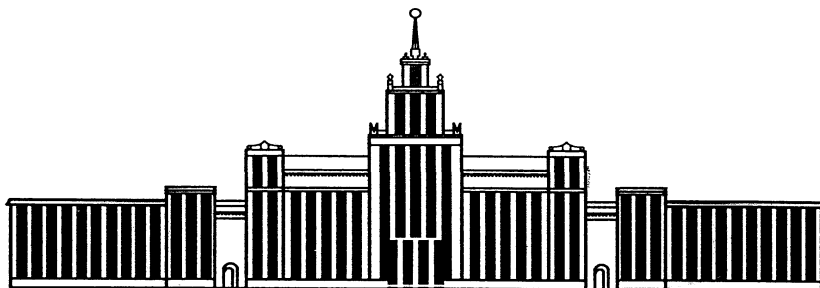


---

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---



---

ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

543(07)  
Д182

Е.И. Данилина, И.В. Иняев

**РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСИЙ  
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.  
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ,  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ**

Учебное пособие

---

Челябинск  
2013

---

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Южно-Уральский государственный университет  
Химический факультет

543(07)  
Д182

**Е.И. Данилина, И.В. Иняев**

**РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСИЙ  
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.  
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ,  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ**

**Учебное пособие**

Челябинск  
Издательский центр ЮУрГУ  
2013

УДК 543(075.8) + [544.34:543](075.8)  
Д182

*Одобрено*  
*учебно-методической комиссией химического факультета*

*Рецензенты:*

Толчев А.В., д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой общетехнических дисциплин Челябинского государственного педагогического университета;

Тюрин А.Г., д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической и аналитической химии Челябинского государственного университета.

**Данилина, Е.И.**

Д182 Расчеты равновесий в аналитической химии. Реакции окисления-восстановления, комплексообразования и осаждения: учебное пособие / Е.И. Данилина, И.В. Иняев. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – 65 с.

Учебное пособие предназначено для использования при изучении базовой дисциплины "Аналитическая химия". В нем даны теоретические основы расчета концентраций тех форм, в которых находятся различные протолиты и их смеси в воде и неводных растворителях. Основное внимание обращено на алгоритмы и пошаговое описание расчетов. Описано применение пакета программ Excel для расчета протолитических равновесий. Приведены задачи для самостоятельного решения.

Учебное пособие составлено в соответствии с ФГОС-3 и способствует выработке следующих профессиональных компетенций: владения основами теории фундаментальных разделов химии (ПК-2); способности применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-3); способности применять навыки работы с компьютерами в области познавательной и профессиональной деятельности (ОК-7); владения основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, навыками работы с компьютером как средством управления информацией (ОК-9).

УДК 543(075.8) + [544.34:543](075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2013

# 1. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

## 1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ

Равновесия в химических системах могут описываться как с помощью концентрационных констант равновесия, так и более точно – с помощью термодинамических констант равновесия. Термодинамическая константа не зависит от условий реакции и является величиной постоянной при постоянных температуре и давлении. Отличаются они тем, входят ли в выражения для расчета концентрации или активности (эффективные концентрации).

Активность и концентрация вещества в растворе связаны между собой через коэффициент активности:

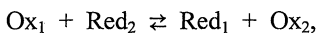
$$a_A = \gamma_A [A].$$

Коэффициент активности характеризует степень отклонения системы от идеальной из-за электростатических взаимодействий ионов, участвующих в изучаемой реакции, с посторонними (или собственными, если их концентрация высока) ионами. В идеальной системе  $a_A = [A]$  и коэффициент активности равен единице, т.е. электростатические взаимодействия отсутствуют. Коэффициенты активности зависят от концентрации и заряда ионов, которые содержатся в растворе (ионной силы). Концентрацию можно пересчитывать на активность и наоборот, пользуясь специальными таблицами, например, табл. П1 приложения.

Более подробно вопрос о термодинамических и концентрационных константах равновесия, а также целесообразности использования той или иной из них в определенных случаях расчета, рассмотрен в [1]. В аналитической химии, как правило, расчеты ведутся с использованием концентрационных констант равновесия. Такое допущение оправдано потому, что влияние химических факторов на равновесие гораздо больше, чем электростатических сил, поэтому пренебрежение последними при расчетах сложных равновесий не вносит ощутимую погрешность в результаты.

Все закономерности, описанные для общего случая, справедливы и для конкретных типов химических равновесий, в том числе для рассматриваемого в данном разделе окислительно-восстановительного.

Напоминаем, что окислительно-восстановительное равновесие – это равновесие, сопровождающееся перемещением или смещением электронов. Реакции такого рода могут протекать в растворах самопроизвольно, а в некоторых случаях требуют подвода энергии. В любом случае они состоят из двух одновременных процессов: окисление восстановителя (процесс отдачи электронов и повышения степени окисления) невозможно без одновременного восстановления окислителя (процесса приема электронов и понижения степени окисления). Продуктами реакции являются также окислитель и восстановитель, только более слабые. Таким образом, в любой окислительно-восстановительной реакции в равновесии находятся как минимум два вещества, причем каждое из них в окисленной и восстановленной форме. Например, для условных веществ, обозначенных "1" и "2":



где  $\text{Ox}_1$  и  $\text{Red}_1$  – соответственно, окисленная и восстановленная форма вещества 1;  $\text{Ox}_2$  и  $\text{Red}_2$  – окисленная и восстановленная форма вещества 2.

При описании каждый окислительно-восстановительный процесс можно представить как сумму двух полуреакций. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала обратимой полуреакции  $\text{Ox} + n e \rightleftharpoons \text{Red}$  от активностей окисленной ( $\text{Ox}$ ) и восстановленной ( $\text{Red}$ ) форм выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где  $E^0$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В;

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/(моль·град);

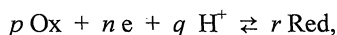
$T$  – абсолютная температура, К;

$F$  – число Фарадея,  $F = 96485$  Кл/моль;

$n$  – число электронов, участвующих в полуреакции (элементарном процессе).

Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для ряда распространенных систем приведены в табл. П2 приложения.

Если в полуреакции окисления либо восстановления участвуют ионы водорода, а также если полуреакция протекает с изменением числа частиц окисленной и восстановленной форм:



то активность ионов водорода и стехиометрические коэффициенты также учитываются в уравнении Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^p a_{\text{H}^+}^q}{a_{\text{Red}}^r}.$$

Если в реакции участвует твердое или жидкое вещество (не раствор!), то их активность принято принимать за единицу. Например, для металлического электрода, погруженного в раствор соли металла:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{Me}^{n+}}),$$

поскольку при стандартной температуре металлы (кроме ртути) – твердые вещества, и константа равновесия определяется только активностью соли металла, находящейся в растворе.

Для полуреакции  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

Активность воды принимается равной единице, как у любого конденсированного вещества; таким образом, в выражение ее не ставят.

Если подставить численные значения констант и перейти от натурального к десятичному логарифму, то при 25 °С уравнение Нернста принимает вид

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

При 20 °С предлогарифмический множитель равен 0,058/n.

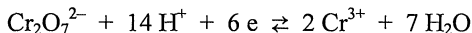
Как для всех расчетов химического равновесия, в конкретной ситуации следует принимать во внимание, насколько близки к единице коэффициенты активности (возможно ли вместо активности использовать равновесную концентрацию), нет ли побочных реакций. Обычно расчет ведется через концентрационную константу равновесия:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}.$$

Таким образом, для расчета окислительно-восстановительного потенциала системы чаще всего необходимо знать равновесные концентрации всех участников полуреакции, активности же – в отдельных случаях, при высокой ионной силе раствора.

**Пример 1.1.** Смешали 20 мл раствора бихромата калия с молярной концентрацией 0,20 моль/л и 30 мл раствора сульфата хрома (III) с молярной концентрацией 0,10 моль/л. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал полученной системы, если pH раствора равен 1.

**Решение.** Для полуреакции восстановления бихромат-иона



константа равновесия (уравнение Нернста) имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

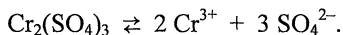
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал находим в табл. П2 приложения, он составляет 1,33 В.

Находим равновесные концентрации веществ, входящих в выражение константы равновесия. Поскольку после смешивания растворов общий объем стал равным  $V = 20 + 30 = 50$  мл, то и концентрации веществ изменились по сравнению с исходными.

Концентрация бихромата калия равна:

$$C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{20 \cdot 0,20}{50} = 0,080 \text{ моль/л};$$

и это же концентрация бихромат-ионов. В то время как концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  составляет величину, в два раза большую, чем концентрация сульфата хрома (III), в соответствии с уравнением диссоциации:



$$C(\text{Cr}^{3+}) = 2 \cdot \frac{30 \cdot 0,10}{50} = 0,12 \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов водорода в растворе с рН = 1 равна 0,10 моль/л.

Подставляем соответствующие числовые значения в уравнение Нернста:

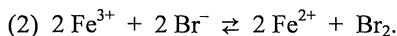
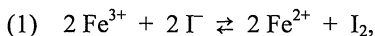
$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,080 \cdot (0,10)^{14}}{(0,12)^2} = 1,20 \text{ В.}$$

Для определения направления окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях (т.е. при концентрации или активности реагентов по 1 моль/л, температуре 25 °С и давлении 1 атм) необходимо найти разность стандартных потенциалов полуреакций, записанных в форме восстановления, т.е. так, как они записываются в справочниках. По соглашению о знаках электродных потенциалов (Стокгольм, 1953), термин "электродный потенциал" относится исключительно к полуреакциям, записанным в форме восстановления. Тот знак, который в таблице приписывается окислительно-восстановительному потенциалу, соответствует знаку заряда, приобретаемому системой в паре со стандартным водородным электродом (потенциал которого условно принят за 0 В). Разность стандартных потенциалов находят, не изменяя знаков потенциалов, приведенных в таблицах. Вычитать надо из стандартного потенциала той полуреакции, где находится *окислитель* реакции, стандартный потенциал полуреакции, где находится *восстановитель* реакции. Если разность – положительное число, то это указывает на протекание реакции слева направо. Эту разность иногда называют *электродвижущей силой* (ЭДС) реакции.

Другими словами, чем больше значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала, тем более сильным окислителем является окисленная форма электродной пары; соответственно, чем меньше  $E^0$ , тем более сильным восстановителем является восстановленная форма электродной пары.

**Пример 1.2.** Определите, может ли трехвалентное железо окислять иодид калия или бромид калия в стандартных условиях.

**Решение.** Записываем уравнения соответствующих реакций таким образом, чтобы железо (III) выступало как окислитель:



Находим по табл. П2 значения стандартных потенциалов:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771 \text{ В}; \quad E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = +0,536 \text{ В}; \quad E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = +1,087 \text{ В.}$$

Разность потенциалов полуреакции, где находится окислитель ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и полуреакций, где находится тот или иной восстановитель ( $\text{I}^-$  или  $\text{Br}^-$ ) равна:

$$(1) \quad \Delta E^0 = 0,771 - 0,536 = +0,236 \text{ В,}$$

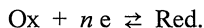
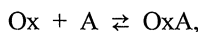
$$(2) \quad \Delta E^0 = 0,771 - 1,087 = -0,316 \text{ В.}$$

Положительная разность потенциалов указывает на протекание реакции в направлении окисления иодид-иона железом (III), и отрицательная разность потенциалов – на невозможность окисления им бромид-иона.

Одновременно можно ответить на обратный вопрос: будет ли иод или бром окислять железо (II). Если вычесть из потенциалов пар, где находятся предполагаемые окислители (иод и бром), потенциал пары  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , в первом случае получается отрицательное значение (реакция не идет), во втором случае – положительное (т.е. бром может выступать окислителем двухвалентного железа).

Окисленная и восстановленная формы реагента главной реакции могут, помимо всего прочего, вступать в кислотно-основные реакции, образовывать комплексы или малорастворимые соединения. Конкурирующие процессы оказывают влияние на концентрацию реагентов в главной (окислительно-восстановительной) реакции, следовательно, и на реальную величину потенциала. Раз величина стандартного потенциала зависит от формы существования компонентов полуреакции, ее можно рассчитать, зная константы равновесия этих побочных реакций. В ряде учебных пособий полученный в ходе такого расчета стандартный потенциал называется *формальным*.

Предположим, окисленная форма в полуреакции представляет собой малорастворимое соединение  $Ox_A$ . Тогда полуреакцию можно записать в виде двух уравнений:



Равновесие реакций осаждения определяется константой равновесия, в которой принимает участие твердое вещество. По этой причине константа равновесия записывается как произведение растворимости (ПР). Произведение растворимости любого малорастворимого вещества  $K_{тp}An_q$  имеет вид:

$$ПР(K_{тp}An_q) = a_{Kt}^p \cdot a_{An}^q.$$

Поскольку для вещества  $Ox_A$   $ПР = a_{Ox} \cdot a_A$ , то легко выразить активность окислителя из ПР и подставить в уравнение Нернста:

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{ПР}{a_{Red} a_A} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg ПР + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{a_{Red} a_A}.$$

Очевидно, что в стандартных условиях (когда активности восстановителя и иона  $A$  равны единице) последнее слагаемое равно нулю, достаточно учесть величину произведения растворимости.

Во многих случаях используют первые два слагаемых этого выражения как стандартный потенциал пары  $Ox_A/Red$ , обозначая его  $E_{Ox_A/Red}^0$ .

$$E_{Ox_A/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg ПР.$$

Выше было рассмотрено образование малорастворимого вещества окислителем, если же осадок образуется восстановителем, то в формулу для расчета



стандартного потенциала пары  $E^0_{\text{Ox/RedA}}$  необходимо подставлять  $\lg(1/\text{ПР})$ , следуя аналогичным рассуждениям.

**Пример 1.3.** Будет ли медь (II) окислять иодид-ион?

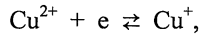
**Решение:** Согласно значениям стандартных потенциалов

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = +0,16 \text{ В}; \quad E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,536 \text{ В},$$

двухвалентная медь не может окислять иодид-ион. В самом деле, вычитая из стандартного потенциала электродной пары, в которой находится заявленный окислитель, стандартный потенциал пары иод/иодид (который назван восстановителем), мы получим отрицательное число.

$$\Delta E^0 = 0,16 - 0,536 = -0,376 \text{ В}.$$

Однако известно, что одновалентная медь образует малорастворимый иодид  $\text{CuI}$  (его произведение растворимости  $\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ ), следовательно, полуреакция должна быть представлена в виде двух уравнений:

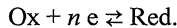
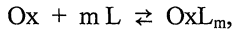


По формуле находим формальный потенциал пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  в присутствии иодид-иона:

$$E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{\text{ПР}} = 0,16 + 0,059 \lg \frac{1}{1,1 \cdot 10^{-12}} = 0,85 \text{ В}.$$

Таким образом, в реальности  $\Delta E^0 = 0,85 - 0,536 = +0,314 \text{ В}$ ; следовательно, окисление будет происходить, что и используется в иодометрическом определении меди (II).

Еще чаще компоненты окислительно-восстановительного процесса образуют различные комплексы. Предположим, окисленная форма связана в комплексное соединение, тогда полуреакция представляется сочетанием реакций комплексообразования и окислительно-восстановительной полуреакции



Хотя комплексообразование происходит, как известно, ступенчато, в условиях большого избытка лиганда можно считать, что образуется только  $\text{OxL}_m$  с соответствующей константой устойчивости:

$$\beta_m = \frac{a_{\text{OxL}_m}}{a_{\text{Ox}} a_{\text{L}}^m}.$$

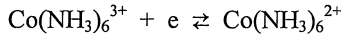
Применив вышеприведенные рассуждения образования малорастворимого вещества, т.е. выразив  $a_{\text{Ox}}$  из константы устойчивости и подставив в уравнение Нернста, получаем

$$E^0_{\text{OxL}_m/\text{Red}} = E^0_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m}.$$

Нетрудно показать, что если в комплекс связана восстановленная форма ( $\text{RedL}_p$ ), то в выражение будет входить  $\lg \beta_p$ ; а если обе формы связаны в комплексные соединения, то справедливо выражение:

$$E_{\text{OxL}_m/\text{RedL}_p}^0 = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\beta_p}{\beta_m}.$$

**Пример 1.4.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал полуреакции



исходя из величин стандартного потенциала  $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = 1,81$  В и констант устойчивости комплексов:  $\beta(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}) = 4,57 \cdot 10^{33}$ ;  $\beta(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}) = 2,45 \cdot 10^4$ .

**Решение.** Рассчитать стандартный потенциал можно, подставив в вышеприведенную формулу указанные значения.

$$E_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}}^0 = 1,81 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{2,45 \cdot 10^4}{4,57 \cdot 10^{33}} = 0,083 \text{ В.}$$

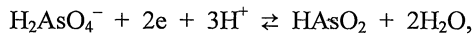
Нередко бывает так, что вещества, участвующие в окислительно-восстановительных реакциях, являются слабыми основаниями или кислотами. Тогда следует учитывать возможность протекания протонирования и депротонирования. Если протонируется окислитель  $\text{HOx} + n e \rightleftharpoons \text{Red} + \text{H}^+$ , то

$$E_{\text{HOx}/\text{Red}}^0 = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_A(\text{HOx}),$$

а если протонируется и окисленная, и восстановленная формы, то

$$E_{\text{HOx}/\text{HRed}}^0 = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_A(\text{HOx})}{K_A(\text{HRed})}.$$

**Пример 1.5.** Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



исходя из величин  $E^0(\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-) = 0,609$  В;  $K_A(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) = 1,15 \cdot 10^{-7}$  и  $K_A(\text{HAsO}_2) = 5,0 \cdot 10^{-10}$ .

**Решение.** Поскольку протонируется и окисленная, и восстановленная форма, используем более общее выражение

$$\begin{aligned} E_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2}^0 &= E_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{K_A(\text{H}_2\text{AsO}_4^-)}{K_A(\text{HAsO}_2)} = \\ &= 0,609 + 0,029 \lg \frac{1,15 \cdot 10^{-7}}{5,0 \cdot 10^{-10}} = 0,68 \text{ В.} \end{aligned}$$

Можно считать, что в реальных условиях сложной химической системы, которая представляет собой смесь разнообразных компонентов, окислительно-

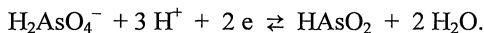
восстановительную способность характеризует величина формального потенциала. Собственно стандартные потенциалы пригодны для расчетов равновесий в системах лишь в тех случаях, когда можно пренебречь электростатическими взаимодействиями и конкурирующими химическими реакциями с участием окисленной или восстановленной формы.

Формальный потенциал в отличие от стандартного зависит от ионной силы раствора, а также от природы и концентрации посторонних электролитов. Если константы конкурирующих равновесий и концентрации посторонних электролитов известны, а ионная сила не слишком высока, то есть ее влиянием можно пренебречь, то из величины стандартного потенциала полуреакции можно рассчитать формальный потенциал и использовать его в дальнейших расчетах, что способствует уменьшению погрешностей.

**Пример 1.6.** Рассчитайте, будет ли мышьяк (V) окислять иодид-ион в 1 М растворе соляной кислоты и в растворе  $\text{NaHCO}_3$  ( $\text{pH} \approx 8$ ).

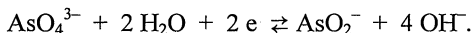
**Решение.** В условиях задачи оговорена различная концентрация иона водорода: в 1 М растворе сильной кислоты  $[\text{H}^+] = 1 \text{ М}$ , а при  $\text{pH} 8$   $[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ М}$ . Это важно, т.к. в кислом растворе наблюдается протонирование мышьяка (V) и мышьяка (III), что влияет на значение стандартного потенциала.

В примере 1.5 был рассчитан стандартный потенциал электродной пары  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2$ , соответствующей состоянию мышьяка (V) и мышьяка (III) в сильноокислой среде.



Полученная величина составила 0,68 В.

В щелочной среде депротонирование приводит к сосуществованию форм  $\text{AsO}_4^{3-}$  и  $\text{AsO}_2^-$ :



Соответствующий электродный потенциал равен  $-0,71 \text{ В}$ .

Тогда в среде 1 М соляной кислоты

$$E_{\text{кисл}} = E_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-][\text{H}^+]^3}{[\text{HAsO}_2]} = 0,68 + 0,029 \lg 1 = 0,68 \text{ В},$$

а в слабощелочной среде, где величина  $\text{pH} 8$  соответствует величине  $\text{pOH} = 14 - 8 = 6$ , выражение записывается как:

$$E_{\text{щел}} = E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_2^-][\text{OH}^-]^4} = -0,71 + 0,029 \lg 1/(10^{-6})^4 = -0,014 \text{ В}.$$

Сравнение с потенциалом полуреакции иод/иодид ( $+0,536 \text{ В}$  по табл. П2 приложения) показывает, что в кислой среде мышьяк (V) может выступать окислителем, а в среде бикарбоната натрия, ввиду того, что  $-0,014 < 0,536$ , реакция идет в обратном направлении, иодид-ион не может быть окислен. Если не учесть реальную концентрацию иона водорода, то можно прийти к грубо ошибочному заключению, что мышьяк (V) способен в слабощелочной среде окислять иодид, т.к.  $0,56 > 0,536$ .

Однако, пользуясь таблицей окислительно-восстановительных потенциалов и даже учитывая условия, в которых находятся вещества, не следует забывать, что приведенные в таблице потенциалы являются стандартными, т.е. относятся к концентрациям  $[Ox] = [Red] = 1 \text{ M}$ . С изменением концентраций будет меняться и значения потенциалов, в соответствии с уравнением Нернста. Результатом этого может являться изменение направления реакции на прямо противоположное.

**Пример 1.7.** Судя по величинам  $E^0$  для пар  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} \downarrow$  ( $-0,14 \text{ В}$ ) и  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} \downarrow$  ( $-0,13 \text{ В}$ ), металлическое олово должно восстанавливать свинец (II). Можно ли сказать то же самое, если концентрацию ионов  $\text{Sn}^{2+}$  оставить  $1 \text{ M}$ , а концентрацию ионов  $\text{Pb}^{2+}$  уменьшить до  $0,1 \text{ M}$ ?

