

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
СБОРНИК ЗАДАЧ**

Минск БГМУ 2021

ISBN 978-985-21-0717-4



9 789852 107174

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. СБОРНИК ЗАДАЧ

Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по высшему медицинскому, фармацевтическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов учреждений
высшего образования, обучающихся по специальности
1-79 01 08 «Фармация»

2-е издание



Минск БГМУ 2021

УДК 543(076.1)(075.8)
ББК 24.4я73
А64

А в т о р ы: А. В. Юреня, А. В. Онищук, Л. Э. Зайтуллаева, О. А. Лазарчук,
О. Н. Ринейская

Р е ц е н з е н т ы: д-р хим. наук, проф., проф. каф. аналитической химии Белорусского государственного университета С. М. Лещев; каф. токсикологической и аналитической химии Витебского государственного ордена Дружбы народов медицинского университета

Аналитическая химия. Сборник задач : учебно-методическое пособие /
А64 А. В. Юреня [и др.]. – 2-е изд. – Минск : БГМУ, 2021. – 192 с.

ISBN 978-985-21-0717-4.

Содержит методические рекомендации для подготовки к лабораторным занятиям по аналитической химии и задачи с примерами их решения. Первое издание вышло в 2017 году.

Предназначено для студентов 2-го курса фармацевтического факультета дневной формы обучения.

УДК 543(076.1)(075.8)
ББК 24.4я73

Учебное издание

Юреня Александр Викторович
Онищук Антонина Вячеславовна
Зайтуллаева Любовь Энверовна и др.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. СБОРНИК ЗАДАЧ

Учебно-методическое пособие

2-е издание

Ответственная за выпуск Н. Д. Яранцева
Компьютерная вёрстка Н. М. Федорцовой

Подписано в печать 23.12.20. Формат 60×84/16. Бумага писчая «Снегурочка».

Ризография. Гарнитура «Times».

Усл. печ. л. 11,16. Уч.-изд. л. 7,1. Тираж 171 экз. Заказ 20.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный медицинский университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/187 от 18.02.2014.

Ул. Ленинградская, 6, 220006, Минск.

ISBN 978-985-21-0717-4

© УО «Белорусский государственный
медицинский университет», 2021

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебно-методическое пособие содержит расчетные задачи по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов, обучающихся по специальности «Фармация».

Сборник состоит из тринадцати разделов, включающих весь материал программы по дисциплине «Аналитическая химия». В начале каждого раздела присутствует разбор одной или нескольких типовых задач с полным ходом решения, а также выводом основных формул. В отдельных разделах присутствует теоретическая часть, которая необходима для понимания хода решения. Решение начинается с анализа условия задачи, затем трактуется алгоритм решения, состоящий из расчетных операций с использованием справочных данных. Ко всем расчетным задачам в конце сборника приведены ответы.

Для облегчения работы студентов в приложении сборника собраны справочные данные, которые необходимо использовать при решении задач. Справочные данные взяты из «Справочника по аналитической химии» Ю. Ю. Лурье, 1989 г.

По нашему мнению, использование студентами данного учебно-методического пособия будет способствовать развитию логического мышления, а также облегчит подготовку к итоговым занятиям, зачету и экзамену.

Коллектив авторов выражает благодарность рецензентам профессору кафедры аналитической химии Белорусского государственного университета С. М. Лещеву и сотрудникам кафедры токсикологической и аналитической химии Витебского государственного медицинского университета под руководством профессора А. И. Жебентяева за ценные замечания и рекомендации.

Авторы выражают признательность доценту И. В. Мельситовой и старшему преподавателю В. С. Кондреву кафедры аналитической химии Белорусского государственного университета за помощь, оказанную при написании данного учебно-методического пособия, за замечания и пожелания.

РАЗДЕЛ 1

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

Концентрация растворенного вещества — это отношение химического количества растворенного вещества или его массы к объему раствора:

$$C = \frac{n(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})} \text{ — молярная концентрация (моль/л)}$$

$$C = \frac{m(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})} \text{ — массовая концентрация (г/л)}$$

Титр — частный вид массовой концентрации, рассчитывается как отношение массы растворенного вещества в г на объем раствора, выраженного в мл:

$$T = \frac{m(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})} \text{ (г/мл)}$$

Массовая доля растворенного вещества — отношение массы растворенного вещества к массе всего раствора:

$$\omega = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{р-ра})}$$

Массовая доля измеряется в долях от единицы или в %.

Молярная (молярная) доля — отношение количества молей растворенного вещества к общему числу молей всех компонентов системы:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Молярная доля также может обозначаться символом α . Молярная доля измеряется в долях от единицы или %.

Моляльность — отношение количества молей растворенного вещества к массе растворителя:

$$b = \frac{n(\text{в-ва})}{m(\text{р-ля})} \text{ (моль/кг)}$$

Пример 1.1. 1 г натрия гидроксида растворили в 1000 мл воды. Выразите состав полученного раствора NaOH всеми возможными способами. Изменением объема при растворении пренебечь, плотность раствора считать равной 1 г/см³.

Решение: Найдем химическое количество щелочи:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m}{V} = \frac{1 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

Найдем массовую и молярную концентрации:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{m}{V} = \frac{1 \text{ г}}{1 \text{ л}} = 1,0 \text{ г/л}$$

$$C(\text{NaOH}) = \frac{n}{V} = \frac{0,025 \text{ г}}{1 \text{ л}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

При растворении 1 г натрия гидроксида в 1000 мл воды масса раствора составит:

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{NaOH}) = 1001 \text{ г.}$$

Рассчитаем массовую долю натрия гидроксида:

$$\omega = \frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{р-ра})} = \frac{1 \text{ г}}{1001 \text{ г}} = 1,0 \cdot 10^{-3} = 0,1 \%$$

Рассчитаем количество молей воды:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 5,6 \cdot 10^{-1} \text{ моль}$$

Рассчитаем мольную долю натрия гидроксида:

$$X(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{NaOH}) + n(\text{H}_2\text{O})} = 4,5 \cdot 10^{-4} = 4,5 \cdot 10^{-2} \%$$

Рассчитаем моляльность раствора натрия гидроксида:

$$b = \frac{n(\text{NaOH})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,025 \text{ моль}}{1 \text{ кг}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$$

Рассчитаем титр раствора. Поскольку 1 г NaOH соответствует 1000 мл раствора, а x г NaOH соответствует 1 мл раствора, то:

$$\frac{1}{x} = \frac{1000}{1} \Rightarrow x = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$$

Ответ: $C = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C = 1,0$ г/л, $\omega(\text{NaOH}) = 0,1 \%$, $X_{\text{NaOH}} = 4,5 \cdot 10^{-2} \%$, $b = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, $T = 1,0 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

Пример 1.2. Какую массу медного купороса необходимо добавить к 100 мл раствора CuSO_4 0,4 % с плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$, чтобы получить раствор CuSO_4 с концентрацией 0,5 М?

Решение: Рассчитаем массу раствора:

$$m(\text{р-ра}) = \rho(\text{р-ра}) \cdot V(\text{р-ра}) = 1,05 \text{ г/мл} \cdot 100 \text{ мл} = 105 \text{ г}$$

Найдем массу CuSO_4 в исходном растворе:

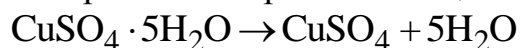
$$m(\text{CuSO}_4) = m(\text{р-ра}) \cdot \omega(\text{CuSO}_4) = 105 \text{ г} \cdot 0,004 = 0,42 \text{ г}$$

Определим молярную массу CuSO_4 и рассчитаем его химическое количество в исходном растворе:

$$M(\text{CuSO}_4) = 64 + 32 + 64 = 160 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{CuSO}_4) = \frac{m}{M} = 2,625 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

В результате растворения кристаллогидрата происходит увеличение объема раствора за счет кристаллизационной воды:



Пусть x моль кристаллогидрата добавили к раствору, тогда количество добавленного CuSO_4 равно x моль, а количество воды — $5x$.

Запишем формулу для расчета концентрации CuSO_4 в полученном растворе:

$$C(\text{CuSO}_4) = \frac{n(\text{CuSO}_4)}{V(\text{р-ра})}$$

Химическое количество CuSO_4 будет состоять из двух слагаемых:

$$n(\text{CuSO}_4) = n_{\text{исх}}(\text{CuSO}_4) + x = 2,625 \cdot 10^{-3} + x$$

Объем раствора также будет состоять из двух слагаемых, причем второе слагаемое получено за счет пересчета $5x$ моль воды в объем:

$$V(\text{р-ра}) = V_{\text{исх}}(\text{р-ра}) + 5x \cdot \frac{18}{1000} = 100 + 0,09x$$

Подставим выражения для $n(\text{CuSO}_4)$ и $V(\text{р-ра})$ в формулу для расчета концентрации:

$$C(\text{CuSO}_4) = \frac{n(\text{CuSO}_4)}{V(\text{р-ра})} = \frac{2,625 \cdot 10^{-3} + x}{100 + 0,09x} = 0,5$$

Решим уравнение с одним неизвестным, где x — число моль кристаллогидрата:

$$\frac{2,625 \cdot 10^{-3} + x}{100 + 0,09x} = 0,5$$

$$2,625 \cdot 10^{-3} + x = 0,05 + 0,045x$$

$$0,955x = 0,047375$$

$$x = 0,0496 \text{ моль}$$

Подставим найденное химическое количество кристаллогидрата в формулу для нахождения массы кристаллогидрата:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 12,4 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 12,4 \text{ г}$.

Задачи для решения. При проведении расчетов плотность всех растворов считать равной 1 г/см^3 , если иное не указано в условии задачи.

1. В 500 мл дистиллированной воды растворили 2 г калия нитрита. Выразите всеми возможными способами состав полученного раствора калия нитрита. Изменением объема раствора при растворении соли пренебречь.

2. Выразите всеми возможными способами концентрацию натрия хлорида в физиологическом растворе ($w(\text{NaCl}) = 0,9 \%$).

3. К 300 г раствора сахарозы с неизвестной массовой долей растворенного вещества добавили 200 г раствора сахарозы с массовой долей растворенного вещества 15 %. Определите массу сахарозы, содержащуюся

в начальном растворе, если после сливания двух растворов массовая доля сахарозы в конечном растворе составила 10 %.

4. Плотность 36 % раствора кислоты хлористоводородной составляет $1,19 \text{ г/см}^3$. Выразите концентрацию кислоты хлористоводородной всеми возможными способами.

5. В 100 мл дистиллированной воды растворили 2 г аммония ацетата и 3 г натрия нитрата. Определите молярные доли аммония ацетата и натрия нитрата в полученном растворе. Изменением объема раствора при растворении солей пренебречь.

6. В каком растворе химическое количество растворенного вещества больше: в 100 г 10 % раствора сахарозы или в 50 г 5 % раствора аммония дигидрофосфата? Побочными реакциями пренебречь.

7. Выразите концентрацию растворенного вещества всеми возможными способами для 0,2 % раствора алюминия сульфата.

8. Какую массу железного купороса необходимо растворить в 250 мл воды, чтобы получить раствор с концентрацией растворенного вещества 0,05 М? Изменение объема раствора происходит только за счет воды, содержащейся в кристаллогидрате.

9. Какую массу медного купороса надо добавить к 100 мл 0,1 % раствора меди(II) сульфата чтобы получить раствор с концентрацией растворенного вещества равной 0,5 М? Изменение объема раствора происходит только за счет воды, содержащейся в кристаллогидрате.

10. Какую массу кальция хлорида гексагидрата нужно добавить к 200 мл 0,1 % раствора кальция хлорида, чтобы получить раствор с концентрацией растворенного вещества 0,5 М? Изменение объема раствора происходит только за счет воды, содержащейся в кристаллогидрате.

11. Плотность раствора кислоты серной с массовой долей 0,6 % составляет $1,056 \text{ г/см}^3$. Для 10 мл данного раствора рассчитайте молярную концентрацию и молярность.

12. Какой объем воды необходимо добавить к 10 мл 1 % раствора калия бромата, чтобы получить 0,05 М раствор?

13. Рассчитайте массовую долю и молярную концентрацию натрия хлорида в растворе, полученном при сливании 35 мл 0,1 % раствора натрия хлорида и 65 мл 0,05 М раствора натрия хлорида.

14. Рассчитайте молярную концентрацию 0,09 % раствора натрия хлорида.

15. В каком из растворов масса катионов натрия будет больше: в 20 мл 0,04 М натрия нитрата или в 50 мл 0,8 % раствора натрия хлорида?

16. Какая масса калия йодида содержится в 500 мл 0,5 % раствора?

17. Определите молярную концентрацию нитрат-ионов в растворе, полученном путем сливания 10 мл 1 % раствора кадмия нитрата и 90 мл 0,5 % раствора калия нитрата.

18. Какую массу аммония ацетата, содержащего 5 % индифферентных примесей, следует взять для приготовления 500 мл 0,2 М раствора?

19. Какое количество 1 М кислоты хлороводородной необходимо взять для приготовления 100 мл 0,08 М раствора?

20. Для проведения анализа необходимо приготовить по 100 мл раствора натрия гидроксида с концентрациями 0,05 М; $1 \cdot 10^{-3}$ М; $8 \cdot 10^{-4}$ М из 0,1 М раствора. Какой объем исходного раствора необходимо взять для приготовления серии растворов? Во сколько раз необходимо разбавить каждый раствор?

21. До какого объема необходимо разбавить 200 мл раствора кислоты хлороводородной с массовой долей 36 % ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$), чтобы получить 25 % раствор ($\rho = 1,1128 \text{ г/см}^3$)?

22. Какой объем аммиака (н.у.) необходимо растворить в 200 мл воды, чтобы получить раствор с массовой долей аммиака 5 %?

23. В каком объемном соотношении необходимо смешать растворы одного и того же вещества с концентрациями 2 М и 0,02 М, чтобы получить раствор с концентрацией растворенного вещества 0,4 М.

24. Растворимость калия дихромата при 70 °С составляет 58 г на 100 г воды, а при 0 °С — 5 г на 100 г. Какую массу чистого калия дихромата можно получить путем перекристаллизации из насыщенного раствора при 70 °С охлаждением до 0 °С, если на приготовление раствора затратили 250 г воды?

25. Растворимость калия хлорида при 90 °С составляет 54 г на 100 г воды, а при 0 °С — 27,6 г на 100 г воды. Рассчитайте массовую долю нерастворимых примесей в техническом калия хлориде массой 100 г, если его очистку проводили при помощи перекристаллизации из отфильтрованного насыщенного раствора при 90 °С и последующим охлаждением до 0 °С. Объем использованной воды составил 150 мл, масса полученного калия хлорида 36,5 г.

РАЗДЕЛ 2

ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРА. АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТА. КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ, КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ, УСЛОВНАЯ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ, ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ

При протекании любой химической реакции в растворе или газовой фазе наступает такой момент, когда количество исходных веществ находится в равновесии с продуктами реакции. Такое состояние называется химическим равновесием. Для описания химической реакции используют соответствующие константы равновесия.

Рассмотрим равновесие: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Для решения большинства задач по аналитической химии необходимо будет пользоваться тремя основными видами констант равновесия:

Термодинамические константы равновесия. Термодинамическая константа равновесия K° выражается как отношение активностей (или парциальных давлений для равновесных реакций, протекающих в газовой фазе) продуктов реакции к активностям (парциальным давлениям) исходных веществ в степенях соответствующих стехиометрическим коэффициентам реакции:

$$K^\circ = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2.1)$$

где a — активность компонента;

$$K^\circ = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

где P — парциальное давление компонента.

Табличные значения термодинамических констант равновесия для различных типов химических равновесий приведены в прил. 2, 3, 4.

Концентрационные константы равновесия. Концентрационная константа равновесия K представляет собой отношение равновесных концентраций продуктов реакции к равновесным концентрациям исходных веществ в степенях равных стехиометрическим коэффициентам реакции:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2.2)$$

Активность вещества можно рассчитать как произведение равновесной концентрации компонента на коэффициент активности данного компонента:

$$a_x = [X] \cdot \gamma_x \quad (2.3)$$

Из уравнения (2.3) выразим равновесную концентрацию:

$$[X] = \frac{a_x}{y_x} \quad (2.3a)$$

В уравнение для концентрационной константы равновесия (2.2) вместо равновесных концентраций веществ подставим соответствующие отношения активностей компонентов к коэффициентам активности (2.3a). В результате данного преобразования получим следующее уравнение:

$$K = \frac{\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{y_C^c \cdot y_D^d}}{\frac{a_A^a \cdot a_B^b}{y_A^a \cdot y_B^b}} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \cdot \frac{y_A^a \cdot y_B^b}{y_C^c \cdot y_D^d} \quad (2.4)$$

В полученном уравнении заменим дробь с отношением активностей на термодинамическую константу равновесия K^o уравнения (2.1) и получим выражение:

$$K = K^o \cdot \frac{y_A^a \cdot y_B^b}{y_C^c \cdot y_D^d} \quad (2.5)$$

Таким образом, концентрационную константу равновесия можно выразить как термодинамическую константу равновесия, но с учетом коэффициентов активностей всех компонентов химического равновесия.

Условные константы равновесия. Условные константы равновесия K' выражаются через общие концентрации веществ в степенях соответствующих стехиометрическим коэффициентам реакции:

$$K' = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (2.6)$$

Общая концентрация — это сумма равновесных концентраций всех форм данного вещества, существующих в растворе. К примеру, если в растворе содержится такое соединение, как $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, то данное соединение является слабым электролитом и ступенчато диссоциирует в водном растворе. В результате диссоциации в растворе присутствуют следующие частицы: непродиссоциировавшие молекулы угольной кислоты, гидрокарбонат-анион и карбонат-анион. Следовательно, общую концентрацию угольной кислоты рассчитывают следующим образом:

$$C = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

Введем понятие мольной доли компонента X в равновесии. Мольной долей компонента является отношение равновесной концентрации компонента к его общей концентрации в растворе.

Выразим мольную долю компонента X в равновесии:

$$\alpha_X = \frac{[X]}{C_X} \quad (2.7)$$

Из уравнения (2.7) выразим значение общей концентрации:

$$C_X = \frac{[X]}{\alpha_X} \quad (2.7a)$$

В уравнении для условной константы (2.6) заменим общие концентрации веществ на соответствующие отношения равновесных концентраций компонентов к их мольным долям (2.7a). В результате данного преобразования получим следующее выражение:

$$K' = \frac{\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d}}{\frac{[A]^a \cdot [B]^b}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d}$$

В полученном уравнении заменим дробь с отношением равновесных концентраций на концентрационную константу равновесия (2.2), тогда:

$$K' = K \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d} \quad (2.8)$$

В свою очередь концентрационную константу равновесия можно заменить на соответствующую термодинамическую константу равновесия (2.6). Следовательно, получим взаимосвязь всех трех констант равновесия:

$$K' = K \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d} = K^o \frac{y_A^a \cdot y_B^b}{y_C^c \cdot y_D^d} \cdot \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d} \quad (2.9)$$

Ионная сила. Ионная сила раствора — величина, которая учитывает электростатическое влияние всех ионов в растворе. Значение ионной силы рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) \quad (2.10)$$

где C_i — концентрация ионов в растворе; z_i — заряд иона.

На величину ионной силы оказывают влияние только заряженные частицы, находящиеся в растворе. Не оказывают влияние на ионную силу труднорастворимые соединения, незаряженные комплексы, слабые электролиты и неэлектролиты.

Коэффициенты активности. Выделяют среднеионные и индивидуальные коэффициенты активности. Экспериментально возможно определить только среднеионные коэффициенты активности. Среднеионные

коэффициенты активности характеризуют поведение электролита в целом. Их определяют как среднее геометрическое индивидуальных коэффициентов активности ионов, входящих в состав данного электролита:

$$y_{\pm} = [y^m(A)y^n(B)]^{1/(m+n)}$$

где y_{\pm} — среднеионный коэффициент активности, y — индивидуальный коэффициент активности.

Индивидуальный коэффициент активности экспериментально определить невозможно. Индивидуальные коэффициенты активности определяют расчетным путем, используя ряд допущений и предположений.

Коэффициент активности можно представить как функцию, зависящую от ионной силы:

1) При ионной силе $I < 0,01$ (*предельный закон Дебая–Хюккеля*):

$$\lg y = -Az^2\sqrt{I} \quad (2.11)$$

где A — коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости среды ($A \approx 0,511$), z — заряд иона.

$$\lg y_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \quad (2.11a)$$

2) При ионной силе в пределах $0,01 < I < 0,1$ (*расширенное уравнение Дебая–Хюккеля*):

$$\lg y = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (2.12)$$

где $B = 0,328$ (при $T = 298$ К); a — эмпирическая константа, характеризующая размер ионной атмосферы (выражается в Å). Значение величины a берут из таблицы (см. прил. 1).

$$\lg y_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (2.12a)$$

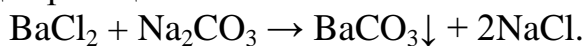
3) При ионной силе $I > 0,1$ (*уравнение Дэвис*):

$$\lg y = -Az^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad (2.13)$$

$$\lg y_{\pm} = -A|z_+z_-| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad (2.13a)$$

Пример 2.1. Рассчитайте активность ионов CO_3^{2-} в растворе, полученном путем сливания 10 мл 0,01 М раствора BaCl_2 и 40 мл 0,02 М раствора Na_2CO_3 .

Решение: При сливании двух растворов в системе будет протекать следующая реакция:



В ходе реакции образуется труднорастворимое соединение BaCO_3 .

Запишем выражение для расчета активности компонента в растворе, используя уравнение (2.3):

$$a_X = [X] \cdot \gamma_X$$

Алгоритм решения задачи следующий: 1) найти концентрацию карбонат-ионов в растворе после сливания двух растворов и протекания химической реакции; 2) найти коэффициент активности карбонат-иона.

Рассчитываем конечные концентрации ионов в растворе после сливания двух растворов и протекания химической реакции.

Химические количества веществ до протекания реакции:

$$n(\text{BaCl}_2) = C \cdot V = 0,01 \text{ л} \cdot 0,01 \text{ моль/л} = 0,0001 \text{ моль}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C \cdot V = 0,04 \text{ л} \cdot 0,02 \text{ моль/л} = 0,0008 \text{ моль}.$$

Найдем соответствующие химические количества для ионов, образованных при диссоциации BaCl_2 и Na_2CO_3 :

$$n(\text{Ba}^{2+}) = 0,0001 \text{ моль}$$

$$n(\text{Cl}^-) = 0,0002 \text{ моль}$$

$$n(\text{Na}^+) = 0,0016 \text{ моль}$$

$$n(\text{CO}_3^{2-}) = 0,0008 \text{ моль}.$$

После протекания реакции концентрация ионов Ba^{2+} станет практически равна нулю, т. к. ионы Ba^{2+} находятся в недостатке. Химическое количество карбонат-ионов после протекания реакции будет равно:

$$n_{\text{ост}}(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{CO}_3^{2-}) - n(\text{Ba}^{2+}) = 0,0008 - 0,0001 = 0,0007 \text{ (моль/л)}.$$

Химические количества остальных ионов в растворе останутся без изменений.

Затем необходимо найти концентрации ионов после протекания реакции:

$$C(\text{Na}^+) = \frac{n(\text{Na}^+)}{\sum V} = \frac{0,0016 \text{ моль}}{0,01 \text{ л} + 0,04 \text{ л}} = 0,032 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{Cl}^-)}{\sum V} = \frac{0,0002 \text{ моль}}{0,01 \text{ л} + 0,04 \text{ л}} = 0,004 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{n(\text{CO}_3^{2-})}{\sum V} = 0,014 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем значение ионной силы раствора:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (C(\text{Na}^+) \cdot 1^2 + C(\text{Cl}^-) \cdot 1^2 + C(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 2^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0,32 + 0,004 + 0,056) = 0,046 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Значение ионной силы соответствует расширенному уравнению Дебая–Хюккеля (2.12).

В прил. 1 находим значение константы $a = 5$.

$$\lg y(\text{CO}_3^{2-}) = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} = \frac{0,511 \cdot 2^2 \sqrt{0,046}}{1+0,328 \cdot 5 \cdot \sqrt{0,046}} = -0,3175$$

$$\lg y = -0,3175; \text{отсюда } y = 10^{-0,3175} = 0,48.$$

Вычислив коэффициент активности карбонат-ионов и их концентрацию, можно рассчитать активность карбонат-ионов в растворе:

$$a = c \cdot y = 0,014 \text{ моль} \cdot 0,48 = 6,72 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Ответ: активность карбонат-ионов после сливания двух растворов равна $6,72 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Задачи для решения:

1. Рассчитайте ионную силу 0,02 М раствора Na_3PO_4 .
2. Рассчитайте индивидуальные коэффициенты активности ионов для калия сульфата при ионной силе 0,001.
3. Рассчитайте индивидуальные коэффициенты активности ионов в растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией соли 0,02 М.
4. Рассчитайте среднеионный коэффициент активности цинка хлорида в 0,001 М растворе.
5. В каком объеме воды необходимо растворить 11,9 г KBr , чтобы получить раствор с ионной силой в 0,4?
6. Рассчитайте концентрацию натрия хлорида в растворе, если его ионная сила равна 0,05 моль/л.
7. В каком из растворов ионная сила будет больше: 0,04 М растворе натрия фосфата или 0,1 М растворе калия йодида?
8. Ионная сила какого из растворов больше: 0,2 % раствора калия хлорида или 0,05 М раствора алюминия сульфата?
9. Рассчитайте ионную силу раствора, полученного путем сливания 15 мл 0,05 М серебра нитрата, 25 мл 0,02 М бария хлорида и 40 мл 0,01 М натрия сульфата.
10. В 600 мл воды растворили 43,8 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте ионную силу и активность хлорид-ионов в полученном растворе. Изменение объема раствора происходит только за счет воды, содержащейся в кристаллогидрате.
11. Рассчитайте активность ионов K^+ , Cr^{3+} и SO_4^{2-} в 0,01 М растворе хромовокалиевых квасцов ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$).
12. К 10 мл 0,05 М раствора цинка хлорида прилили 50 мл 0,5 % раствора калия хлорида. Определите активность ионов хлора в полученном растворе.
13. Рассчитайте коэффициент активности протонов в растворе, полученном путем сливания 20 мл 0,01 М кислоты азотной и 30 мл 0,05 М кислоты хлористоводородной.

14. К 10 мл 0,05 М NaOH прилили 90 мл 0,01 М NaCl. В полученном растворе рассчитайте ионную силу и активность ионов Na^+ .

15. Рассчитайте ионную силу раствора и активность ионов Na^+ в растворе, полученном при сливании 45 мл 0,01 М AgNO_3 и 55 мл 0,05 М NaCl.

16. Рассчитайте активность хлорид-ионов в растворе, полученном при сливании 40 мл 0,1 М раствора калия сульфата и 60 мл 0,2 М бария хлорида.

17. Рассчитайте значение реальной константы диссоциации кислоты уксусной в растворе: а) 0,05 М калия хлорида; б) 0,1 М калия сульфата.

18. Рассчитайте реальную константу основной диссоциации аммиака в 0,025 М растворе калия сульфата.

19. Рассчитайте реальную константу кислотной диссоциации кислоты бензойной в присутствии 0,2 М калия хлорида.

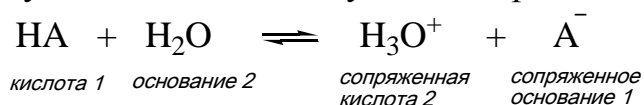
20. Рассчитайте реальную константу растворимости кальция фосфата в 0,002 М растворе натрия нитрата.

РАЗДЕЛ 3

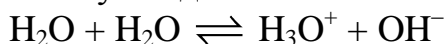
РАВНОВЕСИЯ С ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНА (ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ). pH РАСТВОРА. РАСЧЕТ pH РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ, ГИДРОЛИЗУЮЩИХСЯ СОЛЕЙ. РАСЧЕТ pH СМЕСЕЙ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ. РАСЧЕТ pH БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Согласно теории Бренстеда–Лоури, кислота — это вещество, способное отдавать ионы водорода H^+ (донор протона), а основание — вещество, способное присоединять ионы водорода H^+ (акцептор протона).

В водном растворе состояние протолитического равновесия для кислоты HA будет выглядеть следующим образом:



В качестве основания выступают молекулы растворителя. Процесс переноса протона может протекать и без HA , в таком случае одна молекула растворителя будет являться основанием, а вторая молекула растворителя — кислотой (автопротолизом растворителя). Рассмотрим данный процесс для молекул воды:



Образованный катион называют лионий, а анион — лиат.

Данный процесс можно записать в упрощенном виде:



Концентрации лиония и лиата связаны между собой константой автопротолиза растворителя (для воды $K_w = 10^{-14}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$):

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$pK_w = pH + pOH.$$

pH — водородный показатель, рассчитывается как отрицательный десятичный логарифм активности (концентрации) ионов лиония в растворе:

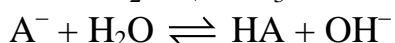
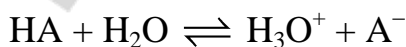
Соотношение активностей (концентраций) лиония и лиата определяет реакцию среды:

1) $a(H^+) = a(OH^-)$; $pH = 1/2pK_w$ — среда нейтральная

2) $a(H^+) > a(OH^-)$; $pH < 1/2pK_w$ — среда кислая

3) $a(H^+) < a(OH^-)$; $pH > 1/2pK_w$ — среда щелочная

Молекулы растворителя могут выступать как в качестве основания, так и в качестве кислоты. Рассмотрим протолитические равновесия для кислоты (HA) и сопряженного основания (A^-) с участием молекул растворителя:



В первом случае протолитическое равновесие будет описываться константой кислотности, а во втором — константой основности:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Умножим выражение для константы кислотности, на выражение для константы основности:

$$K_a K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Следовательно, константа кислотности для кислоты НА и константа основности для сопряженного основания A^- связаны между собой через константу автопротолиза растворителя:

$$K_a K_b = K_w$$

В общем случае расчет рН для любых систем проводят по следующим формулам.

Если среда кислая, то:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$$

или без учета ионной силы:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad (3.1)$$

Если среда щелочная, то:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg a[\text{OH}^-]$$

без учета ионной силы

$$\text{pH} = 14 + \lg [\text{OH}^-] \quad (3.2)$$

При решении задач на расчет рН необходимо выяснить, какая система находится в равновесии, и затем правильно рассчитать равновесные концентрации H^+ или OH^- .

Рассмотрим расчет рН основных систем:

1. Расчет рН растворов сильных кислот и оснований.

Пример 3.1. Рассчитайте рН 0,01 М раствора кислоты хлористоводородной.

Решение: Запишем схему диссоциации кислоты хлористоводородной:



Ионы H^+ образуются в результате реакции (I) и (II), и являются общими для реакций (I) и (II). Запишем уравнение электронейтральности:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

Сильные кислоты и основания полностью диссоциируют в водных растворах. Данный процесс необратим. Количество ионов водорода H^+ ,

образующихся в уравнении (I), значительно больше количества ионов H^+ , образующихся в уравнении (II), следовательно, автопротолизом растворителя можно пренебречь. Уравнение электронейтральности примет вид:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-]$$

Учитывать автопротолиз необходимо для очень разбавленных растворов сильных кислот и оснований с концентрацией меньше 10^{-6} моль/л. Для растворов слабых кислот и оснований пренебрегать автопротолизом растворителя можно, если ионное произведение воды намного меньше по величине произведения константы диссоциации на концентрацию: $K_w \ll K \cdot C$. Если пренебрегать автопротолизом растворителя нельзя, то задача решается как раствор смеси кислот (см. пример решения 3.8).

