

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОБОСНОВАНИЯ И РАСЧЕТЫ
В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ**

Составители: Л.А. Кочергина
М.И. Базанов
В.П. Васильев
Под редакцией М.И. Базанова

Иваново 2007

УДК 543:2

Кочергина, Л.А. Теоретические обоснования и расчеты в качественном анализе: учебно-методическое пособие / Л.А. Кочергина, М.И. Базанов, В.П. Васильев, под ред. М.И. Базанова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2007. – 84 с. ISBN 5-9616-0235-4.

В издании содержатся теоретические обоснования систематического кислотно-основного метода качественного анализа. Приведены примеры расчетов, связанных с реакциями кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования, гетерогенными и окислительно-восстановительными процессами. Расчеты выполнены на основании современных представлений теории ступенчатых равновесий в растворах.

Предназначено для студентов, углубленно изучающих раздел аналитической химии – качественный анализ, в частности, для студентов второго курса ИО Высшего химического колледжа РАН. Полезно аспирантам и сотрудникам, работающим в указанной области.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

доктор химических наук Е.В. Козловский (Ивановский государственный университет); кафедра аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета

ISBN 5-9616-0235-4

© Ивановский государственный
химико-технологический
университет, 2007

Гл. 1. Кисотно-основные равновесия.

Классические представления о кислотах и основаниях основаны на теории электролитической диссоциации.

Более общей теорией кислот и оснований явилась протолитическая теория Бренстеда-Лоури. В протолитической теории кислотами называются вещества, способные отдавать протон другому веществу, основаниями – вещества, проявляющие тенденцию к присоединению протона.

Все реакции кислотно-основного взаимодействия состоят в обратимом переносе протона от кислоты к основанию.

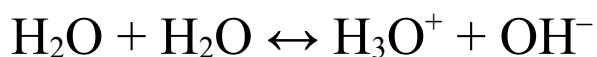
В результате такого процесса образуется пара новых частиц, одна из которых также способна отдавать протон, другая – присоединять. Таким образом, кислота оказывается в равновесии с сопряженным основанием, а основание – с сопряженной кислотой.



Соединения, которые могут быть как кислотами, так и основаниями, называются **АМФОЛИТАМИ** (амфипротными). Примеры амфолитов – вода, продукты ступенчатой диссоциации многоосновных кислот – HCO_3^- , H_2PO_4^- и др.

1.1. Автопротолиз воды

Реакция ионизации воды сопровождается переносом протона от одной молекулы воды к другой:



или упрощенно:



$$K_p = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}; K_w = K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (t = 25^\circ \text{C})$$

Как следует из этих уравнений, при диссоциации воды образуется одинаковое число ионов H^+ и OH^- , т.е. в чистой воде

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Поскольку $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ и $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$, то $\text{pH} + \text{pOH} = 14,0$.

В нейтральной среде $\text{pH} = \text{pOH} = 7,0$

В кислой среде $\text{pH} < 7,0$

В щелочной среде $\text{pH} > 7,0$

1.2. Сильные кислоты и основания

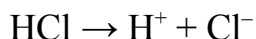
Сильными в водном растворе являются все галогеноводородные кислоты, за исключением HF , серная, хлорная, азотная кислоты и др. Вследствие полной диссоциации концентрация ионов водорода в растворах сильных кислот равна концентрации кислоты, а концентрация аниона этой кислоты не зависит от кислотности раствора.

Сильными основаниями являются водные растворы гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов (например, KOH , NaOH). Поскольку они диссоциированы нацело, в растворах сильных оснований концентрация OH^- -ионов равна концентрации гидроксида соответствующего металла.

1.2.1. Расчеты равновесий в растворах сильных кислот и оснований

Пример 1. Вычислить pH 0,2 М раствора HCl .

Решение. Соляная кислота диссоциирует в водном растворе нацело:



В связи с этим:

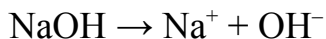
$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}^0 = 0,2 \text{ моль/л}$$

Следовательно

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 0,2 = -(-1 + 0,3) = -(-0,7) = 0,7.$$

Пример 2. Вычислить концентрацию ионов H^+ и pH 0,01 М раствора NaOH.

Решение. Гидроксид натрия диссоциирует в водном растворе нацело по схеме:



Поэтому

$$[OH^-] = c_{NaOH}^0 = 0,01 \text{ моль/л}$$

Отсюда:

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 1 \cdot 10^{-2} = 2,0$$

$$pH = 14,0 - pOH = 14,0 - 2,0 = 12,0; [H^+] = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

1.3. Слабые кислоты и основания

Слабые кислоты и основания диссоциированы в водном растворе лишь частично.

В водном растворе слабой кислоты существует равновесие:



которое характеризуется константой диссоциации.

$$K_{HA}^0 = \frac{\alpha_{H^+} \cdot \alpha_{A^-}}{\alpha_{HA}} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} = K_{HA} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}},$$

где K_{HA}^0 и K_{HA} – термодинамическая и концентрационная константы диссоциации, соответственно, α – активность участников реакции; γ – коэффициент активности.