**Решение.** Как легко вычислить по уравнению Нернста, равновесный окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} \downarrow$  равен

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Pb}^{2+}] = -0,13 + 0,029 \cdot (-1) = -0,159 \text{ В}.$$

Таким образом, он станет меньше, чем окислительно-восстановительный потенциал для пары  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} \downarrow$ , и олово в этих условиях не будет восстанавливать свинец (II).

До сих пор мы рассматривали влияние различных факторов на полуреакции, которые характеризуются соотношением окисленной и восстановленной форм одного и того же элемента. Окислительно-восстановительная реакция является сочетанием двух полуреакций. Направление и глубина протекания реакции определяется величиной константы равновесия, которая связана с разностью стандартных потенциалов электродной пары, в которой находится окислитель, и электродной пары, в которой находится восстановитель данной реакции. Константу равновесия представляют в логарифмической форме:

$$\lg K_{\text{равн}}^0 = \frac{n\Delta E^0}{0,059}.$$

где  $n$  – общее число электронов, участвующих в реакции окисления-восстановления (наименьшее общее кратное).

Условную константу равновесия, определяющую направление и глубину окислительно-восстановительной реакции в реальных условиях, рассчитывают через разность формальных потенциалов:

$$\lg K'_{\text{равн}} = \frac{n\Delta E^{0'}}{0,059}.$$

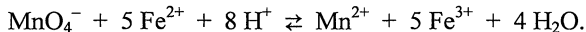
Если величина  $K_{\text{равн}} \geq 1$  (или  $\Delta E > 0$ ), то реакция протекает слева направо, при  $K_{\text{равн}} \leq 1$  (или  $\Delta E < 0$ ) – в обратном направлении.

**Пример 1.8.** Вычислите равновесные концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{MnO}_4^-$  в растворе, полученном при смешивании 20,0 мл 0,100 М раствора  $\text{KMnO}_4$  и 20,0 мл 0,100 М раствора  $\text{FeSO}_4$  при pH 0.

**Решение.** Концентрации веществ после смешивания растворов равны:

$$C(\text{KMnO}_4) = \frac{20 \cdot 0,100}{40} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}; C(\text{FeSO}_4) = \frac{20 \cdot 0,100}{40} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

В растворе протекает реакция:



При pH = 0 концентрация иона водорода  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^0 = 1 \text{ М}$ . Таким образом, формальные потенциалы полуреакций равны стандартным потенциалам, и выражение для константы равновесия записывается через разность стандартных потенциалов. Сами стандартные потенциалы систем можно видеть в табл. П2 приложения.

$$\lg K_{\text{равн}}^0 = \frac{n\Delta E^0}{0,059} = \frac{(1,51 - 0,771) \cdot 5}{0,059} = 62,6.$$

Значение самой константы равновесия, таким образом, составляет антилогарифм этой величины, т.е.  $4,0 \cdot 10^{62}$ .

Большая величина константы свидетельствует о том, что равновесие практически полностью сдвинуто вправо (реакция идет практически до конца). Пользуясь стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции, можно найти равновесные концентрации всех ее участников. Концентрация  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$  равны между собой, но перед  $\text{Fe}^{2+}$  имеется стехиометрический коэффициент, равный 5. Следовательно, железо находится в недостатке по отношению к перманганат-иону, и количество продуктов, марганца (II) и железа (III), рассчитывается по его концентрации.

$$C(\text{Fe}^{3+}) = C(\text{Fe}^{2+}) = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}; C(\text{Mn}^{2+}) = C(\text{Fe}^{2+})/5 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Что касается концентрации перманганат-иона, то в реакции используется  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а в избытке остается  $(5,0 - 1,0) \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Исходя из величины константы равновесия реакции, можно посчитать и оставшуюся равновесную концентрацию  $\text{Fe}^{2+}$ :

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} (5,0 \cdot 10^{-2})^5}{4,0 \cdot 10^{-2} [\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot 1^8} = 4,0 \cdot 10^{62}.$$

$$\text{Находим } [\text{Fe}^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-14} \text{ М}.$$

## 1.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

- Вычислить окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем: а)  $[\text{MnO}_4^-] = 1$  моль/л,  $[\text{Mn}^{2+}] = 1$  моль/л,  $[\text{H}^+] = 10^{-1}$  моль/л; б)  $[\text{MnO}_4^-] = 1$  моль/л,  $[\text{Mn}^{2+}] = 1$  моль/л, pH 3,0; в)  $[\text{MnO}_4^-] = 1$  моль/л,  $[\text{Mn}^{2+}] = 1$  моль/л, pH 5,0; г)  $[\text{MnO}_4^-] = 0,027$  моль/л,  $[\text{Mn}^{2+}] = 0,013$  моль/л, pH 6,59; д) 0,2 моль/л  $\text{KMnO}_4$ , 0,4 моль/л  $\text{MnSO}_4$ , 0,5 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

2. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , если отношение молярных концентраций окисленной и восстановленной форм в растворе равно: а) 1:1; б) 10:1; в) 1:10.
3. Как изменится окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  по сравнению со стандартным, если: а) увеличить концентрацию окисленной формы в 20 раз; б) увеличить концентрацию восстановленной формы в 5 раз?
4. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал электрода, опущенного в раствор, в котором молярные концентрации перманганата калия и сульфата марганца одинаковы, а рН равен 1.
5. Чему равен окислительно-восстановительный потенциал электрода, опущенного в раствор, 1 л которого содержит по 0,01 моль бромата калия, бромида калия и рН которого равен 2?
6. Как изменится окислительно-восстановительный потенциал электрода, опущенного в раствор, содержащий хлорат калия и хлорид калия в равных молярных концентрациях, если рН этого раствора изменить от 5 до 1?
7. Чему равен окислительно-восстановительный потенциал раствора, в котором молярные концентрации иодата калия и иодида калия равны  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, соответственно, при рН раствора 2?
8. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем 0,2 моль/л  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0,3 моль/л  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и 0,5 моль/л  $\text{HNO}_3$ .
9. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал системы, полученной при смешивании 30 мл 0,15 моль/л раствора сульфата церия(IV) с 20 мл 0,050 моль/л раствора сульфата церия(III)?
10. Смешали растворы перманганата калия и сульфата марганца(II) с в объемном соотношении 1:10. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал полученного раствора, если концентрации исходных растворов составляли по 0,1 моль/л, а рН полученного раствора равен 2.
11. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал раствора, полученного при смешивании 30 мл 0,20 моль/л раствора бромата калия, 60 мл 0,10 моль/л раствора бромида калия и 10 мл 0,050 моль/л раствора серной кислоты.
12. Чему равен окислительно-восстановительный потенциал раствора, полученного смешиванием 100 мл 0,10 моль/л раствора дихромата калия, 50 мл 0,10 моль/л раствора хлорида хрома(III) и 100 мл 0,125 моль/л раствора серной кислоты?
13. В 200 мл раствора серной кислоты растворили 0,0400 г сульфата железа(III) и 0,304 г сульфата железа(II). Чему равен окислительно-восстановительный потенциал полученного раствора?
14. В 100 мл воды растворили 0,588 г дихромата калия и 2,234 г хлорида хрома(III). Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал полученного раствора, если рН его равен 6.

15. Окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  равен 0,20 В. Чему равно отношение молярных концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пары в растворе?
16. Окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  равен 0,712 В. Чему равно отношение молярных концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пары в растворе?
17. При каком значении pH окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$  в кислой среде составляет 1,28 В, если молярные концентрации окисленной и восстановленной форм равны между собой?
18. Смешаны подкисленные серной кислотой 0,10 моль/л раствор перманганата калия и 0,40 моль/л раствор сульфата марганца(II) в объемном соотношении 4:1. Рассчитать pH полученного раствора, если окислительно-восстановительный потенциал этого раствора равен 1,175 В.
19. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\bar{e} = 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , зная величину стандартного потенциала пары  $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$ .
20. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\bar{e} = \text{Al} + 4\text{OH}^-$ , исходя из величины стандартного потенциала полуреакции  $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$ .
21. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{HgI}_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Hg} + 4\text{I}^-$ , исходя из величины стандартного потенциала полуреакции  $\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$  равен 0,854 В.
22. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , если стандартный потенциал полуреакции  $2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  равен 1,52 В.
23. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , из величины стандартного потенциала полуреакции  $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ .
24. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 2\bar{e} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , исходя из величины стандартного потенциала пары  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_3\text{AsO}_3$ .
25. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{AgI} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{I}^-$  из величины  $E^0$  полуреакции  $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$ .
26. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\bar{e} = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$  из величины стандартного потенциала полуреакции  $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$ .
27. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\bar{e} = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$  из величины стандартного потенциала полуреакции  $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$ .
28. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{AlF}_6^{3-} + 3\bar{e} = \text{Al} + 6\text{F}^-$  из величины стандартного потенциала полуреакции  $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$ .
29. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\bar{e} = \text{Bi}^{3+} + 3\text{OH}^-$  из величины стандартного потенциала полуреакции  $\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Bi}$ .
30. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$  из величины стандартного потенциала полуреакции  $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$ .
31. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}$  из величины стандартного потенциала полуреакции  $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$ .

32. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{Cu}^{2+} + 3\text{I}^- + \bar{e} = \text{CuI} + \text{I}_3^-$ , исходя из величины стандартного потенциала пары  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$ .
33. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{Fe(CN)}_6^{3-} + \bar{e} = \text{Fe(CN)}_6^{4-}$  исходя из величины стандартного потенциала пары  $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}$ .
34. Рассчитайте потенциал полуреакции  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \bar{e} = \text{CuCl}$  в 0,5 М растворе  $\text{HCl}$ , исходя из величины стандартного потенциала полуреакции  $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$ .
35. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu(NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3$  в 2,0 М растворе аммиака, исходя из величины стандартного потенциала полуреакции  $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$ .
36. Рассчитайте потенциал полуреакции  $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  при  $\text{pH } 1,00$ .
37. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции  $\text{Ag(CN)}_4^{3-} + \bar{e} = \text{Ag} + 4\text{CN}^-$  в 2 М растворе цианида калия.
38. Рассчитайте потенциал полуреакции  $\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- + \bar{e} = \text{Cu(CN)}_4^{3-}$  в 1 М растворе цианида калия.
39. Рассчитайте потенциал полуреакции  $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  при:  
а)  $\text{pH } 5$ ; б)  $\text{pH } 7,00$ ; в)  $\text{pH } 10,0$ .
40. Вычислите константы равновесия окислительно-восстановительных реакций:
- $2\text{HNO}_3 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;
  - $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2$ ;
  - $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{H}^+ + \text{S} + 2\text{I}^-$ ;
  - $2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+$ ;
  - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ;
  - $2\text{MnO}_4^- + 5\text{HNO}_2 + \text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ ;
  - $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+$ ;
  - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Cl}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ;
  - $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ;
  - $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ ;
  - $3\text{N}_2\text{H}_2 + 2\text{BrO}_3^- = 3\text{N}_2 + 2\text{Br}^- + 6\text{H}_2\text{O}$ ;
  - $\text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$ ;
  - $\text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$ ;
  - $10\text{Fe}^{2+} + 2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ = 10\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;
  - $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
41. В каком направлении пойдут эти реакции при смешении эквимольных количеств реагентов? Рассчитайте константу равновесия и определите направление реакции  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_3^-$ : а) при  $\text{pH} = -0,6$ ; б)  $\text{pH} = 5,0$ .
42. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами  $\text{BrO}_3^-$  и  $\text{Br}^-$  при  $\text{pH } 2,0$ ; укажите фактор эквивалентности окислителя.
43. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Ce(IV)}$  в 1 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

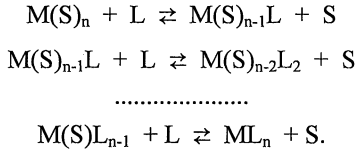


44. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{Cu(II)}$ , в котором потенциал водородного электрода равен +0,05 В. При каком значении pH реакция не происходит ( $K \leq 1$ )?
45. Определите направление и рассчитайте константу равновесия реакции между арсенитом натрия и иодом в смеси 0,01 М угольной кислоты и 0,02 М гидрокарбоната натрия.
46. Определите направление и рассчитайте константу равновесия реакции между хлоридом олова (II) и хлоридом железа (III) в отсутствие и присутствии 1 М фторида натрия.
47. Вычислить равновесные концентрации ионов  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе, полученном смешением 20 мл 0,1 М и 20 мл 0,1 М при pH 1,0.
48. Рассчитайте равновесные концентрации ионов  $\text{Cd(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$  после встряхивания 0,05 М раствора  $\text{CdSO}_4$  с избытком железных опилок.
49. В 1 л раствора, содержащего 0,1 М  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 1 М  $\text{HCl}$ , растворили 33,2 г  $\text{KI}$ . Вычислить равновесные концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$ .
50. Вычислить равновесные концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе, содержащем 0,2 М  $\text{CrCl}_3$  и 0,3 М  $\text{H}_2\text{O}_2$  при pH 1.
51. Рассчитать равновесные концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$  в растворе, полученном растворением 16,6 г  $\text{KI}$  и 16,22 г  $\text{FeCl}_3$  в 1 л 1 М хлороводородной кислоты.
52. К раствору 0,2 М  $\text{MnSO}_4$  прибавили избыток  $\text{NaBiO}_3$  при pH 0. Вычислить равновесные концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ .
53. Рассчитать равновесные концентрации  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{Cl}_2$  в растворе, содержащем 0,05 М  $\text{HNO}_2$  и 0,02 М  $\text{KClO}_3$  при pH 1.
54. Вычислить равновесные концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в растворе, полученном смешением равных объемов 0,12 М  $\text{FeSO}_4$  и 0,02 М  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при pH 1.
55. Вычислить равновесные концентрации ионов  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе, полученном растворением 3,02 г  $\text{MnSO}_4$  в 1 л 0,05 М  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  при pH 2.
56. Вычислить равновесные концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$  в растворе, полученном растворением 29,4 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 99,6 г  $\text{KI}$  в 1 литре воды при pH 1.
57. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал в растворе, полученном смешением 20 мл 0,05 М  $\text{Na}_2\text{AsO}_3$  и 18 мл 0,05 М  $\text{I}_2$  при pH 8,0.
58. Рассчитайте произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , зная величину стандартного потенциала полуреакции  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$ . Определите произведение растворимости  $\text{AgI}$ , если потенциал системы  $\text{Ag} | \text{AgI} (\text{нас}), 1 \text{ M KI}$  равен -0,151 В.
59. Определите произведение растворимости  $\text{AgBr}$ , если ЭДС гальванического элемента  $\text{Ag} | \text{AgBr} (\text{нас}) || 0,05 \text{ M AgNO}_3 | \text{Ag}$  равна 0,292 В.
60. Рассчитайте константу устойчивости комплекса  $\text{Cd(CN)}_4^{2+}$ , если известен стандартный потенциал полуреакции  $\text{Cd(CN)}_4^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$ .
61. Стандартный потенциал реакции  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  равен -0,826 В. Рассчитайте константу автопротолиза воды.

## 2. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

### 2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ

Реакцию комплексообразования в растворе можно определить как реакцию взаимодействия между ионом металла и лигандом. Ионы металлов в растворах всегда сольватированы, поэтому реакцию образования моноядерного комплексного соединения следует представлять как последовательное замещение молекул растворителя S (например, воды) во внутренней координационной сфере на молекулы или ионы лиганда.



В разбавленных растворах активность растворителя практически постоянна, не всегда известно число молекул растворителя, сольватирующего ион, поэтому реакции комплексообразования обычно записывают как взаимодействие металла и лиганда. Такие равновесия образования комплексов называют ступенчатыми и характеризуют *термодинамическими ступенчатыми константами устойчивости* (константами образования, в отличие от диссоциации) комплексных соединений:

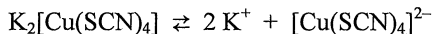
$$\begin{aligned}
 K_1^0 &= \frac{a_{ML}}{a_M a_L} \\
 K_2^0 &= \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L} \\
 &\dots\dots\dots \\
 K_n^0 &= \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} a_L}.
 \end{aligned}$$

Если ионная сила не равна нулю, равновесия в растворах следует характеризовать *реальными константами устойчивости*, выраженными через равновесные концентрации. Используют *общие константы устойчивости*  $\beta_i$ :

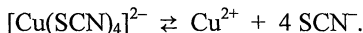
$$\begin{aligned}
 \beta_1 &= \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1 \\
 \beta_2 &= \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1 \cdot K_2 \\
 &\dots\dots\dots \\
 \beta_n &= \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 \cdot K_2 \dots K_n.
 \end{aligned}$$

**Пример 2.1.** Рассчитать равновесные концентрации катионов меди (II) и тиоцианат-ионов в растворе  $K_2[Cu(SCN)_4]$  с концентрацией 0,10 моль/л.

**Решение.** В растворе, по условию задачи, присутствует только тетрацианокупрат (II) с определенной концентрацией. Таким образом, равновесие определяется только диссоциацией комплексной соли, протекающей нацело при отщеплении ионов калия от комплексного иона



и в степени, определяемой константой равновесия, для иона  $[Cu(SCN)_4]^{2-}$ . Другими словами,  $C([Cu(SCN)_4]^{2-}) = C(K_2[Cu(SCN)_4]) = 0,10 M$ , в то время как концентрации свободного иона меди и свободного тиоцианат-иона определяются общей константой диссоциации по уравнению



или обратной величиной (общей константой устойчивости  $\beta_4$ ).

Константу устойчивости  $\beta_4$  можно найти в табл. ПЗ приложения, она составляет  $3,31 \cdot 10^6$  и определяется как

$$\beta_4 = \frac{[Cu(SCN)_4^{2-}]}{[Cu^{2+}][SCN^-]^4} = 3,31 \cdot 10^6.$$

Если обозначить концентрацию иона меди за "x", то, в соответствии с уравнением диссоциации, концентрация тиоцианата равна:  $[SCN^-] = 4x$ .

Возможно также использование таблиц изменения концентрации, алгоритм применения которых описан при характеристике протолитических равновесий [1]. Алгоритм включает следующие шаги:

- 1) записывают химическое уравнение ионизации;
- 2) составляют таблицу, вертикальные графы которой соответствуют частицам, присутствующим в растворе, а горизонтальные – видам концентрации (начальной, равновесной и изменению концентрации);
- 3) обозначают изменение концентрации вещества с наименьшим стехиометрическим коэффициентом в реакции как "x".

Выражения для концентрации можно упростить. Для достаточно прочного комплекса можно пренебречь x, и  $(0,10 - x) M$  считают равным 0,10 M.

Концентрация	$Cu[(SCN)_4]^{2+}$	$Cu^{2+}$	$SCN^-$
Начальная	0,10 M	0	0
Изменение концентрации	- x	+ x	+ 4x
Равновесная	$(0,10 - x) \approx 0,10 M$	x	x

Отсюда: 
$$\beta_4 = \frac{0,10 M}{x \cdot (4x)^4} = \frac{0,10}{256x^5} = 3,31 \cdot 10^6.$$

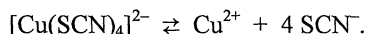
$$[Cu^{2+}] = x = \sqrt[5]{\frac{0,10}{256\beta_4}} = \sqrt[5]{\frac{0,10}{256 \cdot 3,31 \cdot 10^6}} = 0,010 \text{ моль/л.}$$

Соответственно,  $[\text{SCN}^-] = 4x = 0,040$  моль/л.

Если в системе, как то часто бывает при комплексообразовании, создан избыток концентрации лиганда, то он оказывает влияние на величину концентрации свободного иона металла. Строго говоря, концентрация лиганда становится равной сумме той концентрации, что получилась при диссоциации комплексного иона (в нашем примере  $[\text{SCN}^-] = 4x$ ) и той, что соответствует избытку незакомплексованного лиганда. Чаще всего, однако, при достаточно прочном комплексе и заметном избытке лиганда, пренебрегают концентрацией, полученной за счет диссоциации комплексного иона.

**Пример 2.2.** Рассчитать равновесную концентрацию ионов меди (II) в растворе  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{SCN})_4]$  с концентрацией 0,10 моль/л, содержащем избыток тиоцианата калия с концентрацией 1,0 моль/л.

**Решение.** Уравнение реакции диссоциации тетратиоцианатокупрата (II):



Прежде всего, поскольку соли диссоциируют нацело, следует заключить, что в описанной системе  $[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}] = C(\text{K}_2[\text{Cu}(\text{SCN})_4]) = 0,10$  моль/л, в то время как  $[\text{SCN}^-] = C(\text{KSCN}) = 1,0$  моль/л.

Заполним таблицу для учета частиц, находящихся в растворе.

Концентрация	$\text{Cu}[(\text{SCN})_4]^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{SCN}^-$
Начальная	0,10 М	0	1,0 М
Изменение	- x	+ x	+ 4x
Равновесная	$(0,10 - x) \approx 0,10$ М	x	$(1,0 + 4x) \approx 1,0$ М

Начальная концентрация тетратиоцианатокупрата (II), равная 0,10 моль/л, дана в условии задачи; но также в условии задачи приведена и концентрация свободного тиоцианат-иона, соответствующая 1,0 моль/л. Ясно, что при таком высоком значении вкладом "4x", что дает в концентрацию свободного тиоцианата диссоциация комплексного иона, можно пренебречь. В то время как  $\text{Cu}^{2+}$  появляется в растворе исключительно за счет диссоциации тетратиоцианатокупрата (II), и начальная его концентрация равна нулю.

Тогда выражение для константы устойчивости можно представить как

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{SCN}^-]^4} = \frac{0,10}{[\text{Cu}^{2+}](1,0)^4} = 3,31 \cdot 10^6.$$

Подставляя данные из условия задачи и значение константы устойчивости комплексного иона, получаем:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{SCN}^-]^4 \cdot \beta_4} = \frac{0,10}{(1,0)^4 \cdot 3,31 \cdot 10^6} = 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Из сравнения полученного результата с решением примера 2.1 следует, что присутствие в растворе избытка лиганда с концентрацией 1,0 моль/л значительно

но уменьшает равновесную концентрацию меди (II) как используемого иона-комплексобразователя, а именно в  $1,0 \cdot 10^{-2} / 3,0 \cdot 10^{-8} = 3,3 \cdot 10^5$  раз.