Запишем уравнение материального баланса:

$$C(\text{HCl}) = [\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ М}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ М}$$

Зная равновесную концентрацию $[\text{H}^+]$ можно рассчитать рН раствора, используя формулу (3.1):

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 0,01 = 2$$

Ответ: рН 0,01 М раствора кислоты хлороводородной равен 2.

Пример 3.2. Рассчитайте рН 0,01 М раствора калия гидроксида.

Решение: Запишем схему диссоциации калия гидроксида:



KOH является сильным электролитом, поэтому точно также, как и HCl полностью диссоциирует в водном растворе. Аналогично примеру 3.1 найдем равновесную концентрацию гидроксид-ионов:

$$[\text{OH}^-] = [\text{K}^+] = 0,01 \text{ М}$$

Далее рассчитываем рН раствора по формуле (3.2):

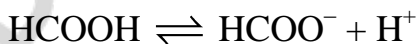
$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg 0,01 = 14 + (-2) = 12$$

Ответ: рН 0,01 М раствора калия гидроксида равен 12.

2. Расчет рН растворов слабых кислот и оснований.

Пример 3.3. Рассчитать рН 0,1 М раствора кислоты муравьиной. $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Кислота муравьиная является слабым электролитом и частично диссоциирует в водном растворе, в результате чего устанавливается следующее равновесие:



Запишем уравнение электронейтральности:

$$[\text{H}^+] = [\text{НСООН}]$$

Запишем уравнение материального баланса для кислоты муравьиной:

$$C(\text{НСООН}) = [\text{НСООН}] + [\text{НСОО}^-]$$

Запишем константу диссоциации:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]} \quad (3.3.1)$$

Пусть x молекул HCOOH продиссоциировало; тогда концентрация протонов $[\text{H}^+] = x$ и концентрация формиат-ионов $[\text{HCOO}^-] = x$, $(C - x)$ — концентрация непродиссоциировавших молекул кислоты муравьиной.

Таким образом, константа диссоциации (3.3.1) принимает вид:

$$K_a = \frac{x \cdot x}{C - x} \quad (3.3.2)$$

Если x молекул продиссоциировало, то степень диссоциации кислоты запишется как:

$$\alpha = \frac{x}{C} \quad (3.3.3)$$

Из уравнения (3.3.3) выразим x и подставим полученное выражение в уравнение (3.3.2):

$$x = \alpha \cdot C$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{C - x} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha \cdot \alpha C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (3.3.4)$$

Полученное выражение можно представить в виде квадратного уравнения и найти корни уравнения:

$$\alpha^2 C + \alpha K - K = 0 \quad (3.3.5)$$

Но, если кислота диссоциирует слабо, т. е. α очень мала, то знаменатель уравнения (3.3.4) $(1 - \alpha)$ стремится к 1, и уравнение (3.3.4) примет вид:

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \approx \frac{\alpha^2 C}{1} = \alpha^2 C \quad (3.3.6)$$

Из полученного уравнения выразим α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \quad (3.3.7)$$

Если сравнить ответы, полученные при решении квадратного уравнения (3.3.5) и уравнения (3.3.6), то их корни будут практически идентичны при $\alpha < 5\%$.

Следовательно:

1) если степень диссоциации кислоты $\alpha < 0,05$ (5 %), то можно считать, что кислота диссоциирует слабо и диссоциацией кислоты можно пренебречь, а равновесная концентрация кислоты стремится к ее общей концентрации в растворе, т. е. уравнение материального баланса для кислоты примет вид:

$$C(\text{HA}) \approx [\text{HA}]$$

2) если $\alpha > 0,05$ (5 %), то пренебрегать диссоциацией нельзя, поэтому при расчете равновесной концентрации кислоты, необходимо учитывать

количество продиссоциировавших молекул, т. е. уравнение материального баланса для кислоты примет вид:

$$C(\text{HA}) = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

В данной задаче:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 0,042 = 4,2 \% < 5 \%$$

Так как $\alpha < 5 \%$, то считаем, что равновесная концентрация кислоты муравьиной практически равна ее общей концентрации в растворе:

$$[\text{НСООН}] \approx C(\text{НСООН}) = 0,1 \text{ М}$$

Запишем константу реакции с учетом всех пренебрежений:

$$K_a = \frac{[\text{НСОО}^-][\text{H}^+]}{[\text{НСООН}]} = \frac{x \cdot x}{C - x} \approx \frac{x \cdot x}{C} = \frac{x^2}{C}$$

В результате получилось уравнение с одной неизвестной, из которого находим значение x :

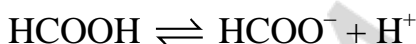
$$x = \sqrt{K_a C} = \sqrt{0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4}} = 0,00424$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 0,00424 = 2,37$$

Ответ: pH 0,1 М раствора кислоты муравьиной равен 2,37.

Пример 3.4. Рассчитать pH 0,001 М раствора кислоты муравьиной. $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Кислота муравьиная является слабым электролитом и частично диссоциирует в водном растворе. Запишем схему диссоциации кислоты муравьиной:



По уравнению электронейтральности равновесные концентрации ионов водорода H^+ и формиат-ионов НСОО^- равны:

$$[\text{НСОО}^-] = [\text{H}^+] = x$$

Запишем уравнение материального баланса:

$$C(\text{НСООН}) = [\text{НСООН}] + [\text{НСОО}^-]$$

Выразим равновесную концентрацию $[\text{НСООН}]$:

$$[\text{НСООН}] = C - x$$

Запишем константу диссоциации:

$$K_a = \frac{[\text{НСОО}^-][\text{H}^+]}{[\text{НСООН}]} = \frac{x \cdot x}{C - x} = \frac{x^2}{C - x}$$

Из формулы (3.3.7), рассчитаем степень диссоциации α кислоты:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,001}} = 0,42 = 42 \% > 5 \%$$

Степень диссоциации в данном случае является достаточно большой величиной, и количество непродиссоциировавших молекул сопоставимо с количеством продиссоциировавших. Диссоциацией кислоты пренебрегать в данном случае нельзя. Поэтому решение задачи сводится к решению квадратного уравнения:

$$K_a = \frac{x^2}{C - x}$$

$$x^2 = K_a \cdot (C - x)$$

$$x^2 + x \cdot K_a - C \cdot K_a = 0$$

$$x^2 + 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot x - 1,8 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$D = b^2 - 4ac = (-1,8 \cdot 10^{-4})^2 - (4 \cdot 1 \cdot (-1,8 \cdot 10^{-7})) = 7,52 \cdot 10^{-7}$$

$$\sqrt{D} = 0,00087$$

$$x_{1/2} = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a} \Rightarrow x = 0,000343 = [\text{H}^+]$$

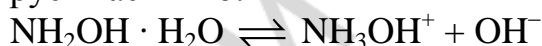
Второй корень не удовлетворяет условию задачи, так как концентрация H^+ всегда положительна. Используя формулу (3.1) находим pH раствора:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 0,000343 = 3,46$$

Ответ: pH 0,001 М раствора кислоты муравьиной равен 3,46.

Пример 3.5. Рассчитайте pH 0,1 М раствора гидроксиламина. $K_b = 9,6 \cdot 10^{-9}$.

Гидроксиламин является слабым основанием, в водных растворах диссоциирует частично:



Задачи на расчет pH растворов оснований принципиально ничем не отличаются от расчета pH растворов кислот. Решение задачи сводится к выражению равновесной концентрации гидроксид-ионов в растворе, а затем по формуле (3.2) расчета pH раствора.

По уравнению электронейтральности равновесные концентрации гидроксид-ионов OH^- и ионов NH_3OH^+ равны:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_3\text{OH}^+] = x$$

Запишем уравнение материального баланса для гидроксиламина:

$$C(\text{NH}_2\text{OH}) = [\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_3\text{OH}^+]$$

Выразим равновесную концентрацию $[\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$:

$$[\text{NH}_2\text{OH}] = C - x$$

Запишем константу равновесия через равновесные концентрации:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_3\text{OH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{x \cdot x}{C - x} \quad (3.4.1)$$

Проверяем значение α по формуле (3.3.7):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} = \sqrt{\frac{9,6 \cdot 10^{-9}}{0,1}} = 0,00031 = 0,031 \% < 5 \%$$

Поскольку степень диссоциации меньше 5 %, то диссоциацией гидроксилamina можно пренебречь, т. е. $(C - x) = C$. Выражение (3.4.1) примет вид:

$$K_b = \frac{x \cdot x}{C - x} \approx \frac{x^2}{C}$$

Из полученного уравнения рассчитаем значение x :

$$x = \sqrt{K_b C} = \sqrt{0,1 \cdot 9,6 \cdot 10^{-9}} = 3,1 \cdot 10^{-5}$$

Вычислим значение pH:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14 + \lg [\text{OH}^-] = 14 - 4,5 = 9,5$$

Ответ: Величина pH 0,1 М раствора гидроксилamina равна 9,5.

3. Расчет pH растворов гидролизующихся солей.

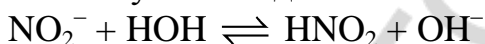
Пример 3.6. Рассчитайте pH 0,1 М раствора KNO_2 .

Константа кислотности кислоты азотистой равна $K_a = 5,1 \cdot 10^{-4}$.

Соли являются сильными электролитами и полностью диссоциируют в водном растворе:



Нитрит-анион — анион слабой кислоты и может вступать во взаимодействие с молекулами воды:



Для того чтобы рассчитать pH такой системы, необходимо найти, сколько гидроксид-ионов образовалось в результате гидролиза.

Равновесие описывается константой основности K_b :

$$K_b = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]} \quad (3.5.1)$$

Пусть x ионов кислоты азотистой вступило в реакцию гидролиза, тогда:

$$[\text{HNO}_2] = [\text{OH}^-] = x$$

Уравнение материального баланса для нитрит-ионов NO_2^- :

$$C(\text{NO}_2^-) = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-]$$

$$[\text{NO}_2^-] = C - x$$

Подставим полученные равновесные концентрации в выражение (3.5.1):

$$K_b = \frac{x \cdot x}{C - x} \quad (3.5.2)$$

По аналогии с расчетом рН слабых кислот следует оценить степень гидролиза α , а также необходимо преобразовать константу K_b через ионное произведение воды и константу кислотности K_a сопряженной кислоты:

$$K_w = K_a \cdot K_b$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} = \sqrt{\frac{\frac{K_w}{K_a}}{C}} = \sqrt{\frac{K_w}{C \cdot K_a}} = 1,4 \cdot 10^{-5} = 0,0014 \% < 5 \%$$

Поскольку полученное значение $\alpha \ll 5 \%$, то $(C - x)$ стремится к C , таким образом, выражение (3.5.2) примет вид:

$$K_b = \frac{x \cdot x}{C - x} = \frac{x^2}{C}$$

Из полученного уравнения выразим x , заменив константу основности на $\frac{K_w}{K_a}$:

$$x = \sqrt{K_b \cdot C} = \sqrt{\frac{C \cdot K_w}{K_a}} = 1,4 \cdot 10^{-6}$$

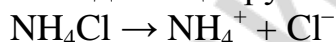
Зная равновесную концентрацию гидроксид-ионов, можно рассчитать рН полученного раствора:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg [\text{OH}^-] = 8,15$$

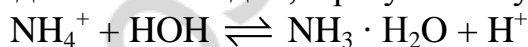
Ответ: рН 0,1 М раствора KNO_2 равен 8,15.

Пример 3.7. Рассчитайте рН 0,1 М раствора NH_4Cl .

Решение: Аммония хлорид является сильным электролитом и поэтому полностью диссоциирует в водном растворе:



Катион NH_4^+ является слабой кислотой и в водном растворе вступает во взаимодействие с водой, в результате устанавливается равновесие:



Запишем константу равновесия данной реакции:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (3.6.1)$$

Пусть x ионов аммония вступило в реакцию гидролиза, тогда равновесные концентрации будут равны:

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] = x$$

Уравнение материального баланса для катионов аммония NH_4^+ :

$$C(\text{NH}_4^+) = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$$

$$[\text{NH}_4^+] = C - x$$

Подставим полученные равновесные концентрации в выражение для константы основности (3.6.1):

$$K_a = \frac{x \cdot x}{C - x} \quad (3.6.2)$$

По аналогии с расчетом рН слабых кислот следует оценить степень гидролиза α , а также необходимо преобразовать константу K_a через ионное произведение воды и константу сопряженного основания K_b :

$$K_w = K_a \cdot K_b$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C}} = \sqrt{\frac{K_w}{C \cdot K_b}} = 7,56 \cdot 10^{-5} = 0,0076 \% < 5 \%$$

Поскольку полученное значение $\alpha \ll 5 \%$, то знаменатель $(C - x)$ стремится к C , таким образом выражение (3.6.2) примет вид:

$$K_a = \frac{x \cdot x}{C - x} = \frac{x^2}{C}$$

Из полученного уравнения выразим x , заменив константу кислотности на $\frac{K_w}{K_b}$:

$$x = \sqrt{K_a \cdot C} = \sqrt{\frac{C \cdot K_w}{K_b}} = 7,56 \cdot 10^{-6}$$

Зная равновесную концентрацию протонов, можно рассчитать рН полученного раствора:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 5,12$$

Ответ: рН 0,1 М раствора NH_4Cl равен 5,12.

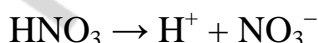
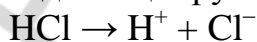
4. Расчет рН растворов, содержащих несколько кислот или оснований.

В задачах на расчет рН смесей растворов кислот (оснований) можно выделить следующие случаи:

1) смесь двух и более сильных кислот (оснований);

Пример 3.8. Рассчитайте рН раствора, содержащего 0,1 М HCl и 0,1 М HNO_3 .

Решение: когда в растворе содержится несколько сильных электролитов, то они диссоциируют независимо друг от друга:



Процесс диссоциации сильных электролитов необратим. Запишем уравнения материального баланса для кислот:

$$C(\text{HCl}) = [\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ М}$$

$$C(\text{HNO}_3) = [\text{NO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$$

Запишем уравнение электронейтральности:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

$$[\text{H}^+] = C(\text{HCl}) + C(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ M} + 0,1 \text{ M} = 0,2 \text{ M}$$

По формуле (3.1) рассчитаем рН раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 0,7$$

Ответ: рН = 0,7.

2) смесь сильной и слабой кислот (оснований)

2а) преобладает сильная кислота (основание)

Пример 3.9. Рассчитайте рН раствора, содержащего 0,1 M HCl и 0,1 M CH₃COOH. $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение: когда в растворе содержится одновременно сильный и слабый электролит, то сильный электролит в растворе диссоциирует необратимо, а слабый с установлением химического равновесия. Ионы водорода, образованные в первой реакции будут смещать равновесие второй в сторону образования CH₃COOH:



Запишем уравнения материального баланса для кислот:

$$C(\text{HCl}) = [\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \text{ M}$$

Запишем уравнение электронейтральности:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

Запишем константу реакции (II) и выразим равновесную концентрацию

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+]}$$

Запишем константу автопротолиза воды и выразим равновесную концентрацию [OH⁻]:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Подставим полученные равновесные концентрации в уравнение электронейтральности:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + \frac{K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Перенесем все слагаемые в одну сторону и домножим и левую и правую часть уравнения на $[H^+]$:

$$[H^+]^2 - [Cl^-][H^+] - K_a[CH_3COOH] - K_w = 0$$

Поскольку $K_w \ll K_a \cdot C(CH_3COOH)$, то автопротолизом воды можно пренебречь.

В результате полученное квадратное уравнение примет вид:

$$[H^+]^2 - [Cl^-][H^+] - K_a[CH_3COOH] = 0$$

$$D = b^2 - 4ac = [Cl^-]^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-K_a[CH_3COOH]) = 0,010007$$

$$\sqrt{D} = 0,10003$$

$$x_{1/2} = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a} \Rightarrow x = 0,100015 = [H^+]$$

$$pH = 0,9999 \approx 1$$

В растворе смеси сильной и слабой кислот сильная кислота подавляет слабую. В данном случае можно пренебречь присутствием слабой кислоты в растворе. Значение pH раствора рассчитывается только по ионам водорода, которые образуются в результате диссоциации сильной кислоты в растворе.

pH раствора для данного примера без учета уксусной кислоты:

$$pH = -\lg[Cl^-] = -\lg 0,1 = 1$$

Ответ: pH = 1.

2б) преобладает слабая кислота (основание)

Пример 3.10. Рассчитайте pH раствора, содержащего смесь 0,1 М аммония гидроксида и 0,001 М натрия гидроксида.

Решение: В системе находятся два основания: натрия гидроксид и аммония гидроксид. Натрия гидроксид является сильным электролитом, и полностью диссоциирует в водном растворе. Аммония гидроксид, в свою очередь, является слабым электролитом. В растворе устанавливаются следующие равновесия:



Протекание реакции (I) смещает остальные равновесия влево, следовательно, уравнения материального баланса для гидроксида натрия и гидроксида аммония запишутся так:

$$C(NaOH) = [Na^+]$$

$$C(NH_3 \cdot H_2O) = [NH_3 \cdot H_2O].$$

Гидроксид-ионы образуются в результате трех равновесий, и являются общими для всех реакций. Запишем уравнение электронейтральности:

$$[OH^-] = [Na^+] + [NH_4^+] + [H^+]$$

Выразим равновесные концентрации катионов через константу равновесия реакций:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_b[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

Подставим выраженные равновесные концентрации катионов в уравнение электронейтральности:

$$[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + \frac{K_b \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

Умножим правую и левую часть уравнения на $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-]^2 = [\text{Na}^+][\text{OH}^-] + K_b \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + K_w$$

Поскольку $K_w \ll K_b \cdot C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, то автопротолизом воды можно пренебречь.

В результате получается квадратное уравнение:

$$[\text{OH}^-]^2 - 0,001 \cdot [\text{OH}^-] - 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 0$$

$$D = b^2 - 4ac = 7,1 \cdot 10^{-5}$$

$$\sqrt{D} = 0,0084$$

$$x_{1/2} = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a} \Rightarrow x = 0,0047 = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 11,67.$$

Ответ: pH смеси оснований равен 11,67.

3) смесь двух и более слабых кислот

Пример 3.11. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0,1 М уксусной и 0,1 М муравьиной кислот.

Решение: Когда в растворе находится сразу несколько слабых электролитов, то все они оказывают взаимное влияние на диссоциацию друг друга, тем самым уменьшая степень диссоциации друг друга.

В результате в растворе устанавливаются следующие равновесия:



Равновесия всех трех реакций смещены в сторону образования исходных веществ. Следовательно, равновесные концентрации непродиссоциировавших кислот стремятся к их общим концентрациям.

Запишем уравнения материального баланса для кислот:

$$C(\text{HCOOH}) = [\text{HCOOH}]$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Протоны образуются в результате трех равновесий и являются общими для всех трех реакций. Запишем уравнение электронейтральности:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Решение задачи состоит в том, что необходимо выразить равновесные концентрации всех анионов из константы равновесий соответствующих реакций и подставить в уравнение электронейтральности.

Для кислоты муравьиной:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{K_a \cdot [\text{HCOOH}]}{[\text{H}^+]}$$

Для кислоты уксусной:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+]}$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

В уравнение электронейтральности подставим выраженные равновесные концентрации анионов:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a' \cdot [\text{HCOOH}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Умножим правую и левую часть уравнения на $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+]^2 = K_a' \cdot [\text{HCOOH}] + K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] + K_w$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a' \cdot [\text{HCOOH}] + K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] + K_w}$$

Поскольку $K_w \ll K_a \cdot C$, то автопротолизом воды можно пренебречь.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 + 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 0,00444$$

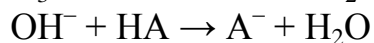
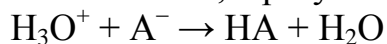
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 2,35$$

Ответ: pH раствора, состоящего из 0,1 М уксусной и 0,1 М муравьиной кислот равен 2,35.

5. Расчет pH кислотно-основных буферных растворов.

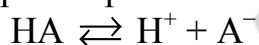
Кислотно-основными буферными растворами называются растворы, которые сохраняют примерно постоянное значение pH при добавлении к нему не слишком больших количеств сильного основания или сильной кислоты и разбавления.

Кислотно-основные буферные растворы содержат слабые кислоты (НА) и сопряженные с ними основания (A^-). При добавлении к буферному раствору сильной кислоты протекает реакция между H^+ и слабым основанием A^- , в результате чего образуется слабая кислота. При добавлении сильного основания к буферному раствору протекает реакция между OH^- и слабой кислотой НА, в результате чего образуется слабое основание.



Сильная кислота при добавлении к буферному раствору превращается в слабую кислоту, а сильное основание — в слабое основание. Таким образом, не происходит заметного изменения pH при добавлении небольших количеств сильных кислот или оснований.

Расчет pH кислотно-основных буферных растворов находят по уравнению Гендерсона–Хессельбаха. Уравнение можно легко вывести, если расписать константу диссоциации слабой кислоты, входящей в состав буферного раствора:



В растворе наличие сопряженного основания A^- смещает равновесие диссоциации кислоты в сторону образования НА:

$$C(\text{основания}) = [\text{A}^-]$$

$$C(\text{кислоты}) = [\text{HA}]$$

Запишем константу диссоциации кислоты:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \approx \frac{C(\text{основания})[\text{H}^+]}{C(\text{кислоты})}$$

Из полученного уравнения выразим $[\text{H}^+]$ и прологарифмируем полученное выражение с отрицательным знаком:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \approx K_a \frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{основания})}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{основания})}$$

Полученное уравнение называют уравнением Гендерсона–Хессельбаха.

Буферная емкость — количественная мера способности буферной системы сопротивляться изменению рН. Максимальная при эквимолярном соотношении компонентов. Буферную емкость кислотно-основных буферных растворов рассчитывают по формуле:

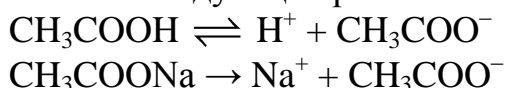
$$\beta = 2,3 \frac{C_{\text{к-ты}} \cdot C_{\text{основания}}}{C_{\text{к-ты}} + C_{\text{основания}}}$$

Рабочий диапазон буферной системы:

$$pK_a \pm 1$$

Пример 3.12. Рассчитайте рН буферной системы, состоящей из 0,1 М натрия ацетата и 0,1 М кислоты уксусной. Определите буферную емкость.

Решение: Ацетат натрия — сильный электролит, в растворе полностью диссоциирует на ионы. Кислота уксусная — слабый электролит, диссоциация которого происходит не полностью. Следовательно, в растворе устанавливаются следующие равновесия:



Степень диссоциации кислоты значительно снижается за счет диссоциации натрия ацетата (*принцип Ле-Шателье*). Поскольку степень диссоциации кислоты незначительна, то равновесная концентрация ацетат-ионов будет стремиться к общей концентрации натрия ацетата, а равновесная концентрация кислоты, из-за низкой степени диссоциации, стремиться к общей концентрации кислоты.

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \text{ М}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 \text{ М}$$

Запишем константу равновесия:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Из полученного уравнения выразим равновесную концентрацию протонов:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \approx K_a \cdot \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COONa})} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 4,76$$

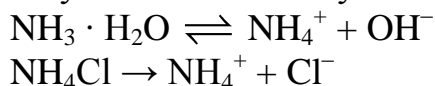
Буферная емкость β рассчитывается по формуле:

$$\beta = 2,3 \frac{C_{\text{к-ты}} \cdot C_{\text{основания}}}{C_{\text{к-ты}} + C_{\text{основания}}} = 0,015$$

Ответ: рН = 4,76; β = 0,015 моль/л.

Пример 3.13. Рассчитайте pH буферной системы, состоящей из 0,1 М аммония хлорида и 0,1 М аммония гидроксида.

Решение: Аммония хлорид — сильный электролит, который в растворе полностью диссоциирует на ионы. Аммония гидроксид — слабый электролит, диссоциация которого происходит не полностью. Следовательно в полученной системе устанавливается равновесие:



Степень диссоциации слабого основания значительно снижается за счет диссоциации аммония хлорида (*принцип Ле-Шателье*). Поскольку степень диссоциации аммония гидроксида незначительна, то равновесная концентрация ионов аммония будет стремиться к общей концентрации аммония хлорида, а равновесная концентрация аммония гидроксида, из-за низкой степени диссоциации, стремится к общей концентрации:

$$\begin{aligned}C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) &\approx [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 0,1 \text{ М} \\ C(\text{NH}_4\text{Cl}) &\approx [\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ М}\end{aligned}$$

Запишем константу реакции:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{OH}^-]C(\text{NH}_4\text{Cl})}{C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$$

Из полученного уравнения выразим равновесную концентрацию гидроксид-ионов:

$$[\text{OH}^-] = K_a \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \lg[\text{OH}^-] = 14 - 4,76 = 9,24.$$

Ответ: pH = 9,24.

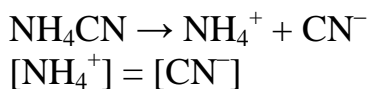
6. Расчет pH растворов амфолитов.

Амфолитами называются соединения, которые в растворе образуют частицы, которые способны как отдавать, так и присоединять протоны. Примерами амфолитов могут служить кислые соли (NaHCO_3 , NaH_2PO_4); соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN), а также органические соединения, которые в своем составе имеют и кислотные, и основные центры. Примером органических амфолитов являются аминокислоты, белки и др.

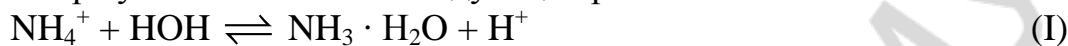
Амфолиты могут существовать в растворе в виде цвиттер-иона. Цвиттер-ионом называется частица, которая в своей структуре имеет одинаковое количество отрицательно заряженных и положительно заряженных центров.

Пример 3.14. Рассчитайте pH 0,05 М раствора NH_4CN .

Решение: В растворе молекула NH_4CN диссоциирует с образованием катиона и аниона:



В растворе устанавливаются следующие равновесия:



В результате равновесия (I) и равновесия (III) протоны образуются, а в равновесии (II) расходятся.

Запишем уравнение материального баланса для $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^-] - [\text{HCN}] \quad (3.9.1)$$

Выразим константы всех равновесий:

$$K_{a1} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (3.9.2)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCN}]} \quad (3.9.3)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (3.9.4)$$

Из уравнений (3.9.2), (3.9.3) и (3.9.4) выразим равновесные концентрации $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HCN}]$:

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \frac{K_{a1}[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{HCN}] = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}{K_{a2}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Подставим полученные выражения в уравнение материального баланса (3.9.1):

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a1} \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}{K_{a2}}$$

Умножим полученное уравнение на $[\text{H}^+]K_{a2}$:

$$[\text{H}^+]^2 K_{a2} = K_{a1} K_{a2} [\text{NH}_4^+] + K_{a2} K_w - [\text{CN}^-][\text{H}^+]^2$$

Перенесем в левую часть слагаемые с $[\text{H}^+]$, оставшиеся — в правую:

$$[\text{H}^+]^2 K_{a2} + [\text{CN}^-][\text{H}^+]^2 = K_{a1} K_{a2} [\text{NH}_4^+] + K_{a2} K_w$$

Из полученного уравнения выразим $[H^+]$:

$$[H^+]^2(K_{a2} + [CN^-]) = K_{a1}K_{a2}[NH_4^+] + K_{a2}K_w$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[NH_4^+] + K_{a2}K_w}{K_{a2} + [CN^-]}} = \sqrt{\frac{K_{a2}(K_{a1}[NH_4^+] + K_w)}{K_{a2} + [CN^-]}} \quad (3.9.5)$$

Полученное выражение можно упростить:

а) если $K_{a2} \ll [CN^-]$, то знаменатель примет вид:

$$K_{a2} + [CN^-] = [CN^-]$$

б) если $K_{a1}[NH_4^+] \gg K_w$, то автопротолизом воды можно пренебречь:

$$K_{a1}[NH_4^+] + K_w = K_{a1}[NH_4^+]$$

С учетом всех пренебрежений уравнение (3.9.5) примет вид:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}(K_{a1}[NH_4^+] + K_w)}{K_{a2} + [CN^-]}} = \sqrt{\frac{K_{a2}K_{a1}[NH_4^+]}{[CN^-]}} = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

$$K_{a1} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-10}$$

Найдем pH исследуемого раствора:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 9,23$$

Ответ: pH = 9,23.

Задачи для решения:

1. Рассчитайте pH 0,2 М раствора HNO_2 .
2. Рассчитайте pH 10^{-4} М раствора аммиака.
3. Рассчитайте pH 10^{-6} М раствора HCl .
4. Рассчитайте pH 0,05 М водного раствора гидразина.
5. Рассчитайте степень диссоциации 0,03 М раствора кислоты уксусной.
6. Рассчитайте степень диссоциации 0,05 М раствора кислоты уксусной.
7. Рассчитайте степень диссоциации 0,5 М раствора кислоты азотистой.
8. Рассчитайте pH 0,2 М раствора HCl с учетом и без учета ионной силы раствора.
9. Рассчитайте pH 0,1 М раствора $NaHSO_4$.
10. Рассчитайте pH 0,1 М раствора $HOOC-COOH$.
11. Рассчитайте pH 0,1 М раствора H_2SO_3 . Диссоциацией по второй ступени пренебречь.
12. Рассчитайте pH 0,1 М раствора H_2SO_4 .
13. Рассчитайте pH 0,2 М раствора NH_4Cl .
14. Рассчитайте pH 0,001 М раствора KCN .

15. Рассчитайте pH 100 мл раствора, содержащего 0,05 моль HCOOH и 0,0003 моль HCl.

16. Рассчитайте pH 100 мл раствора, содержащего 0,03 моль кислоты уксусной и 0,03 моль кислоты азотной.

17. Каково будет значение pH 250 мл раствора, содержащего 0,25 M NH₄Cl и 0,5 M NH₃?

18. Рассчитайте pH раствора, полученного путем сливания 20 мл 0,1 M кислоты азотистой и 80 мл 0,05 M кислоты уксусной.

19. Рассчитайте pH 100 мл раствора, содержащего 0,05 моль уксусной, 0,02 моль пропановой и 0,01 моль муравьиной кислот.

20. Определите массу сухого натрия гидроксида, который необходимо добавить к 100 мл буферной системы, чтобы pH системы изменился на 0,8. Буферная система содержит 0,21 M CH₃COOH и 0,18 M CH₃COONa. Изменением объема при растворении щелочи пренебречь.

21. Рассчитайте буферную емкость аммиачного буферного раствора с pH = 9, концентрация аммония хлорида в котором составляет 0,05 M. Чему будет равен pH такой системы, если к 100 мл данного раствора добавить 0,56 г калия гидроксида?

22. Как изменится буферная емкость системы, состоящей из 0,1 M кислоты уксусной и 0,1 M натрия ацетата при ее разбавлении в 5 раз?

23. Сравните буферную емкость двух растворов а и б:

а) 0,1 M NH₄Cl и 0,05 M NH₃;

б) 0,05 M KН₂PO₄ и 0,1 M Na₂HPO₄.

24. К 100 мл 0,05 M раствора кислоты фосфорной добавили 0,3 г натрия гидроксида. Определите pH полученного раствора.

25. pH аммиачного буферного раствора равен 9,5. Определите соотношение компонентов буферной системы.

26. pH ацетатного буферного раствора равен 3,8. Определите соотношение компонентов буферной системы.

27. Какой объем 0,1 M раствора кислоты уксусной необходимо добавить к 200 мл 0,05 M раствора калия гидроксида, чтобы получить буферный раствор с pH = 4,5.

