

Е. Н. ДОРОХОВА, Г. В. ПРОХОРОВА

**ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

Е. Н. ДОРОХОВА, Г. В. ПРОХС

ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1984

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии: Практик. пособие. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. — 216 с.

Задачник составлен в соответствии с программой по аналитической химии для химических факультетов университетов. Содержит решения типовых задач по основным разделам аналитической химии (кислотно-основные реакции, реакции осаждения-растворения, комплексообразования, гравиметрический и титриметрический анализы). Отдельные главы посвящены достоверности результатов анализа и графическим методам описания равновесий. Большое внимание уделено правильному представлению результатов вычислений. Каждому разделу предпослано небольшое теоретическое введение, облегчающее понимание решения задач. В конце каждой главы приведены задачи для самостоятельного решения и контрольные вопросы, которые можно использовать при подготовке к сдаче коллоквиумов.

Для студентов химических факультетов университетов и других химических вузов.

Библиогр. 55 назв. Ил. 27. Табл. 17.

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

Рецензенты:

канд. хим. наук В. Ф. Захарова;
канд. хим. наук В. М. Иванов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия — наука экспериментальная, однако, чтобы в будущем химик-аналитик мог успешно развивать новые направления и самостоятельно решать практические задачи, он должен глубоко усвоить теоретические основы современных методов анализа. Этому несомненно способствует решение задач, касающихся теории и практики различных разделов аналитической химии.

Данная книга предназначена для студентов II курса химических факультетов университетов, изучающих аналитическую химию. Ее не следует рассматривать как сборник задач. Такие сборники имеются, и они хорошо известны (Сборник вопросов и задач по аналитической химии. Под ред. В. П. Васильева. М., Высшая школа, 1976; Сборник задач по аналитической химии. Под ред. В. Ф. Тороповой, Казань, Изд-во КГУ, 1978). Основная задача данной книги — детальное обсуждение решения типовых задач, относящихся к важнейшим теоретическим разделам аналитической химии. Каждому такому разделу посвящена отдельная глава. В начале главы приводится краткое теоретическое введение, дается подробный вывод важнейших формул, используемых для расчетов, обсуждаются границы их применимости. Каждое положение иллюстрируется расчетным примером. В конце главы приведены задачи для самостоятельного решения и закрепления знаний, полученных при чтении главы. К подавляющему большинству задач в конце книги даны ответы. Эти же задачи могут быть использованы преподавателями в качестве модельных при составлении контрольных работ. Главы завершаются контрольными вопросами, которые могут быть использованы студентами при самостоятельной подготовке и преподавателями при приеме коллоквиумов.

Любой, даже самый грамотный с химической точки зрения расчет теряет смысл, если при этом не уделялось внимания статистической обработке результатов и значимости цифр, поэтому в книге довольно подробно обсуждаются эти вопросы. Специальная глава посвящена графическим способам представления равновесий, которые дают наглядную картину даже в весьма сложных случаях и в настоящее время широко используются в науч-

ной литературе, поэтому студентам несомненно полезно с ними ознакомиться.

В основу книги положен многолетний опыт коллектива преподавателей кафедры аналитической химии МГУ, возглавляемой академиком И. П. Алимариным. Всем им мы приносим благодарность за повседневную помощь и критические замечания. В процессе написания книги мы неоднократно прибегали к помощи лекций доцента Ф. П. Судакова, которого вспоминаем с большой теплотой и благодарностью. Выражаем благодарность рецензентам книги доценту В. Ф. Захаровой и доценту В. М. Иванову за ценные замечания и пожелания, доценту И. Ф. Долмановой за участие в обсуждении главы, посвященной статистической обработке результатов. Особую благодарность выражаем научному редактору доценту В. И. Фадеевой за ценные советы и постоянное внимание при подготовке рукописи. Благодарим сотрудников издательства МГУ Л. И. Чиркову и Н. М. Глазкову за большой труд по редактированию книги.