В первом приближении принимаем, что $K_{HA}^0 = K_{HA}$.

С учетом величины константы кислотной диссоциации (K_{HA}^a) обозначим равновесные концентрации частиц. Как правило, через x обозначается наименьшая равновесная концентрация (Равновесные концентрации указаны под уравнением (1) диссоциации кислоты HA). Подставляем x и $(c_{HA}^0 - x)$ в выражение для константы диссоциации:

$$K^a_{HA} = \frac{x^2}{(c^0_{HA} - x)} \quad (2)$$

и решаем квадратное уравнение относительно x :

$$x = [H^+] = [A^-] = -\frac{K^a_{HA}}{2} + \sqrt{\left(-\frac{K^a_{HA}}{2}\right)^2 + K^a_{HA} \cdot C^0_{HA}} \quad (3)$$

Если $K^a_{HA} \leq 10^{-4}$ и $c^0_{HA} \geq K^a_{HA}$, то $[H^+] \ll c^0_{HA}$ и $c^0_{HA} - x \approx c^0_{HA}$.

В этом случае решение уравнения (2) упрощается:

$$x = [H^+] = [A^-] = \sqrt{K^a_{HA} \cdot C^0_{HA}} \quad (4)$$

Степень диссоциации кислоты (α) может быть рассчитана по уравнению:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C^0_{HA}} = \frac{\sqrt{K^a_{HA} \cdot C^0_{HA}}}{C^0_{HA}} = \sqrt{\frac{K^a_{HA}}{C^0_{HA}}} \quad (5)$$

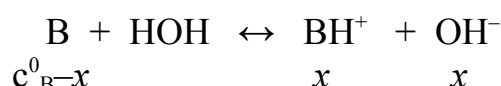
Равновесную концентрацию ионов водорода в растворе слабой кислоты можно рассчитать также методом последовательных приближений:

$$[H^+] = \sqrt{K^a_{HA} (C^0_{HA} - [H^+]')} \quad (6)$$

Величину $[H^+]'$ в первом приближении находят по формуле (4), затем вычисляют $[H^+]$ по (6) и снова представляют его в (6) в качестве $[H^+]'$. Для получения достаточно точного результата обычно достаточно двух приближений.

Аналогично рассчитывается рН раствора кислоты, имеющей заряд (так называемых катион-кислот), например раствора NH_4^+ .

Равновесие в растворе слабого основания



характеризуется константой основной диссоциации:

$$K^b_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Обозначая равновесные концентрации частиц и подставляя их в выражение для константы диссоциации, получаем:

$$[OH^-] = [BH^+] = -\frac{K_B^b}{2} + \sqrt{\left(-\frac{K_B^b}{2}\right)^2 + K_B^b \cdot C_B^0}$$

Если $[OH^-] < C_B^0 - x$ и $K_B^b \leq 10^{-4}$, то последнее уравнение упрощается и принимает вид:

$$[OH^-] = [BH^+] = \sqrt{K_B^b \cdot C_B^0}.$$

Концентрация ионов водорода в этом случае будет равна

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{\sqrt{K_B^b \cdot C_B^0}}$$

Учитывая, что

$$K_{BH^+}^a \cdot K_B^b = K_w,$$

получаем:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{BH^+}^a}{C_B^0}}$$

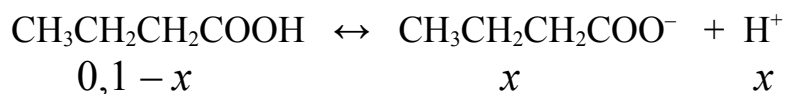
Здесь $K_{BH^+}^a$ – константа кислотной диссоциации частицы BH^+ , сопряженной основанию В.

Аналогично рассчитывается рН раствора основания, имеющего заряд (например, раствора CH_3COO^- , CN^- и др.).

1.3.1. Расчеты равновесий в растворах слабых кислот и оснований

Пример 1. Вычислить концентрацию ионов H^+ и рН в 0,1 М растворе н-масляной кислоты.

Решение. В водном растворе н-масляная кислота частично диссоциирует:



Равновесие в растворе слабой кислоты $CH_3CH_2CH_2COOH$ характеризуется константой:

$$K^a = \frac{[CH_3CH_2CH_2COO^-][H^+]}{[CH_3CH_2CH_2COOH]} = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

Обозначая равновесные концентрации частиц и подставляя их в выражение для константы диссоциации, получаем:

$$\frac{x^2}{0,1 - x} = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

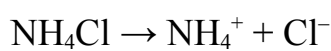
Поскольку величина $K^a_{CH_3CH_2CH_2COOH}$ невелика, то можно полагать, что x – мало и $0,1 - x \approx 0,1$, тогда

$$x = [H^+] = \sqrt{1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

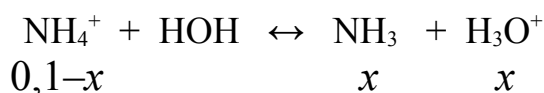
$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 1,22 \cdot 10^{-3} = 2,91$$

Пример 2. Вычислить концентрацию ионов H^+ и pH в 0,1 М растворе NH_4Cl .