28. Рассчитайте, в каком соотношении необходимо смешать 0,1 M раствор натрия карбоната и 0,1 M раствор натрия гидрокарбоната, чтобы получить раствор с буферной емкостью 0,0276 моль/л.

29. Рассчитайте pH раствора, полученного при смешивании 40 мл 0,1 M NaHCO₃ и 60 мл 0,01 M раствора NaOH.

30. Найдите массу сухого NaOH, который необходимо добавить к 100 мл 0,1 M раствора кислоты уксусной, чтобы получить раствор с pH равным 4.

31. Рассчитайте pH раствора, полученного при сливании 100 мл 0,1 M NaOH и 30 мл 0,2 M CH₃COOH. Каким будет pH раствора, если к нему дополнительно добавить еще 40 мл 1 M CH₃COOH?

32. Рассчитайте pH 0,2 М раствора NH_4SCN .
33. Рассчитайте pH 0,3 М раствора NaHCO_3 .
34. Рассчитайте мольную долю оксалат-анионов при $\text{pH} = 2$.
35. Рассчитайте мольную долю гидрофосфат-анионов при $\text{pH} = 3$.
36. Рассчитайте мольную долю ЭДТА (H_4Y) при $\text{pH} = 4$.
37. При каком значении pH раствора равновесная концентрация карбонат-ионов в 0,2 М растворе натрия карбоната равна 0,05 М?
38. Рассчитайте общую концентрацию аммония сульфида, если при $\text{pH} = 4$ равновесная концентрация гидросульфид-ионов равна 0,0005 М.
39. Рассчитайте равновесную концентрацию гидрофосфат-ионов при $\text{pH} = 7$ в 0,05 М растворе натрия фосфата.
40. Рассчитайте pH раствора, полученного при сливании 0,25 л 0,2 М раствора HCOOH и 0,5 л 0,1 М раствора NaOH .
41. Рассчитайте массу натрия ацетата, содержащуюся в 100 мл раствора, если pH этого раствора равен 8,50.
42. Рассчитайте, какую массу аммония хлорида необходимо растворить в 20 мл воды, чтобы получить раствор с $\text{pH} = 5$. Изменением объема при растворении соли пренебречь.
43. Рассчитайте концентрацию натрия нитрита, если pH данного раствора равен 7,2.
44. К 100 мл 0,01 М раствора кислоты уксусной прибавили 1,5 г KOH . Определите pH полученного раствора.
45. Рассчитайте константу автопротолиза воды при 60°C , если концентрация протонов в дистиллированной воде равна $3,16 \cdot 10^{-7}$ М. Какова протяженность шкалы кислотности в данных условиях, чему равен pH нейтральной среды?

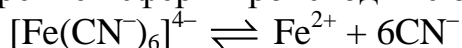
РАЗДЕЛ 4 РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Комплекс — сложная частица, образованная в результате донорно-акцепторного взаимодействия центрального атома (иона) и заряженных или нейтральных частиц, называемых лигандами.

Обычно комплексные соединения имеют внутреннюю и внешнюю сферу. Внутренняя сфера представляет собой комплексную частицу, а внешняя сфера — ион или ионы противоположного знака. Связь между внутренней и внешней сферой поддерживается за счет электростатического взаимодействия. В растворах комплексных соединений происходит диссоциация:

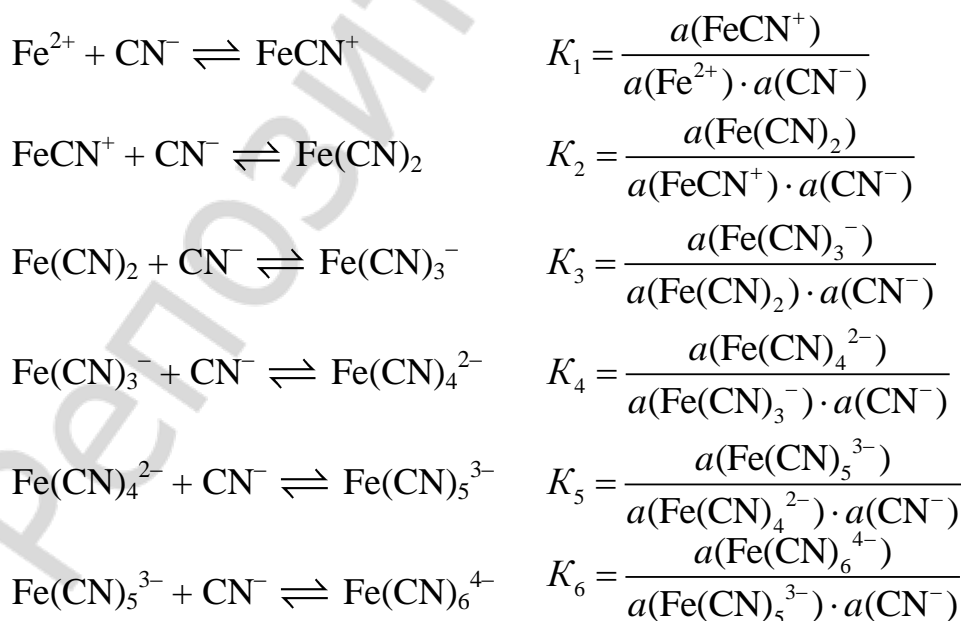


Диссоциация внешней сферы необратима, в свою очередь диссоциация внутренней сферы происходит с образованием равновесия:

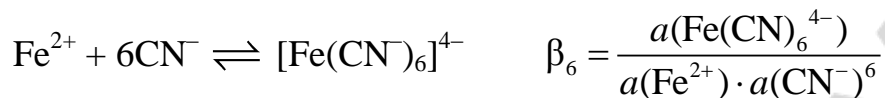


Обратный процесс диссоциации комплексной частицы — образование. Константа диссоциации комплексной частицы и константа образования комплексной частицы являются взаимно обратными величинами. В современной аналитической химии константы образования используются гораздо чаще, чем константы диссоциации комплексных частиц.

Образование комплекса $[Fe(CN)_6]^{4-}$ можно представить через несколько стадий последовательного присоединения лигандов. Каждая стадия присоединения лиганда к комплексу будет описываться ступенчатой константой образования:



Если объединить все стадии последовательного присоединения лигандов в одно уравнение, то получим суммарное уравнение, которое описывается общей константой образования:



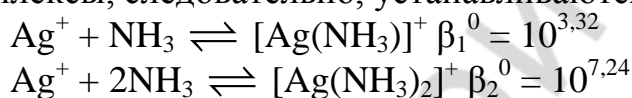
Общая константа образования комплексной частицы обозначается как β и представляет собой произведение ступенчатых констант образования:

$$\beta_6 = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 = \frac{a(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})}{a(\text{Fe}^{2+}) \cdot a(\text{CN}^-)^6}$$

В общем виде можно записать так: $\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$

Пример 4.1. Рассчитайте мольную долю серебра в растворе, если равновесная концентрация аммиака в растворе равна 0,05 М. Рассчитайте среднее лигандное число и ступенчатую константу образования K_2 аммиачного комплекса серебра.

Решение: В присутствии аммиака катионы серебра образуют аммиачные комплексы, следовательно, устанавливаются следующие равновесия:



Запишем общие константы образования комплексов как произведение ступенчатых констант образования:

$$\begin{aligned} \beta_1^0 &= K_1 \\ \beta_2^0 &= K_1 K_2 \\ \frac{\beta_2^0}{\beta_1^0} &= \frac{K_1 K_2}{K_1} = K_2 = \frac{10^{7,24}}{10^{3,32}} = 8317 \end{aligned}$$

Молярная доля серебра в растворе рассчитывается как отношение равновесной концентрации Ag^+ к общей концентрации серебра (т. е. содержанию всех форм серебра в растворе):

$$\alpha(\text{Ag}^+) = \frac{[\text{Ag}^+]}{C_{\text{Ag}^+}} \quad (4.1.1)$$

Ионы серебра в растворе существует в виде катионов серебра и двух аммиачных комплексов, поэтому общая концентрация серебра будет рассчитываться как сумма равновесных концентраций всех форм серебра:

$$C_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad (4.1.2)$$

Равновесные концентрации комплексов можно выразить из равновесий комплексообразования через общие константы образования:

$$\beta_1^0 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \beta_1^0 [\text{Ag}^+][\text{NH}_3] \quad (4.1.3)$$

$$\beta_2^0 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \beta_2^0 [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 \quad (4.1.4)$$

Подставим выражения (4.1.3) и (4.1.4) в формулу для расчета мольной доли (4.1.1):

$$\alpha(\text{Ag}^+) = \frac{[\text{Ag}^+]}{C_{\text{Ag}^+}} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} =$$

$$= \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] + \beta_1^0 [\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + \beta_2^0 [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} =$$

$$= \frac{1}{1 + \beta_1^0 [\text{NH}_3] + \beta_2^0 [\text{NH}_3]^2} = 1,15 \cdot 10^{-6}$$

Среднее лигандное число — отношение концентрации лиганда, входящего в состав комплексов, к общей концентрации ионов металла. Физический смысл: сколько в среднем лигандов приходится на один ион металла при данных условиях.

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (4.1.5)$$

Аммиак в растворе существует в виде трех форм: в виде аммиака, не связанного в комплексы, и в виде аммиака, связанного в комплексы с серебром. Перед комплексом $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ появляется коэффициент 2, поскольку на один комплекс приходится два лиганда. Таким образом, общая концентрация аммиака будет равна:

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Подставим полученное выражение в формулу для расчета среднего лигандного числа (4.1.5):

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} = \frac{[\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] - [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} =$$

$$= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

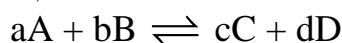
В полученном уравнении заменим равновесные концентрации комплексов на уравнения (4.1.3) и (4.1.4):

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \\ &= \frac{\beta_1^0[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + 2\beta_2^0[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}^+] + \beta_1^0[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + \beta_2^0[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \\ &= \frac{\beta_1^0[\text{NH}_3] + 2\beta_2^0[\text{NH}_3]^2}{1 + \beta_1^0[\text{NH}_3] + \beta_2^0[\text{NH}_3]^2} = \frac{10^{3,32} \cdot 0,05 + 2 \cdot 10^{7,34} \cdot 0,05^2}{1 + 10^{3,32} \cdot 0,05 + 10^{7,34} \cdot 0,05^2} = 1,998 \end{aligned}$$

Ответ: среднее лигандное число равно 1,998; ступенчатая константа образования — 8317; мольная доля металла, не связанного в комплекс — $1,15 \cdot 10^{-6}$.

Пример 4.2. Рассчитайте концентрационную константу образования комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ при ионной силе 0,01, если $\beta_6^0 = 7,94 \cdot 10^{43}$.

Решение: Поскольку в данной задаче задано определенное значение ионной силы, то в решении необходимо использовать концентрационную константу комплексообразования. Для равновесной реакции в общем виде концентрационная константа выражается следующим образом (см. раздел 2):



$$K = K^0 \cdot \frac{y_A^a \cdot y_B^b}{y_C^c \cdot y_D^d}$$

Аналогичным образом можно записать концентрационную константу и для процесса комплексообразования:



$$\beta_6 = \beta_6^0 \cdot \frac{y_{\text{Fe}^{3+}} \cdot y_{\text{CN}^-}^6}{y_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}} \quad (4.2.1)$$

Решение задачи заключается в нахождении коэффициентов активности и подстановки найденных значений в формулу для концентрационной константы.

При ионной силе $I < 0,01$ используем предельный закон Дебая–Хюккеля (2.11):

$$\lg y = -Az^2\sqrt{I}$$

$$\lg y_{\text{Fe}^{3+}} = -0,511 \cdot 3^2 \sqrt{0,01} = -0,4599$$

$$\lg y_{\text{CN}^-} = -0,511 \cdot (-1)^2 \sqrt{0,01} = -0,0511$$

$$\lg y_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = -0,511 \cdot 3^2 \sqrt{0,01} = -0,4599$$

$$y_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-0,4599} = 0,3468$$

$$y_{\text{CN}^-} = 10^{-0,0511} = 0,8890$$

$$y_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 0,3468$$

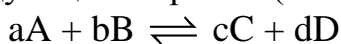
$$\beta_6 = \beta_6^0 \cdot \frac{y_{\text{Fe}^{3+}} \cdot y_{\text{CN}^-}^6}{y_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}} = \beta_6^0 \cdot y_{\text{Fe}^{3+}} \cdot y_{\text{CN}^-}^6 = \frac{7,9 \cdot 10^{36} \cdot 0,3468 \cdot (0,8890)^6}{0,3468} = 3,92 \cdot 10^{43}$$

Ответ: $\beta_6 = 3,90 \cdot 10^{36}$.

Пример 4.3. Рассчитайте условную константу образования комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ при $\text{pH} = 5$, если $\beta_6^0 = 7,9 \cdot 10^{36}$.

Решение: Если $\text{pH} = 5$, то $[\text{H}^+] = 10^{-5}$.

Поскольку в данной задаче имеет место протекание побочных процессов, то необходимо использовать условную константу комплексообразования. Для равновесной реакции в общем виде условная константа выражается следующим образом (см. раздел 2):



$$K' = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

$$K' = K \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} = K^0 \frac{y_A^a \cdot y_B^b}{y_C^c \cdot y_D^d} \cdot \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d}$$

Вклад ионной силы в концентрационную константу минимален (см. решение прошлого примера). Таким образом, когда в систему вводится условие определенного значения pH ($\text{pH} = 5$), то можно считать, что в данном случае термодинамическая и концентрационная константы равны, т. е. при использовании условных констант ионной силой можно пренебречь.

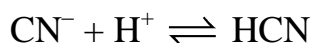


$$K' = \frac{C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot (C_{\text{CN}^-})^6} = K \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}} \cdot (\alpha_{\text{CN}^-})^6}{\alpha_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}$$

Для решения задачи необходимо рассчитать мольные доли ионов, а затем полученные значения подставить в уравнение для условной константы.

В реальном растворе под влиянием pH цианид-ионы могут находиться в растворе в виде двух форм: в форме аниона и в форме кислоты. Катион железа может образовывать гидроксо-комплексы, однако, при данном значении pH ими можно пренебречь ($\beta_1 = 10^{5,5}$, $\beta_2 = 10^{7,4}$, $\beta_3 = 10^{10}$, $\beta_4 = 10^{11}$),

таким образом, мольные доли и комплекса, и катиона железа можно считать равными 1. Поэтому устанавливается только одно дополнительное равновесие:



Запишем константу данного протолитического равновесия и выразим равновесную концентрацию HCN:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

$$[\text{HCN}] = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{K_a}$$

Подставим полученное значение в уравнение для нахождения мольной доли:

$$\begin{aligned} \alpha(\text{CN}^-) &= \frac{[\text{CN}^-]}{C_{\text{CN}^-}} = \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{CN}^-] + [\text{HCN}]} = \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{CN}^-] + \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{K_a}} = \\ &= \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} = 6,19 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Мольная доля α записывается только для побочного процесса.

Используя полученное значение мольной доли, находим концентрационную константу образования:

$$\beta' = \beta \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}} \cdot (\alpha_{\text{CN}^-})^6}{\alpha_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}} = \beta \cdot (\alpha_{\text{CN}^-})^6 = 7,9 \cdot 10^{36} \cdot (6,19 \cdot 10^{-5})^6 = 4,5 \cdot 10^{11}$$

Ответ: концентрационная константа образования комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ составляет $4,5 \cdot 10^{11}$.

Задачи для решения:

1. Рассчитайте величину общей концентрационной константы образования $[\text{AlF}_6]^{3-}$ при ионной силе $2 \cdot 10^{-1}$.
2. Рассчитайте величину общей концентрационной константы образования $[\text{HgCl}_2]$ при ионной силе $5 \cdot 10^{-1}$.
3. Рассчитайте величину общей концентрационной константы образования $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ при ионной силе $4,25 \cdot 10^{-1}$.
4. Рассчитайте значение условной константы образования комплекса $[\text{FeF}_6]^{3-}$ при $\text{pH} = 3$.
5. Рассчитайте условную константу образования комплекса $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ при $\text{pH} = 4$.

6. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов меди Cu^{2+} в растворе с общей концентрацией меди 10^{-2} М и равновесной концентрацией кислоты салициловой 10^{-3} М. Рассчитайте значение среднего лигандного числа.

7. Рассчитайте равновесную концентрацию $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ при общей концентрации Fe^{3+} 0,1 М и равновесной концентрации $[\text{SCN}^-]$ 0,05 М. Рассчитайте среднее лигандное число.

8. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов цинка в $2 \cdot 10^{-2}$ М растворе ZnCl_2 при $\text{pH} = 11$.

9. Какой должна быть равновесная концентрация NH_3 , чтобы молярная доля $[\text{AgNH}_3^+]$ в растворе была в 3 раза больше молярной доли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$?

10. При какой равновесной концентрации аммиака в растворе молярная доля ионов Ag^+ будет равна 0,005?

11. При каком значении pH молярная доля ионов Ce^{4+} будет равна 0,002?

12. Определите равновесную концентрацию пиридина в растворе, если значение среднего лигандного числа для комплексов Ag^+ с пиридином равно 1,9.

13. Рассчитайте мольную долю комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ при равновесной концентрации аммиака 0,2 М.

14. Определите ступенчатые константы образования комплексов Bi^{3+} с СГ.

15. Определите ступенчатые константы образования комплексов Zn^{2+} с NH_3 .

16. Рассчитайте, какую массу натрия гидроксида необходимо добавить к 200 мл 0,05 М раствора магния хлорида, чтобы концентрация катионов магния в растворе понизилась до 0,001 М за счет образования комплекса MgOH^+ . Изменением объема раствора при растворении щелочи пренебречь.

17. Равновесная концентрация комплекса $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ равна 0,5 М. Рассчитайте равновесную концентрацию катионов кобальта и роданид-ионов в растворе, образованием других комплексов в растворе пренебречь.

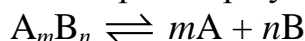
18. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов свинца в 0,01 М растворе $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, содержащем 1 М натрия хлорида.

19. К раствору с равновесной концентрацией 0,001 М цитратного комплекса меди прибавляют раствор ЭДТА. Рассчитайте, при какой равновесной концентрации ЭДТА в растворе произойдет количественный переход цитратного комплекса меди в этилендиаминтетраацетатный. Критерий количественного перехода — состояние, при котором остаточная концентрация в растворе составляет $C < 10^{-6}$ М.

РАЗДЕЛ 5 РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ «ОСАДОК – РАСТВОР»

Введем понятие растворимости малорастворимого электролита. Растворимостью называют общую концентрацию вещества в его насыщенном растворе.

Рассмотрим самый простой случай, когда электролит присутствует в водном растворе только из ионов, которые образуются в результате его диссоциации. В растворе устанавливается равновесие:



Равновесие будет описываться константой растворимости K_S^0 :

$$K_S^0 = a_A^m \cdot a_B^n$$

Пусть S моль электролита A_mB_n перешло в раствор, тогда число ионов А будет mS , а число ионов В nS .

$$K_S^0 = a_A^m \cdot a_B^n = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot S^m \cdot n^n \cdot S^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

Из полученного выражения найдем растворимость:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S^0}{m^m \cdot n^n}} \quad (5.1)$$

Полученное уравнение для расчета растворимости характеризует ионную растворимость, но далеко не все малорастворимые электролиты являются сильными электролитами и полностью диссоциируют в растворе. Часть малорастворимого электролита может переходить в раствор в неизменном виде (в молекулярной форме). Введем понятие молекулярной растворимости. Молекулярной растворимостью называют концентрацию молекул вещества в его насыщенном растворе. Следовательно, общей растворимостью называется сумма ионной и молекулярной растворимости:

$$S = S_u + S_m$$

Низкая степень диссоциации малорастворимого электролита в растворе может быть связана либо с равновесиями комплексообразования, либо с протолитическими равновесиями:

а) *равновесия комплексообразования*

Рассмотрим малорастворимое соединения состава АВ, которое также образует комплекс аналогичного состава. В результате в растворе будут устанавливаться следующие равновесия:



Растворимость соединения состава АВ будет рассчитываться как сумма равновесных концентраций всех форм вещества АВ в растворе:

$$S = [A] + [AB]$$

Равновесие (I) описывается константой растворимости, а равновесие (II) константой комплексообразования, выразим из констант равновесия для процессов (I) и (II) равновесные концентрации [A] и [AB]:

$$K_S = [A][B] \quad [A] = [B] = \sqrt{K_S}$$

$$\beta = \frac{[AB]}{[A][B]} = \frac{[AB]}{K_S} \quad [AB] = \beta K_S$$

Подставим полученные выражения в уравнение для расчета растворимости: $S = [A] + [AB] = \sqrt{K_S} + \beta K_S$

б) *протолитические равновесия*

Рассмотрим малорастворимое соединение состава HA (слабая кислота), которое в водном растворе вступает в протолитические равновесия. В результате в растворе устанавливаются следующие равновесия:



Растворимость соединения состава HA будет рассчитываться как сумма равновесных концентраций всех форм вещества в растворе:

$$S = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

Равновесие (I) описывается константой растворимости, а равновесие (II) константой диссоциации слабой кислоты HA. Выразим из констант равновесия для процессов (I) и (II) равновесные концентрации [A⁻] и [HA]:

$$K_S = [\text{A}^-][\text{H}^+] \quad [\text{A}^-] = [\text{H}^+] = \sqrt{K_S}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_S}{[\text{HA}]} \quad [\text{HA}] = \frac{K_S}{K_a}$$

Подставим полученные выражения в уравнение для расчета растворимости:

$$S = [\text{A}^-] + [\text{HA}] = \sqrt{K_S} + \frac{K_S}{K_a}$$

Пример 5.1. Рассчитайте растворимость бария фосфата в воде. $K_S = 6,0 \cdot 10^{-39}$.

Решение:

В воде может раствориться только ограниченное количество осадка. Чем меньше константа растворимости, тем меньшее количество вещества перейдет в раствор. В результате в растворе бария фосфата устанавливается равновесие: $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ba}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$

Ионная сила раствора будет очень мала, так как она в растворе создается только за счет диссоциации соли, перешедшей в раствор. Поскольку количество соли в растворе очень мало, то ионной силой раствора можно пренебречь: $K_S^0 = K_S$.

$$K_S^0 = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

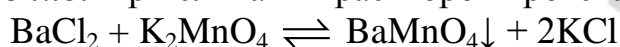
Барий не образует фосфатных комплексов, следовательно, фосфат бария существует в растворе только в виде ионов. Растворимость фосфата бария можно рассчитать, используя формулу (5.1):

$$S = \sqrt[3+2]{\frac{K_S^0}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[3+2]{\frac{6,03 \cdot 10^{-39}}{3^3 \cdot 2^2}} = 8,8 \cdot 10^{-9}$$

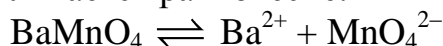
Ответ: растворимость бария фосфата $8,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Пример 5.2. Выпадет ли осадок при сливании 60 мл 0,05 М BaCl_2 и 40 мл 0,005 М K_2MnO_4 ? $K_S^0 = 2,5 \cdot 10^{-10}$.

Решение: При сливании растворов протекает химическая реакция:



В результате реакции образуется труднорастворимое соединение и устанавливается равновесие:



$$K_S^0 = [\text{Ba}^{2+}] [\text{MnO}_4^{2-}]$$

Осадок из раствора начинает выпадать в тот момент, когда произведение концентраций ионов бария и манганат-ионов будет превышать значение константы K_S^0 . Таким образом:

- 1) если $[\text{Ba}^{2+}] [\text{MnO}_4^{2-}] < K_S^0$, то осадок не выпадает;
- 2) если $[\text{Ba}^{2+}] [\text{MnO}_4^{2-}] > K_S^0$, то осадок выпадает;
- 3) если $[\text{Ba}^{2+}] [\text{MnO}_4^{2-}] = K_S^0$, то система представляет собой насыщенный раствор.

Решение задачи заключается в том, что необходимо сделать пересчет концентраций ионов после сливания двух растворов, а затем сравнить произведение равновесных концентраций ионов $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{MnO}_4^{2-}]$ с константой растворимости K_S .

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot C_0(\text{BaCl}_2) = 0,03 \text{ М}$$

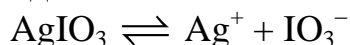
$$[\text{MnO}_4^{2-}] = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot C_0(\text{K}_2\text{MnO}_4) = 0,002 \text{ М}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{MnO}_4^{2-}] = 0,03 \cdot 0,002 = 6 \cdot 10^{-5} > K_S^0 \text{ — осадок выпадает}$$

Ответ: при сливании растворов BaCl_2 и K_2MnO_4 осадок выпадает.

Пример 5.3. Рассчитайте растворимость AgIO_3 в 0,05 М растворе AgNO_3 . $K_S = 3,0 \cdot 10^{-8}$.

Решение: Запишем равновесие, которое устанавливается в системе AgIO_3 – вода:



$$K_S^0 = [\text{Ag}^+][\text{IO}_3^-] \quad (5.2)$$

Пусть растворится x моль соли, тогда уравнение для константы (5.2) примет вид:

$$K_S = (x + 0,05) \cdot x$$

Количество ионов серебра, которое образуется при растворении осадка намного меньше, чем количество ионов серебра заданное при помощи 0,05 М AgNO_3 . Таким образом, можно считать, что $(x + 0,05) \approx 0,05$.

Следовательно, растворимость соли будет определяться равновесной концентрацией аниона, поскольку концентрация катиона задана избыточным количеством иона-осадителя:

$$K_S = 0,05x$$

$$S = [\text{IO}_3^-] = \frac{K_S}{0,05} = 6 \cdot 10^{-7}$$

Ответ: растворимость AgIO_3 в 0,05 М натрия нитрате $S = 6 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Пример 5.4. Рассчитайте растворимость AgIO_3 в 0,005 М растворе натрия нитрата. $K_S^0 = 3,0 \cdot 10^{-8}$.

Решение: В присутствии натрия нитрата никаких дополнительных равновесий не устанавливается. Натрия нитрат оказывает влияние на растворимость только за счет увеличения значения ионной силы раствора. Ионная сила в растворе создается всеми ионами, которые присутствуют в растворе, но при расчете значения ионной силы необходимо учитывать только те, концентрация которых является наибольшей. Ионами, которые образуются за счет растворимости малорастворимого электролита, можно пренебречь, так как их вклад в ионную силу раствора минимален. Следовательно, для решения задачи необходимо использовать концентрационную константу растворимости: $\text{AgIO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{IO}_3^-$

$$K_S = \frac{K_S^0}{y_{\text{Ag}^+} \cdot y_{\text{IO}_3^-}} \quad (5.3)$$

$$S = \sqrt{K_S} \quad (5.4)$$

Для решения задачи необходимо рассчитать индивидуальные коэффициенты активности ионов. Для начала рассчитаем значение ионной силы:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = 0,005$$

$I < 0,01 \Rightarrow$ используем предельный закон Дебая–Хюккеля (2.11).

$$\lg y = -Az^2\sqrt{I}$$

$$\lg y_{\text{Ag}^+} = -0,511 \cdot 1^2 \sqrt{0,005} = -0,036$$

$$\lg y_{\text{IO}_3^-} = -0,511 \cdot (-1)^2 \sqrt{0,005} = -0,036$$

$$y_{\text{Ag}^+} = 10^{-0,036} = 0,92$$

$$y_{\text{IO}_3^-} = 10^{-0,036} = 0,92$$

Подставим полученное значение коэффициентов активности в уравнение (5.3) и затем, рассчитав значение константы, найдем растворимость по формуле (5.4):

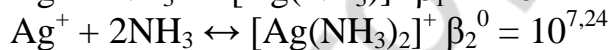
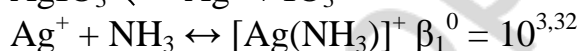
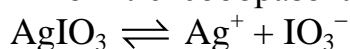
$$K_S = \frac{K_S^o}{y_{\text{Ag}^+} \cdot y_{\text{IO}_3^-}} = \frac{3 \cdot 10^{-8}}{0,92 \cdot 0,92} = 3,5 \cdot 10^{-8}$$

$$S = \sqrt{K_S} = \sqrt{3,5 \cdot 10^{-8}} = 1,9 \cdot 10^{-4}$$

Ответ: растворимость AgIO_3 в 0,005 М растворе NaNO_3 равна $1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Пример 5.5. Рассчитайте растворимость AgIO_3 в 0,05 М растворе аммиака, если $K_S^o = 3,0 \cdot 10^{-8}$.

Решение: В присутствии аммиака ион серебра образует аммиачные комплексы и помимо равновесий растворения, в растворе устанавливаются равновесия комплексообразования:



$$K_S' = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{IO}_3^-}$$

$$\beta_1^o = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \quad (5.5.1)$$

$$\beta_2^o = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad (5.5.2)$$

Следовательно, растворимость AgIO_3 повышается за счет того, что ионы серебра могут находиться в растворе в нескольких формах. В данном случае необходимо использовать условную константу растворимости:

$$K_S' = \frac{K_S}{\alpha_{\text{Ag}^+} \cdot \alpha_{\text{IO}_3^-}}$$

Мольная доля $\alpha_{\text{IO}_3^-} = 1$, т. к. ионы IO_3^- не вступают в дополнительные равновесные процессы. При процессах комплексообразования вкладом ионной силы в концентрационную константу растворимости можно пренебречь, т. е. $K_S^o = K_S$.

Рассчитаем мольную долю ионов серебра, не связанных в комплексы:

$$\alpha(\text{Ag}^+) = \frac{[\text{Ag}^+]}{C_{\text{Ag}^+}} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

Равновесные концентрации комплексов выразим из равновесий комплексообразования (5.5.1), (5.5.2) и подставим полученные значения в формулу для мольной доли Ag^+ :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \beta_1^0 [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \beta_2^0 [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2$$

$$\begin{aligned} \alpha(\text{Ag}^+) &= \frac{[\text{Ag}^+]}{C_{\text{Ag}^+}} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] + \beta_1^0 [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3] + \beta_2^0 [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2} = \\ &= \frac{1}{1 + \beta_1^0 [\text{NH}_3] + \beta_2^0 [\text{NH}_3]^2} = 2,3 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

$$K'_S = \frac{K_S}{\alpha_{\text{Ag}^+}} = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

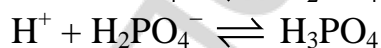
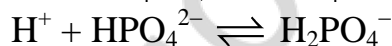
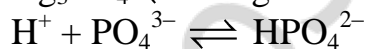
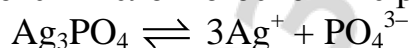
Вычислив условную константу растворимости, можно рассчитать растворимость соли:

$$S = \sqrt{K'_S} = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-4}} = 0,0114$$

Ответ: $S = 0,0114$ моль/л.

Пример 5.6. Рассчитайте растворимость Ag_3PO_4 при $\text{pH} = 3$. $K_S^0 = 1,3 \cdot 10^{-20}$, $K_{a1} = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4,2 \cdot 10^{-13}$.