Введение

Измеряя какую-либо величину, экспериментатор получает определенный набор цифр, считывая их со шкалы измерительного прибора. При расчетах с помощью калькулятора, вычислительных таблиц или вручную получают произвольное количество цифр в зависимости от возможностей калькулятора, точности таблиц или терпения вычислителя. Сколько же цифр нужно оставить в числе, чтобы оно имело определенный физический смысл? Принято экспериментальные результаты, так же как и результаты расчетов, выражать только *значащими цифрами*.

ЗНАЧАЩИЕ ЦИФРЫ И ПРАВИЛА ОКРУГЛЕНИЯ

Значащими называются все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных. Следовательно, все результаты следует округлять до первой недостоверной цифры. Определить, какие из экспериментально полученных цифр достоверны и какую цифру следует считать недостоверной, не всегда просто. Для оценки достоверности результатов аналитических определений следует учитывать реальные возможности применяемого метода. В качестве статистических критериев могут служить стандартное отклонение, размах варьирования, доверительный интервал. Если эти сведения отсутствуют, недостоверность принимают равной ± 1 в последней значащей цифре. Есть числа, которые считают абсолютно достоверными. Например, число опытов, количество проанализированных проб, число электронов, участвующих в реакции, и т. п. Более подробно способы оценки значимости цифр, выражающих экспериментальные данные, разбираются в главе 8.

Если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, округление проводят в сторону ближайшего четного числа (по некоторым рекомендациям в сторону ближайшего большего числа).

Например, число 17,465 следует округлить до 17,46, если цифра 6 недостоверна.

Рекомендуется округлять конечный результат после выполнения всех арифметических действий.

Ноль в числах может быть значим и незначим. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0,01 содержит

одну значащую цифру. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0,508 три значащие цифры.

Нули в конце числа могут быть значимы и незначимы. Нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются значимыми. Например, в числе 200,0 четыре значащие цифры. Нули же в конце целого числа могут означать значащую цифру, а могут просто указывать порядок величины. Например, в числе 200 значащих цифр может быть: одна (цифра 2), две (цифры 2 и 0), три (цифры 2, 0 и 0). Чтобы избежать неопределенности, рекомендуется в таких случаях представить число в нормальном виде, т. е. в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры, на 10^n . Например, если в числе 200 одна значащая цифра, то следует изобразить его как $2 \cdot 10^2$, если две значащие цифры — $2,0 \cdot 10^2$, если три значащие цифры — $2,00 \cdot 10^2$.

В настоящем пособии мы будем считать нули в конце числа значащими, а порядок числа указывать, используя написание в нормальном виде.

ОКРУГЛЕНИЕ ПРИ АРИФМЕТИЧЕСКИХ ДЕЙСТВИЯХ

При проведении любого расчета нужно уметь определить количество значащих цифр в числе, полученном в результате арифметических действий с числами, полученными экспериментально, расчетным путем или взятыми из таблиц.

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим количеством десятичных знаков. Например, при сложении чисел 50,1, 2 и 0,55 значимость определяется недостоверностью числа 2, следовательно, сумму чисел $50,1 + 2 + 0,55 = 52,65$ следует округлить до 53.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему. Например, при сложении чисел $4 \cdot 10^{-5}$; $3,00 \cdot 10^{-2}$ и $1,5 \cdot 10^{-4}$ следует представить их следующим образом: $0,004 \cdot 10^{-2}$; $3,00 \cdot 10^{-2}$ и $0,015 \cdot 10^{-2}$. Пользуясь правилом значимости суммы, получаем

$$0,004 \cdot 10^{-2} + 3,00 \cdot 10^{-2} + 0,015 \cdot 10^{-2} = 3,02 \cdot 10^{-2},$$

поскольку значимость суммы определится значимостью числа $3,00 \cdot 10^{-2}$, имеющего наименьшее число десятичных знаков.

