

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

В. Н. ПРОРОКОВ, Н. А. ЛИТОВА

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ТЕОРИЯ • ЗАДАЧИ • ЭКСПЕРИМЕНТ

Под редакцией В. Н. Пророкова

2-е издание,
переработанное и дополненное

Иваново 2009

УДК 54.546

Пророков, В.Н. Равновесия в растворах электролитов. Теория, задачи, эксперимент: учебное пособие / В.Н. Пророков, Н.А. Литова; под ред. В.Н. Пророкова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Изд. 2-е; перераб. и доп. – Иваново, 2009, – 102 с.

ISBN 978–5–9616–0282–1.

Учебное пособие состоит из трёх частей и справочного приложения. Теоретическая часть содержит основы качественного исследования и количественного расчёта ионных равновесий в водных растворах электролитов: кислотно-основных, равновесий растворения, комплексообразования, окислительно-восстановительных, – подробно разбираются типичные примеры расчётов.

Вторая часть пособия содержит большое число вопросов и задач различной степени сложности, предназначенных как для самостоятельной работы студентов, так и для выполнения контрольных заданий по изучаемым темам.

Во второе издание включены два новых раздела: экспериментальная часть, в которой приводится описание и методика выполнения четырёх лабораторных работ, и справочное приложение.

Предназначено для студентов первого курса университета, обучающихся по направлению и специальности «Химия». Будет полезно студентам химико-технологических специальностей и преподавателям общей и неорганической химии.

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

Рецензенты:

кафедра химии Ивановской государственной текстильной академии;
доктор химических наук, проф. В.К. Абросимов (Ивановский государственный энергетический университет).

ISBN 978–5–9616–0282–1

© Пророков В.Н.,
Литова Н.А., 2009

© ГОУ ВПО Ивановский
государственный
химико-технологический
университет, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	4
1. Теоретические основы	5
1.1. Типы равновесий в растворах электролитов	5
1.2. Смещение равновесий	10
1.3. Количественные характеристики и расчёт равновесий	11
1.4. Примеры расчёта равновесий	23
2. Вопросы и задачи	41
2.1. Кислотно-основные (протолитические) равновесия	41
2.2. Гетерогенные равновесия с участием осадков малорастворимых электролитов	48
2.3. Равновесия в растворах координационных соединений	53
2.4. Окислительно-восстановительные реакции и равновесия	59
3. Лабораторные работы	69
3.1. Реакции ионного обмена. Протолитические и гетерогенные равновесия	69
3.2. Измерение рН среды	74
3.3. Комплексные соединения	75
3.4. Окислительно-восстановительные реакции и равновесия	81
<i>Приложения</i>	86
<i>Список литературы</i>	101

Предисловие

Я часто говорю, что когда вы можете обсуждать что-либо, основываясь на численных величинах, вы кое-что знаете об этом. Но когда вы не можете это измерить, когда вы не можете выразить это количественно, ваши знания бедны и неудовлетворительны.

В. Дж. Томсон, лорд Кельвин

Учение о растворах электролитов является одним из важнейших разделов общей и физической химии. Оно начало формироваться в 80-х годах 19 века на основе химической гидратной теории растворов Д. И. Менделеева, термодинамической теории разбавленных растворов Я. Вант-Гоффа и теории электролитической диссоциации С. Аррениуса. Дальнейшее развитие учение о растворах получило в результате установления определяющей роли растворителя в процессе электролитической диссоциации и создания теории ионной гидратации или сольватации (работы И. А. Каблукова и других исследователей). Эти представления связали исходные теории в единое целое и стали классической основой для современных физико-химических исследований многокомпонентных жидких систем.

В настоящем учебном пособии подобраны вопросы и задачи, относящиеся к одному из фундаментальных разделов теории растворов, имеющему к тому же большое практическое значение, – «Реакции и равновесия в водных растворах электролитов». Пособие соответствует примерной программе по общей и неорганической химии для химических факультетов университетов и составлено на основе курсов лекций по этим дисциплинам, читаемых авторами студентам факультета фундаментальной и прикладной химии ИГХТУ (Высшего химического колледжа РАН).