Используя уравнение материального баланса, а также степень образования, можно рассчитать равновесные концентрации любых частиц в растворах комплексных соединений. Для упрощения расчетов принимают ряд допущений:

1. При большом избытке лиганда можно полагать, что равновесная концентрация свободного лиганда равна его исходной концентрации.

2. При избыточной концентрации металла можно полагать, что доминирующим является монолигандный комплекс.

3. В разбавленных растворах малоустойчивых комплексных соединений в отсутствие больших избытков лиганда маловероятно присоединение более чем одного-двух лигандов.

**Пример 2.3.** Рассчитайте равновесную концентрацию ионов  $\text{Cu(II)}$  в растворе, 1 л которого содержит 0,1000 моль  $\text{Cu(NO}_3)_2$  и 2,0 моль аммиака.

**Решение.** При столь значительном избытке лиганда все ионы меди связываются в комплекс  $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$ . Равновесие образования этого комплекса характеризуется константой устойчивости

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 1,1 \cdot 10^{12}.$$

В указанных условиях можно принять, что  $[\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}] = C_{\text{Cu}} = 0,1000 \text{ М}$ ; тогда  $[\text{NH}_3] = C(\text{NH}_3) - 4C_{\text{Cu}} = 2,0 - 4 \cdot 0,1000 = 1,60 \text{ М}$ . Равновесную концентрацию ионов меди рассчитывают по формуле

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{C_{\text{Cu}}}{\beta_4 [\text{NH}_3]^4} = \frac{0,1000}{1,1 \cdot 10^{12} \cdot (1,60)^4} = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ М}.$$

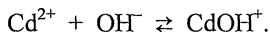
Разумеется, можно использовать константу устойчивости комплекса и для расчета равновесной концентрации лиганда, которая способствует тому или иному (заданному в условии задачи) соотношению концентраций частиц в растворе.

**Пример 2.4.** Рассчитайте максимальное значение pH, при котором в 0,0200 М растворе  $\text{Cd(NO}_3)_2$  99,0% кадмия находится в виде аквакомплекса, а 1,0% – в виде гидроксокомплекса  $\text{CdOH}^+$  ( $\beta_1 = 1,99 \cdot 10^4$ ).

**Решение.** Составим уравнение материального баланса:

$$C_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}]_{\text{акв}} + [\text{CdOH}^+].$$

Формы, в которых находится кадмий (т.е. свободный ион и гидроксокомплекс), связаны равновесием



Из условия задачи известно, что  $[\text{Cd}^{2+}]_{\text{акв}} = 0,0200 \cdot 0,99 = 1,98 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ , а  $[\text{CdOH}^+] = 0,0200 \cdot 0,01 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ . Отсюда, можно заполнить таблицу концен-

традий или просто сразу подставить найденные значения в выражение для константы устойчивости.

Концентрация	$\text{CdOH}^+$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{OH}^-$
Начальная	$2,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$	$1,98 \cdot 10^{-2} \text{ М}$	0
Изменение концентрации	-x	+x	+x
Равновесная	$(2,0 \cdot 10^{-4} - x) \approx$ $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$	$(1,98 \cdot 10^{-2} + x) \approx$ $1,98 \cdot 10^{-2} \text{ М}$	x

Константа устойчивости образующегося гидросокомплекса:

$$\beta_1 = \frac{[\text{CdOH}^+]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]} = 1,99 \cdot 10^4.$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{CdOH}^+]}{\beta_1[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{1,99 \cdot 10^4 \cdot 1,98 \cdot 10^{-2}} = 5,1 \cdot 10^{-7} \text{ М}.$$

$$\lg [\text{OH}^-] = -6,30; \text{pOH} = 6,30; \text{pH} = 7,70.$$

**Пример 2.5.** Сколько молей  $\text{NH}_4\text{SCN}$  необходимо ввести в 1 л  $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$   $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , чтобы снизить концентрацию ионов ртути (II) до  $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ М}$  за счет образования комплексных ионов  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  ( $\beta_4 = 5,90 \cdot 10^{19}$ )?

**Решение.** Из выражения для константы устойчивости

$$\beta_4 = \frac{[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{SCN}^-]^4} = 5,9 \cdot 10^{19}$$

получаем формулу для расчета концентрации тиоцианат-иона:

$$[\text{SCN}^-] = \sqrt[4]{\frac{[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}]\beta_4}} = \sqrt[4]{\frac{5 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-11} \cdot 5,9 \cdot 10^{19}}} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

$$C_{\text{SCN}} = [\text{SCN}^-] + 4[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}] = 5,4 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

При необходимости учета конкурирующих реакций с участием комплексообразователя или лигандов равновесие в растворе комплексных соединений следует характеризовать *условными константами устойчивости*:

$$\beta_1' = \frac{[\text{ML}]}{C_M C_L} = \beta_1^0 \alpha_M \alpha_L \gamma_M \gamma_L \approx \beta_1^0 \alpha_M \alpha_L$$

.....

$$\beta_n' = \frac{[\text{ML}_n]}{C_M C_L^n} = \beta_n^0 \alpha_M \alpha_L^n \gamma_M \gamma_L^n \approx \beta_n^0 \alpha_M \alpha_L^n.$$

Зная константы устойчивости комплексных соединений и равновесные концентрации свободного лиганда, можно рассчитать молярную долю (*степень образования*) иона металла и любого комплексного соединения в растворе:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{M}]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{L}] + \dots + \beta_n[\text{L}]^n},$$

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

.....

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{C_M} = \beta_n [L]^n \alpha_0.$$

В общем случае

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M} = \frac{\beta_i [L]^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i [L]^i}.$$

**Пример 2.6.** Рассчитайте степень образования комплекса  $FeF_3$ , если известно, что равновесная концентрация фторида в растворе равна 0,0100 М.

**Решение.** В результате взаимодействия  $Fe^{3+}$  и  $F^-$  в растворе образуется ряд комплексных соединений, от  $FeF^{2+}$ , до  $FeF_5^-$ . Константы устойчивости фторидных комплексов железа, по справочным данным, равны:  $\beta_1 = 1,10 \cdot 10^6$ ;  $\beta_2 = 5,50 \cdot 10^{10}$ ;  $\beta_3 = 5,50 \cdot 10^{13}$ ;  $\beta_4 = 5,50 \cdot 10^{15}$ ;  $\beta_5 = 1,25 \cdot 10^{16}$ .

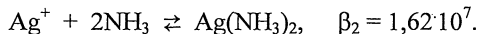
Степень образования комплекса  $FeF_3$  равна

$$\alpha_3 = \frac{[FeF_3]}{C_{Fe}} = \frac{\beta_3 [F^-]^3}{1 + \beta_1 [F^-] + \beta_2 [F^-]^2 + \beta_3 [F^-]^3 + \beta_4 [F^-]^4 + \beta_5 [F^-]^5} = 0,47.$$

Степень образования любой из форм координационного соединения не зависит от его концентрации, поскольку это величина относительная. Чтобы рассчитать концентрацию форм в молях на литр (или используя другой способ выражения концентрации), необходимо иметь в качестве начального условия либо известную концентрацию комплексного иона, либо концентрации соли металла и лиганда.

**Пример 2.7.** Вычислите равновесные концентрации ионов серебра и его комплексов с аммиаком в растворе концентрациями  $C(Ag^+) = 0,01$  М и  $C(NH_3) = 0,10$  М.

**Решение.** Взаимодействие ионов  $Ag^+$  с  $NH_3$  описывается следующими общими уравнениями образования комплексных ионов:



Равновесную концентрацию  $NH_3$  можно вычислить как разность между начальной его концентрацией и концентрацией связанного в комплекс иона  $Ag(NH_3)_2$ , концентрацией  $NH_3$ , образующегося за счет диссоциации комплексных ионов можно пренебречь

$$[NH_3] = C(NH_3) - 2C(Ag^+) = 0,10 - 2 \cdot 0,01 = 0,08 \text{ моль/л.}$$

Вычислим мольные доли ионов серебра и его комплексов с аммиаком:

$$\alpha_0 = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}} = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2} = \frac{1}{1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot 0,08 + 1,62 \cdot 10^7 \cdot (0,08)^2} = 9,34 \cdot 10^{-6},$$

$$\alpha_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{C_{Ag}} = \beta_1[NH_3]\alpha_0 = 2,09 \cdot 10^3 \cdot 0,08 \cdot 9,34 \cdot 10^{-6} = 1,56 \cdot 10^{-3},$$

$$\alpha_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{C_{Ag}} = \beta_2[NH_3]^2\alpha_0 = 1,62 \cdot 10^7 \cdot (0,08)^2 \cdot 9,34 \cdot 10^{-6} = 0,968.$$

Используя вычисленные мольные доли, получаем равновесные концентрации всех ионов:

$$[Ag^+] = 9,34 \cdot 10^{-6} \cdot 0,01 = 9,34 \cdot 10^{-8} \text{ М};$$

$$[Ag(NH_3)^+] = 1,56 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ М};$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 0,968 \cdot 0,01 = 9,56 \cdot 10^{-3} \text{ М};$$

Сопоставление вычисленных равновесных концентраций индивидуальных частиц показывает, что при избытке лигандов преимущественно имеет место образование комплексных ионов  $Ag(NH_3)_2^+$  и что, допущение, сделанное при вычислении равновесной концентрации  $NH_3$ , справедливо.

Таким образом, используя уравнения материального баланса и значения констант равновесия, можно полностью рассчитать химическую систему, образовавшуюся в ходе химической реакции комплексообразования, если известна химическая природа и концентрация реагентов, принимающих участие в реакции. Следует иметь в виду, что в реальных условиях химической лаборатории, тем более в промышленном масштабе, количества реагентов не соответствуют стехиометрии реакции. Одно из веществ (как правило, лиганд) находится в избытке.

**Пример 2.7.** Рассчитайте концентрацию несвязанного в комплекс кадмия (II) в растворе, полученном при сливании 50,0 мл 0,200 М раствора аммиака и 50,0 мл 0,0200 М раствора сульфата кадмия.

**Решение.** Общая концентрация аммиака значительно выше общей концентрации кадмия, поэтому уравнения материального баланса можно записать в упрощенном виде, полагая, что преобладает  $Cd(NH_3)_4^{2+}$  (по табл. П2 приложения  $\beta_4 = 3,63 \cdot 10^6$ ).

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [Cd(NH_3)_4^{2+}] = \frac{50,0 \cdot 0,020}{100,0} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М},$$

$$C_{NH_3} = [NH_3] + 4[Cd(NH_3)_4^{2+}] = \frac{50,0 \cdot 0,200}{100,0} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ М}.$$

Из первого уравнения найдем

$$[Cd(NH_3)_4^{2+}] = C_{Cd} - [Cd^{2+}],$$

а из второго

$$[NH_3] = C_{NH_3} - 4[Cd(NH_3)_4^{2+}].$$

Далее,

$$[NH_3] = C_{NH_3} - 4(C_{Cd} - [Cd^{2+}]) =$$

$$= 1,0 \cdot 10^{-1} - 4(1,0 \cdot 10^{-2} - [Cd^{2+}]) = 6,0 \cdot 10^{-2} - 4[Cd^{2+}].$$



Подставляя найденные значения  $[\text{NH}_3]$  и  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$  в выражение для константы устойчивости  $\beta_4$ , с учетом вклада диссоциации комплекса:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} - [\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}](6,0 \cdot 10^{-2} - 4[\text{Cd}^{2+}])^4}.$$

В принципе, можно решать задачу и через это выражение, получая квадратное уравнение. Однако, поскольку концентрация аммиака довольно высокая, а комплекс устойчив, можно полагать, что концентрация не связанного в комплекс кадмия мала, и в соответствующих разностях значением  $[\text{Cd}^{2+}]$  можно пренебречь. Поэтому

$$\beta_4 = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{[\text{Cd}^{2+}](6,0 \cdot 10^{-2})^4} = 3,63 \cdot 10^6.$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{(6,0 \cdot 10^{-2})^4 \cdot 3,63 \cdot 10^6} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Эту задачу можно решить и другим способом. Поскольку концентрация аммиака существенно превышает концентрацию кадмия, то полагаем, что преобладает  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  и его равновесная концентрация равна общей концентрации кадмия (т.е. практически весь кадмий связан в этот комплекс).

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \approx 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

Концентрация аммиака, связанного в этот комплекс, в четыре раза превышает концентрацию самого комплекса, а концентрацию свободного аммиака находим по разности

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - 4C_{\text{Cd}} = 1,0 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

Подставив найденные величины в выражение для  $\beta_4$ , получаем

$$\beta_4 = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{[\text{Cd}^{2+}](6,0 \cdot 10^{-2})^4} = 3,63 \cdot 10^6.$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{(6,0 \cdot 10^{-2})^4 \cdot 3,63 \cdot 10^6} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

То есть, независимо от способа решения, получаем один и тот же ответ.

## 2.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Определите концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в 1 М растворе  $\text{K}[\text{AgCl}_2]$ .
2. Вычислите концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$  в 0,1 М растворе  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ .
3. Определите концентрацию иона  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NH}_3$  в 0,1 М  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ .
4. Рассчитать равновесную концентрацию ионов серебра(I) в 0,10 моль/л растворе калия тиосульфатоаргентата(I).
5. Рассчитать равновесные концентрации ионов серебра(I) и цианид-ионов в 0,20 моль/л растворе калия дицианоаргентата(I).
6. Рассчитать равновесные концентрации аммиака и ионов золота(I) в 0,10 моль/л растворе диамминзолота(I) нитрата.

7. Рассчитать равновесные концентрации ионов серебра(I) и тиосульфат-ионов в 0,10 моль/л растворе калия тритиосульфатоаргентата(I).
8. Рассчитать равновесные концентрации ионов ртути(II) и сульфит-ионов в 0,10 моль/л растворе натрия трисульфитомеркураата(II).
9. Рассчитать равновесные концентрации ионов свинца(II) и иодид-ионов в 0,20 моль/л растворе калия тетраиодопломбата(II).
10. Рассчитать равновесные концентрации аммиака и ионов цинка в 0,30 моль/л растворе тетраамминцинка хлорида.
11. Рассчитать равновесные концентрации ионов кадмия и иодид-ионов в 0,20 моль/л растворе калия пентаиодокадмата.
12. Рассчитать равновесные концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{CN}^-$  в 0,10 моль/л растворе  $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_5]$ .
13. Рассчитать равновесные концентрации ионов железа(III) и цианид-ионов в 0,20 моль/л растворе гексацианоферрата(III) калия.
14. Рассчитать равновесные концентрации ионов железа(II) и цианид-ионов в 0,10 моль/л растворе гексацианоферрата(II) калия.
15. Рассчитать равновесную концентрацию ионов алюминия в 0,10 моль/л растворе натрия тетрагидроксиалюмината.
16. Где (при одинаковых концентрации и объеме) больше ионов  $\text{Ag}^+$ : в растворе  $\text{K}[\text{AgCl}_2]$  или в растворе  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ? Во сколько раз?
17. Имеются два 0,1 н. раствора:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  и  $\text{K}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ . Где ионов  $\text{Ag}^+$  больше?
18. Два одинаковых объема раствора хлорида кадмия одной и той же концентрации обработаны: один – избытком аммиака, другой – избытком цианида калия. В каком растворе концентрация ионов  $\text{Cd}^{2+}$  больше?
19. В каком растворе содержится больше ионов железа при равных условиях: гексацианоферрате(II) калия (желтой кровяной соли) или гексацианоферрате(III) калия (красной кровяной соли)?
20. Две одинаковые порции 0,1 М раствора сульфата меди обработаны: один – избытком KCN, а другой – избытком аммиака. В каком растворе больше ионов меди?
21. Во сколько раз изменится концентрация иона кобальта в 1 М аммиачном растворе при окислении на воздухе?
22. Вычислите равновесную концентрацию иона-комплексообразователя в растворе, содержащем 0,1 моль/л  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и 0,5 моль/л  $\text{NH}_3$ .
23. Вычислите концентрацию  $\text{Hg}^{2+}$  в растворе, содержащем 0,01 моль/л  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и 0,08 моль/л KI.
24. Вычислите концентрацию  $\text{Cd}^{2+}$  в растворе, содержащем 0,02 моль/л  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и 1 моль/л  $\text{NH}_3$ .
25. Вычислите концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ , содержащем, кроме того, 6,5 г/л KCN.
26. К 0,2 М  $\text{NiSO}_4$  добавили равный объем 2М  $\text{NH}_3$ . Вычислите концентрацию  $\text{Ni}^{2+}$ , если считать, что в растворе образуются комплексные ионы  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

27. В 1 л раствора содержится 0,1 моль  $\text{CuSO}_4$  и 2,4 моль  $\text{NH}_3$ . Вычислите концентрацию свободных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , если считать, что образуются комплексные ионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .
28. Вычислите концентрацию  $\text{Hg}^{2+}$  в растворе, содержащем 0,05 моль/л  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и 0,4 моль/л  $\text{NaCl}$ .
29. В 0,6 М  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$  ввели цианид-ион так, что концентрация последнего получилась 0,005 моль/л. Определить концентрацию  $\text{Cu}^+$  в растворе.
30. К раствору, содержащему 25,96 г/л  $\text{CoCl}_2$ , добавили равный объем раствора аммиака с концентрацией 2,8 моль/л. Вычислите концентрацию свободных ионов  $\text{Co}^{2+}$ , если считать, что в растворе образуются комплексные ионы  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .
31. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  в растворе, полученном при прибавлении избытка  $\text{KCN}$  (2 М) к  $1,0 \cdot 10^{-2}$  раствору  $\text{Cu}(\text{II})$ .
32. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в  $1,0 \cdot 10^{-2}$  растворе  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии 1 М иодида калия.
33. Рассчитать равновесную концентрацию ионов ртути(II) в 0,10 моль/л растворе  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{Br})_4]$ , содержащем бромид калия в концентрации 0,50 моль/л.
34. Рассчитать равновесную концентрацию ионов кадмия в 0,10 моль/л растворе  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ , содержащем цианид калия в концентрации 1,0 моль/л.
35. Рассчитать равновесную концентрацию ионов висмута(III) в 0,10 моль/л растворе  $\text{K}_3[\text{BiI}_6]$ , содержащем 0,10 моль/л иодида калия.
36. Как изменится равновесная концентрация ионов цинка в 0,20 моль/л растворе  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ , если pH этого раствора увеличить с 11 до 12?
37. Рассчитать равновесную концентрацию ионов алюминия в 0,25 моль/л растворе натрия тетрагидроксоалюмината при pH раствора 11,5.
38. Рассчитать равновесную концентрацию ионов хрома(III) в 0,15 моль/л растворе калия тетрагидроксохромата(III) при pH раствора 12,5.
39. Рассчитать равновесную концентрацию ионов цинка в 0,25 моль/л растворе натрия тетрагидроксоцинката при pH раствора 12,75.
40. . Как изменится равновесная концентрация ионов алюминия в 0,15 моль/л растворе натрия тетрагидроксоалюмината, если pH этого раствора увеличить с 11 до 12,5?
41. Как изменится равновесная концентрация ионов хрома(III) в 0,25 моль/л растворе натрия тетрагидроксохромата(III), если pH этого раствора уменьшить с 13,3 до 11,5?
42. Как изменится равновесная концентрация ионов бериллия в 0,10 моль/л растворе натрия тетрагидроксобериллата, если pH этого раствора уменьшить с 12,0 до 10,5?
43. Какое количество  $\text{NH}_4\text{SCN}$  необходимо ввести в 1 л  $5 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , чтобы снизить концентрацию  $\text{Hg}^{2+}$  до  $10^{-11}$  моль/л за счет образования комплексных ионов  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ?
44. Сколько молей  $\text{NaF}$  нужно ввести в 100 мл  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М раствор  $\text{LaCl}_3$  при pH 3,00, чтобы понизить концентрацию  $\text{La}(\text{III})$  до  $1,0 \cdot 10^{-6}$  М за счет образования комплекса  $\text{LaF}^{2+}$ ?

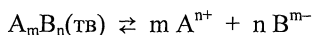
45. Сколько граммов NaOH необходимо для образования  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  из 50,0 мл 0,8 М  $\text{ZnCl}_2$ , если концентрация  $\text{Zn}^{2+}$  в конечном растворе не превышает  $1,0 \cdot 10^{-13}$  М?
46. Сколько миллилитров 2,0 М раствора  $\text{NH}_3$  необходимо добавить к 200 мл 0,0500 М раствора  $\text{AgNO}_3$ , чтобы концентрация иона серебра понизилась до  $1,0 \cdot 10^{-5}$  М?
47. Сколько молей KOH необходимо добавить к 1 л 0,0560 М раствору  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , чтобы равновесная концентрация ионов  $\text{Pb}^{2+}$  понизилась до  $3,5 \cdot 10^{-5}$  М за счет образования  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ ?
48. Как изменится равновесная концентрация ионов серебра(I) в 0,20 моль/л растворе  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , если в этот раствор добавить твердый цианид калия (разбавление не учитывать) до концентрации 0,10 моль/л?
49. Как изменится равновесная концентрация ионов кадмия в 0,10 моль/л растворе  $\text{K}_3[\text{CdI}_5]$ , если в раствор добавить твердый иодид калия (разбавление не учитывать) до концентрации 1,0 моль/л.
50. Чему равна равновесная концентрация ионов цинка в растворе, полученном смешиванием равных объемов 12,0 моль/л раствора аммиака и 2,0 моль/л раствора хлорида цинка, если образуется комплексный ион  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ?
51. Рассчитать равновесную концентрацию ионов железа(III) в растворе, полученном смешиванием 10 мл 0,10 моль/л раствора хлорида железа и 40 мл 0,40 моль/л раствора фторида натрия, если образуется  $\text{FeF}_6^{3-}$ -ион.
52. Чему равна равновесная концентрация ионов висмута(III) в растворе, полученном смешиванием 20 мл 0,30 моль/л раствора нитрата висмута и 30 мл 1,5 моль/л раствора иодида калия, если образуется комплексный ион  $\text{BiI}_6^{3-}$ ?
53. Чему равна равновесная концентрация ионов серебра(I) в растворе, полученном смешиванием 30 мл 0,10 моль/л раствора нитрата серебра и 20 мл 1,0 моль/л раствора тиосульфата калия, если образуется комплексный три-тиосульфатоаргентат(I)-ион?
54. Чему равна равновесная концентрация ионов кадмия в растворе, полученном смешиванием 15 мл 0,20 моль/л раствора сульфата кадмия и 45 мл 0,80 моль/л раствора иодида калия, если образуется комплексный ион  $[\text{CdI}_5]^{2-}$ ?
55. Вычислите равновесные концентрации  $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{AgNH}_3]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и  $\text{NH}_3$  в растворе, содержащем 0,05 моль/л  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ .
56. Вычислите равновесные концентрации  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ ,  $[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  в растворе, содержащем 0,05 моль/л  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и 0,2 моль/л  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
57. В 10 мл 2 М HCl растворили 0,1267 г  $\text{FeCl}_2$ . Вычислите равновесные концентрации  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $[\text{FeCl}]^+$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ .
58. Рассчитайте равновесную концентрацию  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  в 0,0100 М растворе нитрата кадмия в присутствии 0,50 М оксалата натрия.
59. Рассчитайте равновесную концентрацию  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  в 0,01 М растворе нитрата серебра в присутствии 2 М аммиака.
60. Рассчитайте равновесную концентрацию иона кобальта (II) в 0,100 М растворе  $\text{CoCl}_2$ , содержащем 2 М аммиак.