Умножение и деление. Обычно для оценки значимости произведения или частного пользуются следующим правилом: значимость произведения или частного определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, при перемножении чисел 1,5 и 2,35 произведение должно содержать две значащие цифры, т. е. $1,5 \cdot 2,35 = 3,5$ (а не 3,525, как это получается при перемножении вручную или с помощью калькулятора).

Однако это правило иногда приводит к ошибочным выводам. Более строгий подход основан на сравнении относительных недостоверностей сомножителей и произведения (или частного). Относительная недостоверность равна отношению абсолютной недо-

верности числа к самому числу. Относительная недостоверность произведения (или частного) равна сумме относительных недостоверностей сомножителей. Пусть, например, нужно найти частное $98 : 87,25$. Относительные недостоверности составляют: $1 : 98 = 1 \cdot 10^{-2}$ и $0,01 : 87,25 = 1 \cdot 10^{-4}$, следовательно, относительная недостоверность частного равна $0,01 + 0,0001 = 1 \cdot 10^{-2}$. При делении чисел с помощью калькулятора получаем число $1,1232...$ Абсолютная недостоверность частного равна $1,1232... \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, недостоверна вторая цифра после запятой и частное следует округлить до $1,12$. Заметим, что, если руководствоваться нестрогим правилом, следует оставить лишь две значащие цифры, т. е. округлить частное до $1,1$.

Однако в большинстве случаев можно пользоваться этим правилом без риска сильно ошибиться.

Возведение в степень. При возведении числа в степень относительная недостоверность результата увеличивается в число раз, равное степени. Так, при возведении в квадрат она удваивается.

Извлечение квадратного корня. При извлечении корня также необходимо учитывать относительную недостоверность подкоренного числа. Относительная недостоверность результата извлечения корня вдвое меньше относительной недостоверности подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например, $\sqrt{1,00} = 1,000$, так как относительная недостоверность числа $1,00$ равна $1 \cdot 10^{-2}$, а результата извлечения корня $0,005$. Следовательно, абсолютная недостоверность результата равна $1,00 \cdot 0,005 = 0,005$. Таким образом, неопределенность заключена в третьем знаке после запятой (в четвертой значащей цифре, а не в третьей, как в подкоренном числе).

Логарифмирование. При логарифмировании количество значащих цифр в мантиссе равно количеству цифр, которое содержал нестепенной член числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, так как она указывает лишь на порядок логарифмируемого числа. Например, $\lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,0$; $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$; $\lg 0,1 = -1,0$.

Абсолютная недостоверность логарифма приблизительно в 2,5 раза меньше относительной недостоверности числа под логарифмом. Например, если логарифм известен с точностью $1 \cdot 10^{-3}$, относительная погрешность логарифмируемой величины не меньше чем $2,5 \cdot 10^{-3}$.

При вычислении антилогарифмов чисел количество значащих цифр уменьшается. Например: $\text{antlg } 10,23 = 1,7 \cdot 10^{10}$.

Пример 1. При приготовлении раствора соли Мора были слиты $10,1$ мл насыщенного раствора соли Мора, $2,55$ мл концентрированной серной кислоты и 40 мл воды. Каков объем полученного раствора?

Решение. Складываем объемы всех растворов

$$40 + 10,1 + 2,55 = 52,65 \text{ мл.}$$

Наименьшее число значащих цифр после запятой имеет число 40, поэтому округляем полученную сумму до целого числа: $V=53$ мл.

Пример 2. Представьте в нормальном виде объем колбы емкостью 2000 мл, если точность определения объема 10 мл.

Решение. Погрешность измерения содержится в третьей цифре числа, поэтому последний нуль незначим. Число значащих цифр равно 3, следовательно, в нормальном виде объем колбы следует записать следующим образом: $2,00 \cdot 10^3$ мл, или 2,00 л.