Решение: Фосфат-ионы соответствуют слабой кислоте H_3PO_4 и в присутствии протонов в растворе, помимо равновесия осадок-раствор, устанавливаются кислотно-основные равновесия:



Под действием H^+ происходит связывание фосфат-ионов, что приводит к смещению равновесия в сторону растворения осадка. Следовательно, необходимо использовать условную константу растворимости:

$$K'_S = C_{\text{Ag}^+}^3 \cdot C_{\text{PO}_4^{3-}}$$

$$K'_S = \frac{K_S}{\alpha_{\text{Ag}^+}^3 \cdot \alpha_{\text{PO}_4^{3-}}} \quad (5.6.1)$$

Мольная доля $\alpha_{\text{Ag}^+} = 1$, т. к. ионы Ag^+ не вступают в дополнительные равновесные процессы. За счет присутствия четырех равновесных форм фосфат-иона в растворе, растворимость Ag_3PO_4 значительно увеличится по сравнению с вкладом ионной силы раствора в растворимость. Ионной силой раствора можно пренебречь: $K_S^o = K_S$.

Рассчитаем мольную долю фосфат-ионов в растворе:

$$\alpha(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_{\text{PO}_4^{3-}}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (5.6.2)$$

Запишем константы кислотности K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} ; и из полученных уравнений выразим равновесные концентрации всех форм кислоты фосфорной через равновесные концентрации фосфат-иона и концентрацию протонов.

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{K_{a3}} \quad (5.6.3)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{K_{a2}} \quad (5.6.4)$$

Вместо $[\text{HPO}_4^{2-}]$ в уравнении (5.6.4) подставим выражение (5.6.3), в итоге получим следующие уравнения:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{PO}_4^{3-}]}{K_{a2}K_{a3}} \quad (5.6.5)$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{K_{a1}} \quad (5.6.6)$$

Вместо $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ в уравнении (5.6.6) подставим выражение (5.6.5), в итоге получим следующее уравнение:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{[\text{H}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

Полученные значения подставим в уравнение для мольной доли:

$$\alpha(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_{\text{PO}_4^{3-}}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]} =$$

$$= \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{PO}_4^{3-}] + \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{PO}_4^{3-}]}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}}$$

Сократим в полученной дроби $[\text{PO}_4^{3-}]$ и умножим числитель и знаменатель на $K_{a1}K_{a2}K_{a3}$:

$$\alpha(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3} + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3} = 2,3 \cdot 10^{-14}$$

Найдем условную константу растворимости, а затем и растворимость (5.6.1):

$$K'_S = \frac{K_S}{\alpha_{\text{PO}_4^{3-}}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-20}}{2,3 \cdot 10^{-14}} = 5,6 \cdot 10^{-7}$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{K'_S}{9}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

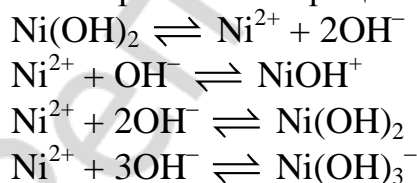
Ответ: растворимость Ag_3PO_4 при $\text{pH} = 3$ равна $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Пример 5.7. Рассчитайте растворимость $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} = 11$. $K_S^\circ = 6,3 \cdot 10^{-18}$, $\beta_1 = 10^{4,14}$, $\beta_2 = 10^9$, $\beta_3 = 10^{12}$.

Решение: в растворе задано значение $\text{pH} = 11$, следовательно, можно рассчитать значение равновесной концентрации $[\text{OH}^-]$:

$$\begin{aligned} \text{pH} + \text{pOH} &= \text{p}K_w \\ \text{pOH} &= \text{p}K_w - \text{pH} = 14 - 11 = 3 \\ [\text{OH}^-] &= 10^{-3} = 0,001 \text{ М} \end{aligned}$$

Ионом осадителя являются гидроксид-ионы, но растворимость в избытке иона-осадителя в данном случае будет не уменьшаться, а увеличиваться, за счет протекания процессов комплексобразования:



Растворимость $\text{Ni}(\text{OH})_2$ рассчитывается как сумма равновесных концентраций всех форм никеля в растворе:

$$S = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiOH}^+] + [\text{Ni}(\text{OH})_2] + [\text{Ni}(\text{OH})_3^-]$$

Выразим равновесные концентрации всех форм никеля в растворе из соответствующих равновесий и подставим полученные выражения в формулу для расчета растворимости:

$$\begin{aligned}
 K_s^o &= [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 & [\text{Ni}^{2+}] &= \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} \\
 \beta_1 &= \frac{[\text{NiOH}^+]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]} & [\text{NiOH}^+] &= \beta_1[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-] = \frac{\beta_1 K_s}{[\text{OH}^-]} \\
 \beta_2 &= \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_2]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2} & [\text{Ni}(\text{OH})_2] &= \beta_2[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \beta_2 K_s \\
 \beta_3 &= \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^3} & [\text{Ni}(\text{OH})_3^-] &= \beta_3[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^3 = \beta_3 K_s [\text{OH}^-] \\
 S &= \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{\beta_1 K_s}{[\text{OH}^-]} + \beta_2 K_s + \beta_3 K_s [\text{OH}^-] = \\
 &= K_s \left(\frac{1}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{\beta_1}{[\text{OH}^-]} + \beta_2 + \beta_3 [\text{OH}^-] \right) = \\
 &= 6,3 \cdot 10^{-18} (1 \cdot 10^6 + 1,38 \cdot 10^7 + 10^9 + 10^9) = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}
 \end{aligned}$$

Наибольший вклад в растворимость вносят частицы $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ и $[\text{Ni}(\text{OH})_3^-]$. Без учета процессов комплексообразования и молекулярной растворимости растворимость $\text{Ni}(\text{OH})_2$ составляет $6,3 \cdot 10^{-12}$.

Ответ: растворимость $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} = 3$ равна $1,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Задачи для решения:

1. В каком минимальном объеме дистиллированной воды можно растворить 2 г мела? (молекулярной растворимостью пренебречь).
2. Какой из осадков более растворим в воде: серебра йодид, кальция фосфат, висмута гидроксид?
3. Рассчитайте массу кальция сульфата, содержащуюся в 200 мл его насыщенного раствора.
4. Какую максимальную массу циркония фосфата можно растворить в водах Тихого океана, если его объем равен $710,4$ млн км^3 ? Считать, что воды тихого океана представляют собой дистиллированную воду.
5. При какой минимальной концентрации сульфид-иона начнет выпадать осадок FeS из $0,005$ М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$?
6. Какая масса $\text{Co}(\text{OH})_2$ содержится в 1 м^3 насыщенного раствора?
 $K_s = 2 \cdot 10^{-16}$.
7. Какая масса (г) висмута сульфида содержится в 10^5 тонн насыщенного раствора?
8. Какая масса висмута гидроксида содержится в 250 мл его насыщенного раствора?

9. В каком минимальном объеме воды можно растворить 0,001 г ртути (II) сульфида?

10. Будет ли выпадать осадок при смешивании 10 г 0,4 % раствора бария хлорида и 190 г 0,6 % раствора натрия сульфата? Плотности растворов считать равными 1 г/см^3 .

11. При какой равновесной концентрации хромат-ионов начнет выпадать осадок серебра хромата из 0,05 М раствора серебра нитрата?

12. При какой равновесной концентрации фосфат-ионов из насыщенного раствора серебра оксалата выпадет осадок?

13. Выпадет ли осадок, если к 100 мл 0,005 М раствора натрия сульфида прилить 20 мл 0,02 М кадмия нитрата?

14. К 1 л насыщенного раствора серебра хромата прилили 250 мл 0,05 М раствора серебра нитрата. Выпадет ли осадок?

15. Рассчитайте рН полного осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

16. Рассчитайте рН начала осаждения $\text{Cd}(\text{OH})_2$ из 0,01 М раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

17. Рассчитайте растворимость PbCl_2 в: а) дистиллированной воде; б) 0,9 % растворе NaCl , процессами комплексообразования пренебречь.

18. Рассчитайте растворимость CaF_2 в: а) 0,01 М NaNO_3 ; б) в 0,9 % растворе NaF .

19. Какую максимально возможную массу калия бромиды можно добавить к 1 л 0,05 М раствора свинца (II) нитрата, чтобы не выпал осадок бромиды свинца (процессами комплексообразования пренебречь)?

20. Выпадет ли осадок при сливании 50 мл 0,0005 М раствора магния хлорида и 50 мл раствора калия гидроксида с $\text{pH} = 12$?

21. Рассчитайте растворимость Ag_2SO_4 в: а) дистиллированной воде; б) 0,01 М NH_3 .

22. Рассчитайте растворимость LiF при $\text{pH} = 4$.

23. Рассчитайте растворимость бария сульфата в 0,15 М растворе натрия этилендиаминтетраацетата, если $K_S^\circ = 10^{-10}$, а константа устойчивости комплекса бария равна $6 \cdot 10^7$?

24. В каком минимальном объеме 0,1 М раствора натрия эдетата можно растворить 1 г бария сульфата?

25. Рассчитайте растворимость серебра бромиды в 0,01 М растворе натрия тиосульфата. Во сколько раз растворимость в растворе натрия тиосульфата выше, чем растворимость в дистиллированной воде?

26. Рассчитайте растворимость CaCO_3 при $\text{pH} = 4$.

27. Рассчитайте растворимость Li_3PO_4 при $\text{pH} = 2$.

28. Рассчитайте растворимость ртути (II) сульфид в присутствии 0,3 М натрия этилендиаминтетраацетата.

29. Какой максимальный рН должен иметь 1 М раствор аммония карбоната, чтобы из него не осаждался кальция карбонат при содержании ионов кальция 10^{-2} г-ион/л ?

30. Какой объем 1 М кислоты серной понадобится для полного растворения 0,1 г кадмия сульфида? Считать, что кислота серная диссоциирует только по первой ступени.

31. Рассчитайте молярную концентрацию $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в растворе, необходимую для того, чтобы растворимость $\text{Be}(\text{OH})_2$ в нем составляла 10^{-2} моль/л.

32. В каком из растворов растворимость йодида серебра выше: а) 1 М растворе аммиака; б) 0,01 М растворе натрия тиосульфата?

33. Во сколько раз растворимость серебра бромида больше в растворе 1 М аммиака, чем в дистиллированной воде?

34. Во сколько раз растворимость CoCO_3 больше при $\text{pH} = 3$, чем при $\text{pH} = 4$?

35. Растворится ли 1 г кадмия сульфида в 100 мл его насыщенного раствора, если к этому раствору добавить 0,1 мл 36 % раствора кислоты хлористоводородной ($\rho = 1,18$ г/мл)?

36. Каким количеством: а) воды; б) 0,1 М H_2SO_4 можно промыть 0,1000 г бария сульфата, чтобы потери не превысили точность весового метода анализа (0,0001 г)?

37. Какую массу кислоты серной необходимо прибавить к 500 мл воды, чтобы при промывании ей 0,1000 г бария сульфата не была превышена точность весового анализа? Изменением объема при растворении кислоты пренебречь. Точность весового анализа 0,0001 г.

38. При какой равновесной концентрации карбонат-ионов в растворе начнется переход бария сульфата в карбонат?

39. Рассчитайте, выпадет ли осадок висмута гидроксида из раствора натрия гидроксида с $\text{pH} = 12$, содержащем в растворе $[\text{BiI}_6]^{3-}$ с концентрацией 0,001 М.

40. Рассчитайте общую растворимость кальция карбоната (ионную и молекулярную).

41. Рассчитайте массу фенола, который содержится в 100 мл: а) его насыщенного водного раствора; б) его насыщенного водного раствора при $\text{pH} = 2$; в) его насыщенного водного раствора при $\text{pH} = 10$. Растворимость молекулярной формы составляет 0,69 М.

42. Выпадет ли осадок хромата свинца из 0,01 М раствора хромата калия при равновесной концентрации $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 0,0002 М?

43. Рассчитайте общую растворимость висмута йодида в 0,05 М растворе калия йодида.

44. Рассчитайте общую растворимость свинца хлорида в 0,1 М растворе калия хлорида.

45. Рассчитайте общую растворимость кадмия гидроксида при $\text{pH} = 10$.

46. Рассчитайте общую растворимость цинка гидроксида при $\text{pH} = 11$.

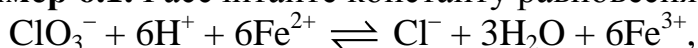
47. Во сколько раз растворимость CuCN больше в дистиллированной воде, чем в 0,05 М растворе NaCN ?

РАЗДЕЛ 6

РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ С ПРОТЕКАЮЩИМИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ РЕАКЦИЯМИ

Среди реакций, применяемых как в качественном, так и в количественном анализе, выделяют группу окислительно-восстановительных, в которых одно или несколько веществ в процессе протеканий химической реакции изменяют степени окисления.

Пример 6.1. Рассчитайте константу равновесия:



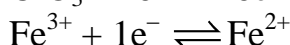
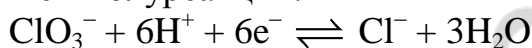
если $E^\circ_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} = 1,45 \text{ В}$, $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ В}$.

Решение: Для данной задачи примем активности компонентов, равными их равновесной концентрации.

Выразим константу реакции:

$$K = \frac{[\text{Cl}^-][\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6[\text{Fe}^{2+}]^6} \quad (6.1)$$

Запишем полуреакции:



Составим уравнение Нернста для двух полуреакций:

$$E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

В момент равновесия наблюдается равенство потенциалов двух полуреакций:

$$E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

$$E^\circ_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Сгруппируем термодинамические потенциалы в левой части, а логарифмические части в правой:

$$E^\circ_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]}$$

В полученном уравнении заменим разность стандартных электрохимических потенциалов на ΔE° , а также приведем правую часть уравнения к общему знаменателю:

$$\Delta E^{\circ} = \frac{0,059 \cdot 6}{1 \cdot 6} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\Delta E^{\circ} = \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6} - \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]}$$

Преобразуем правую часть уравнения:

$$\Delta E^{\circ} = \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cl}^-]}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}$$

В результате под логарифмом получилась дробь, соответствующая уравнению (6.1). Заменим выражение под логарифмом на константу реакции:

$$\Delta E^{\circ} = \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cl}^-]}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6} = \frac{0,059}{6} \lg K$$

Из полученного уравнения выразим K :

$$\frac{6 \cdot \Delta E^{\circ}}{0,059} = \lg K$$

$$K = 10^{\frac{6 \cdot \Delta E^{\circ}}{0,059}} = 10^{69}$$

Ответ: константа реакции $K = 10^{69}$.

В общем виде константа реакции для окислительно-восстановительных равновесий записывается следующим образом:

$$K = 10^{\frac{n \cdot \Delta E^{\circ}}{0,059}},$$

где n — число электронов, участвующих в реакции.

Пример 6.2. Рассчитайте потенциал полуреакции:



если известно, что активность ионов хрома (III) равна 0,05 М; хромат-ионов — 0,2 М; $\text{pH} = 2$. $E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33$ В.

Запишем уравнение Нернста для данной полуреакции:

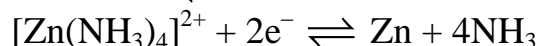
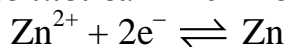
$$\begin{aligned} E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} &= E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})a(\text{H}^+)^{14}}{a(\text{Cr}^{3+})^2} = \\ &= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,2 \cdot 0,01^{14}}{(0,05)^2} = 0,81 \text{ В} \end{aligned}$$

Ответ: потенциал полуреакции составляет 0,81 В.

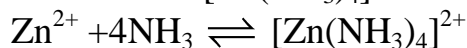
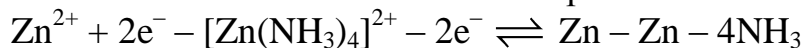
Пример 6.3. Определите $E_{\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$, если известно, что $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -764$ В.

Считать, что в растворе преобладает форма $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$, $\beta_4^{\circ} = 1,2 \cdot 10^9$.

Решение: запишем полуреакции:



Из полученных полуреакций составим химическую реакцию, которая будет описываться константой комплексообразования:



$$\beta_4^{\circ} = \frac{a(\text{Zn(NH}_3)_4^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})a(\text{NH}_3)^4}$$

Для полуреакций запишем уравнения Нернста:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Zn}^{2+})$$

$$E_{\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{Zn(NH}_3)_4^{2+})}{a(\text{NH}_3)^4}$$

В момент установления равновесия потенциалы для двух полуреакций будут равны:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Zn}^{2+}) = E_{\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{Zn(NH}_3)_4^{2+})}{a(\text{NH}_3)^4}$$

Сгруппируем термодинамические потенциалы в левой части, а логарифмические части в правой:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{Zn(NH}_3)_4^{2+})}{a(\text{NH}_3)^4} - \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Zn}^{2+})$$

В полученном выражении заменим разность логарифмов логарифмом частного. В результате под логарифмом получится выражение, которое можно заменить на β_4° :

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{Zn(NH}_3)_4^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})a(\text{NH}_3)^4}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = \frac{0,059}{2} \lg \beta_4^{\circ} \quad (6.2)$$

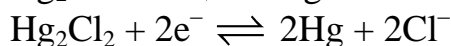
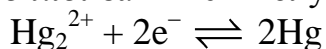
Из уравнения (6.2) выразим $E_{\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$:

$$E_{\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \lg \beta_4^{\circ} = -1,03 \text{ В}$$

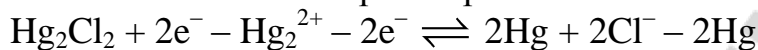
Ответ: $E_{\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -1,03 \text{ В}$.

Пример 6.4. Рассчитайте константу растворимости K_S° (Hg_2Cl_2) из потенциалов полуреакций: $E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = 0,792 \text{ В}$; $E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0,268 \text{ В}$.

Решение: запишем полуреакции:



Из полученных полуреакций составим химическую реакцию, которая будет описываться константой растворимости:



$$K_S^{\circ} = a(\text{Hg}_2^{2+}) \cdot a^2(\text{Cl}^-)$$

Запишем уравнение Нернста для полуреакций:

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Hg}_2^{2+})$$

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{a(\text{Cl}^-)^2}$$

В момент установления равновесия потенциалы для двух полуреакций будут равны:

$$E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Hg}_2^{2+}) = E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{a(\text{Cl}^-)^2}$$

Сгруппируем термодинамические потенциалы в правой части, а логарифмические — в левой:

$$\frac{0,059}{2} \lg a(\text{Hg}_2^{2+}) - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{a(\text{Cl}^-)^2} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}$$

$$\frac{0,059}{2} \lg a(\text{Hg}_2^{2+}) a(\text{Cl}^-)^2 = E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}$$

$$\frac{0,059}{2} \lg K_S^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} \quad (6.3)$$

Из выражения (6.3) выразим K_S° :

$$\lg K_S^{\circ} = 2(E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}) / 0,059$$

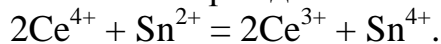
$$K_S^{\circ} = 10^{2(E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}) / 0,059}$$

$$K_S^{\circ} = 10^{-17,76} = 1,73 \cdot 10^{-18}$$

Ответ: константа растворимости K_S° (Hg_2Cl_2) равна $1,73 \cdot 10^{-18}$.

Задачи для решения:

1. Рассчитайте термодинамическую константу равновесия процесса:



$$E^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,77 \text{ В}; \quad E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ В}.$$

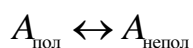
2. Рассчитайте термодинамическую константу равновесия процесса:
 $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$.
 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$.
3. Рассчитайте термодинамическую константу равновесия:
 $5\text{I} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2,5\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.
4. Чему равен окислительно-восстановительный потенциал пары Mn^{2+}/Mn при концентрации ионов Mn^{2+} 0,0056 моль/л?
5. Чему равен окислительно-восстановительный потенциал пары Fe^{2+}/Fe при концентрации ионов Fe^{2+} 0,056 г/л?
6. Можно ли действием калия дихромата в кислой среде осуществить следующие превращения (ответ подтвердить расчетами):
 А) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; В) $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$;
 Б) $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$; Г) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$?
7. Почему водные растворы калия дихромата бесконечно долго устойчивы, если $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}$, а $E^\circ(\text{O}_2, 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$?
8. В 100 мл воды растворили 0,238 г калия дихромата и 1,2 г хрома (III) хлорида. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал полученного раствора, если его pH = 5.
9. Окислительно-восстановительный потенциал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ равен 0,700 В. Каково соотношение Fe^{3+} и Fe^{2+} в растворе?
10. Окислительно-восстановительный потенциал $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ равен 1,6 В. Каково соотношение Ce^{4+} и Ce^{3+} в растворе?
11. Рассчитайте константу растворимости AgCl из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов AgCl/Ag и Ag^+/Ag .
12. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал полуреакции из задачи № 11 при активности ионов хлора равной 0,05 М.
13. Рассчитайте константу растворимости для серебра бромида, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы AgBr/Ag и Ag^+/Ag .
14. Рассчитайте формальный окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции при pH = 2:
 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, $E_0 = 1,77 \text{ В}$.
15. Рассчитайте формальный окислительно-восстановительный потенциал для пары $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ при pH = 3.
16. Рассчитайте формальный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции при pH = 6: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.
17. Рассчитайте формальный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ в 1 М KSCN. Считать, что в растворе преобладает комплекс $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.
18. Рассчитайте формальный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ в 1 М NH_3 . Считать, что в растворе преобладает комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

РАЗДЕЛ 7

РАВНОВЕСИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ, ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ

Экстракцией называют физико-химический процесс распределения вещества между двумя фазами, чаще всего между двумя несмешивающимися жидкостями. Экстракцией также называют метод выделения, разделения и концентрирования веществ. На практике чаще всего применима жидкостная экстракция, представляющая собой процесс распределения вещества между двумя жидкими фазами.

Рассмотрим распределение вещества A между двумя несмешивающимися жидкими фазами при постоянной температуре:



Экстракционное распределение является равновесным процессом, соответственно, может быть описано с помощью констант равновесия. Для описания экстракционных процессов используются константа распределения (P^0 , P) и коэффициент распределения (D) вещества.

Термодинамическая константа распределения (P^0) вещества A между фазами экстракционной системы представляет собой отношение активностей вещества A в неполярной и полярной фазах экстракционной системы:

$$P^0 = \frac{a(A)_{\text{непол}}}{a(A)_{\text{пол}}}$$

Термодинамическая константа распределения данного вещества в данной экстракционной системе — величина постоянная и зависит только от температуры. На практике определение и использование термодинамической константы распределения вещества неудобно, поэтому обычно применяется *концентрационная константа распределения* вещества (P), равная отношению равновесной концентрации распределяемого вещества в неполярной фазе к равновесной концентрации вещества в полярной фазе:

$$P = \frac{[A]_{\text{непол}}}{[A]_{\text{пол}}} \quad (7.1)$$

Константа распределения вещества зависит от ионной силы в каждой фазе и от температуры. Данная характеристика используется для описания экстракционных процессов при условии, что распределяемое вещество дополнительно не участвует в каких-либо побочных процессах. Если же экстракция вещества сопряжена с протеканием побочных реакций в фазах экстракционной системы, то для описания процесса используют *коэффициент распределения*, который представляет собой отношение общей (ана-

литической) концентрации распределяемого вещества в неполярной фазе к общей (аналитической) концентрации вещества в полярной фазе:

$$D = \frac{C(A)_{\text{непол}}}{C(A)_{\text{пол}}} \quad (7.2)$$

Коэффициент распределения вещества является условной константой распределения вещества и зависит не только от температуры и концентрации вещества в фазах экстракционной системы, но и от природы и концентрации других растворенных веществ, рН и других факторов. Коэффициент распределения вещества используется для учета суммарного распределения вещества в обеих фазах экстракционной системы.

Рассмотрим соотношение между константой и коэффициентом распределения. Для взаимосвязи этих величин используем формулу:

$$C(A) = \frac{[A]}{\alpha_A},$$

где $C(A)$, $[A]$ — общая и равновесная концентрации вещества А в той или иной фазе, α_A — молярная доля распределяемой формы вещества А, которое участвует в побочных реакциях. Заменим в выражении (7.2) общие концентрации вещества А через равновесные концентрации и их молярные доли:

$$D = \frac{[A]_{\text{непол}} \alpha_{A\text{пол}}}{[A]_{\text{пол}} \alpha_{A\text{непол}}} = P \frac{\alpha_{A\text{пол}}}{\alpha_{A\text{непол}}} \quad (7.3)$$

Так как в преобладающем большинстве случаев экстрагируемое вещество участвует в побочных реакциях только в полярной фазе, то (7.3) может быть упрощено:

$$D = P \cdot \alpha_{A\text{пол}} \quad (7.4)$$

Константа и коэффициент распределения вещества определяют интенсивность экстракционного процесса (чем больше константа или коэффициент распределения вещества, тем полнее экстрагируемое вещество переходит в неполярную фазу) и позволяют рассчитать такие важные характеристики как степень экстракции, максимальную кратность концентрирования вещества и степень разделения веществ.

Степень экстракции, или *степень извлечения* (R), представляет собой отношение массы (химического количества) вещества, экстрагированного в неполярную фазу, к общей массе вещества (общему химическому количеству) во всех фазах:

$$R = \frac{m_{\text{непол}}}{m_0} \quad (7.5)$$

Степень экстракции может быть выражена в долях либо в процентах.

Преобразуем выражение (7.5), для этого выразим общую массу вещества как сумму масс вещества в неполярной и полярной фазах экстракционной системы:

$$R = \frac{m_{\text{непол}}}{m_{\text{непол}} + m_{\text{пол}}} = \frac{C_{\text{непол}} V_{\text{непол}} M_A}{C_{\text{непол}} V_{\text{непол}} M_A + C_{\text{пол}} V_{\text{пол}} M_A} = \frac{C_{\text{непол}} V_{\text{непол}}}{C_{\text{непол}} V_{\text{непол}} + C_{\text{пол}} V_{\text{пол}}} \quad (7.6)$$

Чтобы найти связь между степенью экстракции и константой распределения, необходимо взять обратные величины от левой и правой частей выражения (7.6):

$$\frac{1}{R} = \frac{C_{\text{непол}} V_{\text{непол}} + C_{\text{пол}} V_{\text{пол}}}{C_{\text{непол}} V_{\text{непол}}} = 1 + \frac{C_{\text{пол}} V_{\text{пол}}}{C_{\text{непол}} V_{\text{непол}}} = 1 + \frac{V_{\text{пол}}}{P \cdot V_{\text{непол}}} \quad (7.7)$$

Введем понятие *соотношения объема фаз* экстракционной системы (r):

$$r = \frac{V_{\text{пол}}}{V_{\text{непол}}} \quad (7.8)$$

На практике, как правило, применяются экстракционные системы с соотношением объема фаз $r = 0,1 - 10$.

С учетом (7.8) выражение (7.7) запишем в виде:

$$\frac{1}{R} = 1 + \frac{r}{P} = \frac{P+r}{P}$$

Далее выразим степень экстракции и получим формулу:

$$R = \frac{P}{P+r} \quad (7.9)$$

либо в случае учета протекания побочных процессов:

$$R = \frac{D}{D+r} = \frac{P\alpha_{\text{Апол}}}{P\alpha_{\text{Апол}} + r} = \frac{P}{P + \frac{r}{\alpha_{\text{Апол}}}} \quad (7.10)$$

Если степень экстракции мала, добиться перехода необходимого количества экстрагируемого вещества в неполярную фазу можно применением многократной экстракции или увеличением объема неполярной фазы. Количество вещества, оставшегося после экстракции в полярной фазе, будет определяться выражением:

$$1 - R = 1 - \frac{P}{P+r} = \frac{P+r-P}{P+r} = \frac{r}{P+r}$$

После n -кратной экстракции количество оставшегося вещества в полярной фазе составит:

$$(1 - R)^n = \left(\frac{r}{P+r} \right)^n \quad (7.11)$$

Следовательно, степень экстракции после проведения n экстракций будет равна:

$$R_n = 1 - \left(\frac{r}{P+r} \right)^n \quad (7.11.1)$$

либо в случае учета протекания побочных процессов:

$$R_n = 1 - \left(\frac{r}{D+r} \right)^n \quad (7.11.2)$$

Проанализировав формулу (7.11), можно сделать вывод, что чем больше число экстракций, тем больше степень извлечения экстрагируемого вещества. К увеличению степени экстракции также приводит увеличение объема экстрагента (объема неполярной фазы). Очевидно, что увеличение числа экстракций является более эффективным приемом увеличения степени экстракции вещества, нежели увеличение объема экстрагента. Многократная экстракция позволяет сэкономить экстрагент, к тому же при ее проведении происходит концентрирование экстрагируемого вещества. 95 % извлечение вещества в большинстве случаев считается удовлетворительным, поэтому в дальнейших расчетах будем использовать критерий полного выделения вещества $R \geq 95 \%$.

Количественной характеристикой процесса концентрирования вещества из полярной фазы в неполярную является *кратность концентрирования* (S):

$$S = \frac{V_{\text{пол}}}{V_{\text{непол}}} \quad (7.12)$$

Кратность концентрирования совпадает с коэффициентом r .

Исходя из критерия полного выделения вещества ($R \geq 95 \%$) можно рассчитать максимально возможное значение кратности концентрирования экстрагируемого вещества. Запишем уравнение связывающее степень экстракции, константу распределения и кратность концентрирования:

$$\begin{aligned} R &= \frac{P}{P+S} \\ R(P+S) &= P \\ RP+RS &= P \\ S &= \frac{P(1-R)}{R} \end{aligned}$$

Подставляя критерий полного выделения вещества, получаем:

$$S = \frac{P(1-0,95)}{0,95}$$

$$S \leq \frac{P}{19} \text{ либо } S \leq \frac{D}{19} \quad (7.13)$$

Основной характеристикой эффективности разделения двух веществ является *фактор разделения* (f):

$$f = \frac{P_1}{P_2} = \frac{D_1}{D_2} \quad (7.14)$$

Фактор разделения всегда больше 1, поэтому при его вычислении необходимо рассчитывать отношение большей константы (коэффициента) распределения к меньшей. Количественным критерием удовлетворительного разделения двух веществ является переход в одну из фаз не менее 95 % вещества 1, и не более 5 % вещества 2.

Найдем количественное значение фактора разделения, при котором вещества 1 и 2 будут полностью разделены. Для этого выразим константу распределения из (7.9):

$$\begin{aligned} R &= \frac{P}{P+r} \\ R(P+r) &= P \\ RP + Rr &= P \\ RP - P &= -Rr \\ P(R-1) &= -Rr \\ P &= \frac{-Rr}{R-1} = \frac{Rr}{1-R} \end{aligned}$$

Подставим полученное выражение в формулу для расчета фактора разделения с учетом критериев полного разделения веществ:

$$f_{\min} \geq \frac{P_1}{P_2} \geq \frac{\frac{R_1 r}{1-R_1}}{\frac{R_2 r}{1-R_2}} \geq \frac{\frac{0,95r}{1-0,95}}{\frac{0,05r}{1-0,05}} \geq \frac{19}{1} \geq 361 \quad (7.15)$$

Если для данных веществ неравенство (7.15) не выполняется, то полное разделение пары веществ в выбранной экстракционной системе невозможно.

Условие (7.15) является необходимым, но не достаточным для полного разделения пары веществ. Если критерий (7.15) выполнен, необходимо дополнительно убедиться, что разделяемые вещества находятся в разных фазах экстракционной системы. Например, вещество 1 на 95 % и более в неполярной фазе, а вещество 2 на 95 % и более в полярной фазе:

$$P_1 \geq \frac{R_1 r}{1-R_1} \geq \frac{0,95r}{1-0,95} \geq 19r \quad (7.16.1)$$

$$P_2 \leq \frac{R_2 r}{1 - R_2} \leq \frac{0,05r}{1 - 0,05} \leq \frac{r}{19} \quad (7.16.2)$$

Только при одновременном соблюдении всех условий возможно полностью разделить пару веществ.