Решение. В водном растворе хлорид аммония как сильный электролит диссоциирует нацело:



Катион аммония вступает в протолитическое взаимодействие с молекулами воды:



Вычислим константу кислотной диссоциации иона аммония:

$$K^a_{NH_4^+} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_w}{K^b_{NH_3}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}$$

Обозначим равновесные концентрации частиц (приведены под уравнением реакции) и подставим их в выражение для $K^a_{NH_4^+}$:

$$\frac{x^2}{0,1 - x} = 5,68 \cdot 10^{-10}$$

$$x = [H^+] = \sqrt{K^a_{NH_4^+} \cdot C^0_{NH_4^+}} = \sqrt{5,68 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л; } pH = 5,12.$$

Пример 3. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 100 мл 0,2 М раствора CH_3COOH и 100 мл 0,1 М раствора HCl .

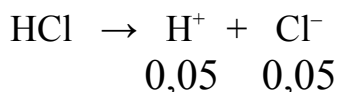
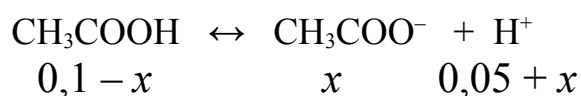
Решение. После смешения растворов концентрации HCl и CH₃COOH будут равны:

$$C_{CH_3COOH} = \frac{V(CH_3COOH) \cdot C_{CH_3COOH}^{исх}}{V_{см}} = \frac{100 \cdot 0,2}{200} = 0,1 \text{ моль / л};$$

$$C_{HCl} = \frac{V(HCl) \cdot C_{HCl}^{исх}}{V_{см}} = \frac{100 \cdot 0,1}{200} = 0,05 \text{ моль / л}.$$

Здесь V_{см} – общий объем полученной смеси кислот.

Равновесия в растворе смеси сильной и слабой кислот запишутся:



Равновесная концентрация ионов H⁺ будет складываться как (0,05 + x).

$$K^a_{CH_3COOH} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{x(x + 0,05)}{0,1 - x} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Можно полагать, что $x \ll 0,05$, тогда $x + 0,05 \approx 0,05$ и $0,1 - x \approx 0,1$.

Следовательно, последнее уравнение можно упростить:

$$\frac{0,05x}{0,1} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

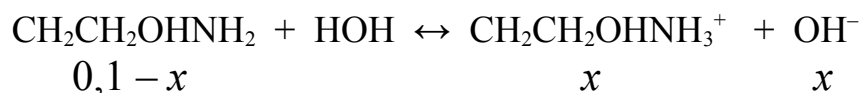
$$x = [CH_3COO^-] = 3,48 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

$$[H^+] = 0,05 \text{ моль/л; pH } 1,3.$$

Таким образом, концентрация ионов водорода в смеси сильной и слабой кислот практически целиком определяется концентрацией сильной кислоты.

Пример 4. Вычислить pH 0,1 М раствора этаноламина.

Решение. Этаноламин как слабое основание в водном растворе частично диссоциирует:



Равновесие в растворе слабого основания характеризуется константой основной диссоциации:

$$K_B^b = \frac{[CH_2CH_2OHNH_3^+][OH^-]}{[CH_2CH_2OHNH_2]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Подставляя равновесные концентрации частиц в выражение для константы K_B^b , получаем:

$$\frac{x^2}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Поскольку $x \ll 0,1$, то $0,1 - x \approx 0,1$

Отсюда

$$x = [OH^-] = \sqrt{K_B^b \cdot C_B^0} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\text{и } [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{BH^+}^a}{C_B^0}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 5,56 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,46 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

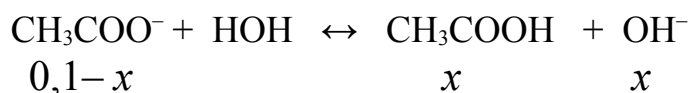
pH = 11,13.

Пример 5. Вычислить pH 0,1 М раствора ацетата натрия.

Решение. Ацетат натрия как сильный электролит в водном растворе диссоциирует нацело:



Ацетат-ион как анион слабой кислоты взаимодействует с молекулами воды:



Вычислим константу основной диссоциации ацетат-иона:

$$K_{CH_3COO^-}^b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_{CH_3COOH}^a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10}$$

Подставим равновесные концентрации частиц в выражение для $K_{CH_3COO^-}^b$ и получим:

$$\frac{x^2}{0,1 - x} = 5,75 \cdot 10^{-10}$$