Пример 3. Какова концентрация хлорид-ионов в растворе, полученном сливанием равных объемов растворов, содержащих $2 \cdot 10^{-5}$ М хлорида натрия, $0,33 \cdot 10^{-4}$ М хлорида калия и $5,0 \cdot 10^{-6}$ М соляной кислоты?

Решение. Сначала преобразуем числа так, чтобы уравнивать показатели степеней, приводя их к наибольшему:

$$2 \cdot 10^{-5} = 0,2 \cdot 10^{-4},$$

$$0,33 \cdot 10^{-4} = 0,33 \cdot 10^{-4},$$

$$5,0 \cdot 10^{-6} = 0,050 \cdot 10^{-4}.$$

Складываем числа:

$$0,2 \cdot 10^{-4} + 0,33 \cdot 10^{-4} + 0,050 \cdot 10^{-4} = 0,580 \cdot 10^{-4}.$$

Число значащих цифр суммы должно определяться количеством их в числе $0,2 \cdot 10^{-4}$, имеющем наименьшее число значащих десятичных знаков. Поэтому округляем полученную сумму до первой цифры после запятой, т. е. до $0,6 \cdot 10^{-4}$. В конечном объеме концентрация хлорид-ионов составляет

$$\frac{0,6 \cdot 10^{-4}}{3} = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Пример 4. При определении меди в сплаве йодометрическим методом на титрование аликвотной части 10,00 мл раствора, полученного растворением навески 0,2000 г в объеме 100,0 мл, израсходовано 8,53 мл 0,0100 н. раствора тиосульфата натрия. Вычислите содержание меди в сплаве (эквивалентная масса меди 63,54).

Решение. Содержание меди рассчитывают по формуле

$$\text{Cu} = \frac{8,53 \cdot 0,010 \cdot 63,54 \cdot 100,0}{10,00 \cdot 1000 \cdot 0,2000} \cdot 100 = 27,095\%.$$

Наименьшее количество значащих цифр содержится в числе 8,53, поэтому округляем результат до сотых долей процента: 27,10%.

Пример 5. Вычислите результат и округлите его:

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,125}{1,25}.$$

Решение. Вычисления производим на калькуляторе или вручную.

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,125}{1,25} = 1,76 \cdot 10^{-6}.$$

Вычисляем относительные недостоверности, считая абсолютные недостоверности равными ± 1 в последней значащей цифре

$$0,01 \cdot 10^{-5} : 1,76 \cdot 10^{-5} = 0,006,$$

$$0,001 : 0,125 = 0,008,$$

$$0,01 : 1,25 = 0,008.$$

Находим сумму относительных недостоверностей:

$$0,006 + 0,008 + 0,008 = 0,022.$$

Абсолютная недостоверность результата равна

$$0,022 \cdot 1,76 \cdot 10^{-5} = 0,04 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, недостоверность в последней цифре превышает 1 и правильное округлить результат до $1,8 \cdot 10^{-6}$.

Пример 6. Вычислите pH $6,3 \cdot 10^{-5}$ н. раствора азотной кислоты.

Решение. При вычислении пользуемся таблицами четырехзначных логарифмов:

$$\text{pH} = -\lg 6,3 \cdot 10^{-5} = 5 - 0,7993 = 4,2007.$$

В нестепенном члене логарифмируемого числа содержатся две значащие цифры, поэтому округляем мантиссу до двух цифр: $\text{pH} = 4,20$.

Пример 7. Какова концентрация хлорид-иона в растворе, если $\text{pCl} = 5,12$.

Решение. $c_{\text{Cl}^-} = -\text{antlg } 5,12 = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ М}.$

ЗАДАЧИ

1. Сколько значащих цифр содержится в числах 125,4; 0,012; 904; $2 \cdot 10^{-2}$; $3,51 \cdot 10^3$; $3,00 \cdot 10^{-12}$?
2. Сколько значащих цифр содержится в числах 325,45; 0,00015; $1,2 \cdot 10^{-11}$; $1,20 \cdot 10^{-11}$; $0,01500 \cdot 10^{-4}$; 300,0?
3. Представьте в нормальном виде числа 10000 и 1200, если недостоверность заключена в четвертой значащей цифре.
4. Сколько цифр нужно оставить в результате измерения силы тока $0,00576 \text{ А}$, если точность миллиамперметра $1 \cdot 10^{-6} \text{ А}$?
5. Округлите следующие числа, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 10,13; 1,145; 0,3450; 0,3455.
6. Представьте в нормальном виде объем мерной колбы емкостью 200 мл, если точность измерения объема 1 мл.