Пример 7.1. Рассчитайте концентрацию бензола в спирте метиловом, если константа распределения бензола в экстракционной системе н-октан – спирт метиловый равна 1,2; а концентрация бензола в фазе н-октана равна 0,5 М. Рассчитайте степень экстракции бензола при его распределении между 10 мл спирта метилового и 20 мл н-октана. Какое количество раз необходимо провести экстракцию, чтобы степень извлечения бензола достигла не менее 95 %.

Решение: Концентрацию бензола в спирте метиловом можно рассчитать, исходя из формулы (7.1):

$$P = \frac{[A]_{\text{непол}}}{[A]_{\text{пол}}}$$

$$[A]_{\text{пол}} = \frac{[A]_{\text{непол}}}{P}$$

$$[C_6H_6] = \frac{0,5M}{1,2} = 0,417M$$

Степень экстракции бензола можно рассчитать, используя формулы (7.8), (7.9):

$$R = \frac{P}{P + r}$$

$$r = \frac{V_{\text{пол}}}{V_{\text{непол}}}$$

$$r = \frac{10 \text{ мл}}{20 \text{ мл}} = 0,5$$

$$R = \frac{1,2}{1,2 + 0,5} = 0,7059 \text{ или } 70,59\%$$

Количество экстракций определим по формуле (7.11.1):

$$R_n = 1 - \left(\frac{r}{P + r} \right)^n$$

Для нахождения количества экстракций (n) преобразуем предыдущую формулу, а затем прологарифмируем правую и левую части полученного равенства:

$$\left(\frac{r}{P+r}\right)^n = 1 - R_n$$

$$\lg\left(\frac{r}{P+r}\right)^n = \lg(1 - R_n)$$

$$n \lg\left(\frac{r}{P+r}\right) = \lg(1 - R_n)$$

$$n = \frac{\lg(1 - R_n)}{\lg\left(\frac{r}{P+r}\right)}$$

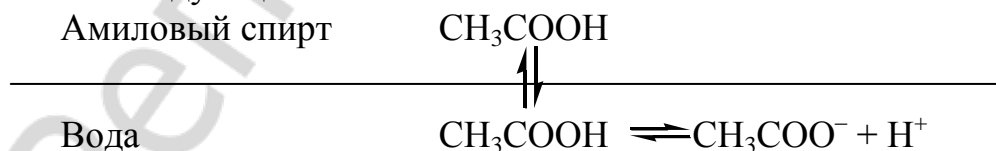
$$n = \frac{\lg(1 - 0,95)}{\lg\left(\frac{0,5}{1,2 + 0,5}\right)} = 2,4$$

Для извлечения не менее 95 % бензола необходимо провести 3-кратную экстракцию. При расчете необходимого количества экстракций для достижения заданной степени экстракции полученное значение n всегда округляется до целого числа в большую сторону.

Ответ: концентрация бензола равна 0,417 М; степень экстракции — 70,59 %; экстракцию необходимо проводить 3 раза.

Пример 7.2. Рассчитайте коэффициент и константу распределения кислоты уксусной между спиртом амиловым и водой при $\text{pH} = 5$, если степень экстракции кислоты уксусной при ее экстракции 10 мл спирта амилового из 20 мл воды равна 14,13 %. Чему будет равна степень извлечения при 3-кратной экстракции? Чему равна кратность концентрирования кислоты уксусной при данных условиях? Рассчитайте максимально возможную кратность концентрирования кислоты уксусной в данной экстракционной системе при ее 95 % извлечении.

Решение: Распределение уксусной кислоты между фазами можно описать следующей схемой:



Рассчитаем коэффициент распределения кислоты уксусной, используя формулу (7.10):

$$R = \frac{D}{D+r}$$

$$R(D+r) = D$$

$$RD + Rr = D$$

$$RD - D = -Rr$$

$$D(R - 1) = -Rr$$

$$D(1 - R) = Rr$$

$$D = \frac{Rr}{1 - R}$$

$$r = \frac{20 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 2$$

$$D = \frac{1,413 \cdot 2}{(1 - 0,1413)} = 0,329$$

Коэффициент распределения и константа распределения связаны соотношением (7.4):

$$D = P \cdot \alpha_{\text{пол}}$$

$$\alpha_{\text{пол}} = \alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

Так как кислота уксусная переходит в неполярную фазу исключительно в виде нейтральных молекул, необходимо рассчитать их молярную долю в водной фазе (см. раздел 1):

$$\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} = \frac{1}{1 + \frac{1,78 \cdot 10^{-5}}{10^{-5}}} = 0,36$$

$$P = \frac{D}{\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{0,329}{0,36} = 0,914$$

Степень извлечения находим по формуле (7.11.2):

$$R_n = 1 - \left(\frac{r}{D + r} \right)^n = 1 - \left(\frac{2}{0,329 + 2} \right)^3 = 0,3667 \text{ или } 36,67 \%$$

Кратность концентрирования находим из (7.12):

$$S = \frac{V_{\text{пол}}}{V_{\text{непол}}} = r = \frac{20 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 2$$

Максимальная кратность концентрирования равна (7.13):

$$S = \frac{D}{19} = \frac{0,329}{19} = 0,017.$$

Ответ: коэффициент распределения равен 0,329; константа распределения — 0,914; степень извлечения — 36,67 %; кратность концентрирования — 2; максимальная кратность концентрирования — 0,017.

Пример 7.3. Определите, возможно ли разделение бензола и пирена в экстракционных системах с $r = 1$:

а) н-октан – этиленгликоль, если известно, что константы распределения бензола и пирена соответственно равны 7 и 12;

б) н-октан – вода, если известно, что константы распределения бензола и антрацена соответственно равны 200 и 87000.

Решение: Для определения возможности экстракционного разделения пары веществ необходимо рассчитать фактор разделения веществ (7.14):

$$f = \frac{P_1}{P_2} = \frac{12}{7} = 1,71 < 361$$

Так как условие (7.15), при котором происходит полное разделение двух веществ не выполнено, следовательно, бензол и пирен не могут быть полностью разделены в экстракционной системе н-октан – этиленгликоль.

Рассчитаем фактор разделения пары веществ для экстракционной системы н-октан – вода:

$$f = \frac{P_1}{P_2} = \frac{87000}{200} = 435 > 361$$

Необходимое условие полного разделения пары веществ выполнено, проверяем условие нахождения веществ в разных фазах (7.16):

$$P_1 \geq 19; P_2 \leq \frac{r}{19}$$

$$87000 > 19; 200 > \frac{1}{19} \text{ или } 200 > 19; 87000 > \frac{1}{19}.$$

Оба возможных варианта полного разделения веществ не удовлетворяют критерию, следовательно, бензол и пирен не могут быть полностью разделены в экстракционной системе н-октан – вода с соотношением объемов фаз 1, ввиду того, что и бензол, и пирен более чем на 95 % переходят в фазу н-октана.

Задачи для решения:

1. Рассчитайте константу распределения флуорена в экстракционной системе н-октан – ацетонитрил, если концентрации флуорена в н-октане и ацетонитриле соответственно равны 0,0102 М и 0,0200 М.

2. Рассчитайте коэффициент распределения фенола в экстракционной системе октанол – вода, если концентрации фенола в октаноле и воде соответственно равны 0,355 М и 0,05 М.

3. Рассчитайте константу распределения нафталина в экстракционной системе н-октан – диметилформамид, если известно, что концентрация нафталина в фазе н-октана до экстракции была равна 0,45 М, а после экстракции в этой же фазе — 0,1 М.

4. Рассчитайте концентрацию ацетона в диметилфталате, если известно, что концентрация ацетона в н-октане составляет $5 \cdot 10^{-2}$ М, а константа распределения ацетона в экстракционной системе н-октан – диметилфталат равна 0,19.

5. Рассчитайте константу распределения октанола в экстракционной системе толуол – вода, если известно, что при проведении экстракции из 100 мл водной фазы 10 мл толуола степень экстракции октанола составляет 94,68 %.

6. Рассчитайте коэффициент распределения кислоты октановой в экстракционной системе толуол – вода, если при экстракции 25 мл толуола из 125 мл водной фазы в толуол переходит 93,75 % кислоты октановой. Рассчитать рН водной фазы, если константа распределения кислоты октановой в экстракционной системе толуол – вода равна 83, а $pK_a = 5$.

7. Рассчитайте степень экстракции кислоты бензойной в экстракционной системе толуол – вода: А) при рН = 2; Б) при рН = 10, если константа распределения кислоты бензойной в данной системе равна 1,5; объем органической фазы составляет 10 мл, а объем водной фазы — 100 мл.

8. Рассчитайте, чему равна молярная доля бензоат-аниона, если при экстракции из 30 мл водной фазы в 10 мл толуола переходит 28,57 % кислоты бензойной. Константа распределения кислоты бензойной в данной системе равна 1,5.

9. Определите объем органической фазы, необходимой для извлечения 95 % кислоты октановой из 20 мл водного раствора при рН = 1. Константа распределения кислоты октановой в экстракционной системе н-октан – вода равна 83, для кислоты октановой $pK_a = 5$.

10. Рассчитайте диапазон рН водной фазы, в котором степень экстракции фенола больше 95 % в экстракционной системе диэтиловый эфир – вода. Константа распределения фенола равна 44, соотношение объемов фаз принять равным 1. Как должен измениться рН водной фазы, чтобы при соотношении объемов фаз 0,1 степень экстракции фенола осталась прежней?

11. Рассчитайте коэффициент распределения триэтиламина при рН = 6 в экстракционной системе тетрахлорметан – вода, если известно, что константа распределения триэтиламина в данной экстракционной системе равна 14, а соотношение объемов фаз равно 0,1.

12. Чему равен рН водной фазы, если при экстракции пирролидина в н-октан (100 мл) из 10 мл водной фазы степень извлечения составила 5 %. Константа распределения пирролидина равна 0,052?

13. Рассчитайте рН водной фазы, необходимую для 99 % извлечения 8-оксихинолина в экстракционной системе тетрахлорметан – вода, если известно, что константа распределения для 8-оксихинолина равна 352, объем используемой органической фазы — 20 мл, а водной — 5 мл.

14. Чему равна степень извлечения глицина при проведении 4-кратной экстракции порциями по 10 мл этанола из 50 мл водного раствора при $\text{pH} = 6$, если константа распределения равна 0,002? Для глицина $\text{p}K_a = 2,34$, $\text{p}K_b = 9,77$.

15. Сколько раз необходимо провести экстракцию при помощи 100 мл н-октана, чтобы из 10 мл ДМСО извлечь не менее 99 % хризена, константа распределения которого равна 0,11? Рассчитайте степень экстракции хризена после проведения 10-кратной экстракции.

16. При каком минимальном значении pH возможно полное разделение кислоты октановой и спирта октилового в экстракционной системе толуол – вода, если константы распределения кислоты октановой и спирта октилового соответственно равны 83 и 178, а соотношение объемов фаз — 0,1?

17. Возможно ли полностью разделить изомеры: перилен и α , α' -динафтил в экстракционной системе н-октан – ДМФА, если константы распределения перилена и α , α' -динафтила соответственно равны 0,05 и 0,1?

18. Какую экстракционную систему необходимо использовать для более полного разделения нафталина и антрацена: н-октан (10 мл) – этиленгликоль (20 мл) или н-октан (10 мл) – метанол (50 мл), если известно, что в первой системе $P(\text{антрацен}) = 15$, $P(\text{нафталин}) = 9,5$; а во второй системе $P(\text{антрацен}) = 2,1$; $P(\text{нафталин}) = 1,2$? Рассчитайте степень извлечения веществ в неполярную фазу в обеих экстракционных системах. Возможно ли полностью разделить данную пару веществ в какой-либо из приведенных экстракционных систем?

19. Возможно ли сконцентрировать в 3 раза дибромвератрол, если его константа распределения в экстракционной системе н-гептан – ацетонитрил равна 0,16?

20. Рассчитайте кратность концентрирования спирта гептилового при его экстракции 10 мл н-октана из 200 мл воды, константа распределения спирта гептилового равна 42. Оцените максимально возможную кратность концентрирования спирта гептилового при его количественном извлечении в фазу н-октана.

21. Константа распределения HgI_2 в экстракционной системе бензол – вода равна 45,7. Рассчитать коэффициент распределения HgI_2 в данной экстракционной системе. Равновесная концентрация йодид ионов равна 0,1 М. При экстракции в органическую фазу переходит только нейтральный комплекс.

22. Рассчитайте количество экстракций, необходимых для полного извлечения кадмия в виде комплекса CdI_2 в диэтиловый эфир, если равновесная концентрация йодид-ионов в водной фазе равна 0,01 М, константа распределения комплекса CdI_2 в данной экстракционной системе равна 500, а pH водной фазы — 10. Расчет провести с учетом и без учета образования гидросокомплексов кадмия в водной фазе. Соотношение объемов фаз принять равным 0,5.

23. При изучении распределения кислоты НА между 10 мл н-гептана и 50 мл водного раствора при $pH = 5$ константа распределения кислоты оказалась равна 500, а коэффициент распределения в данных условиях — 120. Рассчитайте показатель константы кислотности кислоты.

24. Для определения константы распределения антрацена в экстракционной системе н-октан – диметилсульфоксид была измерена оптическая плотность октановой фазы, содержащей антрацен, до и после проведения экстракции при длине волны 375 нм и толщине поглощающего слоя 1 см. Оптическая плотность разбавленного в 100 раз октанового раствора антрацена до экстракции составила 0,563, а оптическая плотность разбавленного в 30 раз октанового раствора антрацена после экстракции — 0,536. Рассчитайте константу распределения антрацена в данной экстракционной системе.

25. Для определения константы распределения диэтиламина в экстракционной системе н-гептан – тетрафторборат 1-бутилпиридиния было проведено определение концентрации диэтиламина в н-октане до и после экстракции с помощью кислотно-основного титрования, для титрования 1 мл раствора диэтиламина до экстракции затратили 2,40 мл 0,1 М соляной кислоты, а на титрование 1 мл раствора диэтиламина после экстракции — 1,54 мл 0,1 М соляной кислоты. Рассчитать константу распределения диэтиламина.

26. Каким объемом керосина надо обработать 1 тонну воды из нефтяной скважины, содержащей 10 мг/л йода, чтобы содержание его в сточной воде после экстракции соответствовало требованиям ПДК 0,01 мг/л? Коэффициент распределения йода равен 2500.

27. Какое минимальное значение должна иметь константа распределения вещества, обеспечивающая 95 % экстракцию вещества из 20 мл водного раствора экстракцией:

- А) одной порцией н-гептана по 200 мл;
- Б) пятью порциями н-гептана по 10 мл?

28. Константа распределения 2,4-диметилфенола в системе толуол – вода равна 30. Рассчитать необходимый объем толуола для 95 % извлечения 2,4-диметилфенола из 100 мл водной фазы при $pH = 10$. Для 2,4-диметилфенола $pK_a = 10$. Рассчитайте количество экстракций для 95 % извлечения экстрагируемого вещества 5 мл толуола при аналогичных условиях.

29. К 50 мл раствора, содержащего 0,01 М Cu^{2+} , добавили 20 мл раствора кислоты карбоновой в бензоле, и довели pH до 4, при котором коэффициент распределения меди равен 500. Найдите степень экстракции и концентрацию меди в органической фазе.

30. Рассчитайте коэффициент разделения меди и магния при их экстракции в виде комплексов с 8-оксихинолином в хлороформ, если исходная концентрация меди в 5 раз больше исходной концентрации магния, соотношение объемов фаз равно 0,1; а степени экстракции меди и магния соответственно равны 92,00 % и 20,00 %.

РАЗДЕЛ 8

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА, ПРОБООТБОР, ПРОБОПОДГОТОВКА

Гравиметрический метод анализа является количественным методом анализа, основанным на измерении массы искомого вещества. В гравиметрии выделяют три метода: отгонки, осаждения и выделения.

Гравиметрические методы применяют редко. Основное их достоинство — исключается построение калибровочных графиков (построение графика при анализе многокомпонентных смесей затруднительно из-за невозможности приготовления стандартной смеси, точно моделирующей пробу, не зная заранее состава пробы). Гравиметрические методы применяют в качестве арбитражных при определении магния, натрия, кремнекислоты, сульфат-ионов и т. д.

Пример 8.1. Какой максимальный объем воды можно использовать для промывания свежесосажденного $\text{Ni}(\text{OH})_2$. $K_S^\circ = 2 \cdot 10^{-15}$.

Решение: Точность гравиметрического анализа составляет $1 \cdot 10^{-4}$ г. Следовательно, при промывании осадка водой раствориться должно не более чем $1 \cdot 10^{-4}$ г.

По формуле (5.1) рассчитаем растворимость $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в воде:

$$S = m+n \sqrt[m^m n^n]{K_S} = 3 \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-15}}{1^1 \cdot 2^2}} = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Выясним, сколько молей $\text{Ni}(\text{OH})_2$ приходится на $1 \cdot 10^{-4}$ г. Для этого вычислим молярную массу $\text{Ni}(\text{OH})_2$:

$$M_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 59 + 17 + 17 = 93 \text{ г/моль}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,0001}{93} = 1,075 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

В 1 литре растворяется $7,9 \cdot 10^{-6}$ моль $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а в x литрах растворяется $1,1 \cdot 10^{-6}$ моль $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Получаем пропорцию, из которой находим искомую величину объема x :

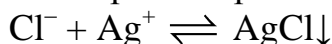
$$\frac{1}{x} = \frac{7,9 \cdot 10^{-6}}{1,075 \cdot 10^{-6}}$$
$$x = \frac{1,075 \cdot 10^{-6}}{7,9 \cdot 10^{-6}} = 0,136 \text{ л.}$$

Ответ: осадок можно промыть 0,136 л воды.

Пример 8.2. К водному раствору кислоты хлористоводородной объемом 10 мл прибавили серебра нитрат. Масса осадка составила 0,0861 г. Определите массовую долю кислоты хлористоводородной и ее концентра-

цию в исходном растворе, если плотность раствора кислоты хлористоводородной равна $1,015 \text{ г/см}^3$.

Решение. Гравиметрический анализ в данной задаче основан на реакции:



Следовательно, сколько молей осадка образовалось, столько же молей кислоты хлористоводородной присутствовало в растворе. Найдем молярную массу серебра хлорида и вычислим его химическое количество:

$$M(\text{AgCl}) = 35,5 + 108 = 143,5 \text{ г/моль}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,0861}{143,5} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Концентрация кислоты хлористоводородной — это отношение химического количества соляной кислоты к ее объему:

$$C(\text{HCl}) = \frac{n}{V} = \frac{0,0006}{0,01} = 0,06 \text{ моль/л.}$$

Для того чтобы найти массу кислоты, необходимо рассчитать молярную массу кислоты и умножить полученное значение на химическое количество:

$$M_{\text{HCl}} = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \cdot n_{\text{HCl}} = 0,0006 \cdot 36,5 = 0,0219 \text{ г}$$

При известных плотности раствора и его объеме можно рассчитать массу раствора, а из нее и массовую долю:

$$m_{\text{р-ра}} = \rho_{\text{р-ра}} \cdot V_{\text{р-ра}} = 10,15 \text{ г}$$

$$\omega_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{0,0219}{10,15} = 0,00216 \text{ или } 0,216 \%$$

Ответ: концентрация кислоты хлористоводородной равна $0,06 \text{ моль/л}$; массовая доля $0,00216$ или $0,216 \%$.

Массовая доля в общем случае рассчитывается следующим образом:

$$\omega_{\text{раств. в-ва}} = \frac{m_{\text{раств. в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \quad (8.1)$$

Задачи для решения:

1. К 1 г магнезия сульфата кристаллогидрата прибавили 2 мл 1 М HCl , раствор нагрели до кипения и к горячему раствору при постоянном перемешивании прибавили по каплям 20 мл $0,25 \text{ М}$ BaCl_2 . Полученный раствор с осадком снова нагревали до кипения. После отделения и высушивания осадка его масса (BaSO_4) составила $0,7 \text{ г}$. Учитывая, что образец содержит только два кристаллогидрата ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), рассчитайте соотношение форм кристаллогидрата в пробе.

2. При прокаливании 1 г серебросодержащего коллоидного раствора лекарственного средства (протаргол, колларгол, стабилизатор — органические вещества) с последующей обработкой избытком кислоты азотной

и осаждением серебра путем обработки NaCl было получено 0,6 г осадка (после соответствующего высушивания). Рассчитайте содержание серебра (в пересчете на металлическое) в лекарственном средстве.

3. Рассчитайте массовую долю серы в навеске анализируемого лекарственного средства с массой 0,7245 г, если в результате гравиметрического анализа масса бария сульфата составила 0,4545 г.

4. К водному раствору кислоты серной объемом 10 мл добавили хлорид бария. Масса осадка составила 0,5913 г. Определите массовую долю кислоты серной и концентрацию кислоты серной в начальном растворе, если плотность раствора кислоты серной — $1,015 \text{ г/см}^3$.

5. Сколько миллилитров 2 % раствора нитрата серебра необходимо взять для количественного осаждения хлорида серебра из 100 мл 0,05 М раствора NaCl?

6. Сколько граммов бария будет потеряно за счет растворимости при осаждении из 100 мл 0,05 М раствора бария хлорида: а) эквивалентным количеством кислоты серной; б) двукратным избытком.

7. Сколько граммов серебра хлорида будет потеряно при промывании осадка образованного в ходе гравиметрического определения серебра: а) 200 мл воды; б) 100 мл 0,05 М раствора аммония хлорида?

8. Какой максимальный объем воды можно использовать для промывания 0,1 г кальция карбоната?

9. Определите массовую долю примеси натрия хлорида в натрия нитрате, если известно, что из пробы в 5 г было получено 0,056 г серебра хлорида.

10. Определите массовую долю влаги (воды) в образце кальция хлорида, если при гравиметрическом анализе 1 г навески масса образовавшегося серебра хлорида оказалась равной 0,8 г.

11. Для определения содержания алюминия в лекарственном средстве в качестве осадителя ионов алюминия из раствора используют 8-оксихинолин. Определите содержание алюминия в пересчете на Al_2O_3 в лекарственном средстве, если из 1 г его получено 0,88 г осадка.

12. 0,74 г органического соединения состоящего из кислорода, водорода и углерода сожгли в кислороде. Полученную газовую смесь сначала пропустили через раствор известковой воды, а затем через силикагель. Масса раствора Ca(OH)_2 увеличилась на 1,76 г, а масса силикагеля — на 0,90 г. Рассчитайте процентное содержание элементов в соединении, приведите брутто-формулу.

13. Какую навеску пирита, содержащего 30 % серы, необходимо взять, чтобы масса бария сульфата составила 0,5 г?

14. Какую массу железной породы с содержанием железа 40 % необходимо взять, чтобы получить 0,2 г Fe_2O_3 ?

15. Какой объем кислоты серной (плотность $1,24 \text{ г/см}^3$) потребуется для перевода 0,5 г кальция оксида в сульфат?

РАЗДЕЛ 9

ЭЛЕМЕНТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

(для всех примеров $\alpha = 0,05$)

Статистическая обработка экспериментальных данных производится с использованием правил математической статистики. На начальном этапе обработки данных необходимо провести выявление и исключение грубых погрешностей в полученных экспериментальных данных. Выявление промахов в выборках малого объема проводится с помощью Q -критерия (теста Диксона). В случае если рассчитанная величина экспериментального Q -критерия превышает критическое значение Q -критерия, то подвергнутое проверке экспериментальное значение является промахом, в противном случае значение является статистически достоверным.

Пример 9.1. В результате определения концентрации действующего вещества в инъекционном лекарственном средстве титриметрическим методом были получены следующие значения: 0,0122; 0,0124; 0,0110; 0,0123; 0,0126; 0,0154; 0,0125 (моль/л). Проведите статистическую обработку результатов измерений: при необходимости исключить промахи, рассчитайте границы доверительного интервала среднего, относительное стандартное отклонение результатов анализа, а также стандартное отклонение выборочного среднего.

Решение: Рассчитаем экспериментальное значение Q -критерия с целью выявления промахов. Построим вариационный ряд из экспериментальных значений концентраций лекарственного вещества, расположив данные в порядке возрастания: 0,0110; 0,0122; 0,0123; 0,0124; 0,0125; 0,0126; 0,0154.

Величину $Q_{\text{эксп}}$ рассчитаем по формулам:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (9.1)$$

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (9.2)$$

Формула (9.1) используется при проверке на промах минимального значения из выборки, формула (9.2) — максимального.

В полученных экспериментальных данных минимальное и максимальное значения значительно отличаются от остальных вариантов и потенциально являются промахами.

Проверим минимальное значение. Для чего рассчитаем экспериментальное значение Q -критерия:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{0,0122 - 0,0110}{0,0154 - 0,0110} = 0,27$$

Сравним полученное значение с критическим значением Q -критерия. Находим данное значение по таблице (см. прил. 8). При обработке результатов химического эксперимента, как правило, используется доверительная вероятность 0,95 или уровень значимости 0,05. Критическое значение Q -критерия для данного случая ($n = 7$ — количество проведенных измерений) равно 0,51.

При сравнении экспериментального и критического Q -критериев получаем неравенство:

$$Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$$

Следовательно, значение 0,0110 не является промахом.

Приступаем к проверке максимального значения из выборки:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{0,0154 - 0,0126}{0,0154 - 0,0110} = 0,64$$

$$Q_{\text{крит}} = 0,51$$

$$Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$$

Следовательно, значение 0,0154 является промахом и его необходимо исключить из дальнейшей обработки данных.

Строим заново вариационный ряд: 0,0110; 0,0122; 0,0123; 0,0124; 0,0125; 0,0126. Значение 0,0110 значительно отличается от остальных, поэтому его необходимо проверить, так как при изменившемся объеме выборки оно может оказаться промахом.

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{0,0122 - 0,0110}{0,0126 - 0,0110} = 0,75$$

Критическое значение Q -критерия при $\alpha = 0,05$ и $n = 6$ составляет 0,56.

$$Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$$

Поэтому экспериментальная величина 0,0110 является промахом и должна быть исключена из дальнейшего рассмотрения.

Проверку на промахи проводят до тех пор, пока не будет установлено, что минимальное и максимальное значения в выборке после исключения очередного промаха не содержит грубых погрешностей.

После исключения всех промахов, выборка выглядит следующим образом: 0,0122; 0,0123; 0,0124; 0,0125; 0,0126; и для нее могут быть рассчитаны следующие статистические характеристики:

- выборочное среднее:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$\bar{x} = \frac{0,0122 + 0,0123 + 0,0124 + 0,0125 + 0,0126}{5} = 0,0124$$

- выборочная дисперсия (исправленная дисперсия):

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

$$S^2 = \frac{(0,0122 - 0,0124)^2 + (0,0123 - 0,0124)^2 + (0,0124 - 0,0124)^2 + (0,0125 - 0,0124)^2}{5-1} = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

- выборочное стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{S^2}$$

$$S = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-8}} = 1,58 \cdot 10^{-4}$$

- стандартное отклонение выборочного среднего:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$S_{\bar{x}} = \frac{1,58 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{5}} = 7,07 \cdot 10^{-5}$$

- относительное стандартное отклонение:

$$S_r = \frac{S}{x}$$

$$S_r = \frac{1,58 \cdot 10^{-4}}{0,0124} = 1,27 \cdot 10^{-2}$$

Величина доверительного интервала среднего рассчитывается при помощи t -критерия (критерия Стьюдента):

$$\Delta x = \frac{S \cdot t}{\sqrt{n}}$$

где t — коэффициент распределения Стьюдента.

Данная величина является табличной и находится в прил. 6. Для нахождения величины t необходимо знать число степеней свободы f ($f = n - 1$). Для исследуемой выборки значение коэффициента t при $\alpha = 0,05$ и $f = 4$ составляет 2,78. Соответственно величина доверительного интервала среднего равна:

$$\Delta x = \frac{1,58 \cdot 10^{-4} \cdot 2,78}{\sqrt{5}} = 1,96 \cdot 10^{-4}$$

Таким образом, границы доверительного интервала среднего значения концентрации лекарственного вещества равны:

$$\bar{C} = \bar{x} \pm \Delta x = (0,0124 \pm 0,0002) \text{ моль/л.}$$

Следует обратить внимание на то, что при отображении границ доверительного интервала среднего в конечной записи должно содержаться столько же значащих цифр, как и в исходных данных.

Ответ: относительное стандартное отклонение составляет $1,27 \cdot 10^{-2}$; стандартное отклонение выборочного среднего — $7,07 \cdot 10^{-5}$; границы доверительного интервала среднего значения концентрации лекарственного вещества ($0,0124 \pm 0,0002$) моль/л.

Пример 9.2. Сравните воспроизводимость и средние значения результатов определения концентрации действующего вещества в инъекционном лекарственном средстве, если при титриметрическом определении были получены следующие значения: 0,0122; 0,0124; 0,0123; 0,0126; 0,0125 (моль/л), а при спектрофотометрическом — 0,0120; 0,0119; 0,0119; 0,0118 (моль/л).

Решение: Сравнение воспроизводимости результатов в двух сериях измерений проводят при помощи F -критерия Фишера. Экспериментальное значение критерия Фишера рассчитывается по формуле:

$$F_{\text{экс}} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

причем $F > 1$, и для его расчета необходимо вычислять отношение большей по величине дисперсии к меньшей.

Далее из таблиц находят критическое значение критерия Фишера и проводят сравнение данных величин.

При $F_{\text{экс}} < F_{\text{крит}}$ делают вывод о том, что дисперсии средних результатов двух выборок отличаются незначимо и результаты воспроизводимы, при $F_{\text{экс}} > F_{\text{крит}}$ — дисперсии средних результатов двух выборок отличаются значимо и результаты невоспроизводимы.

Рассчитаем критерий Фишера для вышеприведенных данных:

$$S_1^2 = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

$$S_2^2 = 6,7 \cdot 10^{-9}$$

$$F_{\text{экс}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-8}}{6,7 \cdot 10^{-9}} = 3,75$$

Найдем в прил. 7 критическое значение F -критерия. По горизонтали в таблице находим столбец, соответствующий числу степеней свободы большей дисперсии ($f = 5 - 1 = 4$), а по вертикали строку, соответствующую числу степеней свободы для меньшей дисперсии ($f = 4 - 1 = 3$). На пересечении данных строки и столбца находится искомое критическое значение F -критерия.

$$F_{\text{крит}} = 9,12$$

Так как $F_{\text{экс}} < F_{\text{крит}}$, следовательно, дисперсии средних результатов двух выборок отличаются незначимо и результаты, полученные по обоим методикам, воспроизводимы.

Для оценки правильности методики, необходимо провести сравнение средних результатов двух параллельных серий измерений.

Если установлено, что различия между дисперсиями статистически не значимы, то сравнение средних значений производят с помощью t -критерия Стьюдента. Для этого рассчитывают экспериментальное значение критерия и сравнивают его с критическим значением. При $t_{\text{эксп}} < t_{\text{крит}}$ делают вывод о том, что средние значения двух выборок не имеют значимых различий, при $t_{\text{эксп}} > t_{\text{крит}}$ — средние значения двух выборок имеют значимые различия.