61. Рассчитайте равновесную концентрацию  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$  в  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М растворе  $\text{CuSO}_4$  в присутствии 1 М  $\text{NH}_3$ .
62. Рассчитайте равновесную концентрацию  $[\text{FeF}]^{2+}$  в 0,100 М растворе  $\text{FeCl}_3$  в присутствии 1 М  $\text{NH}_4\text{F}$ .
63. Вычислить концентрацию ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и его аммиачных комплексов в растворе, содержащем 0,02 моль/л  $\text{ZnSO}_4$  и 0,10 моль/л аммиака.
64. Рассчитать равновесную концентрацию иона  $\text{Cd}^{2+}$  и его комплексов с цианид-ионами в растворе, в котором начальные концентрации равны: 0,10 моль/л для  $\text{CdNO}_3$  и 0,5 моль/л для  $\text{KCN}$ .
65. Вычислить концентрацию иона  $\text{Hg}^{2+}$  и образующихся комплексов в 0,01 М растворе  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ , если исходная концентрация  $\text{KI}$  равна 0,14 моль/л.
66. В 0,50 М растворе  $\text{KBr}$  содержится 0,0100 М  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$ . Какую концентрацию иодид-иона надо создать в растворе, чтобы концентрация указанного комплексного соединения понизилась до  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М за счет образования комплекса  $[\text{PbI}_4]^{2-}$ ?
67. В 1,0 М растворе  $\text{KSCN}$  содержится 0,0100 М  $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$ . Сколько мл 2 М раствора  $\text{KCN}$  надо добавить к 100 мл этого раствора, чтобы концентрация  $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$  понизилась до  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М за счет образования комплекса  $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$ ?
68. Смешали равные объемы 0,2 М  $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$  и 0,8 М  $\text{KCN}$ . Рассчитать равновесные концентрации  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2$  и  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  в полученном растворе.
69. К 10 мл раствора, содержащего 0,6 моль/л  $\text{KCl}$  и 0,1 моль/л  $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$ , прибавили 0,830 г  $\text{KI}$ . Рассчитать равновесные концентрации  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgCl}_4^{2-}$  и  $\text{HgI}_4^{2+}$  в полученном растворе.
70. К 10 мл раствора 0,1 М  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  прибавили 0,581 г  $\text{KF}$ . Рассчитать равновесные концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  и  $\text{FeF}_2^+$  в полученном растворе.
71. Какую массу  $\text{KI}$  нужно прибавить к 5 мл раствора, содержащего 0,1 моль/л  $\text{K}_2[\text{CdCl}_4]$  и 0,6 моль/л  $\text{NaCl}$ , чтобы 99,9% ионов  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$  превратить в ион  $\text{CdI}_4^{2-}$ ?
72. Рассчитайте степень образования  $\text{HgI}_3^-$  и  $\text{HgI}_4^{2-}$  в растворе с равновесной концентрацией иодид-иона 0,100 М.
73. Рассчитайте степень образования  $\text{FeF}_2^-$  в присутствии 1 М фторида аммония.
74. Рассчитайте степень образования  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  если известно, что равновесная цианид-иона равна 0,100 М. После растворения 0,2698 г  $\text{Al}$  в 100 мл щелочного раствора pH оказался равным 12,5. Рассчитать равновесные концентрации  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

### 3. РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ–РАСТВОРЕНИЯ

#### 3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ

При диссоциации *растворенного* соединения концентрации образующихся веществ (ионов) зависят от концентрации исходного соединения. Однако, если  $A_mB_n$  представляет собой *осадок*, концентрации А и В в растворе не зависят от количества осажденного  $A_mB_n$ . *Термодинамическая* константа равновесия реакции осаждения–растворения



записывается как

$$\text{ПР}^0 (A_mB_n) = a_A^m \cdot a_B^n$$

и называется произведением растворимости. В выражение для константы не входит активность осадка  $A_mB_n$ , поскольку активность вещества, находящегося в твердом агрегатном состоянии, равна единице. Кроме того, для удобства записи опущены заряды ионов А и В.

Однако для малорастворимых соединений, если в растворе одновременно с ними не присутствуют сильные электролиты в значительной концентрации, ионная сила раствора слишком мала, следовательно, активность можно принять равной концентрации. Таким образом, вместо термодинамического произведения растворимости, как правило, используется *концентрационное*:

$$\text{ПР} (A_mB_n) = [A]^m [B]^n.$$

Поскольку активность и концентрация вещества в растворе связаны между собой через коэффициент активности:

$$a_A = \gamma_A [A],$$

то легко показать, что между термодинамическим и концентрационным произведением растворимости существует соотношение:

$$\text{ПР} = [A]^m [B]^n = \frac{a_A^m a_B^n}{\gamma_A^m \gamma_B^n} = \frac{\text{ПР}^0}{\gamma_A^m \gamma_B^n}.$$

Значения коэффициентов активности для различных ионов при том или ином значении ионной силы приведены в табл. П1 приложения. Величина ионной силы рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i C_i Z_i^2,$$

где  $C_i$  – молярные концентрации ионов;

$Z_i$  – заряды ионов.

Если ионы осадка, находясь в растворе, вступают в конкурирующие реакции (кислотно-основные, комплексообразования), то равновесие между осадком и раствором характеризуется *условным* произведением растворимости:

$$\text{ПР}' = [A]^m [B]^n = \frac{\text{ПР}}{\alpha_A^m \alpha_B^n},$$

где  $\alpha_i$  – мольные доли соответствующих форм компонентов.

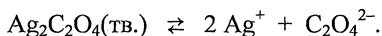
Вопрос о выборе между термодинамическим, реальным или условным произведением растворимости – это вопрос условий, в которых находится равновесная система раствор–осадок. Обычно изменение растворимости осадка из-за конкурирующих реакций значительно больше, чем из-за электростатических взаимодействий ионов, поэтому при расчетах в условиях протекания конкурирующих реакций часто без особых погрешностей можно принять коэффициенты активности равными единице.

Необходимо также помнить, что в справочниках указываются величины термодинамических констант, что справедливо и для произведения растворимости. Если величина  $\text{IP}^0 < n \cdot 10^{-7}$ , то в отсутствие растворимых сильных электролитов можно считать, что  $\text{IP}^0 \approx \text{IP}$ , и проводить вычисления без учета коэффициентов активности.

Чтобы вычислить  $\text{IP}$  определенного вещества, нужно перемножить равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе, возведенные в соответствующую степень. Концентрации должны быть выражены в моль/л.

**Пример 3.1.** После длительного встряхивания в термостате при 20 °С водной суспензии оксалата серебра определение показало, что в 100 мл раствора перешло  $3,27 \cdot 10^{-3}$  г  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Найти произведение растворимости оксалата серебра при 20 °С.

**Решение.** Пользуясь величиной молярной массы  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (303,75 г/моль), находим, что в 100 мл раствора перешло  $1,076 \cdot 10^{-5}$  моля  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , соответственно,  $1,076 \cdot 10^{-4}$  моля в 1 л раствора. Соли находятся в растворе в виде ионов, а концентрации ионов в растворе определяются стехиометрией:



Мы нашли, что растворимость  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при заявленных условиях составляет  $1,076 \cdot 10^{-4}$  М. Таким образом, концентрации ионов в растворе:

$$[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 1,076 \cdot 10^{-4} \text{ М} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ М}; [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,076 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Очень важно при нахождении произведения растворимости правильно написать его формулу, не забывая степени "m" и "n". Значение произведения растворимости оксалата серебра составляет:

$$\text{IP} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (2,15 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1,076 \cdot 10^{-4} = 4,97 \cdot 10^{-12}.$$

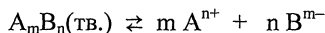
Величины произведений растворимости различных веществ, как и других констант равновесия, можно найти в справочной литературе. В данном пособии можно пользоваться табл. П5 приложения. Располагая данными по произведению растворимости, можно рассчитать растворимость осадка в заданных условиях, а также найти условия осаждения или растворения данного соединения.

Растворимость (S, от слова "solubility") осадка  $\text{A}_m\text{B}_n$  представляет собой общую концентрацию вещества в его насыщенном растворе. Она может быть выражена различными способами, например, как в примере 3.1, в граммах на 100 мл раствора, в массовых долях, в моль/л (молярная растворимость). Выра-

женная в молях вещества в 1 литре раствора, она связана с произведением растворимости следующим соотношением:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}(A_m B_n)}{m^m n^n}}$$

Ведь при диссоциации растворенного вещества

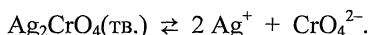


концентрация иона  $A^{n+}$  равна  $[A] = mS$ , в то время как концентрация иона  $B^{m-}$  составляет  $[B] = nS$ , а произведение растворимости:

$$\text{ПР}(A_m B_n) = [A]^m [B]^n = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n \cdot S^{(m+n)}$$

**Пример 3.2.** Вычислите растворимость хромата серебра в воде при 25 °С, если  $\text{ПР}(Ag_2CrO_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$ .

**Решение.** Конкурирующие реакции отсутствуют, как и другие источники ионов, находящиеся в растворе. В отличие от примера 3.1, растворимость соли неизвестна, обозначим ее как "S". Понятно, что соль находится в растворе в полностью диссоциированном состоянии, следовательно, не в виде молекул, а в виде ионов. Их концентрация определяется стехиометрией реакции диссоциации:



Таким образом, если в раствор перешло "S" моль/л хромата серебра, то соль находится в растворе в виде "S" моль/л хромат-иона и "2S" моль/л иона серебра. Подставляем данные по концентрации частиц, находящихся в растворе, в выражение для произведения растворимости:

$$\text{ПР}(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

Поэтому

$$S = [CrO_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

В некоторых случаях мы не можем считать ионную силу раствора близкой к нулю и принимать коэффициенты активности равными единице. Например, если в растворе присутствует, помимо малорастворимого вещества, большое количество другого электролита. Пусть он является индифферентным, т.е. не вступает в химические реакции с ионами, образующими осадок, но само его присутствие в растворе меняет его ионную силу.

Строго говоря, вклад в ионную силу осуществляют все ионы, находящиеся в растворе, включая те, что получились при диссоциации малорастворимого вещества. Их концентрация настолько мала, что без какой-либо погрешности можно считать, что ионная сила создается только за счет концентрации самого индифферентного электролита.

Если такой электролит в растворе имеется, возникает необходимость рассчитать ионную силу, активность и коэффициент активности.



Термодинамические произведения растворимости приведены в табл. П5 приложения. Значения коэффициентов активности для различных ионов при том или ином значении ионной силы приведены в табл. П1 приложения.

**Пример 3.3.** Сравнить растворимость оксалата кальция в воде и в 0,01 М растворе нитрата калия.  $IP^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,29 \cdot 10^{-9}$ .

**Решение.** Ввиду малой растворимости оксалата кальция, в воде ионная сила раствора будет пренебрежимо мала. Тогда произведение растворимости

$$IP^0 = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S^2,$$

поскольку коэффициенты активности в этом случае равны единице.

Рассчитать растворимость бинарного электролита, зная его IP, не составляет труда:

$$S = \sqrt{IP} = \sqrt{2,29 \cdot 10^{-9}} = 4,78 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

В растворе нитрата калия уже нельзя принять ионную силу равной нулю, так как общая концентрация ионов в растворе (за счет присутствия индифферентного электролита) достаточно высока. Ионная сила равна концентрации бинарного электролита, т.е. 0,01.

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i C_i Z_i^2 = 0,5[0,01(+1)^2 + 0,01(-1)^2] = 0,01.$$

По таблице П1 приложения находим, что  $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = \gamma(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0,63$ . Вычислим реальное произведение растворимости и растворимость:

$$IP = \frac{IP^0}{\gamma^2} = \frac{2,29 \cdot 10^{-9}}{(0,63)^2} = 5,77 \cdot 10^{-9}.$$

$$S = \sqrt{IP} = \sqrt{5,77 \cdot 10^{-9}} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

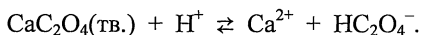
Увеличение растворимости оксалата кальция обусловлено электростатическими взаимодействиями ионов между собой.

В описанном случае взаимодействия между веществами, находящимися в растворе, нет. Однако сложность расчета равновесий в некоторых химических системах заключается в том, что в них наряду с главной реакцией одновременно протекают и конкурирующие процессы, из-за которых меняются концентрации реагентов целевой реакции.

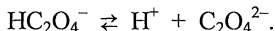
**Пример 3.4.** Рассчитайте растворимость оксалата кальция в  $1 \cdot 10^{-3}$  М соляной кислоте.

**Решение.** В данном случае оксалат-ион вступает в конкурирующую реакцию протонизации, пренебречь которой мы не имеем права, поскольку щавелевая кислота – слабый электролит. Однако из двух ее возможных форм ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ) образование первой менее вероятно, ввиду большого различия констант кислотности, а именно  $K_{A1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{A2} = 5,89 \cdot 10^{-5}$ .

Таким образом, реакцию, протекающую при растворении осадка, можно представить в виде



Одновременно с этим происходит диссоциация гидрооксалат-иона:



Находим константу равновесия этой реакции:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \approx \frac{\text{ПР}}{K_A(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = \frac{2,29 \cdot 10^{-9}}{5,89 \cdot 10^{-5}} = 3,89 \cdot 10^{-5}.$$

Очевидно, что  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = S$ ;  $[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} - S$ .

Подставляя найденные соотношения в выражение для константы равновесия, получаем

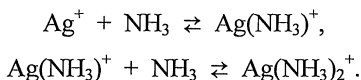
$$\begin{aligned} K &= \frac{S^2}{C_{\text{HCl}} - S}; \\ S^2 + K \cdot S - K &= 0; \\ S^2 + 3,89 \cdot 10^{-5} \cdot S - 3,89 \cdot 10^{-5} &= 0; \\ S &= 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ М.} \end{aligned}$$

Если сравнить с растворимостью оксалата кальция в воде и в индифферентном электролите (пример 3.3), действительно, можно видеть, что растворимость осадка заметно увеличивается.

Особенно часто ионы, образующие осадок, вступают в реакции комплексообразования с присутствующими в растворе веществами. Расчет растворимости малорастворимого вещества в этом случае следует проводить с учетом молярной доли ионов, вступающих в реакцию, а вместо термодинамического или концентрационного произведения растворимости необходимо применять условное произведение растворимости. Способ расчета молярной доли иона (степени образования)  $\alpha$  приведен в разделе 2.

**Пример 3.5.** Рассчитайте растворимость иодида серебра в растворе с концентрацией аммиака 1 М ( $\beta_1 = 2,09 \cdot 10^3$ ,  $\beta_2 = 1,62 \cdot 10^7$ ; ПР =  $9,98 \cdot 10^{-17}$ ).

**Решение.** При расчете растворимости следует учесть конкурирующие реакции комплексообразования:



Находим  $\alpha$ :

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+]}{C_{\text{Ag}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2}.$$

Поскольку концентрация аммиака существенно превышает концентрацию серебра, считаем равновесную концентрацию  $[\text{NH}_3] = C(\text{NH}_3) = 1 \text{ М}$ .

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot 1 + 1,62 \cdot 10^7 \cdot 1^2} = 6 \cdot 10^{-8}.$$

Тогда условное произведение растворимости

$$\text{ПР}' = \frac{\text{ПР}}{\alpha} = \frac{9,98 \cdot 10^{-17}}{6 \cdot 10^{-8}} = 1,7 \cdot 10^{-9}.$$

$$S = \sqrt{\text{ПР}'} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-9}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

В присутствии одноименного иона, например, аниона  $\text{V}^{m-}$ , растворимость осадка  $\text{A}_m\text{B}_n$  уменьшается (по принципу Ле-Шателье). В самом деле, концентрация иона  $\text{V}^{m-}$  увеличивается, а произведение растворимости представляет собой константу. Тогда концентрация иона  $\text{A}^{n+}$  закономерно уменьшается, а поскольку он в данной системе – продукт диссоциации  $\text{A}_m\text{B}_n$ , то и растворимость осадка определяется концентрацией  $\text{A}^{n+}$ , т.е. уменьшается. Если введенного электролита достаточно много, то можно пренебречь вкладом, который вносит в концентрацию иона  $\text{V}^{m-}$ , находящегося в растворе, диссоциация перешедшего в раствор осадка. Правда, и ионная сила при введении постороннего электролита велика, что также надо учитывать.

**Пример 3.6.** Рассчитайте растворимость сульфата бария в 0,10 М растворе сульфата натрия.

**Решение.** Находим ионную силу раствора, создаваемую ионами натрия и сульфата:

$$I = 0,5 [0,2(+1)^2 + 0,1(-2)^2] = 0,30.$$

По таблицам,  $\gamma(\text{Ba}^{2+}) = \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,42$ . Тогда концентрационное произведение растворимости при ионной силе 0,30 составляет

$$\text{ПР} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{(0,42)^2} = 5,7 \cdot 10^{-10}.$$

А поскольку  $\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ , то при расчете растворимости необходимо учесть, что концентрация сульфат-иона в растворе получается в основном за счет присутствия в нем 0,10 М сульфата натрия, в то время как ион бария образуется только при диссоциации  $\text{BaSO}_4$ , следовательно, его концентрация в растворе и определяется растворимостью  $S$ .

Концентрация	$\text{BaSO}_4$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$
Начальная	–	0	0,10 М
Изменение	–	+ S	+ S
Равновесная	–	S	(0,10 + S) $\approx$ 0,10 М

$$S = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ПР}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{5,7 \cdot 10^{-10}}{0,10} = 5,7 \cdot 10^{-9} \text{ М}.$$

Произведение концентраций ионов в растворе служит основой для определения, выпадет ли осадок малорастворимого вещества из раствора. Осадок выпадает, если полученное произведение концентраций ионов, построенное аналогично произведению растворимости, превышает табличное или условное значение произведения растворимости:

$$[A]^m [B]^n > \text{ПР} (A_m B_n).$$

Это позволяет решать практически важные задачи: находить условия количественного осаждения малорастворимого соединения, условия начала образования осадка или условия, при которых осадок не выпадает.

**Пример 3.7.** Рассчитайте рН начала осаждения гидроксида магния из раствора хлорида магния с концентрацией 0,010 М (для упрощения расчетов принять коэффициенты активности равными единице).

**Решение.** Осадок начнет осаждаться, когда

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 > \text{ПР} (\text{Mg}(\text{OH})_2).$$

Найдем граничное значение рН, соответствующее насыщенному раствору, в котором  $[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = \text{ПР} (\text{Mg}(\text{OH})_2)$ .

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-11}}{1,0 \cdot 10^{-2}}} = 3,35 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

$$\text{рОН} = 4,48; \text{рН} = 9,52.$$

При концентрации  $[\text{OH}^-] > 3,35 \cdot 10^{-5}$  М будет начинаться осаждение. На практике требуется, чтобы указанное значение концентрации было превышено достаточно сильно, тогда осадок будет выпадать быстро. При небольшом превышении расчетной концентрации (менее чем в 100 раз) раствор становится пересыщенным, но осадок длительное время не выпадает.

Соответственно, осадок станет формироваться, когда значение рОН станет меньше, чем соответствующее насыщенному раствору рОН = 4,48, либо значение рН превысит 9,52, причем заметно. В справочнике Лурье [6] рН начала осаждения гидроксида магния из 0,01 М раствора составляет 10,4.

Наряду с расчетами условий начала осаждения встречается необходимость расчета *количественного* осаждения того или иного вещества из раствора. Условие количественного осаждения – снижение концентрации осаждаемого иона в растворе до  $1 \cdot 10^{-6}$  М. Таким образом, задача сводится к отысканию условий, при которых равновесная концентрация осаждаемого иона равна этой величине, или другой заданной в условии величине.

**Пример 3.8.** При каком рН концентрация ионов алюминия, остающихся в растворе после осаждения  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , будет равна  $1 \cdot 10^{-5}$  М?

**Решение.** В выражении для ПР ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ):

$$\text{ПР} = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 1 \cdot 10^{-32} = 1 \cdot 10^{-5} \cdot x^3.$$

$$x^3 = 1 \cdot 10^{-27}.$$

$$[\text{OH}^-] = x = 1 \cdot 10^{-9} \text{ М;}$$

$$\text{рОН} = -\lg [\text{OH}^-] = 9;$$

$$pH = 14 - pOH = 5.$$

В вышеприведенных примерах концентрация одного из ионов, находящихся в растворе, задается в условии. Наряду с подобными задачами приходится также вести расчет, выпадет ли осадок малорастворимого вещества при смешивании растворов реагентов определенной концентрации. Разумеется, это произойдет лишь при выполнении указанного критерия: если произведение активностей ионов превысит величину произведения растворимости:

$$a_A^m \cdot a_B^n = \gamma_A^m [A]^m \gamma_B^n [B]^n > \text{ПР}^0 (A_m B_n).$$

Если в условии задачи концентрации смешиваемых растворов не указываются, а говорится, что они (или один из них) являются насыщенными, то концентрации этих растворов находят по ПР (как в примере 3.2).