7. Сложите следующие числа и округлите результат:
 а) $6,75 + 0,443 + 15,28$;
 б) $0,10 + 0,1 + 10$;
 в) $1,153 + 2,127 + 3,150$.
8. Найдите разность следующих чисел, округлите результат:
 а) $9,4514 - 9,0012$;
 б) $1,1315 - 0,8355$;
 в) $10,1412 - 10,0$.
9. Сложите следующие числа и округлите результат:
 а) $2,0 \cdot 10^{-5} + 1,15 \cdot 10^{-5} + 0,2 \cdot 10^{-3}$;
 б) $4,183 \cdot 10^{-2} + 3,1 \cdot 10^{-3} + 5,13 \cdot 10^{-5}$.
10. Какова концентрация бромид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов $0,105 \text{ М}$ раствора бромида калия, $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора бромида кадмия и $2,03 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ бромоводородной кислоты?
11. Сколько граммов меди содержится в растворе, полученном при сливании по $0,5 \text{ л}$ $3 \cdot 10^{-5}$ и $4,05 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ растворов сульфата меди?
12. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном смешиванием трех объемов $0,1 \text{ М}$ раствора соляной кислоты и одного объема $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора азотной кислоты?
13. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном при смешивании равных объемов $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора гидроксида натрия и $1,03 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора гидроксида калия?
14. Найдите произведение следующих чисел и округлите результат:
 а) $5,1 \cdot 12,00$;
 б) $1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,25$;
 в) $0,975 \cdot 1,0$.
15. Вычислите результат:
 а) $144 : 1250$;
 б) $1,05 : 97,8$;
 в) $1 \cdot 10^{-6} : 0,25 \cdot 10^{-4}$.
16. Вычислите результат:
 а) $(1,12 + 0,035) \cdot 15,2 + (0,035 - 0,01) \cdot 1,4$;
 б)
$$\frac{(1,145 - 1,140) \cdot 14,81}{18,2}$$
17. Вычислите результат:
 а) $255,5$;
 б) $0,8$;
 в) $1,2 \cdot 10^{-10}$.
18. Вычислите результат:
 а) $\sqrt{0,3^2 + 0,2^2 + 0,1^2}$;
 б) $\sqrt{\frac{4,1^2}{1,1} + \frac{1,0^2}{2,05}}$.
19. Каково содержание железа в руде, если на титрование али-

- квотной части 10,00 мл раствора, полученного растворением навески 1,0000 г в 200 мл, израсходовано 8,16 мл 0,05010 н. раствора бихромата калия?
20. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, если $\text{PR}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$?
 21. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра в присутствии $3,1 \cdot 10^{-3}$ М хлорида натрия (электростатическими взаимодействиями и побочными реакциями пренебрегите).
 22. Найдите pH 0,01 М раствора азотной кислоты, $1,02 \cdot 10^{-4}$ М раствора соляной кислоты, 0,0010 М раствора гидроксида натрия.
 23. Найдите pBr в растворе, полученном при сливании равных объемов $1,01 \cdot 10^{-3}$ М раствора бромиды калия и $2,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора бромоводородной кислоты.
 24. Найдите pH смеси равных объемов $2,01 \cdot 10^{-5}$ М раствора соляной и $1,1 \cdot 10^{-3}$ М раствора азотной кислоты.
 25. Найдите pH воды, если $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.
 26. Какова концентрация ионов водорода в растворе с pH 5,4?