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{S^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

Средневзвешенная дисперсия рассчитывается по формуле:

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

Если число параллельных измерений одинаково ($n_1 = n_2$), то формулы для расчета экспериментального значения t -критерия и средневзвешенной дисперсии существенно упрощаются:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{S^2}} \sqrt{2}$$

$$\bar{S}^2 = \frac{S_1^2 + S_2^2}{2}$$

Рассчитаем значение t -критерия для приведенных экспериментальных данных:

$$\bar{x}_1 = 0,0124 \quad S_1^2 = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

$$\bar{x}_2 = 0,0119 \quad S_2^2 = 6,7 \cdot 10^{-9}$$

$$\bar{S}^2 = \frac{(5-1)2,5 \cdot 10^{-8} + (4-1)6,7 \cdot 10^{-9}}{5+4-2} = 1,71 \cdot 10^{-8}$$

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|0,0124 - 0,0119|}{\sqrt{1,71 \cdot 10^{-8}}} \sqrt{\frac{5 \cdot 4}{5+4}} = 5,69$$

Находим критическое значение t -критерия при $\alpha = 0,05$ и $f = n_1 + n_2 - 2 = 5 + 4 - 2 = 7$.

$$t_{\text{крит}} = 2,37$$

Так как $t_{\text{эксп}} > t_{\text{крит}}$, то средние результаты измерений, полученные по двум методикам, статистически различны.

В случае если дисперсии в двух параллельных сериях измерений статистически различны и результаты имеют различную воспроизводимость,

значение t -критерия для сравнения средних значений рассчитывают по следующей формуле:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$

Число степеней свободы рассчитывается по формуле с округлением до целого значения:

$$f = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}}$$

Ответ: $F_{\text{эксп}} < F_{\text{крит}}$, результаты, полученные по обоим методикам, воспроизводимы; $t_{\text{эксп}} > t_{\text{крит}}$, средние результаты измерений, полученные по двум методикам статистически различны.

Пример 9.3. При анализе стандартного образца, содержащего 99,0 % определяемого вещества, были получены следующие экспериментальные результаты: 98,9 %; 99,0 %; 98,7 %; 98,8 %; 98,9 %. Установите, соответствует ли средний результат анализа истинному содержанию вещества в стандартном образце?

Решение: При необходимости проверки различий между результатами анализа и точно известной величиной используют следующую формулу для расчета t -критерия:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{S} \sqrt{n}$$

где μ_0 — теоретическое значение величины.

$$\bar{x} = 98,86\%$$

$$S^2 = 0,013$$

$$S = 0,114$$

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|98,86 - 99,0|}{0,114} \sqrt{5} = 2,75$$

Находим критическое значение t -критерия. В данном случае число степеней свободы $f = n - 1 = 4$.

$$t_{\text{крит}} = 2,78$$

В данном случае $t_{\text{эксп}} < t_{\text{крит}}$, следовательно, среднее значение результатов анализа соответствует истинному содержанию вещества в стандартном образце.

Ответ: среднее значение результатов анализа соответствует истинному содержанию вещества в стандартном образце.

Задачи для решения:

1. При проведении титриметрического определения концентрации натрия гидроксида получены следующие результаты: 0,1012 М; 0,1008 М; 0,1005 М; 0,1011 М; 0,1001 М. Содержат ли полученные результаты промахи?

2. Для проведения гравиметрического исследования преподаватель для пяти студентов раздал одинаковые навески исследуемого вещества. Студенты получили следующие результаты: 0,4688 г; 0,4588 г; 0,4453 г; 0,4099 г; 0,4622 г. Постройте вариационный ряд. Рассчитайте выборочное среднее.

3. При фотометрическом определении содержания железа получены следующие результаты: 0,056 М; 0,054 М; 0,051 М; 0,053 М. Рассчитайте выборочное среднее, исправленную выборочную дисперсию. Определите доверительный интервал.

4. Найдите промахи для следующего статистического ряда: 159, 160, 120, 155, 149, 156.

5. Два студента определяли концентрацию одного и того же раствора нитрата серебра: 1-й студент получил следующие результаты: 0,0501; 0,0510; 0,0506; 0,0509; 2-й студент получил следующие результаты: 0,0511; 0,0515; 0,0511; 0,0520. Воспроизводятся ли результаты, полученные первым и вторым студентом?

6. При потенциометрическом определении содержания нитратов в воде были получены следующие данные: 0,0025 М; 0,0021 М; 0,0022 М; 0,0029 М; 0,0024 М. Рассчитайте доверительный интервал. Рассчитайте выборочную дисперсию.

7. При аналитическом контроле качества продукции на фармацевтическом предприятии взвесили 10 таблеток лекарственного средства и получили следующие данные:

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>m</i> , г	0,100	0,098	0,110	0,095	0,089	0,094	0,096	0,097	0,093	0,094

Нужно ли забраковать партию или нет, если известно, что допустимое отклонение массы таблетки в серии не должно превышать 7 % от среднего значения серии?

8. При проведении газохроматографического анализа алкогольной продукции были получены следующие данные по содержанию спирта:

38,4 %; 41,2 %; 39,5 %; 40,5 %; 40,6 %; 41,1 %. Рассчитайте доверительный интервал и выборочное среднее.

9. Определите среднее значение и границы доверительного интервала результатов определения суматриптана сукцината в таблетках (50 мг на 1 таблетку): 51,1; 49,9; 50,5; 48,2; 49,4.

10. Две независимых лаборатории проводили количественное определение содержания дротаверина в таблетках и получили следующие результаты:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Лаборатория № 1 т, мг	40,0 мг	39,0 мг	39,5 мг	40,2 мг	40,1 мг	39,9 мг	39,6 мг	39,8 мг	39,8 мг	40,0 мг
Лаборатория № 2 т, мг	40,2 мг	39,3 мг	39,6 мг	40,6 мг	40,3 мг	39,9 мг	39,8 мг	39,9 мг	39,8 мг	40,4 мг

Воспроизводятся ли данные, полученные первой и второй лабораторией?

11. Сравните воспроизводимость и средние значения результатов определения количественного содержания диклофенака в таблетках по 100 мг двумя независимыми лабораториями (А) и (Б):

А) 99,9 мг; 99,4 мг; 98,9 мг; 99,6 мг; 99,7 мг;

Б) 100,2 мг; 100,3 мг; 100,2 мг; 100,5 мг; 100,4 мг.

12. При анализе стандартного образца, содержащего 98,5 % определяемого вещества, были получены следующие экспериментальные данные: 98,0 %; 98,2 %; 98,6 %; 98,5 %; 98,4 %. Соответствует ли средний результат истинному содержанию вещества в стандартном образце?

РАЗДЕЛ 10

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Титриметрический метод анализа, являясь одним из методов количественного анализа, нашел широкое применение для количественного определения содержания лекарственных веществ в составе лекарственных средств.

Титрованием называют процесс добавления титранта (раствор с точно известной концентрацией) к раствору вещества с неизвестной концентрацией. При этом протекает химическая реакция. Состояние, при котором в исследуемом растворе все вещество вступило в реакцию с титрантом, называется точкой эквивалентности (ТЭ). Точка эквивалентности не всегда совпадает с конечной точкой титрования (КТТ), так как КТТ определяется, в первую очередь, правильным выбором индикатора. КТТ можно определить не только с помощью добавления индикаторов, но и с использованием физико-химических методов (по изменению электропроводности, потенциалу индикаторного электрода, спектропропусканию и т. д.). Если определяемое вещество и титрант вступают в реакцию в соотношении 1:1, то в ТЭ справедливо соотношение:

$$C_0 V_0 = C_T V_T,$$

где V_0 и V_T — объемы раствора с неизвестной концентрацией и титранта, C_0 и C_T — соответствующие концентрации.

Далеко не каждую химическую реакцию можно использовать в титриметрических методах анализа. К реакции, протекающей при титровании, предъявляются следующие требования: строгая стехиометрия, должна протекать быстро, должна протекать количественно, должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности.

Выделяют четыре основных метода титрования, каждый метод основан на соответствующей химической реакции:

- 1) кислотно-основное;
- 2) комплексонометрическое;
- 3) осадительное;
- 4) окислительно-восстановительное.

При титровании возможны случайные и систематические погрешности. Случайные погрешности связаны с процессами приготовления растворов, измерения объема пробы или титранта и т. д. Случайные погрешности обрабатываются с использованием законов математической статистики. Систематические погрешности связаны с несовпадением точки эквивалентности с концом титрования. Систематические погрешности могут быть положительными (в случае перетитрованных растворов) и отрицательными (в случае недотитрованных растворов).

Для оценки систематических погрешностей титрования существует два способа: графический, расчетный.

В *графическом способе* расчета опускают два перпендикуляра на ось абсцисс: первый перпендикуляр из точки эквивалентности, второй перпендикуляр из точки, соответствующей точке конца титрования. Отрезок между двумя точками на оси абсцисс, полученными при помощи перпендикуляров — систематическая индикаторная погрешность. Графический метод расчета систематических погрешностей титрования является ориентировочным.

Точка конца титрования определяется индикатором (в случае кислотно-основных индикаторов — рТ). Каждый кислотно-основный индикатор характеризуется определенным значением рТ (показатель титрования). Под рТ понимается диапазон рН ($pT \pm 1$) при котором происходит изменение окраски индикатора. Величина рТ находится примерно в середине интервала перехода окраски индикатора.

Расчетный способ оценки систематических погрешностей. Рассмотрим пример кислотно-основного титрования с использованием индикатора с определенным значением рТ. Индикаторные погрешности в кислотно-основном титровании можно разделить на четыре группы: водородная, гидроксидная, кислотная и основная.

1. Водородная индикаторная погрешность возникает в тот момент, когда в растворе в конечной точке титрования присутствует избыток ионов H^+ по сравнению с точкой эквивалентности. Данная погрешность имеет место в случае когда в растворе осталась недотитрованная сильная кислота (отрицательная погрешность), либо в случае перетитрованных растворов, когда сильная кислота является титрантом (положительная погрешность). В общем виде величину водородной индикаторной погрешности можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta_{H^+} = \pm \frac{n(H^+)}{n(H^+)_o}$$

Химические количества ионов водорода можно записать как произведение концентрации на объем раствора:

$$\Delta_{H^+} = \pm \frac{n(H^+)}{n(H^+)_o} = \pm \frac{[H^+]V}{C_o V_o} = \pm \frac{[H^+](V_o + V_d)}{C_o V_o}$$

Концентрация ионов водорода в конечной точке титрования будет определяться рТ индикатора:

$$[H^+] = 10^{-pT}$$

$$\Delta_{H^+} = \pm \frac{n(H^+)}{n(H^+)_o} = \pm \frac{[H^+]V}{C_o V_o} = \pm \frac{10^{-pT} (V_o + V_T)}{C_o V_o}$$

Если титрант и определяемое вещество вступают в реакцию друг с другом в соотношении 1 к 1, а концентрации растворов равны, то формула для расчета водородной индикаторной погрешности примет вид:

$$V_T \approx V_o$$

$$\Delta_{H^+} = \pm \frac{10^{-pT} (V_o + V_T)}{C_o V_o} = \pm \frac{2 \cdot 10^{-pT}}{C_o}$$

2. Гидроксидная индикаторная погрешность возникает в тот момент, когда в растворе в конечной точке титрования присутствует избыток ионов OH^- по сравнению с точкой эквивалентности. Данная погрешность имеет место в случае, когда в растворе осталось недотитрованное сильное основание (отрицательная погрешность), либо в случае перетитрованных растворов, когда сильное основание является титрантом (положительная погрешность). Процесс расчета гидроксидной индикаторной погрешности идентичен расчету водородной индикаторной погрешности:

$$\Delta_{OH^-} = \pm \frac{n(OH^-)}{n(OH^-)_o}$$

Химические количества гидроксид-ионов можно записать как произведение концентрации на объем раствора:

$$\Delta_{OH^-} = \pm \frac{n(OH^-)}{n(OH^-)_o} = \pm \frac{[OH^-]V}{C_o V_o} = \pm \frac{[OH^-](V_o + V_T)}{C_o V_o}$$

Концентрация гидроксид-ионов в конечной точке титрования будет определяться pT индикатора:

$$[H^+] = 10^{-pT}$$

$$[OH^-] = 10^{pT - pK_w}$$

$$\Delta_{OH^-} = \pm \frac{n(OH^-)}{n(OH^-)_o} = \pm \frac{[OH^-]V}{C_o V_o} = \pm \frac{10^{pT - pK_w} (V_o + V_T)}{C_o V_o}$$

Если титрант и определяемое вещество вступают в реакцию друг с другом в соотношении 1 к 1, а концентрации растворов равны, то формула для расчета гидроксидной индикаторной погрешности примет вид:

$$V_T \approx V_o$$

$$\Delta_{OH^-} = \pm \frac{10^{pT - pK_w} (V_o + V_T)}{C_o V_o} = \pm \frac{2 \cdot 10^{pT - pK_w}}{C_o}$$

3. Кислотная индикаторная погрешность возникает в том случае, когда в конечной точке титрования в растворе осталась недотитрованная слабая кислота. Величина кислотной погрешности представляет собой мольную долю неоттитрованной кислоты:

$$\Delta_{\text{H}^+} = -\alpha(\text{HA}) = -\frac{[\text{HA}]}{C(\text{HA})}$$

$$\Delta_{\text{H}^+} = -\frac{[\text{HA}]}{C(\text{HA})} = -\frac{1}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} = -\frac{1}{1 + 10^{K_a - \text{pH}}}$$

4. Основная индикаторная погрешность возникает в том случае, когда в конечной точке титрования осталось недотитрованное слабое основание. Величина основной погрешности представляет собой мольную долю недотитрованного слабого основания:

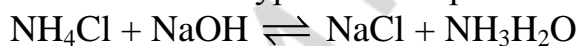
$$\Delta_{\text{B}} = -\alpha(\text{B}) = -\frac{[\text{B}]}{C(\text{B})}$$

$$\Delta_{\text{B}} = -\frac{[\text{B}]}{C(\text{B})} = -\frac{1}{1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]}} = -\frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_w - \text{p}K_b - \text{pH}}}$$

Кислотные и основные индикаторные погрешности бывают только отрицательными, т. к. слабые кислоты и основания не используются в качестве титрантов.

Пример 10.1. Рассчитайте, сколько граммов хлорида аммония растворили в 1 литре раствора, если известно, что при титровании 10 мл такого раствора добавили избыток 10 мл 0,1 М раствора натрия гидроксида, раствор упарили досуха, сухой остаток растворили в воде, а затем оттитровали 4,2 мл 0,1 М кислоты хлористоводородной.

Решение: Запишем уравнения протекающих реакций:



NaOH расходуется в двух реакциях: на реакцию с аммония хлоридом и на реакцию с кислотой хлористоводородной. Найдем общее химическое количество натрия гидроксида:

$$n_{\text{общ}}(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,01 \cdot 0,1 = 0,001 \text{ моль.}$$

Рассчитаем, сколько молей кислоты хлористоводородной участвует в реакции нейтрализации:

$$n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,0042 \cdot 0,1 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Зная затраченное количество кислоты, можно определить, сколько моль натрия гидроксида вступило в реакцию с аммония хлоридом:

$$n_1(\text{NaOH}) = n_{\text{общ}}(\text{NaOH}) - n(\text{HCl}) = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Натрия гидроксид и аммония хлорид реагируют между собой в соотношении 1:1, следовательно:

$$n_1(\text{NaOH}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Поэтому 10 мл раствора аммония хлорида содержат $5,8 \cdot 10^{-4}$ моль, а 1000 мл раствора аммония хлорида содержат x моль.

Запишем пропорцию, где x — количество моль аммония хлорида в 1 литре раствора:

$$\frac{10}{1000} = \frac{5,8 \cdot 10^{-4}}{x}, \text{ следовательно } x = \frac{5,8 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{10} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

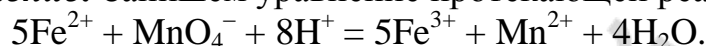
Определим массу аммония хлорида в исходном растворе:

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 5,8 \cdot 10^{-3} \cdot 53,5 = 3,1 \text{ г.}$$

Ответ: масса аммония хлорида в исходном растворе равна 3,1 г.

Пример 10.2. Определите концентрацию железа (II) хлорида в растворе, если на титрование 20 мл такого раствора затратили 6,8 мл 0,01 М калия перманганата. Титрование проводилось в кислой среде.

Решение: Запишем уравнение протекающей реакции:



Определим, сколько молей калия перманганата затратили на титрование:

$$n(\text{KMnO}_4) = C(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = 0,0068 \cdot 0,01 = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль.}$$

По уравнению реакции, количество ионов Fe^{2+} в пять раз больше, чем количество ионов MnO_4^- :

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-) = 6,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5 = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Концентрацией называется отношение химического количества к объему раствора:

$$C(\text{Fe}^{2+}) = \frac{n}{V} = \frac{0,00034 \text{ моль}}{0,02 \text{ л}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Ответ: концентрация раствора FeCl_2 равна $1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Пример 10.3. Постройте кривую титрования 10 мл 0,1 М раствора кислоты хлористоводородной при помощи 0,1 М раствора натрия гидроксида.

Решение: Кривая титрования представляет собой зависимость pH раствора от объема добавленного титранта.

Если в результате титрования используются растворы с одинаковой концентрацией и стехиометрия реакции соответствует соотношению 1:1, то точка эквивалентности будет достигнута при $V_0 = V_T$. Точки на кривой следует выбирать таким образом, чтобы при приближении к значению $V_0 = V_T$ и сразу по достижении его использовать минимальный шаг. Это требование необходимо для более точного построения кривой титрования. Точки выбирают следующим образом:

V_T , мл	0	5,00	9,00	9,90	9,99	10,00	10,01	10,10	11,00	15,00
pH										

Следовательно, для построения кривой титрования необходимо рассчитать значение рН в полученных точках.

1) *Расчет рН до точки эквивалентности.* В растворе до точки эквивалентности будет находиться избыток кислоты хлористоводородной, и рН будет определяться только количеством оставшейся кислоты хлористоводородной.

Первая точка на кривой — точка, когда добавлено 0 мл титранта. Поэтому рН определяется исходной порцией 0,1 М раствора НСl, который рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_0 = -\lg 0,1 = 1,00$$

Вторая точка — точка полуоттитрованности, когда оттитровали ровно половину кислоты, т. е. $V_T = 5,00$ мл.

Нахождение значения рН точек можно представить как задачи на расчет рН раствора, полученного путем смешивания двух растворов, один из которых — это 10 мл 0,1 М раствора кислоты хлористоводородной, а другой раствор — это фиксированное количество добавленного титранта. Для точки, где $V_T = 5,00$ мл получаем задачу: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Найдем химическое количество кислоты хлористоводородной и щелочи:

$$n(\text{HCl}) = C_0 V_0 = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001 \text{ моль};$$

$$n(\text{NaOH}) = C_T V_T = 0,1 \cdot 0,005 = 0,0005 \text{ моль};$$

$$V = V_0 + V_T = 0,01 + 0,005 = 0,015 \text{ л.}$$

Концентрация оставшейся после реакции кислоты составит:

$$C_{\text{ост}}(\text{HCl}) = \frac{n_{\text{ост}}(\text{HCl})}{V} = \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_{\text{ост}} = -\lg \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T}; \quad (10.1)$$

$$\text{pH} = 1,48$$

Для всех точек, находящихся до точки эквивалентности, рН рассчитывается по формуле (10.1):

$$\text{при } V_T = 9,00 \text{ мл } \text{pH} = 2,28;$$

$$\text{при } V_T = 9,90 \text{ мл } \text{pH} = 3,30;$$

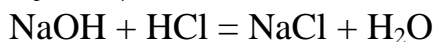
$$\text{при } V_T = 9,99 \text{ мл } \text{pH} = 4,30.$$

2) *Расчет рН в точке эквивалентности.* По достижении точки эквивалентности в растворе будет находиться NaCl. Данная соль образована сильным основанием и сильной кислотой, следовательно, она не подвергается гидролизу и рН такого раствора равен 7.

3) *Расчет рН после точки эквивалентности.* При добавлении очередной порции титранта в растворе появится избыток щелочи, поэтому рН будет определяться количеством щелочи, которое появилось после реакции нейтрализации: $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Построение кривой титрования после точки эквивалентности можно представить в виде задачи на расчет pH раствора, полученного путем смешивания 10 мл 0,1 М кислоты хлористоводородной и фиксированного количества титранта:

При $V_T = 10,01$



Найдем химическое количество кислоты хлористоводородной и щелочи:

$$n(\text{HCl}) = C_0 V_0 = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001 \text{ моль};$$

$$n(\text{NaOH}) = C_T V_T = 0,1 \cdot 0,0101 = 0,00101 \text{ моль};$$

$$V = V_0 + V_T = 0,01 + 0,0101 = 0,0201 \text{ л.}$$

Из полученных выражений следует, что NaOH находится в избытке.

Концентрация оставшейся щелочи после реакции:

$$C_{\text{ост}}(\text{NaOH}) = \frac{n_{\text{ост}}(\text{NaOH})}{V} = \frac{C_T V_T - C_0 V_0}{V_0 + V_T};$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg \frac{C_T V_T - C_0 V_0}{V_0 + V_T}; \quad (10.2)$$

$$\text{pH} = 9,69$$

Для остальных точек значения pH рассчитываем по формуле (10.2):

При $V_T = 10,10$ мл pH = 10,69;

при $V_T = 11,00$ мл pH = 11,68;

при $V_T = 15,00$ мл pH = 12,30.

В табл. 1 приведены полученные результаты и расчетные формулы для построения кривой титрования в двух вариантах:

1) в зависимости от объема титранта;

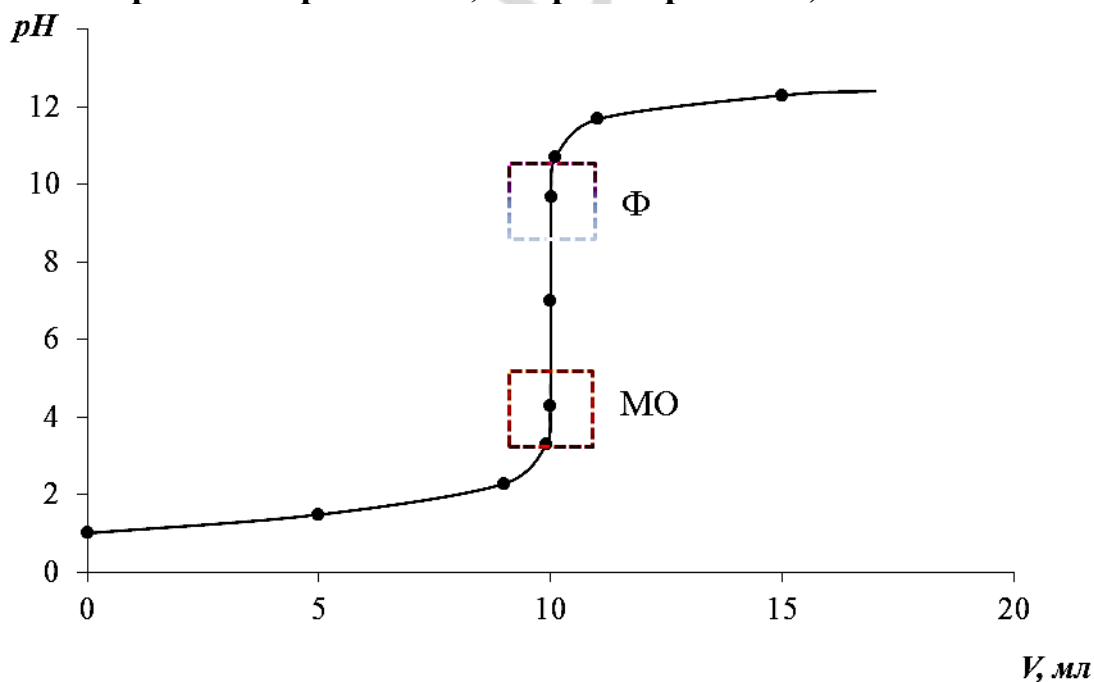
2) в зависимости от фактора оттитрованности f . Фактором оттитрованности f называется отношение добавленного объема титранта к объему титранта в точке эквивалентности:

$$f = \frac{V_T}{V_{\text{т.э.}}}$$

Таблица 1

f	V_T , мл	Компонент, определяющий рН	Формула для расчета рН в зависимости от:		рН	Φ	МО
			V_T , мл	f			
0	0	Сильная кислота HCl	$pH = -\lg C_o$		1,00		
0,500	5,00	Остаток HCl	$pH = -\lg C_{HCl \text{ ост}}$		1,48		
0,900	9,00	Остаток HCl	$pH = -\lg \frac{C_o V_o - C_T V_T}{V_o + V_T}$	$pH = -\lg \left(C_o \frac{1-f}{1+f} \right)$	2,28		
0,990	9,90	Остаток HCl			3,30		
0,999	9,99	Остаток HCl			4,30		
1,000	10,00	Соль NaCl	$pH = \frac{1}{2} pK_w$		7,00		
1,001	10,01	Избыток NaOH	$pH = pK_w + \lg C_{NaOH \text{ изб}}$		9,69		
1,010	10,10	Избыток NaOH	$pH = pK_w + \lg \frac{C_T V_T - C_o V_o}{V_o + V_T}$	$pH = pK_w + \lg \left(C_T \frac{f-1}{f+1} \right)$	10,69		
1,100	11,00	Избыток NaOH			11,68		
1,500	15,00	Избыток NaOH			12,30		

Кривая титрования 0,1 М раствора HCl 0,1 М NaOH



Пример 10.4. Постройте кривую титрования 10 мл 0,1 М раствора кислоты уксусной 0,1 М раствором натрия гидроксида.

Решение: Кривая кислотно-основного титрования представляет собой зависимость рН раствора от объема добавленного титранта.

Каждую исследуемую точку можно рассматривать как задачу на расчет pH раствора, полученного путем смешивания двух растворов: 10 мл раствора кислоты уксусной и фиксированное количество 0,1 М раствора натрия гидроксида.

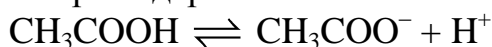
Для построения кривой титрования выбираем опорные точки:

V_T , мл	0	5,0	9,0	9,9	10,0	10,1	11,0	15,0
pH								

1) Расчет pH до точки эквивалентности. В исходный момент времени в растворе содержится только слабая кислота, поэтому pH раствора будет определяться как pH раствора слабой кислоты.

а) Точка, когда $V_T = 0$ мл.

В растворе содержится только кислота уксусная.



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{C_0}$$

$$[\text{H}^+] = x = \sqrt{K_a C_0}$$

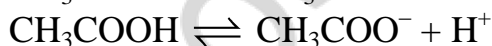
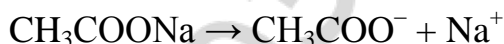
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \sqrt{K_a C_0} = -\lg(K_a C_0)^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \lg K_a C_0 = -\frac{1}{2} (\lg K_a + \lg C_0) =$$

$$= \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg C_0) = 2,88$$

б) Точка полутитрованности: $V_T = 5,0$ мл.

Если к раствору слабой кислоты прибавлять раствор сильного основания, то в результате до точки эквивалентности будет образовываться буферный раствор. pH буферных растворов рассчитывается по уравнению Гендерсона–Хесельбаха.

При добавлении 5,0 мл 0,1М часть кислоты уксусной прореагирует и перейдет в соль.



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Рассчитаем химические количества кислоты и образовавшейся соли:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_0 V_0 = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001 \text{ моль}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COONa}) = C_T V_T = 0,1 \cdot 0,005 = 0,0005 \text{ моль}$$

$$n_{\text{ост}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_0 V_0 - C_T V_T = 0,001 - 0,0005 = 0,0005 \text{ моль}$$

Найдем общий объем раствора, после добавления титранта:

$$V = V_0 + V_T = 0,01 + 0,005 = 0,015 \text{ л}$$

Выразим концентрации соли и оставшейся кислоты:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{n_{\text{ост}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{V}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{\frac{n_{\text{ост}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{V}}{\frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{V}} = K_a \frac{n_{\text{ост}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_o V_o - C_T V_T}{C_T V_T}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg K_a \frac{C_o V_o - C_T V_T}{C_T V_T} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_T V_T}{C_o V_o - C_T V_T} = 4,76$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_T V_T}{C_o V_o - C_T V_T} \quad (10.3)$$

До точки эквивалентности pH остальных точек рассчитываем по формуле (10.3):

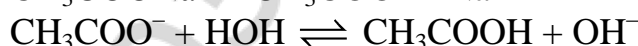
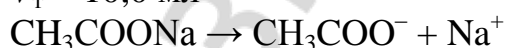
при $V_T = 9,0$ мл pH = 5,71;

при $V_T = 9,9$ мл pH = 6,76.

2) В точке эквивалентности все молекулы кислоты уксусной перейдут в натрия ацетат. Натрия ацетат является солью, образованной слабой кислотой и сильным основанием, следовательно, соль может гидролизаться по аниону, и pH такого раствора будет рассчитываться как pH гидролиза по аниону.

Рассчитываем pH гидролиза CH_3COONa :

$$V_T = 10,0 \text{ мл}$$



$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14 - \text{pOH}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_{\text{соли}}} = \sqrt{\frac{C_{\text{соли}} K_w}{K_a}}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COONa}) = C_o V_o = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001 \text{ моль}$$

$$V = V_o + V_T = 0,01 + 0,01 = 0,02 \text{ л}$$

Выразим концентрацию соли:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{n}{V} = \frac{C_o V_o}{V_o + V_T}$$

Подставим полученное выражение в уравнение для расчета рН:

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= \text{p}K_w - \text{pOH} = \text{p}K_w + \lg[\text{OH}^-] = \\
 &= \text{p}K_w + \lg \sqrt{\frac{C_{\text{соли}} K_w}{K_a}} = \text{p}K_w + \lg \sqrt{\frac{C_o V_o K_w}{(V_o + V_T) K_a}} = \text{p}K_w + \lg \sqrt{\frac{C_o V_o K_w}{(V_o + V_T) K_a}} = \\
 &= \text{p}K_w + \frac{1}{2} \lg \frac{C_o V_o K_w}{(V_o + V_T) K_a} = \text{p}K_w + \frac{1}{2} \lg K_w - \frac{1}{2} \lg K_a + \frac{1}{2} \lg \frac{C_o V_o}{V_o + V_T} = \\
 &= \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \lg K_a + \frac{1}{2} \lg \frac{C_o V_o}{V_o + V_T} = \frac{1}{2} (\text{p}K_w + \text{p}K_a + \lg \frac{C_o V_o}{V_o + V_T}) \\
 \text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{p}K_w + \text{p}K_a + \lg \frac{C_o V_o}{V_o + V_T}) = 8,73
 \end{aligned}$$

3) После точки эквивалентности в растворе будет содержаться натрия ацетат и избыточное количество натрия гидроксида. Поскольку в растворе присутствует сильное основание, то гидролиз подавляется, и рН полученного раствора рассчитывается как рН раствора, содержащего только сильное основание.

рН раствора после точки эквивалентности определяется избытком титранта:

а) при $V_T = 10,1$

$$n_{\text{изб}}(\text{NaOH}) = C_T V_T - C_o V_o = 0,0101 \cdot 0,1 - 0,01 \cdot 0,1 = 0,00001 \text{ моль}$$

$$V = V_o + V_T = 0,0101 + 0,01 = 0,0201 \text{ л}$$

Концентрация оставшейся щелочи после реакции:

$$C_{\text{соли}}(\text{NaOH}) = \frac{n_{\text{изб}}(\text{NaOH})}{V} = \frac{C_T V_T - C_o V_o}{V_o + V_T}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg \frac{C_T V_T - C_o V_o}{V_o + V_T} = 10,69$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg \frac{C_T V_T - C_o V_o}{V_o + V_T} \quad (10.4)$$

Для остальных точек рН рассчитываем по полученной формуле (10.4):

б) при $V_T = 11,0$ мл рН = 11,68;

в) при $V_T = 15,0$ мл рН = 12,30.