**Пример 3.9.** Выпадет ли осадок  $PbCl_2$  при смешивании равных объемов 0,1 М растворов  $Pb(NO_3)_2$  и  $NaCl$ ?

**Решение.** При смешивании объем раствора возрастет вдвое и концентрация каждого из веществ уменьшится до 0,05 М. Таковы же будут, очевидно, и концентрации  $Pb^{2+}$  и  $Cl^-$  в первый момент после смешивания растворов. Так как растворимость  $PbCl_2$  довольно велика ( $\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ), то активности ионов сильно отличаются от концентраций.

Найдем ионную силу раствора:

$$I = 0,5 (0,05 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,2.$$

По таблице П1 приложения находим, что при  $I = 0,2$  коэффициенты активности  $\gamma (Pb^{2+}) = 0,24$  и  $\gamma (Cl^-) = 0,70$ . Найдем произведение активностей ионов в растворе:

$$0,24 [Pb^{2+}] \cdot (0,70)^2 [Cl^-]^2 = 1,47 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, при данных условиях  $PbCl_2$  не будет образовывать твердой фазы.

На практике растворы часто представляют собой сложные химические системы, в которых присутствует несколько ионов, из которых все или часть могут дать осадки при введении в раствор определенного реактива. Подобные задачи также решаются через произведение растворимости. При этом действует правило: два иона, находящиеся в растворе, при введении общего осаждающего реактива будут выпадать в осадок одновременно только при условии, что их концентрации относятся между собой как величины ПР образующихся осадков.

**Пример 3.10.** При каком соотношении концентраций ионов  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  их сульфаты при введении иона  $SO_4^{2-}$  будут выпадать в осадок одновременно?

**Решение.** Найдем ПР  $BaSO_4$  и  $SrSO_4$  по табл. П5 приложения и определим их соотношение:

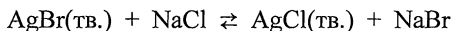
$$\frac{[Sr^{2+}]}{[Ba^{2+}]} = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{1,1 \cdot 10^{-10}} = 2900.$$

Следовательно, сульфаты стронция и бария будут выпадать из раствора одновременно при условии, что  $[Sr^{2+}] > [Ba^{2+}]$  в 2900 раз. Если это соотношение увеличится в пользу стронция, то из раствора первым начнет выпадать сульфат стронция до тех пор, пока отношение концентраций ионов не станет равным 2900, после чего начнут одновременно выпадать оба осадка. Если же отношение  $[Sr^{2+}] / [Ba^{2+}] < 2900$ , то первым начнет выпадать в осадок сульфат бария, и это будет продолжаться до тех пор, пока отношение концентраций ионов не достигнет той же величины, при которой оба осадка станут выпадать одновременно.

На основании величин произведения растворимости можно также решать очень важные для аналитика вопросы о возможности превращения одного осадка в другой и о необходимых для этой цели концентрациях реактивов.

**Пример 3.11.** При какой наименьшей концентрации NaCl можно превратить осадок AgBr в осадок AgCl?

**Решение.** Образование осадка хлорида серебра по уравнению



будет происходить, если  $[Ag^+][Cl^-] > ПР(AgCl)$ . Так как раствор над осадком AgBr насыщен, то концентрация ионов серебра в нем

$$[Ag^+] = \sqrt{ПР(AgBr)} = 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

Пользуясь выражением для ПР (AgCl), получаем:

$$ПР(AgCl) = [Ag^+][Cl^-] = 5,7 \cdot 10^{-7} \cdot [Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

Таким образом, для того, чтобы достичь произведения растворимости хлорида серебра, необходимо создать в растворе концентрацию хлорид-иона:

$$[Cl^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{5,7 \cdot 10^{-7}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Такое же значение будет иметь и концентрация NaCl в моль/л.

Если концентрация хлорида натрия окажется ниже найденной величины, то даже частичное превращение бромида серебра в хлорид невозможно. Чтобы быстрее сместить равновесие превращения AgBr в AgCl, найденную концентрацию необходимо увеличить в 10–100 раз и удалять из раствора накапливающиеся бромид-ионы.

Не менее важен вопрос о том, как будет протекать процесс осаждения в зависимости от условий. Как показано ранее, в других разделах, при расчете равновесной концентрации того или иного иона следует учитывать конкурирующие реакции, в которые этот ион может вступать. Например, при осаждении сульфидов весьма важной характеристикой выступает pH раствора, так как сероводородная кислота является слабой кислотой, и только небольшая доля от общей концентрации  $H_2S$  будет приходиться на сульфид-ион  $S^{2-}$  (какая именно, можно рассчитать, используя величины констант диссоциации сероводородной

кислоты), в то время как в выражение для произведения растворимости входит именно концентрация  $[S^{2-}]$ . Разумеется, те же соображения относятся и к малорастворимым солям других слабых кислот.

В этом случае для определения произведения растворимости используют выражение

$$\text{ПР} = [K^+] C_{\text{An}} \alpha,$$

где  $C_{\text{An}}$  – общая концентрация аниона ( $C_{\text{An}} = [An^-] + [HAn]$ );

$$\alpha - \text{доля иона-осадителя, равная } \frac{[An^-]}{[An^-] + [HAn]}.$$

Если выразить концентрацию HAn через константу диссоциации кислоты и подставить значение в приведенную формулу, получим

$$\alpha = \frac{K}{[H^+] + K}.$$

Доля аниона соли двухосновной кислоты, как можно видеть из протолитического равновесия, определяется по уравнению

$$\alpha = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2}.$$

Зная  $\alpha$ , можно рассчитать растворимость (при любом значении pH):

$$S = [Kt^+] = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{KtAn}}{\alpha}}.$$

В общем случае для осадка  $A_mB_n$ , когда  $[A] = mS$  и  $[B] = nS$ , тогда

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m \cdot n^n \cdot \alpha}}.$$

**Пример 3.12.** Рассчитайте растворимость иодата серебра в при pH 2, если ПР ( $AgIO_3$ ) =  $3 \cdot 10^{-8}$ , а  $K_A$  ( $HIO_3$ ) =  $1,6 \cdot 10^{-1}$ .

**Решение.** Поскольку pH 2 означает, что концентрация ионов водорода составляет

$$[H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ M},$$

то задача сводится к нахождению доли иона-осадителя ( $IO_3^-$ ) с учетом того, сколько образуется иодной кислоты. Как показано выше,

$$\alpha = \frac{1,6 \cdot 10^{-1}}{1 \cdot 10^{-2} + 1,6 \cdot 10^{-1}} = 0,94,$$

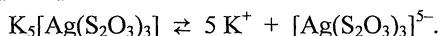
$$S = [Ag^+] = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{AgIO_3}}{\alpha}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-8}}{0,94}} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Очевидно, что, если растворимость соли достаточно велика, необходимо учитывать протолитическое равновесие ионов самой соли с водой и возможное образование  $[OH^-]$  ионов (образование  $[H^+]$  ионов также возможно, но имеет меньшее практическое значение).

Чрезвычайно важным является определение возможности осаждения иона металла в виде малорастворимого соединения, если известно, что металл выступает в роли иона-комплексообразователя, и в растворе находится как реагент-осадитель, так и лиганд координационного соединения. В зависимости от соотношения констант равновесия возможно либо разрушение растворенного комплекса с образованием малорастворимого соединения, либо наоборот, растворение осадка за счет формирования координационного соединения и перехода его в раствор.

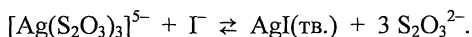
**Пример 3.13.** При какой концентрации иодид-ионов начнется образование осадка  $\text{AgI}$  в  $0,020 \text{ M}$  растворе  $\text{K}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ , в присутствии в растворе избытка тиосульфата натрия с концентрацией  $0,10 \text{ моль/л}$ ?

**Решение.** Комплексная соль диссоциирует в растворе с образованием ионов калия и тритиосульфатоаргентата (I):

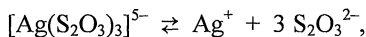


В соответствии со стехиометрией реакции концентрация комплексного иона в растворе равна  $0,020 \text{ моль/л}$ .

Если добавить в раствор достаточное количество иодид-иона, начнется реакция разрушения комплексного соединения с образованием осадка:



Общую константу устойчивости комплексного иона, в соответствии с его уравнением диссоциации



следует записать как:

$$\beta_3 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3} = 1,4 \cdot 10^{14}.$$

Отсюда найдем концентрацию иона-комплексообразователя, в соответствии с условиями задачи, где оговаривается избыток лиганда:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,020}{(0,10)^3 \cdot 1,4 \cdot 10^{14}} = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ M}.$$

Из выражения для ПР ( $\text{AgI}$ ) рассчитываем концентрацию иодид-ионов, которая соответствует насыщенному раствору:

$$[\text{I}^-] = \frac{\text{ПР}(\text{AgI})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1,4 \cdot 10^{-13}} = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Для того, чтобы начал выпадать осадок, разумеется, концентрация иодид-иона должна быть больше найденной величины.



### 3.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Вычислите ПР: а) хромата серебра, если в 500,0 мл воды растворяется 0,011 г  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ; б) бромата серебра, если в 200,0 мл воды растворяется 0,35 г  $\text{AgBrO}_3$ ; в) пиродифосфата бария, если в 100,0 мл воды растворяется  $8,78 \cdot 10^{-3}$  г  $\text{Ba}_2\text{P}_4\text{O}_7$ ; г)  $\text{PbClF}$ , если в 250,0 мл воды растворяется  $3,52 \cdot 10^{-4}$  моль этой соли; д) селената цинка, если в 200,0 мл воды растворяется  $5,30 \cdot 10^{-3}$  г  $\text{ZnSeO}_4$ ; е) фторида кальция, если растворимость  $\text{CaF}_2$   $2,16 \cdot 10^{-4}$  моль/л; ж) тиоцианата меди (I), если в 500,0 мл воды растворяется  $4,21 \cdot 10^{-6}$  г  $\text{CuSCN}$ .
2. Растворимость  $\text{CaCO}_3$  при  $35^\circ\text{C}$  равна  $6,9 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Вычислите произведение растворимости этой соли.
3. Растворимость  $\text{BaSO}_4$  равна  $2,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Вычислите произведение растворимости этой соли.
4. Для растворения 1,16 г  $\text{PbI}_2$  потребовалось 2 л воды. Найдите произведение растворимости соли.
5. В 500 мл воды при  $18^\circ\text{C}$  растворяется 0,0166 г  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Чему равно произведение растворимости этой соли?
6. Вычислите растворимость (г/100 мл), если известно ПР: а)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; б)  $\text{AgVO}_3$ ; в)  $\text{AgSCN}$ ; г)  $\text{BaSeO}_4$ ; д)  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ ; е)  $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; ж)  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ ; з)  $\text{Cs}[\text{BF}_4]$ ; и)  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ; к)  $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; л)  $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ ; м)  $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ .
7. Вычислите растворимость (моль/л): а)  $\text{AgCl}$  в воде; б)  $\text{AgCl}$  в 0,01 М  $\text{KCl}$ ; в)  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в воде; г)  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в 0,01 М  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; д)  $\text{SrSO}_4$  в воде; е)  $\text{SrSO}_4$  в 0,1 М  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; ж)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в воде; з)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в 0,1 М  $\text{KCl}$ ; и)  $\text{AgI}_3$  в воде.
8. В 200 мл насыщенного раствора  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , подкисленного 0,001 М  $\text{HNO}_3$  для предотвращения образования различных гидросокомплексов ртути, содержится 0,0765 г ионов ртути. Вычислите растворимость  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  в присутствии 0,0100 М  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  и 0,02 М  $\text{HNO}_3$ .
9. Рассчитайте растворимость  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  в 0,10 М растворе хлорида аммония.
10. Сколько граммов иона  $\text{S}^{2-}$  содержится в 100 мл насыщенных растворов  $\text{CuS}$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$ ?
11. Сколько молей  $\text{Ag}^+$  содержится в 1 л насыщенного раствора веществ:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ?
12. К 150,0 мл насыщенного раствора  $\text{AgCl}$  прибавлено 10,0 мл 3%-го раствора  $\text{NaCl}$ . Какая концентрация (моль/л) ионов серебра будет в растворе?
13. Какой объем 0,1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  следует добавить в 1 л насыщенного водного раствора  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  для понижения его растворимости до 0,1 мг/л?
14. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов серебра в насыщенном растворе  $\text{AgCl}$ , если прибавить к нему столько соляной кислоты, чтобы концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  в растворе стала равной 0,03 моль/л?
15. Во сколько раз изменится растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в присутствии 0,1 М  $\text{NH}_3$  по сравнению с насыщенным водным раствором? Ионной силой пренебречь.

16. Во сколько раз изменится растворимость  $\text{BaSO}_4$ : а) в 0,1 М растворе  $\text{BaCl}_2$ ; б) 0,1 М  $\text{CuCl}_2$  по сравнению с насыщенным водным раствором.
17. Во сколько раз изменится растворимость  $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ : а) в 0,1 М растворе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ; б) 0,1 М растворе  $\text{NaIO}_3$  по сравнению с насыщенным водным раствором?
18. Во сколько раз понизится растворимость  $\text{La}(\text{IO}_3)_2$  в: а) 0,1 М растворе  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ; б) 0,1 М растворе  $\text{NaIO}_3$  по сравнению с насыщенным водным раствором? Ионной силой пренебречь.
19. Рассчитайте растворимость  $\text{PbI}_2$  в растворе, содержащем 0.1 М  $\text{HI}$ . Влиянием ионной силы раствора пренебречь.
20. Рассчитайте растворимость  $\text{Ag}_2\text{S}$  в буферном растворе, содержащем 0.100 М  $\text{KCN}$  и 0.154 М  $\text{HCN}$ . Влиянием ионной силы раствора пренебречь.
21. Рассчитайте растворимость  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$  в буферном растворе, содержащем 0.001 М  $\text{NH}_3$  и 0.180 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Влиянием ионной силы раствора пренебречь.
22. Рассчитайте растворимость  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  в буферном растворе, содержащем 0.10 М  $\text{NH}_3$  и 0,18 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Влиянием ионной силы раствора пренебречь.
23. Вычислите растворимость (в моль/л)  $\text{CaF}_2$  в воде и в 0,05 М растворе  $\text{CaCl}_2$ . Во сколько раз растворимость во втором случае меньше, чем в первом?
24. Сколько граммов  $\text{PbBr}_2$  может раствориться в 1 л 0,1 М  $\text{KBr}$  и в 1 л чистой воды?
25. Вычислите растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (моль/л) в 0,01 н. растворе едкого кали и 0,01 н. растворе сульфата магния.
26. Какова концентрация ионов магния в растворе  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , если  $\text{pH}$  11,5?
27. При какой концентрации ионов магния начнется выпадение осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  из раствора, имеющего  $\text{pH}$  8,7?
28. Рассчитайте  $\text{pH}$  начала осаждения и  $\text{pH}$  полного осаждения гидроксида магния из 0,1000 М раствора хлорида магния. Ионной силой пренебречь.
29. Рассчитайте  $\text{pH}$  полного осаждения оксалата кальция 0,100 М раствором оксалата аммония.
30. При каком минимальном  $\text{pH}$  начнет выпадать осадок: а)  $\text{FeS}$  из  $\text{FeSO}_4$ ; б)  $\text{CoS}$  из  $\text{CoCl}_2$ ; в)  $\text{MnS}$  из  $\text{MnCl}_2$  при насыщении раствора сероводородом ( $C(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$  моль/л).
31. Образуется ли осадок: а)  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , если в 0,02 М  $\text{AlCl}_3$  создать  $\text{pH}$  3,2; б)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , если в 0,05 М  $\text{FeCl}_3$  создать  $\text{pH}$  2,5?
32. К насыщенному раствору  $\text{BaF}_2$  прибавили равный объем раствора  $\text{CaCl}_2$ , содержащего 0,0440 г соли в 1 литре. Выпадет ли осадок  $\text{CaF}_2$ ? Ионной силой пренебречь. Мол. масса ( $\text{CaCl}_2$ ) = 110,98.
33. Насыщенный раствор  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  разбавили в 5 раз и смешали с равным объемом раствора  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , содержащим 0,0670 г соли в 1 литре. Выпадет ли осадок  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ ? Ионной силой пренебречь. Мол. масса ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) = 134,0.
34. К раствору, содержащему 0,01753 г  $\text{NaCl}$  в 1 литре, прибавили равный объем раствора  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , полученного десятикратным разбавлением насыщенного раствора. Выпадет ли осадок? Ионной силой раствора пренебречь.

35. Выпадет ли осадок сульфата стронция, если к 1 мл 0,010 М раствора нитрата стронция добавить равный объем насыщенного раствора сульфата кальция?
36. К 10 мл 0,01 М  $\text{CaCl}_2$  прибавлено 10 мл 0,01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Выпадет ли осадок?
37. Смешаны одинаковые объемы 0,02 н растворов  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Выпадет ли осадок?
38. К 10 мл 0,01 н  $\text{BaCl}_2$  прибавлено 5 мл 0,1 н  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Выпадет ли осадок?
39. Выпадет ли осадок, если к 100 мл 0,001 н  $\text{PbCl}_2$  прибавить 1 мл 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
40. Выпадет ли осадок, если к 3 объемам 0,01 н  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  прибавить 2 объема 0,1 н  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ?
41. К 10 объемам 0,1 н  $\text{ZnSO}_4$  прибавлен 1 объем сероводородной воды. Выпадет ли осадок? ( $C(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$  моль/л).
42. К 50 мл 0,2 М  $\text{CuSO}_4$  прибавлено 5 мл сероводородной воды. Выпадет ли осадок? ( $C(\text{H}_2\text{S}) = 0,1$  моль/л).
43. К 50 мл 0,001 н. раствора  $\text{HCl}$  добавили 450 мл 0,0001 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ . Выпадет ли осадок хлорида серебра?
44. Образуется ли осадок сульфата серебра, если к 0,02 М раствору  $\text{AgNO}_3$  добавить равный объем 1 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
45. Выпадет ли осадок при смешении равных объемов 0,01 М растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ?
46. Выпадет ли осадок, если к 3 объемам 0,01 н.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  прибавить 2 объема 0,1 н.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ?
47. В 100 мл раствора содержится 261 мг  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и 33 мг  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Какое вещество будет осаждаться первым при постепенном приливании  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ?
48. К 20 мл раствора, содержащего 20 мг  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и 15 мг  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , прибавляют малыми порциями  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Какая соль будет осаждаться первой:  $\text{PbCrO}_4$  или  $\text{PbSO}_4$ ?
49. Какое вещество начнет осаждаться первым при постепенном прибавлении  $\text{AgNO}_3$  к раствору, в 1 л которого содержится 0,01 моль  $\text{KCl}$  и 0,1 моль  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ?
50. Сколько граммов  $\text{NaBr}$  необходимо добавить к 50,0 мл 0,0100 М  $\text{AgNO}_3$  в 0,5 М растворе аммиака, чтобы выпал осадок  $\text{AgBr}$ ?
51. Выпадет ли осадок галогенида серебра при прибавлении к 1 л 0,1 М раствора  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ , содержащего 1 моль/л аммиака: а)  $1 \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{KBr}$ ; б)  $1 \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{KI}$ ?
52. Образуется ли осадок серебра иодида, если к 2 мл 0,2 моль/л раствора  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$  прилить равный объем 1 моль/л раствора иодида натрия?
53. Образуется ли осадок серебра хлорида, если к 2 мл 0,002 моль/л раствора  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  прибавить равный объем 0,02 моль/л раствора хлорида калия?
54. Образуется ли осадок серебра хромата, если к 2 мл 0,002 моль/л раствора натрия  $\text{K}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$  прибавить равный объем 0,002 моль/л раствора хромата калия?

55. Выпадет ли осадок оксалата висмута(III) при добавлении к 0,10 моль/л раствору  $K_3[BiI_6]$  твердого оксалата натрия до концентрации 0,010 моль/л? Разбавление раствора не учитывать.
56. Выпадет ли осадок фосфата цинка при добавлении к 0,010 моль/л раствору  $[Zn(NH_3)_4]SO_4$  твердого фосфата натрия до концентрации  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л? Разбавление раствора не учитывать.
57. Смешали равные объемы 0,20 моль/л раствора  $K_5[Ag(S_2O_3)_3]$  и насыщенного раствора CdS. Образуется ли осадок сульфида серебра?
58. Смешали равные объемы 0,10 моль/л раствора  $K_2[PbI_4]$  и насыщенного раствора хромата бария. Образуется ли осадок свинца хромата?
59. Какую минимальную концентрацию сульфид-ионов следует создать в 0,10 М растворе  $[Zn(NH_3)_4]SO_4$ , чтобы образовался осадок сульфида цинка?
60. Какую минимальную концентрацию хромат-ионов следует создать в 0,10 М растворе  $K_2[PbI_4]$ , чтобы образовался осадок хромата свинца?
61. Какую минимальную концентрацию фосфат-ионов следует создать в 0,20 М растворе  $K_3[BiI_6]$ , чтобы в результате реакции образовался осадок фосфата висмута(III)?
62. Какова должна быть равновесная концентрация  $NH_3$ , чтобы растворить 0,0035 моль твердого AgCl в 200 мл водного раствора аммиака?
63. Раствор содержит 0,02 моль/л  $Br^-$  и 0,003 моль/л  $I^-$ . Показать расчетом, можно ли разделить эти ионы при помощи осаждения солью свинца?
64. Во сколько раз концентрация одного из ионов  $Ca^{2+}$  или  $Sr^{2+}$  должна быть больше, чтобы при введении в него иона  $CO_3^{2-}$  образовались одновременно оба карбоната?
65. Раствор содержит ионы  $C_2O_4^{2-}$  и  $CrO_4^{2-}$ . Концентрация какого иона должна быть больше и во сколько раз, чтобы осаждение оксалата и хромата свинца началось одновременно?
66. Концентрация иона  $Br^-$  в растворе в 10 000 раз больше концентрации иона  $I^-$ . Какой ион будет осаждаться первым при введении в раствор иона  $Ag^+$ ?
67. Раствор содержит ионов  $Ba^{2+}$  в 100 раз меньше чем ионов  $Sr^{2+}$ . Какой осадок будет выпадать первым при введении в раствор ионов  $CrO_4^{2-}$ ? Концентрация ионов  $Ba^{2+}$  равна 0,1 моль/л. При какой концентрации ионов  $Pb^{2+}$  хроматы обоих ионов выпадут из раствора одновременно?
68. Концентрация иона  $SO_4^{2-}$  в растворе равна 0,01 моль/л. При какой концентрации иона  $CrO_4^{2-}$  осадки сульфата и хромата выпадут одновременно, если ввести в раствор ион  $Ba^{2+}$ ?
69. При какой наименьшей концентрации сульфата натрия возможно превращение хромата свинца в его сульфат?
70. Осадок оксалата кальция требуется перевести в карбонат. При какой наименьшей концентрации соды возможно это превращение?
71. При какой концентрации хлорида натрия возможно превращение роданида серебра в хлорид?