ЛИТЕРАТУРА

- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1979, т. 1, гл. 4.
- Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1978, гл. 3.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифтэе Г. Химическое разделение и измерение / Пер. с англ. под ред. П. К. Агасяна. М., Химия, 1978, т. 1, гл. 2.
- Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию / Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л., Химия, 1978, гл. XV.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1980, предисловие.

Глава 1

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ

В основе многих методов качественного обнаружения и количественного определения лежат химические реакции, протекающие в растворах. В результате реакции в растворе устанавливается равновесие, которое можно описать константой равновесия. В зависимости от условий состояние равновесия характеризуется термодинамической, реальной или условной константой.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КОНСТАНТА

В большинстве случаев химические реакции обратимы, для их количественного описания можно воспользоваться законом действия масс. Состояние равновесия обратимой химической

реакции



при постоянных температуре и давлении характеризуется константой равновесия

$$K^r = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}.$$

Здесь K^r — термодинамическая константа равновесия; a_A , a_B , a_C и a_D — активности исходных веществ А и В и продуктов реакции С и D.

Величина константы равновесия позволяет определить направление реакции и оценить глубину ее протекания. Термодинамические константы равновесия для различных типов химических реакций можно найти в специальных справочниках, а также и в большинстве учебников по аналитической химии. Применительно к конкретной химической реакции константа равновесия имеет специальное название, например, константа равновесия реакции комплексообразования называется константой устойчивости, а константа равновесия реакции осаждения-растворения называется произведением растворимости. Выражение для константы равновесия также зависит от типа химической реакции.

Термодинамические (табличные) константы равновесия пригодны для расчетов (например, для вычисления рН раствора или растворимости осадка) при условии, что поведение исходных веществ и продуктов реакции не осложняется электростатическими или конкурирующими химическими взаимодействиями с посторонними ионами. Иначе говоря, эти константы пригодны для расчетов равновесий в идеальных системах.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ КОНСТАНТА

При расчетах равновесий в реальных системах необходимо учитывать присутствие посторонних веществ и их влияние на поведение исходных веществ и продуктов изучаемой реакции. Это влияние может выразиться и в электростатическом взаимодействии ионов, и в химическом взаимодействии с образованием малодиссоциированных или малорастворимых продуктов. В обоих случаях наблюдается сдвиг равновесия изучаемой реакции. Концентрационная константа выражается через общие концентрации, а не активности, исходных веществ и продуктов реакции. В том случае, когда посторонние вещества не вступают в конкурирующие химические реакции, концентрационную константу можно выразить через равновесные концентрации. Для удобства изучения часто концентрационную константу, выраженную через равновесные концентрации, называют реальной константой, а концентрационную константу, выраженную через общие концентрации, — условной константой.

Реальная константа. Состояние равновесия характеризуется реальной (концентрационной) константой,

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

если отличия от идеальности обусловлены только электростатическими взаимодействиями А, В, С и D с посторонними ионами.

Активность и равновесная концентрация любого иона функционально связаны между собой простым соотношением. Например, для иона А

$$a_A = f_A [A].$$

Коэффициент пропорциональности f_i , называемый коэффициентом активности, характеризует степень отклонения системы от идеальной за счет электростатических взаимодействий ионов, участвующих в изучаемой реакции, с посторонними (или собственными, если их концентрация высока) ионами. В идеальной системе $a_A = [A]$, так как коэффициент активности равен единице. Это означает, что электростатические взаимодействия отсутствуют.

Величина коэффициента активности зависит от заряда и ионной силы, создаваемой всеми ионами электролитов, присутствующих в растворе:

$$\mu = 1/2 \sum_{i=1}^n [i] z_i^2. \quad (1-2)$$

Здесь μ — ионная сила; $[i]$ — равновесная концентрация иона; z_i — его заряд.