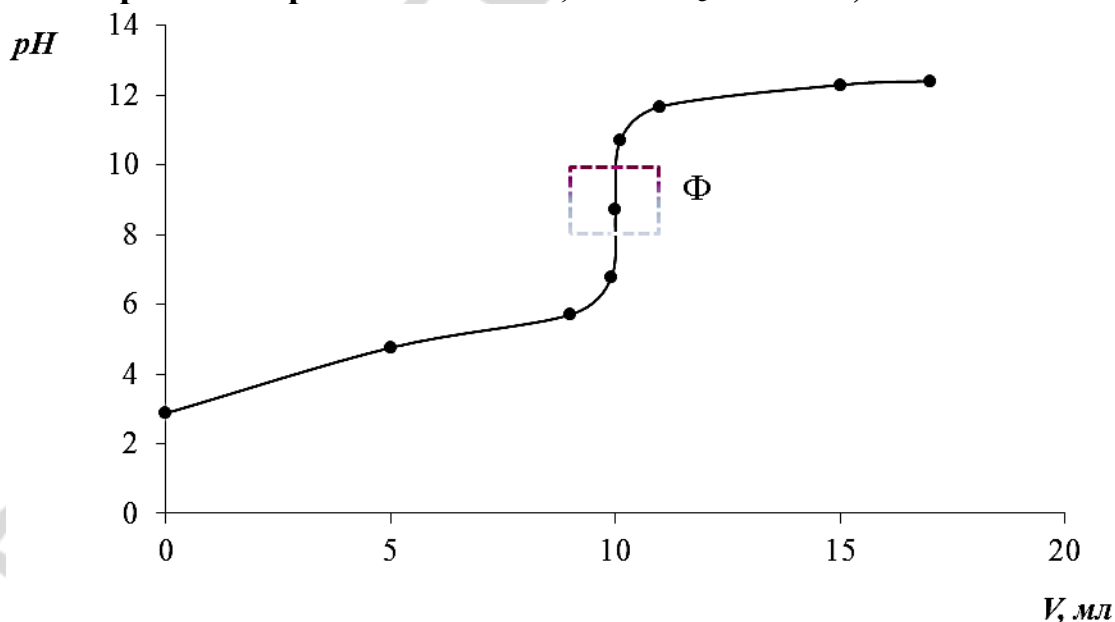
В табл. 2 приведены полученные результаты и расчетные формулы для построения кривой титрования в двух вариантах:

1) в зависимости от объема титранта;

2) в зависимости от фактора оттитрованности f .

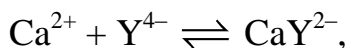
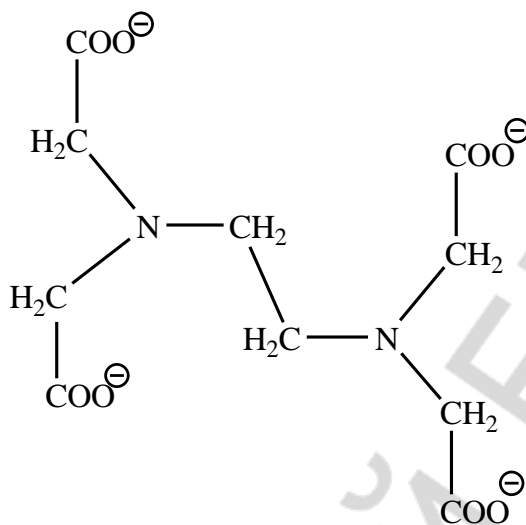
Таблица 2

f	V_T , мл	Компонент, определяющий pH	Формула для расчета pH в зависимости от:		pH	Φ
			V_T , мл	f		
0	0	Слабая кислота CH_3COOH	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg C_0)$		2,88	
0,50	5,0	Буферная смесь $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$		4,76	
0,90	9,0		$\text{pH} = \text{p}K_a +$	$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{1-f}{f}$	5,71	
0,99	9,9		$+\lg \frac{C_T V_T}{C_0 V_0 - C_T V_T}$		6,76	
1,00	10,0	Слабое основание CH_3COO^-	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_a + \lg C(\text{CH}_3\text{COO}^-))$		8,73	
			$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_a + \lg \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_T})$	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_a + \lg \frac{C_0 V_0}{1+f})$		
1,01	10,1	Сильное основание OH^-	$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg C_{\text{NaOH изб}}$		10,70	
1,10	11,0		$\text{pH} = \text{p}K_w +$	$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg(C_T \frac{f-1}{1+f})$	11,68	
1,50	15,0		$+\lg \frac{C_T V_T - C_0 V_0}{V_0 + V_T}$		12,30	

Кривая титрования 10 мл 0,1 М CH_3COOH 0,1 М NaOH 

Пример 10.5. Постройте кривую титрования 10 мл 0,1 М раствора кальция хлорида 0,1 М раствором натрия этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) при $\text{pH} = 9$. $\beta = 10^{10,57}$.

Решение: Трилометрическое титрование основано на реакции образования комплексов натрия этилендиаминтетраацетата с металлами. В результате реакции образуются комплексы с соотношением металла-комплексообразователя и лиганда 1 к 1.



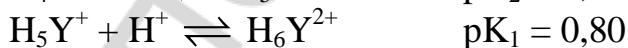
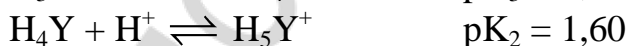
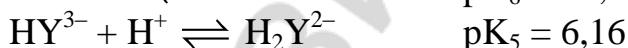
где Y^{4-} — анион ЭДТА обозначение эдетат-иона.

Необходимо рассчитать условную константу образования трилоного комплекса кальция при заданном значении pH.

$$\beta' = \beta \cdot \alpha(\text{Ca}^{2+}) \cdot \alpha(\text{Y}^{4-}) = \beta \cdot \alpha(\text{Y}^{4-})$$

$$\alpha(\text{Y}^{4-}) = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_5\text{Y}^{+}] + [\text{H}_6\text{Y}^{2+}]}$$

В молекуле натрия эдетата шесть кислотно-основных центров и каждый из них может протонироваться, следовательно, можно предположить существование шести равновесий:



Выразим равновесные концентрации всех форм натрия эдетата через $[\text{H}^{+}]$ и $[\text{Y}^{4-}]$:

$$K_6 = \frac{[\text{Y}^{4-}][\text{H}^{+}]}{[\text{HY}^{3-}]}$$

$$[\text{HY}^{3-}] = \frac{[\text{Y}^{4-}][\text{H}^{+}]}{K_6}$$

$$K_5 = \frac{[\text{H}^{+}][\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} = \frac{[\text{Y}^{4-}][\text{H}^{+}]^2}{K_6[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}$$

$$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = \frac{[\text{Y}^{4-}][\text{H}^{+}]^2}{K_5 K_6}$$

$$\begin{aligned}
 K_4 &= \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} = \frac{[Y^{4-}][H^+]^3}{K_5K_6[H_3Y^-]} & [H_3Y^-] &= \frac{[Y^{4-}][H^+]^3}{K_4K_5K_6} \\
 K_3 &= \frac{[H^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]} = \frac{[Y^{4-}][H^+]^4}{K_4K_5K_6[H_4Y]} & [H_4Y] &= \frac{[Y^{4-}][H^+]^4}{K_3K_4K_5K_6} \\
 K_2 &= \frac{[H^+][H_4Y]}{[H_5Y^+]} = \frac{[Y^{4-}][H^+]^5}{K_3K_4K_5K_6[H_5Y^+]} & [H_5Y^+] &= \frac{[Y^{4-}][H^+]^5}{K_2K_3K_4K_5K_6} \\
 K_1 &= \frac{[H^+][H_5Y^+]}{[H_6Y^{2+}]} = \frac{[Y^{4-}][H^+]^6}{K_2K_3K_4K_5K_6[H_6Y^{2+}]} & [H_6Y^{2+}] &= \frac{[Y^{4-}][H^+]^6}{K_1K_2K_3K_4K_5K_6}
 \end{aligned}$$

Полученные уравнения подставим в уравнение для мольной доли $[Y^{4-}]$:

$$\begin{aligned}
 \alpha(Y^{4-}) &= \frac{[Y^{4-}]}{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] + [H_5Y^+] + [H_6Y^{2+}]} = \\
 &= \frac{[Y^{4-}]}{[Y^{4-}] + \frac{[Y^{4-}][H^+]}{K_6} + \frac{[Y^{4-}][H^+]^2}{K_5K_6} + \frac{[Y^{4-}][H^+]^3}{K_4K_5K_6} + \frac{[Y^{4-}][H^+]^4}{K_3K_4K_5K_6} + \frac{[Y^{4-}][H^+]^5}{K_2K_3K_4K_5K_6} + \frac{[Y^{4-}][H^+]^6}{K_1K_2K_3K_4K_5K_6}}
 \end{aligned}$$

В полученном уравнении сократим равновесную концентрацию $[Y^{4-}]$ и домножим и числитель и знаменатель дроби на $K_1K_2K_3K_4K_5K_6$:

$$\begin{aligned}
 \alpha(Y^{4-}) &= \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_6} + \frac{[H^+]^2}{K_5K_6} + \frac{[H^+]^3}{K_4K_5K_6} + \frac{[H^+]^4}{K_3K_4K_5K_6} + \frac{[H^+]^5}{K_2K_3K_4K_5K_6} + \frac{[H^+]^6}{K_1K_2K_3K_4K_5K_6}} = \\
 &= \frac{K_1K_2K_3K_4K_5K_6}{K_1K_2K_3K_4K_5K_6 + K_1K_2K_3K_4K_5[H^+] + K_1K_2K_3K_4[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^4 + K_1[H^+]^5 + [H^+]^6} \\
 \alpha(Y^{4-}) &= 5,2 \cdot 10^{-2} \\
 \beta' &= \beta \cdot \alpha(Y^{4-}) = 1,93 \cdot 10^9
 \end{aligned}$$

Комплексонометрическая кривая титрования строится как зависимость pMe от V_T .

V_T , мл	0	5,00	9,00	9,90	9,99	10,00	10,01	10,10	11,00	15,00
pCa^{2+}										

$$pMe = -\lg[Me^{n+}]$$

$$pCa^{2+} = -\lg[Ca^{2+}]$$

1) До точки эквивалентности:

$$pCa^{2+} = -\lg[Ca^{2+}] = -\lg C_{ост}$$

а) при $V_T = 0$ мл $C_{ост} = C_0$

$$pCa^{2+} = -\lg[Ca^{2+}] = -\lg C_0 = -\lg 0,1 = 1,00$$

б) $V_T = 5,00$ мл

Найдем химическое количество кальция хлорида и натрия эдетата:

$$n(Ca^{2+}) = C_0 V_0 = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001 \text{ моль}$$

$$n(Y^{4-}) = C_T V_T = 0,1 \cdot 0,005 = 0,0005 \text{ моль}$$

$$V = V_0 + V_T = 0,01 + 0,005 = 0,015 \text{ л}$$

Концентрация Ca^{2+} до точки эквивалентности:

$$C_{\text{ост}} = \frac{n_{\text{ост}}}{V} = \frac{C_0V_0 - C_TV_T}{V_0 + V_T}$$

$$\text{pCa}^{2+} = -\lg[\text{Ca}^{2+}] = -\lg C_{\text{ост}} = -\lg \frac{C_0V_0 - C_TV_T}{V_0 + V_T} = 1,48$$

Для всех точек, до точки эквивалентности, pCa^{2+} рассчитывается по выведенной формуле:

$$\text{pCa}^{2+} = -\lg[\text{Ca}^{2+}] = -\lg C_{\text{ост}} = -\lg \frac{C_0V_0 - C_TV_T}{V_0 + V_T}$$

в) при $V_T = 9,00$ $\text{pCa}^{2+} = 2,28$;

г) при $V_T = 9,90$ $\text{pCa}^{2+} = 3,29$;

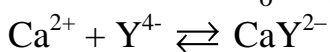
д) при $V_T = 9,99$ $\text{pCa}^{2+} = 4,30$.

2) Точка эквивалентности:

$$V_T = V_0.$$

В результате реакции образуется достаточно устойчивый комплекс, который практически не диссоциирует ($\beta' = 1,93 \cdot 10^9$), следовательно, можно считать, что равновесная концентрация комплекса равна:

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{n}{V} = \frac{C_0V_0}{V_0 + V_0}$$



$$C(\text{Ca}^{2+}) = [\text{Ca}^{2+}] = C(\text{Y}^{4-})$$

$$\beta' = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{x^2}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = x = \sqrt{\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{\beta'}}$$

$$\begin{aligned} \text{pCa}^{2+} &= -\lg[\text{Ca}^{2+}] = -\lg \sqrt{\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{\beta'}} = -\lg \sqrt{\frac{\frac{C_0V_0}{V_0 + V_T}}{\beta'}} = -\frac{1}{2} \lg \frac{C_0V_0}{(V_0 + V_T)\beta'} = \\ &= \frac{1}{2} \lg \beta' - \frac{1}{2} \lg \frac{C_0V_0}{V_0 + V_T} = \frac{1}{2} (\lg \beta' - \lg \frac{C_0V_0}{V_0 + V_T}) = 5,28 \end{aligned}$$

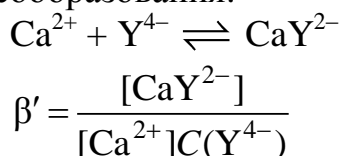
pCa^{2+} для т.э. рассчитывается по выведенной формуле:

$$\text{pCa}^{2+} = \frac{1}{2} (\lg \beta' - \lg \frac{C_0V_0}{V_0 + V_T})$$

3) pCa^{2+} после точки эквивалентности в растворе появляется избыток титранта:

а) $V_T = 10,01$ мл

Запишем равновесие комплексообразования и выразим константу комплексообразования:



Из константы комплексообразования выразим равновесную концентрацию ионов кальция:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{\beta' C(\text{Y}^{4-})}$$

Далее выразим равновесную концентрацию комплекса и лиганда, а затем полученные выражения подставим в уравнение, для равновесной концентрации ионов кальция:

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{n}{V} = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_T}$$

$$C(\text{Y}^{4-}) = \frac{n_{\text{изб}}}{V} = \frac{C_T V_T - C_0 V_0}{V_0 + V_T}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{\beta' C(\text{Y}^{4-})} = \frac{\frac{C_0 V_0}{V_0 + V_T}}{\beta' \frac{C_T V_T - C_0 V_0}{V_0 + V_T}} = \frac{C_0 V_0}{\beta' (C_T V_T - C_0 V_0)}$$

Рассчитаем pCa^{2+} :

$$\text{pCa}^{2+} = -\lg[\text{Ca}^{2+}] = -\lg \frac{C_0 V_0}{\beta' (C_T V_T - C_0 V_0)} = \lg \beta' - \lg \frac{C_0 V_0}{C_T V_T - C_0 V_0} = 6,29$$

Расчет pCa^{2+} после точки эквивалентности рассчитывается по формуле:

$$\text{pCa}^{2+} = \lg \beta' - \lg \frac{C_0 V_0}{C_T V_T - C_0 V_0}$$

б) при $V_T = 10,10$ мл $\text{pCa}^{2+} = 7,29$;

в) при $V_T = 11,00$ мл $\text{pCa}^{2+} = 8,29$;

г) при $V_T = 15,00$ мл $\text{pCa}^{2+} = 9,00$.

В табл. 3 приведены полученные результаты и расчетные формулы для построения кривой титрования в двух вариантах:

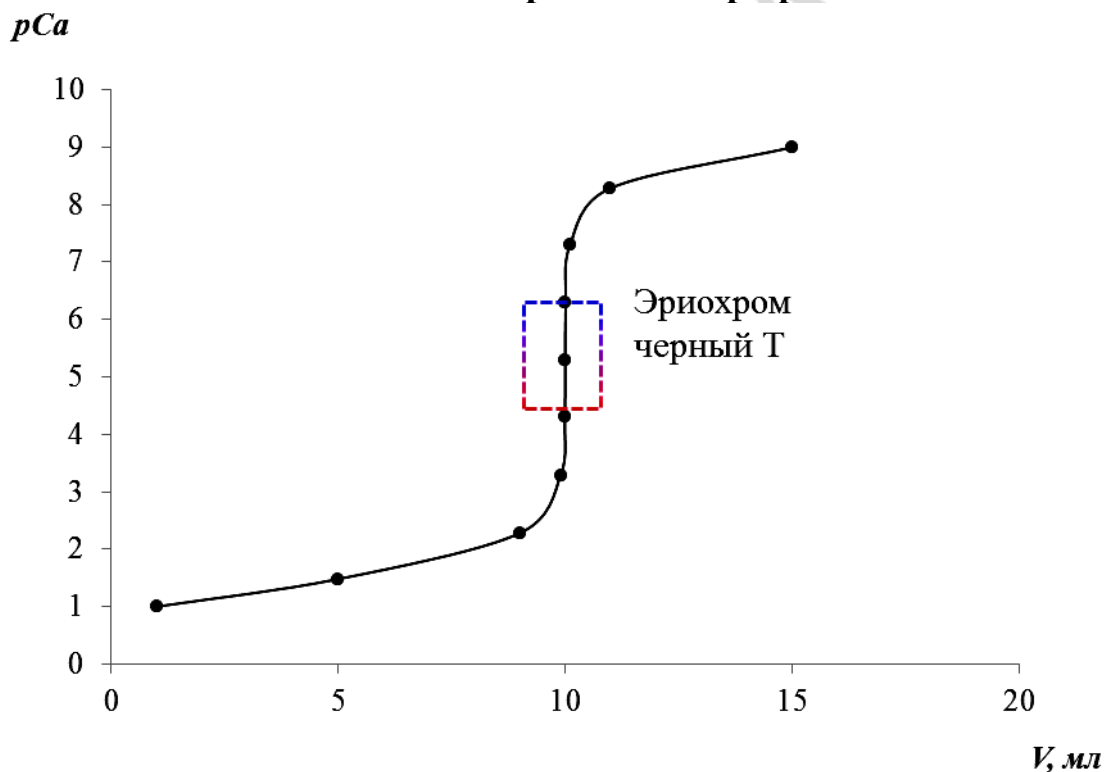
1) в зависимости от объема титранта;

2) в зависимости от фактора оттитрованности f .

Таблица 3

f	V_T , мл	Формула для расчета pCa в зависимости от:		pCa	Ind
		V_T , мл	f		
0	0	$pCa = -\lg C_0$		1,00	
0,50	5,00	$pCa = -\lg C(CaCl_2)_{ост}$		1,48	
0,90	9,00	$pCa = -\lg \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T}$	$pCa = -\lg(C_0 \frac{1-f}{1+f})$	2,28	
0,99	9,90			3,29	
0,999	9,99			4,30	
1,00	10,00	$pCa = \frac{1}{2}(\lg \beta' - \lg \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_T})$	$pCa = \frac{1}{2}(\lg \beta' - \lg \frac{C_0}{1-f})$	5,29	
1,01	10,01	$pCa = \lg \beta' - \lg \frac{C_0 V_0}{C_T V_T - C_0 V_0}$	$pCa = \lg \beta' - \lg \frac{C_0}{C_T (f-1)}$	6,29	
1,05	10,10			7,29	
1,10	11,00			8,29	
1,50	15,00			9,00	

Кривая титрования 10 мл 0,1 М $CaCl_2$ 0,1 М раствором натрия этилендиаминтетраацетата при $pH = 9$

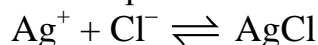


Пример 10.6. Постройте кривую титрования 10 мл раствора натрия хлорида 0,1 М серебра нитратом. $K_S = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Решение: Кривая титрования строится как зависимость pCl^- от объема добавленного титранта.

$$pCl^- = -\lg[Cl^-]$$

В системе протекает следующая реакция:



Выбираем точки, необходимые для построения кривой:

V_T , мл	0	5,00	9,00	9,90	9,99	10,00	10,01	10,10	11,00	15,00
pCl ⁻										

1) До точки эквивалентности pCl⁻ рассчитывается как:

$$pCl^- = -\lg[Cl^-] = -\lg C_{\text{ост}}$$

а) $V_T = 0$ мл

$$C_{\text{ост}} = C_0$$

$$pCl^- = -\lg C_0 = -\lg 0,1 = 1,00$$

б) $V_T = 5,00$ мл

$$pCl^- = -\lg C_{\text{ост}} = -\lg \frac{n_{\text{ост}}}{V}$$

Так как в реакции соотношение Ag⁺ и Cl⁻ 1 : 1, то:

$$n_{\text{ост}} = n_0 - n_T = C_0 V_0 - C_T V_T$$

$$V = V_0 + V_T$$

$$pCl^- = -\lg C_{\text{ост}} = -\lg \frac{n_{\text{ост}}}{V} = -\lg \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T} = 1,48$$

Для всех точек, до точки эквивалентности рассчитываем pCl⁻ по выведенной выше формуле:

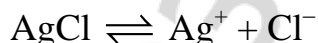
$$pCl^- = -\lg \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T}$$

в) при $V_T = 9,00$ pCl⁻ = 2,28;

г) при $V_T = 9,90$ pCl⁻ = 3,29;

д) при $V_T = 9,99$ pCl⁻ = 4,30.

2) В точке эквивалентности равновесные концентрации ионов серебра и хлора равны, в результате в системе устанавливается равновесие растворения:

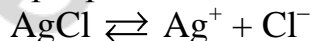


$$K_S = [Ag^+][Cl^-] = x^2$$

$$x = [Cl^-] = \sqrt{K_S}$$

$$pCl^- = -\lg \sqrt{K_S} = 4,87$$

3) После точки эквивалентности в растворе будет находиться осадок хлорида серебра и избыточное количество Ag⁺:



Выразим константу данной реакции:

$$K_S = [Ag^+][Cl^-]$$

Из уравнения для константы найдем равновесную концентрацию [Cl⁻]:

$$[Cl^-] = \frac{K_S}{[Ag^+]}$$

$$pCl^- = -\lg[Cl^-] = -\lg \frac{K_S}{[Ag^+]}$$

Для того чтобы построить кривую титрования после точки эквивалентности, необходимо рассчитать концентрацию избытка ионов серебра:

$$[Ag^+] = \frac{n_{изб}}{V}$$

$$n_{изб} = n_T - n_0 = C_T V_T - C_0 V_0$$

$$V = V_0 + V_T$$

$$pCl^- = -\lg[Cl^-] = -\lg \frac{K_S}{[Ag^+]} = -\lg \frac{K_S}{\frac{n_{изб}}{V}} = -\lg \frac{VK_S}{n_{изб}} = -\lg \frac{(V_0 + V_T)K_S}{C_T V_T - C_0 V_0} =$$

$$= pK_S + \lg \frac{C_T V_T - C_0 V_0}{V_0 + V_T}$$

$$pCl^- = pK_S + \lg \frac{C_T V_T - C_0 V_0}{V_0 + V_T}$$

а) при $V_T = 10,01$ мл $pCl^- = 5,45$;

б) при $V_T = 10,10$ мл $pCl^- = 6,45$;

в) при $V_T = 11,00$ мл $pCl^- = 7,43$;

г) при $V_T = 15,00$ мл $pCl^- = 8,05$.

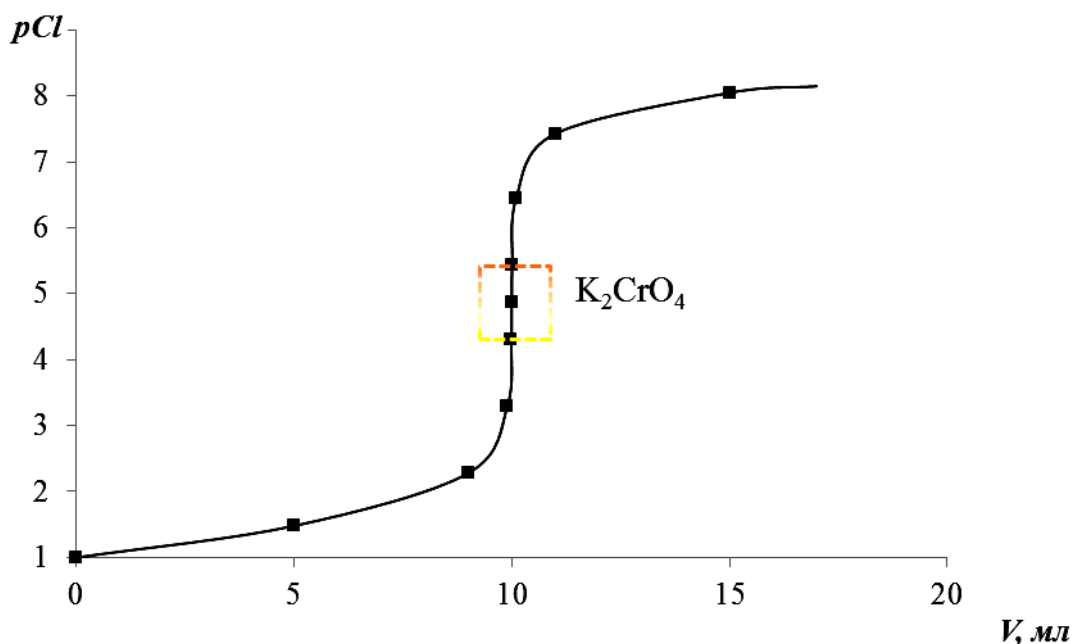
В табл. 4 приведены полученные результаты и расчетные формулы для построения кривой титрования в двух вариантах:

- 1) в зависимости от объема титранта;
- 2) в зависимости от фактора оттитрованности f .

Таблица 4

f	V_T , мл	Формула для расчета pCl в зависимости от:		pCl (0,1 M NaCl)	Ind
		V_T , мл	f		
0	0	$pCl = -\lg C_0$		1,00	
0,50	5,00	$pCl = -\lg C_{NaCl\text{ ост}}$		1,48	
0,90	9,00	$pCl = -\lg \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T}$	$pCl = -\lg(C_0 \frac{1-f}{1+f})$	2,28	
0,90	9,90			2,59	
0,99	9,99			3,30	
1,00	10,00	$pCl = \frac{1}{2} pK_S$		4,87	
1,001	10,01	$pCl = pK_S + \lg C(AgNO_3)_{изб}$		5,44	
1,01	10,10	$pCl = pK_S + \lg \frac{C_T V_T - C_0 V_0}{V_0 + V_T}$	$pCl = pK_S + \lg(C_T \frac{f-1}{f+1})$	6,56	
1,10	11,00			7,43	
1,50	15,00			8,05	

Кривая титрования 10 мл 0,1 М NaCl 0,1 М AgNO₃



Пример 10.7. Постройте кривую титрования 10 мл 0,1 М FeCl₂ раствором 0,01667 М K₂Cr₂O₇ при pH = 2.

Решение: Кривая окислительно-восстановительного титрования представляет собой зависимость потенциала от объема титранта.

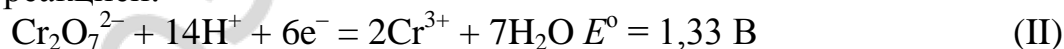
Выбираем точки, необходимые для построения кривой:

V _T , мл	1,00	5,00	9,00	9,90	9,99	10,00	10,01	10,10	11,00	15,00
E, В										

До точки эквивалентности потенциал системы задается полуреакцией:



После точки эквивалентности потенциал системы задается следующей полуреакцией:

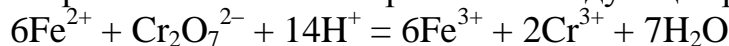


Потенциал данной полуреакции зависит от концентрации (активности) протонов. Необходимо пересчитать значение E^{0'} при заданном значении pH. Запишем уравнение Нернста для полуреакции:

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

$$E^{0'} = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg [\text{H}^+]^{14} = 1,33 \text{ В} + \frac{0,059}{6} 14 \lg 0,01 = 1,05 \text{ В}$$

При титровании в системе протекает следующая реакция:



Стехиометрия реакции n₂ к n₁ или 6 : 1.

Кривая окислительно-восстановительного титрования не строится с точки $V_T = 0$, т. к. невозможно рассчитать содержание Fe^{3+} .

1) До точки эквивалентности в титруемом растворе будут находиться ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} и потенциал системы будет определяться только полуреакцией (I).

Следовательно, потенциал системы до точки эквивалентности будет рассчитываться по уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\text{Ox}}{\text{Red}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Ионов Fe^{3+} образуется в n_2 раз больше, чем вступило в реакцию ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{n(\text{Fe}^{3+})}{V} = \frac{\frac{n_2}{n_1} C_T V_T}{V_T + V_0}$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = n_0(\text{Fe}^{2+}) - n_{\text{прореаг}}(\text{Fe}^{2+}) = C_0 V_0 - \frac{n_2}{n_1} C_T V_T$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{V} = \frac{C_0 V_0 - \frac{n_2}{n_1} C_T V_T}{V_0 + V_T}$$

Подставим выраженные значения концентраций $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{Fe}^{2+}]$ в уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{\frac{\frac{n_2}{n_1} C_T V_T}{V_0 + V_T}}{\frac{C_0 V_0 - \frac{n_2}{n_1} C_T V_T}{V_0 + V_T}} = \\ &= E^{\circ} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{\frac{n_2}{n_1} C_T V_T}{C_0 V_0 - \frac{n_2}{n_1} C_T V_T} \end{aligned}$$

Потенциал системы до точки эквивалентности:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{\frac{n_2}{n_1} C_T V_T}{C_0 V_0 - \frac{n_2}{n_1} C_T V_T}$$

- а) при $V_T = 1,00$ мл $E = 0,714$ В;
 б) при $V_T = 5,00$ мл $E = 0,771$ В;
 в) при $V_T = 9,00$ мл $E = 0,827$ В;
 г) при $V_T = 9,90$ мл $E = 0,889$ В;
 д) при $V_T = 9,99$ мл $E = 0,954$ В.

2) Точка эквивалентности:

В точке эквивалентности потенциалы полуреакции (I) и (II) равны:

$$\begin{cases} E = E^{o'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ E = E^o + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \end{cases}$$

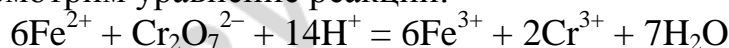
В результате получаем систему из двух уравнений. Умножим первое уравнение на n_2 , а второе уравнение на n_1 и найдем сумму двух уравнений:

$$\begin{cases} n_2 E = n_2 E^{o'} + 0,059 n_2 \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ n_1 E = n_1 E^o + 0,059 n_1 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \end{cases}$$

$$n_1 E + n_2 E = n_1 E^o + n_2 E^{o'} + 0,059 n_2 \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = \frac{n_1 E^o + n_2 E^{o'}}{n_1 + n_2} + \frac{0,059}{n_1 + n_2} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2[\text{Fe}^{2+}]}$$

Рассмотрим уравнение реакции:



Равновесие данной реакции сильно смещено вправо, в результате в точке эквивалентности:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

$$E = \frac{n_1 E^o + n_2 E^{o'}}{n_1 + n_2} + \frac{0,059}{n_1 + n_2} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2[\text{Fe}^{2+}]} =$$

$$= \frac{n_1 E^o + n_2 E^{o'}}{n_1 + n_2} + \frac{0,059}{n_1 + n_2} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]3[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

$$E = \frac{n_1 E^o + n_2 E^{o'}}{n_1 + n_2} + \frac{0,059}{n_1 + n_2} \lg \frac{1}{2[\text{Cr}^{3+}]} = \frac{n_1 E^o + n_2 E^{o'}}{n_1 + n_2} - \frac{0,059}{n_1 + n_2} \lg 2[\text{Cr}^{3+}]$$

В точке эквивалентности наблюдается следующее равенство:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = \frac{n_2}{n_1} n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{3} = \frac{C_0 V_0}{3(V_0 + V_T)}$$

$$E = \frac{n_1 E^{\circ} + n_2 E^{\circ'}}{n_1 + n_2} - \frac{0,059}{n_1 + n_2} \lg 2 \frac{C_0 V_0}{3(V_0 + V_T)} = 1,016\text{В}$$

4) После точки эквивалентности потенциал системы будет описываться полуреакцией (II). Запишем уравнение Нернста для полуреакции (II):

$$E = E^{\circ'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{n_{\text{изб}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{V} = \frac{C_T V_T - \frac{n_1}{n_2} C_0 V_0}{V_0 + V_T}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{C_0 V_0}{3(V_0 + V_T)}$$

$$E = E^{\circ'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{C_T V_T - \frac{n_1}{n_2} C_0 V_0}{\left(\frac{C_0 V_0}{3(V_0 + V_T)}\right)^2} = E^{\circ'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{9(C_T V_T - \frac{n_1}{n_2} C_0 V_0)(V_0 + V_T)}{(C_0 V_0)^2}$$

- а) при $V_T = 10,01$ мл $E = 1,027\text{В}$;
- б) при $V_T = 10,10$ мл $E = 1,035\text{В}$;
- в) при $V_T = 11,00$ мл $E = 1,051\text{В}$;
- г) при $V_T = 15,00$ мл $E = 1,055\text{В}$.