## 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ТАБЛИЦ EXCEL ДЛЯ ГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ РАВНОВЕСИЙ

### 4.1. ГРАФИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Распределительные диаграммы в случае окислительно-восстановительных систем представляют собой зависимость молярных долей окисленной и восстановленной форм от потенциала. Для построения диаграмм используют уравнение Нернста и условие постоянства суммарной концентрации окисленной и восстановленной форм (условие материального баланса)  $[Ox] + [Red] = C$ .

Запишем уравнение Нернста в виде:

$$nfE_{Ox/Red} = nfE_{Ox/Red}^0 + \lg \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где  $f = F/2,3RT$ , при  $25^\circ C$   $f = 1/0,059$ .

Введя новые переменные  $h = 10^{-nfE_{Ox/Red}}$  и  $k = 10^{-nfE_{Ox/Red}^0}$ , получим вид уравнения Нернста

$$ph = pk + \lg \frac{[Ox]}{[Red]},$$

полностью изоморфный закону действующих масс для слабой одноосновной кислоты:

$$pH = pK + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}.$$

Как было показано в [1], молярные доли  $HA$  и  $A^-$  можно вычислить по уравнениям:

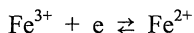
$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C_{HA}} = \frac{[H^+]}{K_A + [H^+]} \text{ и } \alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{C_{HA}} = \frac{K_A}{K_A + [H^+]}$$

Проводя аналогию между передачей иона водорода от кислоты к сопряженному основанию и передачей электрона в окислительно-восстановительной реакции, получим выражения для молярных долей окисленной и восстановленной форм:

$$\alpha_{Red} = \frac{h}{k+h} \text{ и } \alpha_{Ox} = \frac{k}{k+h}.$$

**Пример 4.1.1.** Постройте распределительную диаграмму для раствора, содержащего железо(III) и железо(II), в интервале 0,50–1,00 В. И рассчитайте равновесные концентрации железа(III) и железа(II) в 0,10 М сульфате железа(II) при потенциале 0,730 В.

**Решение.** Для полуреакции восстановления железа(III)



стандартный окислительно-восстановительный потенциал равен 0,771 В (см. табл. П2 приложения). Находим расчетным путем переменные  $h$ ,  $k$  и молярные доли железа(III) и железа(II). Равновесные концентрации обеих форм железа, вычисляем, умножая соответствующую молярную долю на общую концентрацию железа в растворе:

$$[Fe^{3+/2+}] = \alpha_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \cdot C_{Fe}$$

Для расчета молярных долей различных форм железа в растворе в зависимости от потенциала окислительно-восстановительной системы удобно использовать электронную таблицу Excel. Для создания представленной на рис. 1 формы листа Excel в ячейки B3 и E3 заносят значение стандартного потенциала и концентрацию раствора FeSO<sub>4</sub>, соответственно, а величины потенциала – в ячейки столбца A (A7:A27), с шагом 0,25 В, в интервале 0,50–1,00 В. Формулы для расчета всех выражений, используемых для вычисления молярных долей железа, перечислены в табл. 1.

Таблица 1

Формулы для расчета молярных долей железа(III) и железа(II) на листе Excel

Ячейка	Формула	Примечания
B4 ( $k$ )	=10^-(B\$3/0,059)	
B7 ( $h$ )	=10^-(A7/0,059)	Распространяется на диапазон B7:B27
C7 ( $\alpha(Fe^{3+})$ )	=B\$4/(B\$4+B7)	Распространяется на диапазон C7:C27
D7 ( $\alpha(Fe^{2+})$ )	=B7/(B\$4+B7)	Распространяется на диапазон D7:D27
E7 ( $[Fe^{3+}]$ )	=E\$3*C7	Распространяется на диапазон E7:E27
F7 ( $[Fe^{2+}]$ )	=E\$3*D7	Распространяется на диапазон F7:F27

Результаты вычислений приведены на листе Excel, рис. 1. Диаграмма распределения, построенная по полученным данным, приведена на рис. 2. Построение распределительной диаграммы осуществляется при помощи **Мастера диаграмм**, для версии Excel 2003 и при помощи группы **Диаграммы** на вкладке Вставка, для версии Excel 2007–10. Обучающие, интерактивные и видео курсы по работе электронными таблицами Excel, легко найти в интернете, например [12].

Как видно, кривые пересекаются при  $\alpha(Fe^{3+}) = \alpha(Fe^{2+}) = 0,50$ . Эта точка соответствует стандартному потенциалу системы (0,771 В). При  $E > E^0$  в системе преобладает окисленная форма и, наоборот, при  $E < E^0$  восстановленная форма.

Для вычисления равновесных концентраций железа(III) и железа(II) в 0,10 М сульфате железа(II) при потенциале 0,730 В. Копируют формулы в ячейках C7, D7, E7 и F7 в ячейки C31, D31, E31, F31, а в ячейку A31 заносят величину потенциала. Ячейка E31 содержит величину равновесной концентрации  $[Fe^{3+}] = 0,0168$  М, ячейка F31 – концентрацию  $[Fe^{2+}] = 0,0832$  М.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	<b>Расчет величин <math>h</math>, <math>k</math> и молярных долей железа(III) и железа(II)</b>							
2								
3	$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 =$	0,771 В	$C(Fe) =$	0,1 М				
4	$k =$	8,555E-14						
5								
6	<b>E, В</b>	<b>h</b>	$\alpha(Fe^{3+})$	$\alpha(Fe^{2+})$	$[Fe^{3+}], M$	$[Fe^{2+}], M$		
7	0,500	3,353E-09	0,000	1,000	2,551E-08	1,000E-01		
8	0,525	1,264E-09	0,000	1,000	6,768E-06	9,999E-02		
9	0,550	4,764E-10	0,000	1,000	1,795E-05	9,998E-02		
10	0,575	1,796E-10	0,000	1,000	4,762E-05	9,995E-02		
11	0,600	6,769E-11	0,001	0,999	1,262E-04	9,987E-02		
12	0,625	2,551E-11	0,003	0,997	3,342E-04	9,967E-02		
13	0,650	9,617E-12	0,009	0,991	8,817E-04	9,912E-02		
14	0,675	3,625E-12	0,023	0,977	2,305E-03	9,769E-02		
15	0,700	1,366E-12	0,059	0,941	5,892E-03	9,411E-02		
16	0,725	5,151E-13	0,142	0,858	1,424E-02	8,576E-02		
17	0,750	1,941E-13	0,306	0,694	3,059E-02	6,941E-02		
18	0,775	7,318E-14	0,539	0,461	5,389E-02	4,611E-02		
19	0,800	2,759E-14	0,756	0,244	7,562E-02	2,438E-02		
20	0,825	1,040E-14	0,892	0,108	8,916E-02	1,084E-02		
21	0,850	3,919E-15	0,956	0,044	9,562E-02	4,381E-03		
22	0,875	1,477E-15	0,983	0,017	9,830E-02	1,698E-03		
23	0,900	5,569E-16	0,994	0,006	9,935E-02	6,468E-04		
24	0,925	2,099E-16	0,998	0,002	9,976E-02	2,448E-04		
25	0,950	7,912E-17	0,999	0,001	9,991E-02	9,241E-05		
26	0,975	2,982E-17	1,000	0,000	9,997E-02	3,485E-05		
27	1,000	1,124E-17	1,000	0,000	9,999E-02	1,314E-05		
28								
29	<b>Вычисление равновесных концентраций для различных форм железа</b>							
30	<b>E, В</b>	<b>h</b>	$\alpha(Fe^{3+})$	$\alpha(Fe^{2+})$	$[Fe^{3+}], M$	$[Fe^{2+}], M$		
31	0,730	4,238E-13	0,168	0,832	1,680E-02	8,320E-02		

Рис. 1. Форма листа Excel для построения распределительной диаграммы

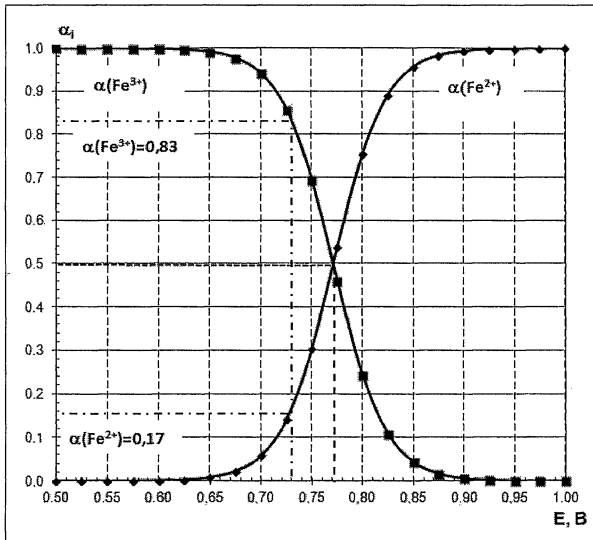


Рис. 2 Распределительная диаграмма для раствора, содержащего  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$

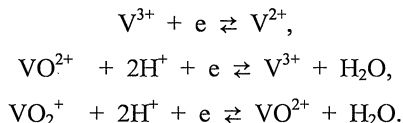
Равновесные концентрации форм железа при  $E = 0,730$  В можно также найти графически по диаграмме распределения. Для этого проводим перпендикуляр через точку  $0,730$  на оси абсцисс до пересечения с линиями, определяем молярные доли форм железа и вычисляем равновесные концентрации:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,83 \cdot 0,10 = 0,083 \text{ М}; \quad [\text{Fe}^{2+}] = 0,17 \cdot 0,10 = 0,017 \text{ М}.$$

До сих пор мы исходили из того, что окислительно-восстановительная реакция ограничивается одним шагом, передачей электрона от восстановленной формы к окисленной, проводя сравнение с однопротонной кислотно-основной системой. Однако аналогия может быть проведена гораздо дальше. Так, окислительно-восстановительная система, содержащая элемент в нескольких степенях окисления, где переход от одной степени окисления к другой осуществляется путем ступенчатого присоединения или отдачи электрона, полностью аналогична многопротонной кислоте, в которой каждая кислотная форма может быть преобразована в сопряженную за счет ступенчатого присоединения или отщепления протона.

**Пример 4.1.2.** Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму для окислительно-восстановительной системы ванадий(II) – ванадий(V) при рН 1 и концентрациях компонентов, равных  $0,01$  М в интервале  $-0,50$ – $1,50$  В.

**Решение.** В водных растворах ванадий присутствует в нескольких степенях окисления:  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{VO}_2^+$ , между которыми устанавливаются следующие равновесия:



Для полуреакций, при заданном потенциале  $E$ , запишем уравнения Нернста в виде:

$$\begin{aligned} fE &= fE_{\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}}^0 + \lg \frac{[\text{V}^{3+}]}{[\text{V}^{2+}]}, \\ fE &= fE_{\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}}^0 + \lg \frac{[\text{VO}^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{V}^{3+}]} = fE_{\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}}^0 + \lg \frac{[\text{VO}^{2+}]}{[\text{V}^{3+}]}, \\ fE &= fE_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^0 + \lg \frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]} = fE_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^0 + \lg \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]}. \end{aligned}$$

Где

$$\begin{aligned} fE_{\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}}^0 &= fE_{\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}}^0 + \lg[\text{H}^+]^2 = fE_{\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}}^0 - 2pH, \\ fE_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^0 &= fE_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^0 + \lg[\text{H}^+]^2 = fE_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^0 - 2pH \end{aligned}$$

формальные потенциалы окислительно-восстановительных реакций, зависящие от кислотности раствора.



Введем новые переменные

$$h = 10^{-fE}, k_1 = 10^{-fE_{V^{3+}/V^{2+}}^0}, k_2 = 10^{-fE_{VO_2^+/V^{3+}}^0}, k_3 = 10^{-fE_{VO_2^+/VO_2^{2+}}^0}$$

так, чтобы уравнения Нернста приняли вид, изоморфный виду уравнений ступенчатой диссоциации трехосновной кислоты (например,  $H_3PO_4$ ). Тогда молярные доли форм ванадия в растворе можно рассчитать аналогично молярным долям многоосновной слабой кислоты [1].

$$\alpha_{V^{2+}} = \frac{h^3}{h^3 + h^2 k_1 + h k_1 k_2 + k_1 k_2 k_3},$$

$$\alpha_{V^{3+}} = \frac{h^2 k_1}{h^3 + h^2 k_1 + h k_1 k_2 + k_1 k_2 k_3},$$

$$\alpha_{VO_2^{2+}} = \frac{h k_1 k_2}{h^3 + h^2 k_1 + h k_1 k_2 + k_1 k_2 k_3},$$

$$\alpha_{VO_2^+} = \frac{k_1 k_2 k_3}{h^3 + h^2 k_1 + h k_1 k_2 + k_1 k_2 k_3}.$$

Таблица 2

Формулы для расчета молярных долей и логарифмов концентраций ванадия на листе Excel

Ячейка	Формула	Примечания
B4 ( $fE_{V^{3+}/V^{2+}}^0$ )	=B3/0,059	
E4 ( $fE_{VO_2^+/V^{3+}}^0$ )	=(E3/0,059)-2*\$E\$2	
H4 ( $fE_{VO_2^+/VO_2^{2+}}^0$ )	=(H3/0,059)-2*\$E\$2	
B5 ( $k_1$ )	=10^-B4	
E5 ( $k_2$ )	=10^-E4	
H5 ( $k_3$ )	=10^-H4	
B9 ( $h$ )	=10^-(A9/0,059)	Распространяется на диапазон B9:B30
C9 (A)	=B9^3+B9^2*\$B\$5+B9*\$B\$5*\$E\$5+\$B\$5*\$E\$5*\$H\$5	Распространяется на диапазон C9:C30
D9 ( $\alpha(V^{2+})$ )	=B9^3/C9	Распространяется на диапазон D9:D30
E9 ( $\alpha(V^{3+})$ )	=B9^2*\$B\$5/C9	Распространяется на диапазон E9:E30
F9 ( $\alpha(VO_2^{2+})$ )	=B9*\$B\$5*\$E\$5/C9	Распространяется на диапазон F9:F30
G9 ( $\alpha(VO_2^+)$ )	=\$B\$5*\$E\$5*\$H\$5/C9	Распространяется на диапазон G9:G30
H9 ( $\lg[V^{2+}]$ )	=LOG10(D9*\$B\$2)	Распространяется на диапазон H9:H30
I9 ( $\lg[V^{3+}]$ )	=LOG10(E9*\$B\$2)	Распространяется на диапазон I9:I30
J9 ( $\lg[VO_2^{2+}]$ )	=LOG10(F9*\$B\$2)	Распространяется на диапазон J9:J30
K9 ( $\lg[VO_2^+]$ )	=LOG10(G9*\$B\$2)	Распространяется на диапазон K9:K30

Для построения концентрационно-логарифмической диаграммы на новом листе Excel создадим форму электронной таблицы представленной на рис. 3. В ячейки B2 заносят величину общей концентрации ванадия в растворе, в ячейку E2 – pH раствора. Стандартные потенциалы сопряженных окислительно-восстановительных пар  $E_{V^{3+}/V^{2+}}^0 = -0,225 \text{ В}$ ,  $E_{VO_2^+/V^{3+}}^0 = 0,337 \text{ В}$  и  $E_{VO_2^+/VO_2^+}^0 = 1,000 \text{ В}$  заносят в ячейки B3, E3 и H3 соответственно. Значения варьируемого потенциала – в ячейки столбца A (A9:A30), с шагом 0,10 В, в интервале от –0,60 до 1,00 В. Формулы для вычислений перечислены в табл. 2.

Расчет концентрационно-логарифмической диаграммы приведен на листе Excel, рис. 3, диаграммы, построенные при помощи Мастера диаграмм – на рис. 4.

Расчет концентрационно-логарифмической диаграммы										
C(V)=		0,01 моль/л		pH=		1				
$E_{V^{3+}/V^{2+}}^0 =$		-0,255 В		$E_{VO_2^+/V^{3+}}^0 =$		0,337 В		$E_{VO_2^+/VO_2^+}^0 =$ 1,000 В		
$fE_{V^{3+}/V^{2+}}^0 =$		-4,322		$fE_{VO_2^+/V^{3+}}^0 =$		3,712		$fE_{VO_2^+/VO_2^+}^0 =$ 14,949		
$k_1 =$		2,10E+04		$k_2 =$		1,94E-04		$k_3 =$ 1,12E-15		
Знаменатель: $A = h^3 + h^2 k_1 + h k_1 k_2 + k_1 k_2 k_3$										
E, В	h	A	$\alpha(V^{2+})$	$\alpha(V^{3+})$	$\alpha(VO_2^+)$	$\alpha(VO_2)$	$\lg[V^{2+}]$	$\lg[V^{3+}]$	$\lg[VO_2^+]$	$\lg[VO_2]$
-0,60	1,48E+10	3,22E+30	1,00E+00	1,42E-06	1,87E-20	1,42E-45	-2,00E+00	-7,85E+00	-2,17E+01	-4,68E+01
-0,50	2,98E+08	2,65E+25	1,00E+00	7,04E-05	4,58E-17	1,73E-40	-2,00E+00	-6,15E+00	-1,83E+01	-4,18E+01
-0,40	6,02E+06	2,19E+20	9,97E-01	3,47E-03	1,12E-13	2,09E-35	-2,00E+00	-4,46E+00	-1,50E+01	-3,67E+01
-0,30	1,22E+05	2,11E+15	8,53E-01	1,47E-01	2,35E-10	2,18E-30	-2,07E+00	-2,83E+00	-1,16E+01	-3,17E+01
-0,20	2,45E+03	1,41E+11	1,05E-01	8,95E-01	7,08E-08	3,25E-26	-2,98E+00	-2,05E+00	-9,15E+00	-2,75E+01
-0,10	4,95E+01	5,16E+07	2,35E-03	9,98E-01	3,91E-06	8,87E-23	-4,63E+00	-2,00E+00	-7,41E+00	-2,41E+01
0,00	1,00E+00	2,10E+04	4,76E-05	1,00E+00	1,94E-04	2,18E-19	-6,32E+00	-2,00E+00	-5,71E+00	-2,07E+01
0,10	2,02E-02	8,64E+00	9,53E-07	9,90E-01	9,53E-03	5,30E-16	-8,02E+00	-2,00E+00	-4,02E+00	-1,73E+01
0,20	4,08E-04	5,13E-03	1,32E-08	6,77E-01	3,23E-01	8,90E-13	-9,88E+00	-2,17E+00	-2,49E+00	-1,41E+01
0,30	8,23E-06	3,50E-05	1,59E-11	4,07E-02	9,59E-01	1,31E-10	-1,28E+01	-3,39E+00	-2,02E+00	-1,19E+01
0,40	1,66E-07	6,77E-07	6,76E-15	8,55E-04	9,99E-01	6,76E-09	-1,62E+01	-5,07E+00	-2,00E+00	-1,02E+01
0,50	3,35E-09	1,37E-08	2,76E-18	1,73E-05	1,00E+00	3,35E-07	-1,96E+01	-6,76E+00	-2,00E+00	-8,47E+00
0,60	6,77E-11	2,76E-10	1,12E-21	3,49E-07	1,00E+00	1,66E-05	-2,29E+01	-8,46E+00	-2,00E+00	-6,78E+00
0,70	1,37E-12	5,57E-12	4,58E-25	7,03E-09	9,99E-01	8,22E-04	-2,63E+01	-1,02E+01	-2,00E+00	-5,09E+00
0,80	2,76E-14	1,17E-13	1,79E-28	1,37E-10	9,61E-01	3,92E-02	-2,97E+01	-1,19E+01	-2,02E+00	-3,41E+00
0,90	5,57E-16	6,83E-15	2,52E-32	9,50E-13	3,31E-01	6,69E-01	-3,36E+01	-1,40E+01	-2,48E+00	-2,17E+00
1,00	1,12E-17	4,63E-15	3,07E-37	5,73E-16	9,90E-03	9,90E-01	-3,85E+01	-1,72E+01	-4,00E+00	-2,00E+00
1,10	2,27E-19	4,58E-15	2,55E-42	2,36E-19	2,02E-04	1,00E+00	-4,36E+01	-2,06E+01	-5,70E+00	-2,00E+00
1,20	4,58E-21	4,58E-15	2,10E-47	9,62E-23	4,08E-06	1,00E+00	-4,87E+01	-2,40E+01	-7,39E+00	-2,00E+00
1,30	9,25E-23	4,58E-15	1,73E-52	3,92E-26	8,23E-08	1,00E+00	-5,38E+01	-2,74E+01	-9,08E+00	-2,00E+00
1,40	1,87E-24	4,58E-15	1,42E-57	1,60E-29	1,66E-09	1,00E+00	-5,88E+01	-3,08E+01	-1,08E+01	-2,00E+00
1,50	3,77E-26	4,58E-15	1,17E-62	6,51E-33	3,35E-11	1,00E+00	-6,39E+01	-3,42E+01	-1,25E+01	-2,00E+00

Рис. 3. Форма листа Excel для построения концентрационно-логарифмической диаграммы для окислительно-восстановительной системы ванадий(II) – ванадий(V)

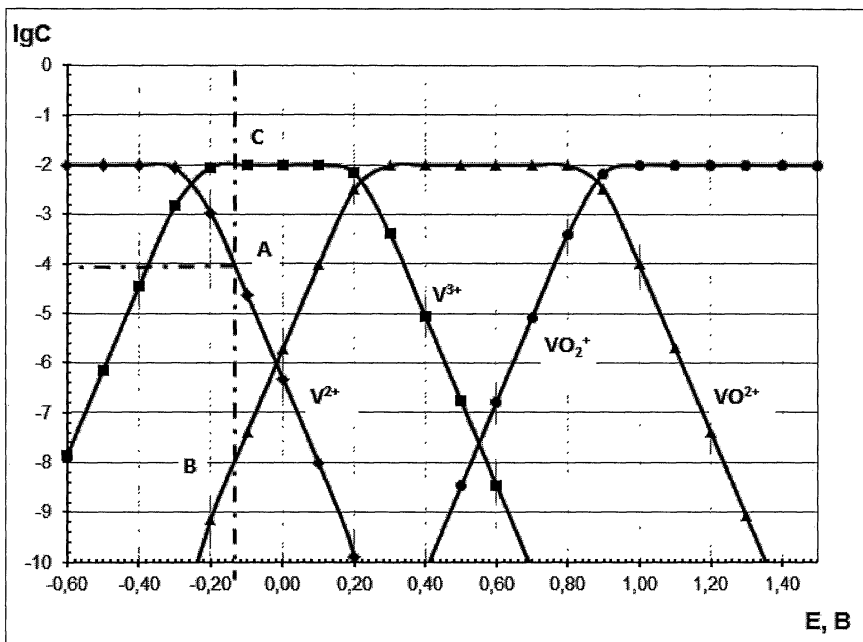


Рис. 4 Концентрационно-логарифмическая диаграмма для окислительно-восстановительной системы ванадий(II) – ванадий(V) при pH 1 и  $C = 0,01$  М

**Пример 4.1.3.** Определите с помощью диаграммы окислительно-восстановительный потенциал раствора и концентрацию  $V^{3+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $VO_2^+$ , если известно, что концентрация  $V^{2+}$  равна  $1 \cdot 10^{-4}$  М.