Коэффициенты активности индивидуальных ионов можно теоретически оценить по формулам Дебая—Хюккеля

$$-\lg f_i = A z_i^2 \sqrt{\mu}, \text{ если } \mu < 0.01; \quad (1-3)$$

$$-\lg f_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}}, \text{ если } \mu < 0.1. \quad (1-4)$$

Здесь A и B — константы, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для воды при 20°С $A \cong 0,5$ и $B \cong 0,3$); a — расстояние максимального сближения ионов; эти величины обычно приводятся в справочных таблицах. Поскольку колебания в значениях a не слишком сказываются на конечном результате, рекомендуется брать постоянное значение $a = 3 \text{ \AA}$. Следовательно,

$$-\lg f_i = \frac{0,5 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}. \quad (1-5)$$

Коэффициент активности индивидуального иона нельзя измерить экспериментально, так как нельзя получить раствор, содержащий ионы только одного заряда.

Экспериментально можно определить лишь средний коэффициент активности $f_{\pm}$ электролита A_mB_n , который связан с коэффициентами активности индивидуальных ионов f_A и f_B соотношениями:

$$f_{\pm} = \sqrt{f_A f_B} \text{ для бинарного электролита АВ;}$$

$$f_{\pm} = \sqrt[m+n]{f_A^m f_B^n} \text{ для электролита типа } A_mB_n.$$

Средний коэффициент активности можно рассчитать и теоретически, используя формулы Дебая—Хюккеля

$$-\lg f_{\pm} = Az_A z_B \sqrt{\mu}, \text{ если } \mu < 0,01;$$

$$-\lg f_{\pm} = \frac{Az_A z_B \sqrt{\mu}}{1 + Ba \sqrt{\mu}}, \text{ если } \mu < 0,1.$$

Здесь a , A и B имеют те же значения, что и в формулах (1—3) и (1—4), поэтому

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5z_A z_B \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}. \quad (1-6)$$

При низких ионных силах ($\mu < 0,1$) величины средних коэффициентов активности, рассчитанные по формулам Дебая—Хюккеля и найденные экспериментально, удовлетворительно совпадают. Это говорит о правомочности использования в этих условиях формул для расчета величин $f_{\pm}$ и активности растворов электролитов. Формулы используются и для расчета коэффициентов активности индивидуальных ионов, хотя правильность таких расчетов нельзя проверить экспериментально. При высоких ионных силах ($\mu > 0,1$) формулы принимают еще более сложный вид.

Для более точного расчета коэффициентов активности предложено вводить в формулы Дебая—Хюккеля дополнительные члены. Например, уравнение Дэвиса позволяет вычислить коэффициенты активности электролитов и индивидуальных ионов для ионных сил 0,2—0,5 с ошибкой, не превышающей 10%. Уравнение Дэвиса для коэффициента активности индивидуального иона имеет вид:

$$-\lg f_i = \frac{0,5z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1z_i^2 \mu, \quad (1-7)$$

а для среднего коэффициента активности электролита A_mB_n :

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5z_A z_B \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,1z_A z_B \mu.$$

Величины коэффициентов активности индивидуальных ионов при разных ионных силах и средние коэффициенты активности для растворов электролитов разной концентрации, рассчитанные по формулам Дебая—Хюккеля, приводятся в справочниках.

Зная коэффициенты активности, можно оценить активность иона или электролита в растворе. Для облегчения расчетов можно пользоваться следующими допущениями.

1. Коэффициенты активности ионов одинакового заряда независимо от радиуса ионов примерно равны. Поэтому в справочниках приводятся иногда усредненные величины коэффициентов активности для одно-, двух-, трех- и четырехзарядных ионов.

2. Коэффициенты активности нейтральных частиц в разбавленных растворах электролитов полагают равными единице.

3. Очень разбавленные растворы электролитов, например, насыщенный раствор малорастворимого электролита, можно считать идеальными.

Пример 1. Рассчитайте активности ионов калия и сульфата в 0,10 М растворе сульфата калия.