В сборник включены вопросы, задачи и описание лабораторных работ по данному разделу, которые предполагают знание студентами основ химической термодинамики, теории кислот и оснований, теории разбавленных растворов сильных электролитов, теории координационных соединений и основ электрохимии. Учебное пособие рассчитано на самостоятельную работу студентов. Поэтому контрольные задания предваряет краткое изложение теоретического материала с большим числом примеров, их подробным разбором и рассмотрением методики решения задач.

Предлагаемые вопросы и задачи различны по форме и степени сложности. Это даёт возможность преподавателю варьировать контрольные задания с учётом уровня подготовки студентов. В зависимости от требуемой точности и оценки значимости величин, расчёты равновесий могут проводиться более или менее приближённо. Студенты могут выбирать тот или иной вариант приближения для конкретного расчёта. Как правило, условия задач содержат минимальное количество исходных данных. Необходимые дополнительные справочные величины приведены в приложении.

Авторы

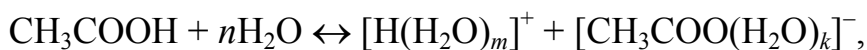
1. Теоретические основы

1.1. Типы равновесий в растворах электролитов

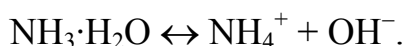
Растворы электролитов – сложные системы, свойства которых зависят от характера взаимодействий образующих их частиц вещества – ионов и молекул. При образовании растворов и в результате протекания в них химических реакций устанавливаются химические, а иногда и фазовые равновесия, среди которых можно выделить четыре основных типа: 1) *кисотно-основные равновесия*, 2) *гетерогенные равновесия с участием осадков*, 3) *равновесия в растворах координационных соединений*, 4) *окислительно-восстановительные равновесия*.

Кисотно-основные равновесия в водных растворах обычно рассматриваются в рамках двух альтернативных теорий кислот и оснований – ионной теории, использующей представления теории электролитической диссоциации Сванте Аррениуса (1887 г., Швеция), и протонной теории, предложенной в 1923 г. Йоханнесом Брёнстедом (Дания) и Томасом Лоури (Англия).

С позиций **ионной теории** данные равновесия устанавливаются при диссоциации (распаде на ионы) кислот и оснований. Сам процесс электролитической диссоциации в растворе обусловлен гидратацией (сольватацией) растворяемых молекул и образующихся ионов, что можно отразить в более или менее подробной форме записи уравнений, например:



Обычно используются упрощенные уравнения, не показывающие участие растворителя, например:

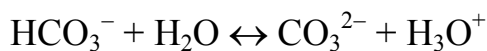


С позиций **протонной теории** кислота – это соединение, способное отдавать протон (донор протона), а основание – соединение, способное присоединять протон (акцептор протона). Кислотами и основаниями могут быть как молекулы, так и ионы. Отдавая протон, кислота превращается в сопряжённое основание:

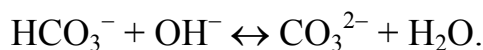
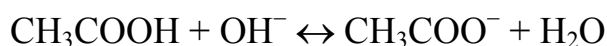


В растворе протон (H^+) не может существовать в свободном виде, он соединяется с молекулами растворителя. В воде, например, он образует ионы H_5O_2^+ (симметричные комплексы с сильной водородной связью $[\text{H}_2\text{O} \dots \text{H} \dots \text{OH}_2]^+$) и другие гидраты. В расчётах обычно принимают, что в водном растворе протон существует в виде ионов гидроксония H_3O^+ (гидратированных, как и другие ионы).

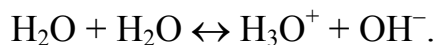
Присоединяя протон, вода играет роль основания, превращаясь в сопряжённую кислоту H_3O^+ . Таким образом, в кислотно-основном *протолитическом* равновесии участвуют две сопряжённые пары *кислота / основание*. Например:



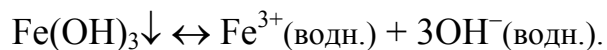
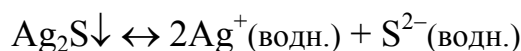
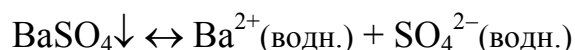
Протон может присоединяться и к другому основанию, если оно присутствует в растворе, например:



Вода может участвовать в *протолитических равновесиях* не только в качестве слабого основания – в сопряжённой паре $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$, но и в качестве слабой кислоты – в сопряжённой паре $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$, т.е. ведёт себя как слабый амфотерный электролит (*амфолит*). Её собственная диссоциация (по Аррениусу) или автопротолиз (по Брёнстеду) могут быть представлены соответствующими уравнениями:

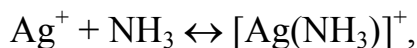


Равновесия с участием осадков малорастворимых электролитов – это гетерогенные равновесия вида *осадок малорастворимого сильного электролита* \leftrightarrow *насыщенный раствор его ионов*. (Предполагается, что в растворённом состоянии электролит полностью диссоциирует). Примеры таких равновесий:

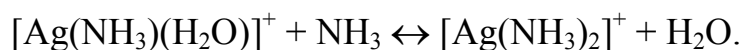


Равновесия данного типа существуют до тех пор, пока в системе присутствуют обе фазы – твёрдая (осадок) и жидкая (насыщенный раствор).

Равновесия в растворах координационных соединений – это равновесия образования или разрушения (диссоциации) комплексных частиц. Они могут рассматриваться как ступенчатые процессы. Например:

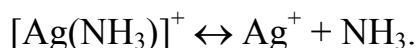


Обычно используют упрощенную форму записи ионов, в которой не указывают молекулы растворителя в составе комплексов. По существу же, реакции комплексообразования в растворе являются реакциями замещения координированных молекул растворителя другими лигандами. Так, приведённые, в качестве примера, реакции образования аммиачных комплексов серебра в водном растворе, содержащем соль серебра и аммиак, можно рассматривать как ступенчатое замещение молекул воды в аквакомплексе серебра молекулами аммиака:

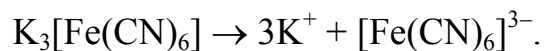
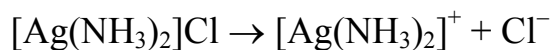


Некоторые понятия теории координационных соединений

Координационные или комплексные соединения – это устойчивые химические соединения, в которых реализуется донорно-акцепторный (координационный) тип химической связи. Такие соединения содержат катионный (например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$), анионный (например, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), или нейтральный (например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$) комплекс, в состав которого входит центральный атом (или ион) – *комплексообразователь* и связанные с ним молекулы или ионы – *лиганды* (от лат. *ligo* – связываю). Комплексообразователь – обычно акцептор, а лиганд – донор электронных пар. Комплексообразователь вместе с лигандами образуют *внутреннюю координационную сферу* комплексного соединения (в формулах её обычно заключают в квадратные скобки). Заряд комплексного иона (внутренней координационной сферы) определяется как алгебраическая сумма зарядов комплексообразователя и лигандов. В растворе комплекс сохраняет индивидуальность, хотя имеет место и частичная диссоциация:



Другие ионы, входящие вместе с комплексом в состав координационного соединения, образуют вторую (внешнюю) сферу. В растворе диссоциация по внешней координационной сфере протекает практически полностью, например:



Лиганды, использующие в качестве донорного только один атом, образуя одну координационную связь с комплексообразователем (т.е. занимающие одно координационное место во внутренней координационной сфере комплекса), называются монодентатными. Примеры: H_2O , NH_3 , CO , OH^- , CN^- , NCS^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Термин «дентатность» происходит от англ. *dentate* – зубчатый (одна связь – один зуб у лиганда). Лиганды, образующие несколько координационных связей, называются полидентатными. Например, оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и молекула этилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ являются бидентатными лигандами, каждый из них занимает два координационных места у комплексообразователя,

образуя с ним две координационные связи. Бидентатными лигандами могут быть и такие анионы, как CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и некоторые другие. Полидентатные лиганды называются также хелатными (клешневидными – греч.), так как они будто клешней захватывают катион комплексообразователя двумя или большим числом донорных атомов. Лиганды, которые могут участвовать в образовании координационной связи за счёт разных своих атомов, называются амбидентатными. Например, тиоцианат-ионы NCS^- могут координироваться через атом S ($[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$) и через атом N ($[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$). Амбидентатными лигандами являются также NO_2^- , CO, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и некоторые другие. Мостиковые лиганды связывают два центральных атома (ядра) в би- или полиядерных комплексах (например, $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$).