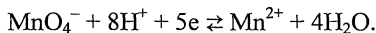
**Решение.** Вычисляем логарифм концентрации  $V^{2+}$ :  $\lg(1 \cdot 10^{-4}) = -4$ . На диаграмме находим точку пересечения ординаты  $-4$  с линией равновесной концентрации  $V^{2+}$  (точка А), опускаем перпендикуляр на ось абсцисс и находим потенциал раствора, равный  $-0,13$  В. По точкам пересечения перпендикуляра с линиями  $V^{3+}$  (точка В) и  $VO_2^+$  (точка С) находим равновесные концентрации  $V^{3+}$  и  $VO_2^+$ . С линией  $VO_2^+$  перпендикуляр пересекается при значениях меньших  $-10$ , следовательно, концентрация  $[VO_2^+]$  меньше  $1 \cdot 10^{-10}$  М, и ей можно пренебречь. В то время как

$$\lg[VO_2^+] = -8, \quad [VO_2^+] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ М},$$

$\lg[V^{3+}] = -2$ , следовательно, концентрация  $V^{3+}$  лишь немногим отличается от  $1 \cdot 10^{-2}$  М, так как концентрация одной из форм не может быть равной общей концентрации ванадия в растворе. Оценим концентрацию ванадия(III):

$$[V^{3+}] = 0,01 - [V^{2+}] - [VO_2^+] = 0,01 - 1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4} \approx 0,0099 \text{ М}.$$

В ряде случаев окислительно-восстановительные равновесия описываются многоэлектронными переходами. Ярким примером является перманганат-ион, который в кислой среде восстанавливается до  $Mn^{2+}$ :



Уравнение Нернста представим в виде:

$$fE_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = fE_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 + \frac{1}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = fE_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 + \frac{1}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]},$$

где  $f = F/2,3RT$ , при  $25^\circ C$   $f = 1/0,059$ ;

$$fE_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 = fE_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 + \frac{1}{5} \lg [H^+]^8 = fE_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 - \frac{8}{5} pH.$$

В этом случае, аналогично описанным выше примерам, будем иметь

$$[Mn^{2+}] = \frac{h^5 C}{h^5 + k^5} \quad \text{и} \quad [MnO_4^-] = \frac{k^5 C}{h^5 + k^5},$$

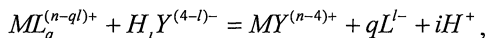
где  $h = 10^{-fE}$ ,  $k = 10^{-fE_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0} = 10^{-fE_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 + 8/5 pH}$ .

Пятая степень в показателях уравнений для расчета равновесных концентраций  $MnO_4^-$  и  $Mn^{2+}$ , отражает «одновременный» обмен пяти электронов.

Для построения концентрационно-логарифмической диаграммы окислительно-восстановительной системы  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  используют алгоритм создания электронной таблицы, аналогично примерам 4.1.1 и 4.1.1, изменив содержание соответствующих ячеек.

#### 4.2. РАСЧЕТ УСЛОВНЫХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ И УСЛОВИЙ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Комплексонометрическое титрование основано на взаимодействии ионов металлов с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА). Реакцию между ионом металла и ЭДТА можно выразить в общем виде уравнением



где  $H_l Y^{(4-l)-}$  – анион ЭДТА;  $L$  – молекула растворителя или вспомогательный лиганд.

Равновесие этой реакции характеризуется условной константой устойчивости образующегося комплексоната:

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY]}{C'_M C'_Y} = \beta_{MY} \alpha'_M \alpha'_Y,$$

где  $\beta_{MY}$  – константа устойчивости комплексоната металла;  $C'_M$  и  $C'_Y$  – общая концентрация ионов металла и ионов ЭДТА, не связанных в комплекс  $MY^{(n-4)+}$ ;  $\alpha'_M$  и  $\alpha'_Y$  – коэффициенты, учитывающие участие ионов металла и аниона ЭДТА в конкурирующих реакциях.

$$\alpha'_M = \frac{[M^{n+}]}{C'_M} = \frac{1}{1 + \sum_0^q \beta_q [L]^q},$$

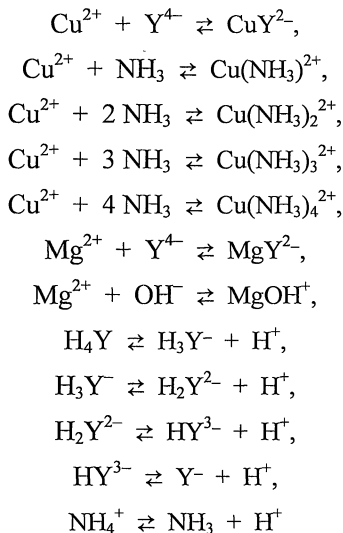
где  $\beta_q$  – общие константы устойчивости комплексов ионов металла с вспомогательными лигандами.

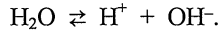
$$\alpha_Y = \frac{[Y^{4-}]}{C'_Y} = \frac{\prod_1^4 K_{a_i}}{\prod_1^4 K_{a_i} + [H^+] \prod_1^3 K_{a_i} + \dots + [H^+]^3 \prod_1^3 K_{a_i} + [H^+]^4}.$$

**Пример 4.2.1.** Рассчитайте зависимость величины условной константы устойчивости комплексов меди и магния в зависимости от pH в аммиачной среде, в интервале от 1 до 12, при концентрации аммиака 1 М. Представьте полученные результаты в виде графической зависимости  $\lg \beta'_{MY} - \text{pH}$ . По графику определите оптимальные значения pH для комплексонометрического титрования ионов меди и магния. Дайте ответ, возможно ли определение меди и магния при совместном присутствии.

**Решение.** Будем считать, что ионы меди образуют только аммиачные комплексы, ионы магния – гидроксокомплексы. Концентрация аммиака достаточно велика, и изменением равновесной концентрации  $\text{NH}_3$  за счет образования аммиачных комплексов меди можно пренебречь. А величина pH в процессе титрования практически не меняется.

Равновесие в системе можно описать уравнениями реакций:





Найдем концентрацию свободных ионов меди, не связанных в комплекс  $\text{CuY}^{2-}$ :

$$C'_{\text{Cu}} = C_{\text{Cu}} - [\text{CuY}^{2-}] = \\ = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}].$$

Выразим равновесные концентрации аммиачных комплексов меди через константы устойчивости комплексов и концентрации  $[\text{Cu}^{2+}]$  и  $[\text{NH}_3]$ :

$$C'_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + \sum_1^4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] + \sum_1^4 \beta_i [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^i.$$

Коэффициент, учитывающий участие ионов меди в образовании аммиачных комплексов, вычисляем как:

$$\alpha'_{\text{Cu}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C'_{\text{Cu}}} = \frac{1}{1 + \sum_1^4 \beta_i [\text{NH}_3]^i}.$$

Коэффициент  $\alpha'_{\text{Cu}}$  легко рассчитывается при известной равновесной концентрации  $[\text{NH}_3]$ . В свою очередь, равновесная концентрация аммиака зависит, согласно реакции, от кислотности и общей концентрации раствора  $C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$ . Выразим  $[\text{NH}_4^+]$  из константы кислотности  $K_a$  и подставим в уравнение материального баланса:

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{K_a} = [\text{NH}_3] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right).$$

Отсюда

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_{\text{NH}_3} K_a}{K_a + [\text{H}^+]}.$$

Численное значение  $K_a$  для аммиака вычисляем как:

$$K_a = \frac{K_b}{K_w} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-14}} = 5,68 \cdot 10^{-10}.$$

Аналогичные вычисления проведем для коэффициента, учитывающего образование гидросокомплексов магния.

Концентрация ионов кальция, не связанных в  $\text{MgY}^{2-}$ , равна

$$C'_{\text{Mg}} = C_{\text{Mg}} - [\text{MgY}^{2-}] = [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Mg}(\text{OH})],$$

следовательно, коэффициент зависит от величины константы устойчивости гидросокомплекса магния и pH раствора:

$$\alpha'_{\text{Mg}} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{C'_{\text{Mg}}} = \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{OH}^-]}.$$

Молярную долю ( $\alpha'_Y$ ) незакомплексованного иона  $\text{Y}^{4-}$  рассчитывают по уравнению:

$$\alpha'_Y = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C'_Y} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}}{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} + K_{a1} K_{a2} K_{a3} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2} [\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4},$$

где  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $K_{a3}$ , и  $K_{a4}$  – ступенчатые константы ионизации этилендиаминтетрауксусной кислоты;

$$C'_Y = C_Y - [CuY^{2-}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y] + [H_4Y].$$

Для расчета зависимости величин условных констант комплексонов металлов от pH раствора откроем новый лист Excel и создадим электронную таблицу, представленную на рис. 5. Занесем в таблицу значения констант, необходимых для вычислений, и концентрацию аммиачной смеси (ячейка B3). Константу кислотности аммиака ( $K_a(NH_3) = 5,68 \cdot 10^{-10}$ ) – в ячейку B3. Константы устойчивости комплексонов меди и магния ( $\beta_{CuY} = 6,31 \cdot 10^{18}$ ,  $\beta_{MgY} = 6,31 \cdot 10^9$ ) – в ячейки B5 и B6, соответственно. Ступенчатые константы ионизации ЭДТА ( $K_{a1} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a3} = 6,9 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a4} = 5,5 \cdot 10^{-11}$ ) занесем в ячейки E3 – E6. Общие константы устойчивости аммиачных комплексов меди ( $\beta_1 = 9,77 \cdot 10^3$ ,  $\beta_2 = 2,14 \cdot 10^7$ ,  $\beta_3 = 1,15 \cdot 10^{10}$ ,  $\beta_4 = 1,04 \cdot 10^{12}$ ) занесем в ячейки G3 – G6, а константу устойчивости гидроксокомплекса магния ( $\beta_1 = 3,63 \cdot 10^2$ ) – в ячейку I3; pH раствора – в ячейки столбца A (A10:A32) с шагом 0,5 в интервале от 1,00 до 12,00.

Формулы для расчета всех выражений, используемых для вычисления условных констант образования комплексонов меди и магния, перечислены в табл. 3. Для упрощения вычислений в отдельном столбце вычислим знаменатель выражения для молярной доли незакомплексованного иона  $Y^{4-}$ .

Таблица 3

Формулы для расчета условных констант устойчивости комплексонов меди и магния на листе Excel

Ячейка	Формула	Примечания
B10 ( $[H^+]$ )	=10^-A10	Распространяется на диапазон B10:B32
C10 ( $[NH_3]$ )	=B\$4*B\$3/(B\$4+B10)	Распространяется на диапазон C10:C32
D10 (Знаменатель)	=E\$3*E\$4*E\$5*E\$6+E\$3*E\$4*E\$5*B10+E\$3*E\$4*B10^2+E\$3*B10^3+B10^4	Распространяется на диапазон D10:D32
E10 ( $\alpha_Y$ )	=E\$3*E\$4*E\$5*E\$6/D10	Распространяется на диапазон E10:E32
F10 ( $\alpha_{Cu}$ )	=1/(1+(G\$3*C10+G\$4*C10^2+G\$5*C10^3+G\$6*C10^4))	Распространяется на диапазон F10:F32
G10 ( $\alpha_{Mg}$ )	=1/(1+(G\$3*1E-14/B10))	Распространяется на диапазон G10:G32
H10 ( $\lg(\beta'_{CuY})$ )	=LOG10(B\$5*E10*F10)	Распространяется на диапазон H10:H32
I10 ( $\lg(\beta'_{MgY})$ )	=LOG10(B\$6*E10*G10)	Распространяется на диапазон I10:I32

Расчет зависимости логарифмов условных констант устойчивости комплексонов меди и магния в зависимости от pH раствора, с учетом влияния pH на величину  $\alpha'_Y$  и образования гидроксикомплексов и комплексов с  $\text{NH}_3$ , приведен на листе Excel, рис. 5. Графическая зависимость, построенная при помощи Мастера диаграмм – на рис. 6.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
<b>Расчет зависимости величин условных констант Cu и Mg от pH.</b>								
			$K(\text{H}_2\text{Y})$		$\beta(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)$		$\beta(\text{Ca}(\text{OH})_2)$	
С(буф) =	2 М		$K_{a1} = 1,00\text{E-}02$		$\beta_1 = 9,77\text{E+}03$		$\beta_1 = 3,63\text{E+}02$	
$K_a(\text{NH}_3) =$	5,68E-10		$K_{a2} = 2,10\text{E-}03$		$\beta_2 = 2,14\text{E+}07$			
$\beta_{\text{CuY}} =$	6,31E+18		$K_{a3} = 6,90\text{E-}07$		$\beta_3 = 1,15\text{E+}10$			
$\beta_{\text{MgY}} =$	1,32E+09		$K_{a4} = 5,50\text{E-}11$		$\beta_4 = 1,07\text{E+}12$			
Знаменатель $a_c = -K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4$								
pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{NH}_3]$	Знаменатель	$\alpha_Y$	$\alpha_{\text{Cu}}$	$\alpha_{\text{Mg}}$	$\lg(\beta'_{\text{CuY}})$	$\lg(\beta'_{\text{MgY}})$
1,00	1,00E-01	1,14E-08	1,10E-04	7,23E-18	1,00E+00	1,00E+00	1,659	-8,02E+00
1,50	3,16E-02	3,59E-08	1,34E-06	5,96E-16	1,00E+00	1,00E+00	3,575	-6,10E+00
2,00	1,00E-02	1,14E-07	2,21E-08	3,61E-14	9,99E-01	1,00E+00	5,357	-4,32E+00
2,50	3,16E-03	3,59E-07	6,26E-10	1,27E-12	9,96E-01	1,00E+00	6,903	-2,77E+00
3,00	1,00E-03	1,14E-06	3,20E-11	2,49E-11	9,89E-01	1,00E+00	8,191	-1,48E+00
3,50	3,16E-04	3,59E-06	2,43E-12	3,28E-10	9,66E-01	1,00E+00	9,301	-3,64E-01
4,00	1,00E-04	1,14E-05	2,22E-13	3,60E-09	8,98E-01	1,00E+00	10,309	6,77E-01
4,50	3,16E-05	3,59E-05	2,18E-14	3,66E-08	7,25E-01	1,00E+00	11,224	1,68E+00
5,00	1,00E-05	1,14E-04	2,25E-15	3,53E-07	4,16E-01	1,00E+00	11,967	2,67E+00
5,50	3,16E-06	3,59E-04	2,56E-16	3,11E-06	1,28E-01	1,00E+00	12,400	3,61E+00
6,00	1,00E-06	1,14E-03	3,55E-17	2,24E-05	1,71E-02	1,00E+00	12,385	4,47E+00
6,50	3,16E-07	3,59E-03	6,68E-18	1,19E-04	9,81E-04	1,00E+00	11,868	5,20E+00
7,00	1,00E-07	1,13E-02	1,66E-18	4,80E-04	2,71E-05	9,99E-01	10,915	5,80E+00
7,50	3,16E-08	3,53E-02	4,80E-19	1,66E-03	4,56E-07	9,97E-01	9,679	6,34E+00
8,00	1,00E-08	1,08E-01	1,48E-19	5,39E-03	6,35E-09	9,90E-01	8,334	6,85E+00
8,50	3,16E-09	3,05E-01	4,68E-20	1,70E-02	1,05E-10	9,70E-01	7,051	7,34E+00
9,00	1,00E-09	7,25E-01	1,53E-20	5,21E-02	3,34E-12	9,11E-01	6,040	7,80E+00
9,50	3,16E-10	1,28E+00	5,38E-21	1,48E-01	3,40E-13	7,64E-01	5,502	8,17E+00
10,00	1,00E-10	1,70E+00	2,25E-21	3,55E-01	1,11E-13	5,06E-01	5,395	8,37E+00
10,50	3,16E-11	1,89E+00	1,26E-21	6,35E-01	7,21E-14	2,45E-01	5,461	8,31E+00
11,00	1,00E-11	1,97E+00	9,42E-22	8,46E-01	6,23E-14	9,29E-02	5,522	8,02E+00
11,50	3,16E-12	1,99E+00	8,43E-22	9,46E-01	5,94E-14	3,14E-02	5,550	7,59E+00
12,00	1,00E-12	2,00E+00	8,11E-22	9,82E-01	5,85E-14	1,01E-02	5,559	7,12E+00

Рис. 5. Форма листа Excel для построения зависимости логарифмов условных констант устойчивости комплексонов меди и магния в зависимости от pH.

Снижение условных констант устойчивости комплексонов металлов при низких значениях pH (левые ветви кривых) связано с уменьшением величины  $\alpha'_Y$ , вследствие протонирования ЭДТА, как слабой многоосновной кислоты. При высоких значениях pH снижение условных констант (правые ветви кривых) обусловлено образованием комплексов с аммиаком и гидроксикомплексов. Максимальные значения условных констант устойчивости наблюдаются: для комплексоновата меди ( $\beta'_{\text{CuY}} = 9,04 \cdot 10^{12}$ ) при pH 6,0, для комплексоновата



магния ( $\beta'_{MgY} = 2,37 \cdot 10^8$ ) при рН 10,0. Эти значения рН раствора будут оптимальными для комплексонометрического титрования ионов меди и магния.

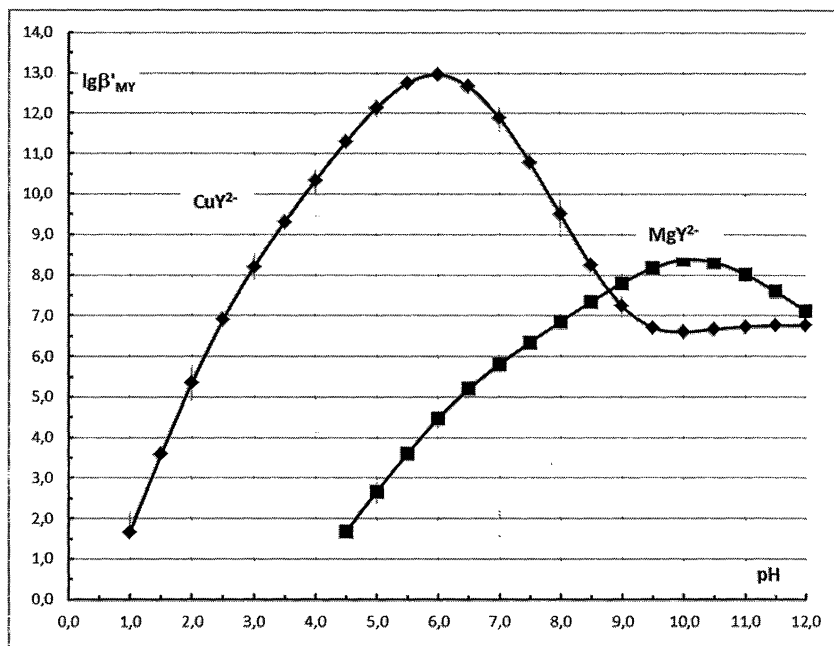


Рис.6. Зависимость условных констант устойчивости комплексонов меди и магния от рН

Условием последовательного определения нескольких ионов металлов в растворе является различие логарифмов условных констант устойчивости комплексонов более чем на 4 единицы,  $\Delta \lg \beta'_{MY} = \lg \beta'_{CuY} - \lg \beta'_{MgY} \geq 4$ . Это условие соблюдается при рН раствора, меньших 7,5 (см. рис. 5, 6). Но известно, что комплексонометрическое титрование при относительной погрешности определения меньше 0,1 % возможно при  $\lg \beta'_{MY} > 8$ . Этим условиям отвечает рН раствора 6,0, при котором условная константа устойчивости меди максимальна,  $\lg \beta'_{CuY} = 12,96$ , а условная константа устойчивости магния равна  $\lg \beta'_{MgY} = 4,47$ .

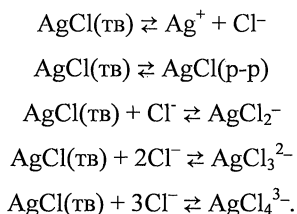
#### 4.3. РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ ОСАДКОВ В СЛОЖНЫХ СИСТЕМАХ

Растворимость осадков зависит от избыточной концентрации одноименного иона, от кислотности раствора (если ионы осаждаемого соединения проявляют кислотно-основные свойства), от ионов-комплексообразователей, от величины ионной силы раствора и температуры. Создание условий, обеспечивающих наименьшую растворимость осадков, важно для практических целей, например,

при гравиметрических определениях. В ряде случаев расчет оптимальных условий осаждения достаточно просто выполняется «вручную», электронные таблицы Excel целесообразно использовать для сложных систем или для нахождения условий, обеспечивающих минимальную растворимость осадка.