Решение. Рассчитываем ионную силу, создаваемую ионами калия и сульфата

$$\mu = 1/2 ([K^+] z_{K^+}^2 + [SO_4^{2-}] z_{SO_4^{2-}}^2) = 1/2 (0,20 \cdot 1^2 + 0,10 \cdot 2^2) = 0,3.$$

В справочнике находим, что при ионной силе 0,3

$$f_{K^+} = 0,81 \quad \text{и} \quad f_{SO_4^{2-}} = 0,42.$$

Поэтому в 0,10 М растворе сульфата калия

$$a_{K^+} = [K^+] f_{K^+} = 0,20 \cdot 0,81 = 0,162 = 0,16,$$

$$a_{SO_4^{2-}} = [SO_4^{2-}] f_{SO_4^{2-}} = 0,10 \cdot 0,42 = 0,042.$$

Пример 2. Рассчитайте средний коэффициент активности для 0,10 М раствора гидроксида натрия и сравните его с экспериментально найденной величиной 0,764.

Решение. Рассчитываем ионную силу

$$\mu = 1/2 ([Na^+] z_{Na^+}^2 + [OH^-] z_{OH^-}^2) = 1/2 (0,10 \cdot 1^2 + 0,10 \cdot 1^2) = 0,10.$$

По формуле Дебая—Хюккеля (1—3) находим $f_{\pm}$:

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5 z_{Na^+} z_{OH^-} V_{\mu}^{-}}{1 + V_{\mu}^{-}} = \frac{0,5 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = 0,120, \quad \text{т. е.} \quad f_{\pm} = 0,757.$$

Как видно, в данном случае рассчитанное и экспериментально найденное значения среднего коэффициента активности близки, разница составляет 0,8%.

По уравнению Дэвиса

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5 z_{Na^+} z_{OH^-} V_{\mu}^{-}}{1 + V_{\mu}^{-}} - 0,1 z_{Na^+} z_{OH^-} V_{\mu}^{-} =$$

$$= \frac{0,5 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} - 0,1 \cdot 1^2 \cdot 0,1 = 0,110, \text{ т. е. } f_{\pm} = 0,776.$$

Часто при расчетах сложных равновесий коэффициенты активности принимают равными единице. Такое допущение оправдано по ряду причин. Во-первых, величины коэффициентов активности, найденные по формулам Дебая—Хьюккеля, могут в этих случаях оказаться очень далекими от истинных. Во-вторых, влияние химических факторов на равновесие гораздо больше, чем электростатических сил, поэтому пренебрежение последними при расчетах сложных равновесий не вносит ощутимую погрешность в результаты.

Условная константа. Если посторонние ионы способны вступать с А, В, С или D (см. реакцию 1—1) в конкурирующие реакции с образованием малодиссоциированных или малорастворимых соединений, то состояние равновесия в такой системе следует характеризовать условной константой

$$K^y = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}.$$

Общая и равновесная концентрации функционально связаны между собой. Если наряду с реакцией



протекают конкурирующие реакции



то в растворе, кроме А, будут находиться АХ, АХ₂ и т. д.

Очевидно, что равновесная концентрация любой формы в зависимости от условий составляет ту или иную часть от общей концентрации:

$$[A] = \alpha_A c_A, \quad [AX] = \alpha_{AX} c_A \text{ и т. д.}$$

Коэффициент пропорциональности α называют α -коэффициентом (или мольной долей). Он характеризует глубину протекания конкурирующей реакции между, например, А и посторонним веществом, присутствующим в системе.

Поскольку $\alpha_A = \frac{[A]}{c_A}$, то $\alpha_A = 1$ при отсутствии конкурирующей реакции и $\alpha_A < 1$ в случае ее протекания. Заметим, что иногда удобнее использовать величину $1/\alpha$, называемую коэффициентом конкурирующей реакции. Конкретное выражение α (соответственно $1/\alpha$) зависит от типа конкурирующей реакции (см. примеры).