Координационное число (КЧ) – это число электронодонорных центров лигандов непосредственно взаимодействующих с комплексообразователем. Для комплексных соединений с монодентатными лигандами КЧ равно числу лигандов, а в комплексах с полидентатными лигандами – числу таких лигандов, умноженному на дентатность.

Названия координационных соединений строятся по общим номенклатурным правилам. Вначале называют в именительном падеже анион (он может быть комплексный или внешнесферный), а затем – в родительном падеже – катион. В названии комплекса лиганды называют в первую очередь. При этом указывается их число (моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д.), затем – название лиганда. Если их несколько, то вначале обычно называют анионные, затем нейтральные и катионные лиганды, располагая их в алфавитном порядке. Число сложных лигандов, в названии которых имеются собственные числовые приставки, а также для лучшей передачи их состава, указывают с помощью умножающих числовых приставок: бис-, трис-, тетракис- и т.д. В этом случае название лиганда приводят в круглых скобках.

Лиганды-анионы называют, используя их полное название или корень слова и добавляя окончание *о*. Примеры: F^- – фторо, I^- – иодо, H^- – гидридо, O^{2-} – оксо, O_2^{2-} – пероксо, OH^- – гидроксо, CO_3^{2-} – карбонато, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато, S^{2-} – тию, SO_4^{2-} – сульфато, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – тиосульфато, CN^- – циано.

В названии лиганда может отражаться и способ его координации. Например, при координации через атом серы лиганд SCN^- имеет название тиоцианато (или тиоцианато-S-), а при координации через атом азота (NCS^-) – изотиоцианато (или тиоцианато-N-). Аналогично лиганд NO_2^- называют нитро (координация через азот), а лиганд ONO^- – нитрито (координация через кислород).

Нейтральные лиганды имеют собственные или специальные названия. Например: N_2 – диазот, O_2 – диоксигород, H_2O – аква, NH_3 – аммин, NO – нитрозил, CO – карбонил, N_2H_4 – гидразин, NH_2OH – гидроксилламин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ – пиридин (условное обозначение py), $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NH}_2$ – этилендиамин (условное обозначение en), $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ – диэтилентриамин (dien).

Лиганды-катионы встречаются реже и также имеют специальные названия. Например: NO^+ – нитрозилий, NO_2^+ – нитроиллий, N_2H_5^+ – гидразиний.

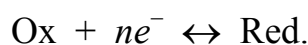
Для комплексообразователя в нейтральных комплексах и комплексных катионах используют русские названия соответствующих элементов, а в комплексных анионах – названия, произведённые от латинской основы с добавлением суффикса **ат**. Примеры: Cu – купрат, Ag – аргентат, Au – аурат, Pb – плюмбат, Sn – станнат, Fe – феррат, Ni – никколат, Mn – манганат, Hg – гидраргират (меркурат). После названия комплексообразователя указывается его степень окисления (без пробела римской цифрой в круглых скобках).

Примеры названий:

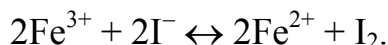
[Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ – хлорид хлоропентаамминкобальта(III),
Na₂[Fe(NO)(CN)₅] – пентацианонитрозилферрат(III) натрия,
[Co(en)₂(NO₂)₂] – динитритобис(этилендиамин)кобальт(II),
[Pt(py)₄][PtCl₄] – тетрахлороплатинат(II) тетрапиридинплатины(II),
[(NH₃)₅CrOCr(NH₃)₅]Br₄ – бромид (μ-оксо)-бис{пентаамминхрома(III)}.

Греческая буква μ указывает мостиковый лиганд (O²⁻).