**Пример 4.3.1.** Найдите равновесную концентрацию хлорид-ионов, при которой растворимость осадка AgCl будет минимальной.

**Решение.** При расчете растворимости осадка AgCl следует учитывать, что при избыточной концентрации Cl<sup>-</sup> в растворе образуются растворимые хлоридные комплексные соединения серебра состава:



Растворимость осадка AgCl равна сумме равновесных концентраций всех растворимых форм:

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}].$$

Концентрация иона Ag<sup>+</sup> в растворе определяется из выражения для произведения растворимости AgCl:

$$[\text{Ag}^+] = \text{ПР}(\text{AgCl}) / [\text{Cl}^-],$$

концентрации остальных форм – из констант образования хлоридных комплексов. Таким образом, растворимость находится комбинацией соответствующих констант устойчивости и ПР(AgCl):

$$S = \text{ПР}(\text{AgCl})/[\text{Cl}^-] + \beta_1 \text{ПР}(\text{AgCl}) + \beta_2 \text{ПР}(\text{AgCl}) [\text{Cl}^-] + \beta_3 \text{ПР}(\text{AgCl}) [\text{Cl}^-]^2 + \beta_4 \text{ПР}(\text{AgCl}) [\text{Cl}^-]^3,$$

где  $\beta_1 - \beta_4$  – общие константы устойчивости хлоридных комплексов серебра.

На листе Excel создадим электронную таблицу (рис. 7). Занесем в таблицу значения констант, необходимых для вычислений растворимости. Произведение растворимости хлорида серебра ( $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,80 \cdot 10^{-10}$ ) – в ячейку B2. Константы устойчивости хлоридных комплексов серебра ( $\beta_1 = 5,00 \cdot 10^2$ ;  $\beta_2 = 1,74 \cdot 10^5$ ;  $\beta_3 = 1,10 \cdot 10^5$ ;  $\beta_4 = 1,38 \cdot 10^5$ ) – в ячейки B3 – B6, соответственно. В ячейки столбца A(A9:A29) – показатель равновесной концентрации хлорид-ионов ( $p\text{Cl} = -\lg[\text{Cl}^-]$ ), с шагом 0,2 в интервале от 0,6 до 4,6.

Формулы для расчета растворимости осадка AgCl приведены в табл. 4. Расчет растворимости осадка AgCl за счет образования хлоридных комплексов серебра приведен на листе Excel (см. рис. 7), график зависимости растворимости S от pCl – на рис. 8.

Таблица 4

Формулы для расчета растворимости осадка AgCl на листе Excel

Ячейка	Формула	Примечания
B9 ([Cl <sup>-</sup> ])	=10^-A9	Распространяется на диапазон B9:B29
C9 ([Ag <sup>+</sup> ])	=B\$2/B9	Распространяется на диапазон C9:C29
D9 ([AgCl])	=B\$2*B\$3	Распространяется на диапазон D9:D29
E9 ([AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> ])	=B\$2*B\$4*B9	Распространяется на диапазон E9:E29
F9 ([AgCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ])	=B\$2*B\$5*B9^2	Распространяется на диапазон F9:F29
G9 ([AgCl <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ])	=B\$2*B\$6*B9^3	Распространяется на диапазон G9:G29
H9 (S)	=C9+D9+E9+F9+G9	Распространяется на диапазон H9:H29

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Расчет растворимости осадка AgCl								
2	PR(AgCl) 1,80E-10								
3	β <sub>1</sub> = 5,00E+02								
4	β <sub>2</sub> = 1,74E+05								
5	β <sub>3</sub> = 1,10E+05								
6	β <sub>4</sub> = 1,38E+05								
7									
8	pCl	[Cl <sup>-</sup> ]	[Ag <sup>+</sup> ]	[AgCl]	[AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[AgCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	[AgCl <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	S	
9	0,6	0,251189	7,1659E-10	9,00E-08	7,87E-06	1,25E-06	3,94E-07	9,60E-06	
10	0,8	0,158489	1,1357E-09	9,00E-08	4,96E-06	4,97E-07	9,89E-08	5,65E-06	
11	1	0,1	1,8E-09	9,00E-08	3,13E-06	1,98E-07	2,48E-08	3,45E-06	
12	1,2	0,063096	2,8528E-09	9,00E-08	1,98E-06	7,88E-08	6,24E-09	2,15E-06	
13	1,4	0,039811	4,5214E-09	9,00E-08	1,25E-06	3,14E-08	1,57E-09	1,37E-06	
14	1,6	0,025119	7,1659E-09	9,00E-08	7,87E-07	1,25E-08	3,94E-10	8,97E-07	
15	1,8	0,015849	1,1357E-08	9,00E-08	4,96E-07	4,97E-09	9,89E-11	6,03E-07	
16	2	0,01	1,8E-08	9,00E-08	3,13E-07	1,98E-09	2,48E-11	4,23E-07	
17	2,2	0,00631	2,8528E-08	9,00E-08	1,98E-07	7,88E-10	6,24E-12	3,17E-07	
18	2,4	0,003981	4,5214E-08	9,00E-08	1,25E-07	3,14E-10	1,57E-12	2,60E-07	
19	2,6	0,002512	7,1659E-08	9,00E-08	7,87E-08	1,25E-10	3,94E-13	2,40E-07	
20	2,8	0,001585	1,1357E-07	9,00E-08	4,96E-08	4,97E-11	9,89E-14	2,53E-07	
21	3	0,001	0,00000018	9,00E-08	3,13E-08	1,98E-11	2,48E-14	3,01E-07	
22	3,2	0,000631	2,8528E-07	9,00E-08	1,98E-08	7,88E-12	6,24E-15	3,95E-07	
23	3,4	0,000398	4,5214E-07	9,00E-08	1,25E-08	3,14E-12	1,57E-15	5,55E-07	
24	3,6	0,000251	7,1659E-07	9,00E-08	7,87E-09	1,25E-12	3,94E-16	8,14E-07	
25	3,8	0,000158	1,1357E-06	9,00E-08	4,96E-09	4,97E-13	9,89E-17	1,23E-06	
26	4	0,0001	0,00000018	9,00E-08	3,13E-09	1,98E-13	2,48E-17	1,89E-06	
27	4,2	6,31E-05	2,8528E-06	9,00E-08	1,98E-09	7,88E-14	6,24E-18	2,94E-06	
28	4,4	3,98E-05	4,5214E-06	9,00E-08	1,25E-09	3,14E-14	1,57E-18	4,61E-06	
29	4,6	2,51E-05	7,17E-06	9,00E-08	7,87E-10	1,25E-14	3,94E-19	7,26E-06	
30									

Рис. 7. Форма листа Excel для расчета растворимости осадка AgCl

При увеличении концентрации  $\text{Cl}^-$  (уменьшении  $\text{pCl}$ ) растворимость сначала уменьшается, за счет введения в раствор одноименного иона (правая ветвь кривой). Затем резко возрастает вследствие образования растворимых хлоридных комплексов серебра (левая ветвь кривой). Причем основной вклад в растворимость вносят  $\text{AgCl}_2^-$  и  $\text{AgCl}_3^{3-}$ . Минимальная растворимость осадка соответствует концентрации  $[\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ .

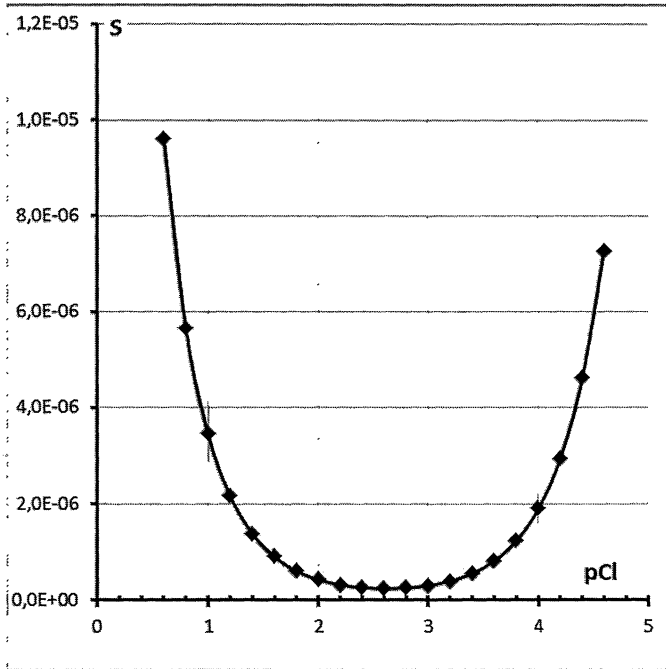


Рис. 8. Влияние хлорид-ионов на растворимость  $\text{AgCl}$

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Данилина, Е.И. Расчеты равновесий в аналитической химии. Протолитические равновесия : учеб. пособие / Е.И. Данилина, И.В. Иняев. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 51 с.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2-х т. / ред. Р. Кельнер и др. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т.1. – 608 с.
3. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2-х т. / ред. Р. Кельнер и др. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т.2. – 728 с.
4. Булатов, М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии / М.И. Булатов. – Л.: Химия, 1984. – 184 с.
5. Янсон, Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э.Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 261 с.
6. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Альянс, 2007. – 447 с.
7. Васильев, В.П. Аналитическая химия: сборник вопросов, упражнений и задач / В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова. – М.: Дрофа, 2004. – 318 с.
8. Дорохова, Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М.: Мир, 2001. – 267 с.
9. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / В.И. Фадеева, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. – 412 с.
10. De Levie, Robert. How to Use Excel in Analytical Chemistry and in General Scientific Data Analysis / Robert de Levie. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 498 p.
11. Harris, Daniel C. Quantitative Chemical Analysis / Daniel C. Harris. – New York: W.H. Freeman and Co., 2010. – 892 p.
12. <http://office.microsoft.com/ru-ru/novice/FX101820736.aspx>

**ПРИЛОЖЕНИЕ**  
**СПРАВОЧНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ**

Таблица III

Коэффициенты активности ионов в водных растворах при 25 °С

Ионы	$\gamma_i$ при ионной силе I				
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
$H_3O^+$	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
$Li^+$ , $C_6H_5COO^-$	0,965	0,929	0,907	0,84	0,80
$Na^+$ , $IO_3^-$ , $HSO_3^-$ , $H_2AsO_4^-$ , $HCO_3^{2-}$ , $H_2PO_4^-$ , $CH_3COO^-$	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78
$OH^-$ , $F^-$ , $SCN^-$ , $HS^-$ , $ClO_4^-$ , $ClO_3^-$ , $BrO_3^-$ , $IO_4^-$ , $MnO_4^-$	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
$K^+$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ , $CN^-$ , $NO_2^-$ , $NO_3^-$ , $HCOO^-$	0,964	0,925	0,899	0,80	0,76
$Rb^+$ , $Tl^+$ , $Ag^+$ , $NH_4^+$	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
$Mg^{2+}$ , $Be^{2+}$	0,872	0,755	0,690	0,52	0,45
$Ca^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$	0,870	0,745	0,675	0,48	0,40
$Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $S^{2-}$	0,868	0,744	0,670	0,46	0,38
$Pb^{2+}$ , $CO_3^{2-}$ , $C_2O_4^{2-}$	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
$Hg_2^{2+}$ , $SO_4^{2-}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $CrO_4^{2-}$ , $HPO_4^{2-}$	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
$Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $La^{3+}$	0,738	0,543	0,445	0,24	0,18
$PO_4^{3-}$ , $Fe(CN)_6^{3-}$	0,725	0,505	0,395	0,16	0,10
$Th^{4+}$ , $Zr^{4+}$ , $Ce^{4+}$ , $Sn^{4+}$	0,588	0,352	0,255	0,10	0,07
$Fe(CN)_6^{4-}$	0,571	0,310	0,201	0,05	0,02

Таблица П2

## Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Полуреакция	$E^0, \text{В}$	Полуреакция	$E^0, \text{В}$
$\text{Ag(I)} + e = \text{Ag}$	0,799	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,792
$\text{Al(III)} + 3e = \text{Al}$	-1,66	$\text{Hg(II)} + 2e = \text{Hg}$	0,850
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	0,536
$\text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e =$ $= \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,881	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e =$ $= \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,20
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e =$ $= \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,559	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e =$ $= \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e =$ $= \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e =$ $= \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e =$ $= \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e =$ $= \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	1,087	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{Cd(II)} + 2e = \text{Cd}$	-0,403	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{Ce(IV)} + e = \text{Ce(III)}$	1,77	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e =$ $= \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45	$\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e =$ $= \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,44
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e =$ $= \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 6e =$ $= \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,24
$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,359	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e =$ $= 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33	$\text{Pb(IV)} + 2e = \text{Pb(II)}$	1,66
$\text{Cu(II)} + e = \text{Cu(I)}$	0,153	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$	0,141
$\text{Cu(II)} + 2e = \text{Cu}$	0,337	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e =$ $= \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,449
$\text{Cu(I)} + e = \text{Cu}$	0,52	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e =$ $= \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{Fe(III)} + e = \text{Fe(II)}$	0,771	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,219
$\text{Fe(III)} + 3e = \text{Fe}$	-0,058	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e =$ $= \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,740
$\text{Fe(II)} + 2e = \text{Fe}$	-0,473		
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,0000		
$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,826	$\text{Sn(IV)} + 2e = \text{Sn(II)}$	0,15
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77	$\text{Tl(III)} + 2e = \text{Tl(I)}$	1,28
$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2e =$ $= \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,01	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e =$ $= \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,334

Таблица ПЗ

## Константы устойчивости некоторых комплексов

Комплекс	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$
$\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$		$7,08 \cdot 10^{19}$	$3,55 \cdot 10^{20}$	$2,63 \cdot 10^{19}$
$\text{AgI}_4^{3-}$	$3,80 \cdot 10^6$	$5,50 \cdot 10^{11}$	$4,79 \cdot 10^{13}$	$1,26 \cdot 10^{13}$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$	$2,09 \cdot 10^3$	$1,62 \cdot 10^7$		
$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	$5,62 \cdot 10^4$	$1,69 \cdot 10^8$	$2,82 \cdot 10^9$	$4,68 \cdot 10^9$
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$1,10 \cdot 10^9$	$5,01 \cdot 10^{18}$	$1,0 \cdot 10^{27}$	$1,00 \cdot 10^{33}$
$\text{CdBr}_4^{2-}$	$1,70 \cdot 10^2$	$1,00 \cdot 10^3$	$6,76 \cdot 10^2$	$8,51 \cdot 10^2$
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	$1,00 \cdot 10^4$	$5,89 \cdot 10^5$		
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$3,24 \cdot 10^2$	$2,95 \cdot 10^4$	$5,89 \cdot 10^5$	$3,63 \cdot 10^6$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	97,7	$3,16 \cdot 10^3$	$2,69 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^5$
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4^{2+}$	$3,16 \cdot 10^2$	$2,00 \cdot 10^4$	$1,45 \cdot 10^5$	$1,10 \cdot 10^6$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$		$1,00 \cdot 10^{24}$	$3,98 \cdot 10^{28}$	$2,00 \cdot 10^{30}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$9,77 \cdot 10^3$	$2,14 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^{10}$	$1,07 \cdot 10^{12}$
$\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$	$2,00 \cdot 10^2$	$4,47 \cdot 10^3$	$1,55 \cdot 10^5$	$3,31 \cdot 10^6$
$\text{FeCl}_4^-$	$2,82 \cdot 10^1$	$1,26 \cdot 10^2$	$1,26 \cdot 10^1$	0,14
$\text{FeHPO}_4^+$	$2,24 \cdot 10^9$			
$\text{HgCl}_4^{2-}$	$5,50 \cdot 10^6$	$1,66 \cdot 10^{13}$	$1,18 \cdot 10^{14}$	$1,66 \cdot 10^{16}$
$\text{HgI}_4^{2-}$	$7,41 \cdot 10^{12}$	$6,61 \cdot 10^{23}$	$3,98 \cdot 10^{27}$	$1,51 \cdot 10^{30}$
$\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$		$4,98 \cdot 10^{17}$	$2,51 \cdot 10^{20}$	$1,58 \cdot 10^{21}$
$\text{LaF}^{2+}$	$3,63 \cdot 10^3$			
$\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	$3,55 \cdot 10^2$	$2,40 \cdot 10^4$		
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$4,68 \cdot 10^2$	$4,17 \cdot 10^4$	$2,51 \cdot 10^6$	$2,09 \cdot 10^7$
$\text{PbBr}_4^{2-}$	$1,70 \cdot 10^2$	$1,00 \cdot 10^3$	$6,76 \cdot 10^2$	$8,51 \cdot 10^3$
$\text{PbCl}_4^{2-}$	$4,16 \cdot 10^1$	$2,75 \cdot 10^2$	$1,10 \cdot 10^2$	$1,00 \cdot 10^1$
$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	$7,94 \cdot 10^6$	$6,31 \cdot 10^{10}$	$2,00 \cdot 10^{11}$	
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1,51 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$5,50 \cdot 10^5$	$5,01 \cdot 10^8$
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$2,51 \cdot 10^6$	$2,00 \cdot 10^{11}$	$1,38 \cdot 10^{13}$	$4,57 \cdot 10^{14}$

Таблица П4

## Константы устойчивости комплексов с ЭДТА (I = 0,1; 25 °С)

Катион	$\beta_{\text{MY}}$	Катион	$\beta_{\text{MY}}$
Al(III)	$1,35 \cdot 10^{16}$	Cu(II)	$6,31 \cdot 10^{18}$
Ba(II)	$6,03 \cdot 10^7$	Fe(III)	$1,69 \cdot 10^{14}$
Ca(II)	$3,72 \cdot 10^{10}$	Mg(II)	$1,32 \cdot 10^9$
Cd(II)	$3,89 \cdot 10^{16}$	Ni(II)	$4,17 \cdot 10^{18}$
Co(II)	$1,62 \cdot 10^{16}$	Zn(II)	$3,16 \cdot 10^{17}$



## Произведения растворимости ряда малорастворимых веществ

Соединение	$IP^0$	Соединение	$IP^0$
$Ag_3AsO_4$	$1 \cdot 10^{-22}$	$CsBF_4$	$2 \cdot 10^{-5}$
$AgBr$	$5,2 \cdot 10^{-13}$	$Cu_3(AsO_4)_2$	$7,6 \cdot 10^{-36}$
$AgBrO_3$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$CuI$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$AgCl$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$CuS$	$6,3 \cdot 10^{-36}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$1 \cdot 10^{-10}$	$CuSCN$	$4,8 \cdot 10^{-15}$
$Ag_2CrO_4$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$Fe(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$
$AgIO_3$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$FeS$	$5,0 \cdot 10^{-18}$
$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$1 \cdot 10^{-22}$	$Hg_2Cl_2$	$1,3 \cdot 10^{-18}$
$Ag_2S$	$6,3 \cdot 10^{-50}$	$Hg_2SO_4$	$7,4 \cdot 10^{-7}$
$AgSCN$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$HgS$	$1,6 \cdot 10^{-52}$
$Ag_2SO_4$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$K_3[Co(NO_3)_6]$	$4,3 \cdot 10^{-10}$
$AgVO_3$	$5 \cdot 10^{-7}$	$K_2SiF_6$	$8,7 \cdot 10^{-7}$
$Al(OH)_3$	$2 \cdot 10^{-32}$	$La(IO_3)_3$	$6,2 \cdot 10^{-12}$
$As_2S_3$	$4,1 \cdot 10^{-29}$	$MgNH_4PO_4$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$Ba_3(AsO_4)_2$	$7,8 \cdot 10^{-51}$	$Mg(OH)_2$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
$BaC_2O_4$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$MnS$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$BaCrO_4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$Ni(OH)_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
$BaF_2$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$PbBr_2$	$3,9 \cdot 10^{-5}$
$Ba(IO_3)_2$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$PbClF$	$2,8 \cdot 10^{-9}$
$Ba_2P_2O_7$	$3 \cdot 10^{-11}$	$PbCO_3$	$7,5 \cdot 10^{-14}$
$BaSeO_4$	$5 \cdot 10^{-8}$	$PbI_2$	$7,1 \cdot 10^{-9}$
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
$CaC_2O_4$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$SrCO_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$CaCO_3$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$SrC_2O_4$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$CaF_2$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$SrCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$CaSO_4$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$Sr(IO_3)_2$	$3,3 \cdot 10^{-7}$
$Cd_2[Fe(CN)_6]$	$4,2 \cdot 10^{-18}$	$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
$Co[Hg(SCN)_4]$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$UO_2NH_4PO_4$	$4,4 \cdot 10^{-27}$
$Co_3(PO_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-35}$	$ZnS$	$2,5 \cdot 10^{-22}$
$CoS$	$4,0 \cdot 10^{-21}$	$ZnSeO_3$	$1,9 \cdot 10^{-8}$

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Реакции окисления-восстановления	
1.1. Теоретические основы и примеры решения.....	3
1.2. Задачи для самостоятельной работы.....	12
2. Реакции комплексообразования	
2.1. Теоретические основы и примеры решения.....	17
2.2. Задачи для самостоятельной работы.....	24
3. Реакции осаждения-растворения	
3.1. Теоретические основы и примеры решения.....	29
3.2. Задачи для самостоятельной работы.....	40
4. Использование электронных таблиц Excel для графического изображения равновесий	
4.1. Графическое представление окислительно-восстановительных равновесий.....	44
4.2. Расчет условных констант устойчивости и условий комплексоно- метрического титрования.....	51
4.3. Расчет растворимости осадков в сложных условиях.....	56
Библиографический список.....	60
Приложение. Справочные величины	
Таблица П1. Коэффициенты активности ионов в водных растворах при 25 °С	61
Таблица П2. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.....	62
Таблица П3. Константы устойчивости некоторых комплексов.....	63
Таблица П4. Константы устойчивости комплексов с ЭДТА.....	63
Таблица П5. Произведения растворимости ряда малорастворимых веществ....	64

*Учебное издание*

**Данилина** Елена Ивановна,  
**Иняев** Игорь Викторович

РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСИЙ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.  
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ,  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ

Учебное пособие

Техн. редактор *А.В. Миних*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 19.12.2013. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 3,95. Тираж 80 экз. Заказ 657/469.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.  
454080. г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.