентрацию исходного электролита C, то при степени диссоциации α 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 α очень мала, а величина $1 - \alpha \approx 1$. Поэтому для них

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

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 NH_4^+ и OH^- в 0,1 М растворе NH_4OH при 25 °С, а также степень диссоциации электролита ($K = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$, см. приложение 1).
Решение.

$$NH_4OH \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$$

Концентрации ионов $[NH_4^+]$ и $[OH^-]$ рассчитываются по уравнению

$$[NH_4^+] = [OH^-] = C\alpha = C \cdot \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{KC} = \cdot \sqrt{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1} =$$

$= 1{,}34 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

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 α 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 (α = 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 Na^+, K^+ и Cl^- образуются из полярных молекул воды гидратные оболочки — «шубы», они и понижают подвижность ионов. Поэтому определенная по электропроводности степень диссоциации (α) 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* (μ).Ионная сила раствора равна полусумме произведения концентраций всех присутствующих в растворе ионов на квадраты их зарядов:

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

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:

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

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 $CaCl_2$ и 0,1 М HCl.

Решение.

$\mu = {}^1/_2\{[Ca^{2+}]\cdot z^2(Ca^{2+}) + 2[Cl^-]\cdot z^2(Cl^-) + [H^+]\cdot z^2(H^+) + [Cl^-]\times$
$\times z^2(Cl^-)\} = {}^1/_2\{0{,}5\cdot 2^2 + 2\cdot 0{,}5\cdot 1^2 + 0{,}1\cdot 1^2 + 0{,}1\cdot 1^2\} = 1{,}6.$

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, μ	Однозарядные ионы	Двузарядные 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 (pH и pOH)

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

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$

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 $1{,}8 \cdot 10^{-16}$):

$$K_{\text{равн}} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}.$$

Концентрация непродиссоциированных молекул воды величина постоянная, равная $[H_2O] = 55{,}37$ моль/л. Перенеся это значение в левую часть ($[H_2O] \cdot K_{\text{равн}}$), мы получим новую константу — $K_{\text{в}}$, называемую *ионным произведением воды*:

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

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

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 pH, рассчитанными по формуле

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

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

кислая ← $[H^+]$ → щелочная

нейтральная

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

pH

Значение pOH

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

Пример. Вычислить $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворе, если pH = 5.

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

Точное значение pH измеряют приборами — pH-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:

$$\underset{\text{красный}}{HInd} \leftrightarrows H^+ + \underset{\text{синий}}{Ind^-}$$

$$\xleftarrow{[H^+]} \qquad \xrightarrow{[OH^-]}$$

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):

$$\underset{\text{бесцветный}}{HInd} \leftrightarrows H^+ + \underset{\text{малиновый}}{Ind^-}$$

$$\xleftarrow{[H^+]} \qquad \xrightarrow{[OH^-]}$$

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

Вычисление концентрации водородных ионов $[H^+]$ *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:

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

Пример. Вычислить $[H^+]$ и pH 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 $[H^+] = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 1 =$ = 0,05 моль/л; $pH = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 1{,}3$.

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

$$HA \leftrightarrows H^+ + A^-$$

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

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

Пример. Вычислить $[H^+]$ и pH 0,2 н раствора уксусной кислоты.

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

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

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

Вычисление концентрации гидроксид-ионов $[OH^-]$ *и* pOH *в растворах оснований.* Эти вычисления аналогичны определению $[H^+]$ и pH в растворах кислот, что очевидно из примеров.

Пример. Вычислить $[OH^-]$, pOH и pOH 0,05 н раствора гидроксида натрия.

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

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