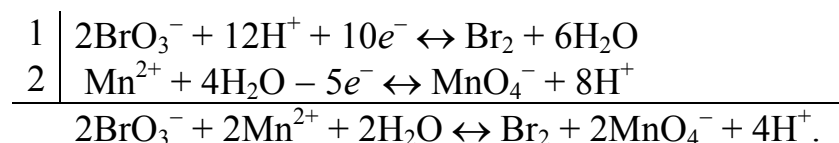
Окислительно-восстановительные равновесия устанавливаются в реакциях данного типа. *Окислитель* (Ox) является акцептором электронов, а *восстановитель* (Red) – донором электронов. Принимая электроны, окислитель превращается в сопряжённый восстановитель – частицу, способную отдавать электроны в обратной реакции. И наоборот, отдавая электроны, восстановитель превращается в сопряжённый окислитель:



Таким образом, в окислительно-восстановительных равновесиях участвуют сопряжённые пары *окислитель / восстановитель* (Ox / Red-пары), аналогичные сопряжённым парам кислота / основание в кислотно-основных равновесиях. Например:



Здесь Fe³⁺/Fe²⁺ и I₂/2I⁻ – взаимодействующие Ox/Red-пары. Нередко в таких равновесиях принимают участие и частицы среды – молекулы H₂O, ионы H⁺(водн.) и OH⁻(водн.) (и др., если в растворе возможны дополнительные реакции), например:

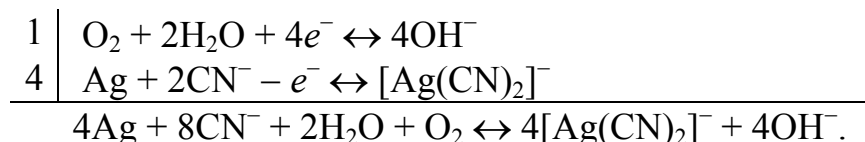
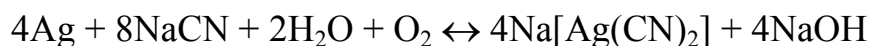


Сопряженными Ox/Red-парами в этой реакции являются (2BrO₃⁻ + 12H⁺)/(Br₂ + 6H₂O) и (MnO₄⁻ + 8H⁺)/(Mn²⁺ + 4H₂O).

В упрощенной форме, без частиц среды, их можно записать



Другой пример:



Ох / Red-пары: $(\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O})/4\text{OH}^-$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/(\text{Ag} + 2\text{CN}^-)$.

1.2. Смещение равновесий

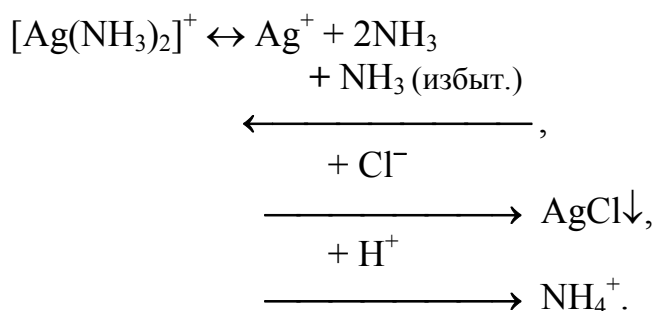
Согласно принципу А. Ле Шателье, внешнее воздействие на систему, в которой установилось равновесие, вызывает его смещение в направлении той реакции, которая уменьшает это воздействие. Наиболее сильное влияние на равновесия в растворах оказывает изменение концентраций компонентов системы. Рассмотрим некоторые примеры.

Пример 1:



Если разбавить водой раствор уксусной кислоты, то уменьшается концентрация CH_3COOH , H_3O^+ , CH_3COO^- и увеличивается количество H_2O , т.е. в большей степени уменьшается концентрация продуктов прямой реакции. В результате равновесие смещается вправо. К более эффективному смещению равновесия в этом направлении приводит добавление сильного основания (ионов OH^-), связывающего ионы H_3O^+ с образованием воды. Наоборот, увеличение концентрации ионов H_3O^+ или CH_3COO^- (при добавлении, например, HCl или CH_3COONa), вызывает смещение этого равновесия влево – в этом проявляется так называемый **эффект одноимённых ионов**.

Пример 2:



На схеме показаны варианты смещения равновесия диссоциации комплексного иона диамминсеребра(I). Избыточная концентрация лигандов (NH_3) смещает равновесие в сторону образования комплекса. Наоборот, связывание ионов комплексообразователя (Ag^+) или лигандов в новые соединения ($\text{AgCl} \downarrow$, NH_4^+) смещает равновесие в сторону разрушения комплекса.