В табл. 5 приведены полученные результаты и расчетные формулы для построения кривой титрования в двух вариантах:

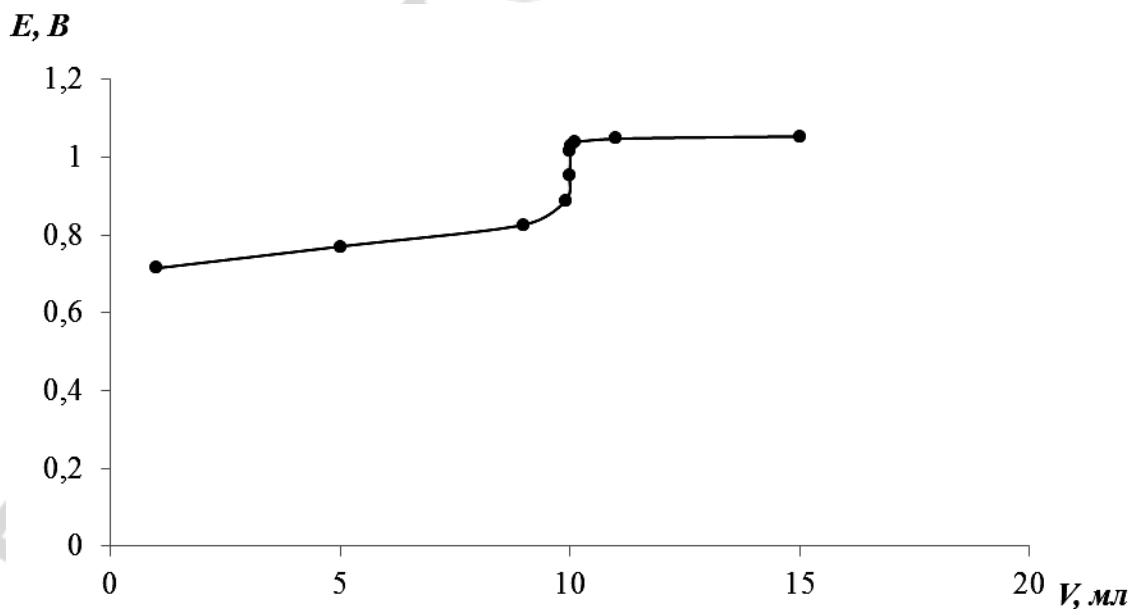
- 1) в зависимости от объема титранта;
- 2) в зависимости от фактора оттитрованности f .

Таблица 5

V_T , мл	Формула для расчета E :	E , В	ДФА
1,00	$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$	0,715	
5,00		0,771	
9,00		0,827	
9,90	$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{\frac{n_2}{n_1} C_T V_T}{C_0 V_0 - \frac{n_2}{n_1} C_T V_T} + x$	0,889	
9,99		0,954	
10,00	$E = \frac{n_1 E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + n_2 E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0}{n_1 + n_2} + y$	1,016	
10,01	$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$	1,031	
10,10		1,039	
11,00	$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{C_T V_T - \frac{n_1}{n_2} C_0 V_0}{\frac{n_1}{n_2} C_0 V_0} + z$	1,048	
15,00		1,054	

Слагаемое x , y , z появляется для полиядерных частиц и выводится отдельно для каждого случая (см. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), кривые в данном случае не симметричны.

Кривая титрования 10 мл 0,1 М FeCl_2 0,01667 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при pH = 2



Задачи для решения:

1. К 10 мл раствора аммония хлорида неизвестной концентрации добавили избыток натрия гидроксида в размере 10 мл с концентрацией 0,1 М. Затем раствор выпарили досуха, а полученный сухой остаток растворили в 10 мл воды. На титрование полученного раствора затратили 8 мл 0,1 М HCl. Определите концентрацию NH_4^+ в начальном растворе.

2. Рассчитайте концентрацию кислоты хлористоводородной в 200 мл раствора, если на титрование 10 мл данного раствора потребовалось 8,4 мл 0,05 М раствора натрия гидроксида.

3. Рассчитайте массу калия гидроксида, который потребуется для приготовления 150 мл раствора, если на титрование 5 мл этого раствора необходимо затратить 8,8 мл 0,01 М раствора кислоты хлористоводородной.

4. Рассчитайте, какой суммарный объем 0,05 М раствора кислоты хлористоводородной потребуется для титрования 20 мл 0,02 М раствора натрия карбоната. Рассчитайте рН точки эквивалентности.

5. Рассчитайте, какой объем 0,01 М натрия гидроксида добавили к 10 мл 0,05 М раствора кислоты уксусной, если рН полученного раствора равен 4.

6. Рассчитайте концентрацию калия гидроксида в 100 мл раствора, если на титрование 10 мл такого раствора затратили 18,6 мл 0,05 М раствора кислоты хлористоводородной.

7. 1 г гидроксида натрия растворили в 1 л. Из полученного раствора отобрали 10 мл и оттитровали при помощи 22,5 мл 0,01 М HCl. Рассчитайте массовую долю индифферентных примесей в пробе NaOH.

8. Навеску 0,1 г, содержащую хлорид аммония и хлорид натрия, растворили в 100 мл воды. К 10 мл полученного раствора добавили 10 мл 0,01 М гидроксида натрия. Полученный раствор упарили досуха, растворили в 20 мл воды и оттитровали при помощи 8,2 мл 0,01 М HCl. Рассчитайте массу хлорида натрия в навеске.

9. Рассчитайте индикаторные ошибки титрования 0,1 М HCl раствором 0,1 М NaOH, если в качестве индикаторов использовались:

А) метилоранж $pT = 4$; Б) фенолфталеин $pT = 9$.

10. Рассчитайте индикаторные ошибки титрования 0,01 М HCl раствором 0,01 М KOH, если в качестве индикаторов использовались:

А) метилоранж $pT = 4$; Б) фенолфталеин $pT = 9$.

11. Пробу массой 0,2 г образца PbO растворили в HNO_3 концентрированной. К раствору добавили 50,00 мл 0,0500 М натрия эдетата, 10 мл аммиачного буферного раствора и индикатор. Для титрования избытка натрия этилендиаминтетраацетата ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) израсходовано 32,2 мл 0,0500 М ZnSO_4 . Рассчитайте массовую долю PbO в образце.

12. 0,3 г цинка хлорида растворили в 50 мл воды. Рассчитайте, какой объем 0,05 М натрия этилендиаминтетраацетата потребуется на титрование 20 мл данного раствора.

13. Определите, сколько граммов натрия сульфата содержится в растворе, если известно, что если к 10 мл такого раствора прибавить 1 г бария хлорида, то на титрование полученного раствора необходимо затратить 11,6 мл 0,01 М раствора натрия этилендиаминтетраацетата. Изменением объема при растворении бария хлорида пренебречь.

14. Навеску магния сульфата гептагидрата массой 0,1888 г растворили в дистиллированной воде и получили 500 мл раствора. Затем 50 мл полученного раствора оттитровали при помощи 22,4 мл раствора натрия этилендиаминтетраацетата. Определите концентрацию натрия эдетата.

15. Навеску 0,1 г кристаллогидрата кальция хлорида растворили в 100 мл воды. 10 мл полученного раствора оттитровали при помощи 5,2 мл 0,01 М натрия этилендиаминтетраацетата. Рассчитайте массовую долю хлорида кальция в кристаллогидрате.

16. Какой объем 0,01 М раствора натрия этилендиаминтетраацетата необходимо затратить на титрование 10 мл раствора, полученного путем растворения 0,5 г цинка хлорида в 1 литре воды.

17. Определите массу натрия хлорида в 1 литре раствора, если на титрование 10 мл такого раствора было израсходовано 12,6 мл 0,01 М раствора серебра нитрата.

18. Определите, какой объем 0,1 М раствора серебра нитрата необходимо затратить на титрование 20 мл раствора калия йодида, полученного путем растворения 2 г KI в 20 мл воды. Изменением объема при растворении пренебречь.

19. Определите концентрацию калия хлорида в растворе, если на титрование 10 мл такого раствора было израсходовано 5,6 мл 0,02 М раствора ртути (I) нитрата.

20. Определите, какой объем 0,05 % раствора ртути (I) нитрата необходимо затратить на титрование 10 мл 0,09 % раствора натрия хлорида. Плотность растворов считать равной 1 г/см³.

21. Определите, сколько граммов калия бромиды растворили в 1 литре раствора, если на титрование 10 мл такого раствора израсходовали 6,4 мл 0,05 М раствора серебра нитрата.

22. Навеску серебра нитрата массой 0,068 г растворили в 15 мл воды и оттитровали при помощи 11 мл калия хлорида. Определите концентрацию титранта.

23. К 10 мл кислого раствора калия дихромата прибавили избыток калия йодида (10 мл KI с концентрацией 0,2 М). Определите, сколько граммов калия дихромата содержится в начальном растворе, если на титрование выделившегося йода затратили 12 мл 0,05 М раствора натрия тиосульфата.

24. Пробу объемом 100 мл раствора, содержащего натрия тиосульфат и натрия гидрокарбонат, разбавили водой до 250 мл. Для титрования 25 мл полученного раствора потребовалось 12 мл 0,1 М раствора $1/2 I_2$. Рассчитайте массовую концентрацию (г/л) натрия тиосульфата в анализируемом растворе.

25. Пробу массой 0,5650 г образца меди сульфата пентагидрата растворили в 25 мл воды. К полученному раствору прибавили необходимые количества кислоты серной и калия йодида. Для титрования выделившегося йода потребовалось 21 мл 0,1 М натрия тиосульфата. Определите массовую долю (%) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

26. Пробу образца кислоты аскорбиновой ($1/2 M = 88,05$) с инертным разбавителем растворили в 50 мл воды. К раствору прибавили избыток KI, крахмал и подкислили кислотой хлористоводородной. При титровании аликвоты 10 мл полученного раствора израсходовано 14 мл 0,1 М $1/6 KIO_3$. Рассчитайте массу кислоты аскорбиновой в пробе.

27. 10 мл раствора гидразина разбавили до 50 мл. Затем 20 мл полученного раствора оттитровали при помощи 13 мл 0,02 М KIO_3 . Определите массовую концентрацию гидразина в начальном растворе.

28. Водный раствор $FeSO_4$ объемом 10 мл разбавили до 100 мл. 25 мл полученного раствора оттитровали при помощи 12 мл 0,01 М кислого раствора калия перманганата. Рассчитайте массу $FeSO_4$ в исходном растворе.

29. 10 мл водного раствора глицерина разбавили до 100 мл. 10 мл полученного раствора оттитровали при помощи 12 мл 0,5 М щелочного $KMnO_4$. Найдите массу спирта в исходном растворе.

30. Определите массу калия перманганата, которую необходимо растворить в 100 мл щелочного раствора, чтобы на титрование 10 мл 0,01 М раствора глицерина потребовалось 12 мл титранта. Изменением объема раствора при растворении соли пренебречь.

31. Навеску новокаина 3 г ($M = 272,78$) растворили в воде и получили 200 мл раствора. Затем 40 мл полученного раствора оттитровали при помощи 21 мл 0,1 М раствора натрия нитрита. Определите массовую долю новокаина в навеске.

32. Навеску 2 г аланина растворили в 100 мл воды. Рассчитайте, какой объем азота выделится при титровании 10 мл данного раствора 0,1 М раствором натрия нитрита.

33. На титрование 10 мл раствора пероксида водорода израсходовали 11,4 мл 0,02 М раствора церия (IV) сульфата. Сколько граммов пероксида водорода содержится в 500 мл такого раствора?

34. Образец металлического железа массой 1,05 г растворили в кислоте серной и получили 250 мл раствора. 10 мл полученного раствора оттитровали при помощи $1/6 M$ 0,075 М $K_2Cr_2O_7$ объемом 9,3 мл. Определите массовую долю железа в исследуемом образце.

35. Какой объем 0,01 М раствора калия перманганата необходимо затратить на титрование 10 мл раствора, полученного путем растворения 1 г сплава железа в 100 мл кислоты азотной? Массовая доля железа в сплаве 20 %.

36. Навеску сплава 1 г растворили в 50 мл кислоты азотной. Аликвоту в 5 мл разбавили водой до 20 мл и оттитровали при помощи 8,6 мл 0,02 М раствора калия дихромата. Определите массовую долю железа в сплаве.

37. Постройте кривую титрования 10 мл 0,05 М раствора кислоты хлористоводородной 0,05 М раствором натрия гидроксида.

38. Постройте кривую титрования 10 мл 0,02 М раствора аммония гидроксида 0,02 М раствором кислоты хлористоводородной.

39. Постройте кривую титрования 10 мл 0,01 М раствора гидразина 0,01 М раствором кислоты хлористоводородной.

40. Постройте кривую титрования 10 мл 0,2 М раствора CH_3COOH 0,2 М раствором NaOH .

41. Постройте кривую титрования 10 мл 0,01 М раствора Na_2CO_3 при помощи 0,01 М раствора кислоты хлористоводородной.

42. Постройте кривую титрования 10 мл 0,01 М раствора кальция хлорида 0,01 М раствором натрия эдетата при $\text{pH} = 10$.

43. Постройте кривую титрования 10 мл 0,02 М раствора бария хлорида 0,01 М раствором натрия эдетата при $\text{pH} = 11$.

44. Постройте кривую титрования 10 мл 0,05 М раствора CaCl_2 0,05 М раствором натрия эдетата.

45. Постройте кривую титрования 10 мл 0,01 М калия бромида 0,02 М раствором серебра нитрата.

46. Постройте кривую титрования 0,001 М раствора KI при помощи 0,001 М раствора серебра нитрата.

47. Постройте кривую титрования 10 мл 0,02 М раствора CaCl_2 при помощи 0,02 М раствора AgNO_3 .

48. Постройте кривую титрования 10 мл 0,05 М раствора железа хлорида 0,01 М раствором калия перманганата при $\text{pH} = 1,5$.

49. Постройте кривую титрования 20 мл 0,05 М раствора железа (II) хлорида при помощи 0,025 М раствора церия (IV) сульфата.

50. Постройте кривую титрования 10 мл 0,6 М раствора железа (II) хлорида 0,1 М раствором калия дихромата при $\text{pH} = 1$.

51. Постройте кривую титрования 0,01 М раствора I_2 при помощи 0,02 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

РАЗДЕЛ 11 ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Оптические методы анализа относят к физико-химическим методам анализа, основанным на измерении различных оптических свойств веществ, таких как поглощение, рассеяние, отражение, преломление, испускание, поляризация света, которые проявляются при действии электромагнитным излучением (ЭМИ) на вещество.

ЭМИ имеет ряд характеристик:

1. Энергия кванта света:

$$E = h\nu,$$

где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка; ν — частота излучения.

Часто энергию кванта света выражают в эВ:

$$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

2. Длина волны:

$$\lambda = \frac{c}{\nu},$$

где $c = 3 \cdot 10^8$ м/с — скорость света в вакууме

3. Волновое число $\bar{\nu}$.

Оптическая плотность раствора описывается законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l, \quad (11.1)$$

где ε — молярный коэффициент погашения; C — концентрация; l — длина кюветы.

Также оптическую плотность можно записать через удельный коэффициент погашения.

$$A = E_{1 \text{ см}}^{1 \%} \cdot W \cdot l, \quad (11.2)$$

где $E_{1 \text{ см}}^{1 \%}$ — удельный коэффициент погашения; W — концентрация вещества, выраженная как грамм/100 мл раствора; l — длина кюветы.

Удельный коэффициент светопогашения и молярный связаны между собой, для того чтобы вывести выражения для взаимосвязи ε и $E_{1 \text{ см}}^{1 \%}$, приравняем уравнения (11.1) и (11.2):

$$\varepsilon \cdot C \cdot l = E_{1 \text{ см}}^{1 \%} \cdot W \cdot l$$

$$\varepsilon \cdot C = E_{1 \text{ см}}^{1 \%} \cdot W$$

$$W = \frac{C \cdot M}{10}$$

$$\varepsilon \cdot C = \frac{C \cdot M \cdot E_{1 \text{ см}}^{1 \%}}{10}$$

$$E_{1 \text{ см}}^{1 \%} = \frac{\varepsilon \cdot 10}{M} \quad (11.3)$$

Если в растворе присутствуют сразу несколько веществ, которые могут поглощать электромагнитное излучение, то для решения задач необходимо воспользоваться законом аддитивности оптической плотности:

$$A = \sum A_i = \sum \varepsilon_i C_i l$$

Оптическая плотность многокомпонентного раствора составляет сумму оптических плотностей каждого компонента раствора, если бы вещество находилось в растворе индивидуально.

Методы количественного анализа в инструментальных методах анализа.

Выделяют три основных метода расчета концентрации вещества в зависимости от величины полученного аналитического сигнала: метод градуировочного графика, метод стандартных растворов и метод добавок.

Метод градуировочного графика. В данном методе строят график зависимости аналитического сигнала от концентрации. График представляет собой прямую и описывается уравнением:

$$y = ax + b,$$

где a — угловой коэффициент, характеризует угол наклона градуировочного графика, $a = \operatorname{tg} \alpha$, где α — угол наклона прямой относительно ОХ; b характеризует величину аналитического сигнала при нулевой концентрации, если график зависимости выходит из точки $(0,0)$, то слагаемое $b = 0$.

Полученные точки обрабатываются методом наименьших квадратов. Коэффициенты a и b рассчитываются по следующим формулам:

$$a = \frac{\sum xy - n\bar{x}\bar{y}}{\sum x^2 - n\bar{x}^2} \quad (11.4)$$

$$b = \frac{\sum y - a \sum x}{n} \quad (11.5)$$

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

$$\bar{y} = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{n}$$

В отличие от остальных методов градуировочный график может быть нелинейным.

Пример 11.1. Найдите уравнение линейной зависимости и определите концентрацию растворенного вещества при оптической плотности 0,3, если в ходе эксперимента были получены следующие данные:

C , мкг/мл	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
A	0,131	0,244	0,462	0,75	1,225

Решение: Уравнение линейной зависимости имеет вид:

$$y = ax + b.$$

По формулам (11.4) и (11.5) рассчитаем коэффициенты a и b в уравнении линейной зависимости:

$$a = 0,2454$$

$$b = 0,0020$$

Подставим полученные значения в уравнение линейной зависимости:

$$y = 0,2454x - 0,0020$$

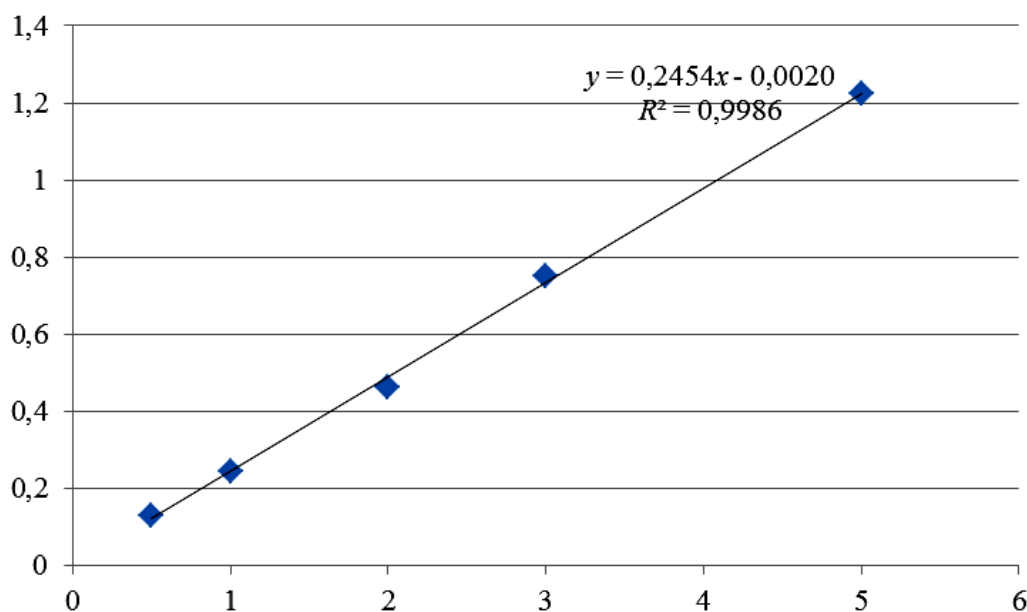
$$A = 0,2454C - 0,0020$$

При оптической плотности $A = 0,3$ концентрация растворенного вещества будет равна:

$$0,3 = 0,2454C - 0,0020$$

$$C = \frac{0,3 + 0,0020}{0,2454} = 1,2 \text{ мкг/мл}$$

График зависимости оптической плотности от концентрации выглядит следующим образом:



Коэффициент R^2 величину достоверности аппроксимации. Чем ближе значение R^2 к 1, тем зависимость ближе к линейной.

Ответ: уравнение линейной зависимости имеет вид $A = 0,2454C - 0,0020$; концентрация растворенного вещества при оптической плотности $A = 0,300$ составляет $C = 1,2$ мкг/мл.

Метод стандартных растворов. Выделяют метод одного стандарта и метод двух стандартов:

Метод одного стандарта. В данном методе проводят измерение аналитического сигнала сначала в стандартном растворе с известной концентрацией растворенного вещества, а затем в растворе с неизвестной концен-

трацией. В итоге составляют пропорцию и находят неизвестную концентрацию:

$C_{\text{ст}}$ соответствует $A_{\text{ст}}$

C_x соответствует A_x

$$\frac{C_{\text{ст}}}{C_x} = \frac{A_{\text{ст}}}{A_x}$$

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{\text{ст}}}$$

В данном методе стараются получить значения аналитического сигнала стандартного раствора таким образом, чтобы он был максимально близким по отношению к значению аналитического сигнала раствора с неизвестной концентрацией.

Пример 11.2. Определите концентрацию растворенного вещества в анализируемом растворе, если величина аналитического сигнала составила 46 ед., а при исследовании стандартного раствора этого же вещества с концентрацией 4 мкг/мл величина аналитического сигнала составила 40 ед.

Решение: Составляем пропорцию:

4 мкг/мл соответствует 40 ед.

x мкг/мл соответствует 46 ед.

$$\frac{4}{x} = \frac{40}{46}$$

$$C_x = 4 \frac{46}{40} = 4,6$$

Ответ: концентрация анализируемого раствора 4,6 мкг/мл.

Такой способ расчета применим для случаев, когда в уравнении линейной зависимости слагаемое $b = 0$. Если слагаемое $b \neq 0$, то предпочтительнее использовать метод двух стандартов, или метод ограничивающих растворов.

Метод двух стандартов (метод ограничивающих растворов). В данном методе находят аналитический сигнал в двух стандартных растворах, причем первый стандартный раствор содержит меньшее количество определяемого вещества по сравнению с исследуемым раствором, а второй — большее, т. е. концентрации исследуемого раствора находится между первым и вторым стандартными растворами.

Запишем уравнение линейной зависимости:

$$A = aC + b$$

A — аналитический сигнал;

C — концентрация;

a и b — коэффициенты.

Составим уравнения линейной зависимости для трех растворов:

$$\begin{cases} A_2 = aC_2 + b & (1) \\ A_x = aC_x + b & (2) \\ A_1 = aC_1 + b & (3) \end{cases}$$

Получаем систему из трех уравнений. Вычтем из уравнения (1) уравнение (2), а из уравнения (2) уравнение (3), в итоге получим систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} A_2 - A_x = a(C_2 - C_x) & (4) \\ A_x - A_1 = a(C_x - C_1) & (5) \end{cases}$$

Разделим уравнение (4) на уравнение (5):

$$\frac{A_2 - A_x}{A_x - A_1} = \frac{C_2 - C_x}{C_x - C_1}$$

Преобразуем полученное уравнение:

$$A_2C_x - A_xC_x - A_2C_1 + A_xC_1 = A_xC_2 - A_1C_2 - A_xC_x + A_1C_x$$

Перенесем в левую часть слагаемые, содержащие C_x , приведем подобные слагаемые и выразим C_x :

$$\begin{aligned} A_2C_x - A_1C_x &= A_2C_1 - A_xC_1 + A_xC_2 - A_1C_2 \\ C_x(A_2 - A_1) &= C_1(A_2 - A_x) + C_2(A_x - A_1) \\ C_x &= \frac{C_1(A_2 - A_x) + C_2(A_x - A_1)}{A_2 - A_1} \end{aligned} \quad (11.6)$$

Пример 11.3. Определите концентрацию неизвестного вещества в растворе, если его оптическая плотность равна 0,350. При анализе стандартных растворов этого же вещества с концентрациями 10,00 мкг/мл и 15,00 мкг/мл получили значения оптической плотности $A_1 = 0,340$ и $A_2 = 0,380$.

Решение: Необходимо воспользоваться формулой (11.6):

$$C_x = \frac{C_1(A_2 - A_x) + C_2(A_x - A_1)}{A_2 - A_1} = \frac{10(0,380 - 0,350) + 15(0,350 - 0,340)}{0,380 - 0,340} = 11,25$$

Ответ: концентрация неизвестного вещества в растворе составляет $C_x = 11,25$ мкг/мл.

Метод добавок. В данном методе измеряют значение аналитического сигнала в неизвестном растворе, затем к неизвестному раствору добавляют некоторое количество стандартного раствора (стандарта), содержащего точное количество определяемого вещества, и снова измеряют значение аналитического сигнала. Неизвестную концентрацию раствора находят двумя способами: без учета либо с учетом разбавления раствора:

а) Без учета разбавления (если в качестве добавки используется чистое вещество, либо небольшие объемы стандартного раствора, где изменением объема пробы можно пренебречь).

Пусть A_x — аналитический сигнал раствора с неизвестной концентрацией определяемого вещества, C_x — его концентрация, A_d — величина аналитического сигнала после добавки, $(C_x + C_d)$ — суммарная концентрация определяемого вещества в анализируемом растворе после добавления добавок.

C_x соответствует A_x

$(C_x + C_d)$ соответствует A_d

$$\frac{C_x}{C_x + C_d} = \frac{A_x}{A_d}$$

Из полученной пропорции выразим значение C_x :

$$C_x A_d = C_x A_x + C_d A_x$$

$$C_d A_x = C_x A_d - C_x A_x$$

$$C_d A_x = C_x (A_d - A_x)$$

$$C_x = C_d \frac{A_x}{A_d - A_x} \quad (11.7)$$

Пример 11.4. Для определения содержания свинца в моче с помощью атомно-абсорбционного спектроскопии (ААС) был использован метод добавок. По 50 мл мочи перенесли в каждую из двух делительных воронок емкостью 100 мл. В одну воронку добавили 300 мкл стандартного раствора, содержащего 50 мг/л свинца. Затем рН каждой смеси довели до 2,8, прибавляя по каплям раствор кислоты хлористоводородной. В каждую воронку ввели по 500 мкл свежеприготовленного 4 % раствора аммония пирролидиндитиокарбамата в метил-н-амилкетоне; водные и органические фазы тщательно встряхивали для экстрагирования свинца. Содержание свинца в органической фазе определили методом ААС, причем использовали лампу с полым катодом с эмиссионной линией 283,3 нм. Чему равна концентрация свинца в (мг/л) в исходной пробе мочи, если поглощение экстракта неизвестной пробы мочи было 0,325, а экстракта неизвестной пробы вместе с известным количеством свинца — 0,670?

Решение: Пересчитаем концентрацию добавки C_d :

$$C_d = \frac{m}{V}$$

$$m = 50 \text{ мг/л} \cdot 300 \cdot 10^{-6} = 0,015 \text{ мг}$$

$$C_d = \frac{m}{V} = \frac{0,015 \text{ мг}}{50 \text{ мл}} = 0,0003 \text{ мг/мл} = 0,300 \text{ мг/л}$$

Для решения задачи воспользуемся формулой (11.7):

$$C_x = C_d \frac{A_x}{A_d - A_x} = 0,300 \frac{0,325}{0,670 - 0,325} = 0,283 \text{ мг/л}$$

Ответ: концентрация свинца в неизвестной пробе составляет 0,283 мг/л.

б) С учетом разбавления.

Пусть раствор с неизвестной концентрацией C_x дает величину аналитического сигнала A_x исследуемого раствора объемом V_x . После добавления к раствору добавки объемом V_d с концентрацией C_d величина аналитического сигнала составит A_d . Поскольку учитывается степень разбавления, то необходимо пересчитать, как изменяются концентрации C_x и C_d после добавки:

$$C'_d = C_d \frac{V_d}{V_x + V_d} \qquad C'_x = C_x \frac{V_x}{V_x + V_d}$$

Запишем уравнения Буггера–Ламберта–Бера для двух растворов:

$$A_x = \varepsilon l C_x$$

$$A_d = \varepsilon l (C'_x + C'_d)$$

Получаем пропорцию:

$$\frac{A_x}{A_d} = \frac{C_x}{C'_x + C'_d}$$

$$\frac{A_x}{A_d} = \frac{C_x}{\frac{V_d}{V_x + V_d} C_d + \frac{V_x}{V_x + V_d} C_x}$$

Из полученного уравнения выразим C_x :

$$\frac{A_x}{A_d} = \frac{C_x(V_x + V_d)}{C_d V_d + C_x V_x}$$

$$A_x C_d V_d + A_x C_x V_x = A_d C_x (V_x + V_d)$$

$$A_x C_d V_d = A_d C_x (V_x + V_d) - A_x C_x V_x$$

$$A_x C_d V_d = C_x ((V_x + V_d) A_d - A_x V_x)$$

$$C_x = \frac{A_x C_d V_d}{(V_x + V_d) A_d - A_x V_x} \qquad (11.8)$$

Пример 11.5. Исходный раствор с неизвестной концентрацией вещества имел оптическую плотность 0,300. После того, как к 10 мл этого раствора добавили 5 мл раствора с концентрацией этого же вещества 4 мкг/мл, оптическая плотность стала равна 0,600. Определите концентрацию вещества в исходном растворе.

Решение: Воспользуемся формулой (11.8):

$$C_x = \frac{A_x C_d V_d}{(V_x + V_d) A_d - A_x V_x} = \frac{0,6 \cdot 4 \cdot 5}{(5 + 10) 0,6 - 10 \cdot 0,3} = 2 \text{ мкг/мл}$$

Ответ: концентрация вещества в исходном растворе составляет $C_x = 2$ мкг/мл.

Пример 11.6. Рассчитайте оптическую плотность раствора, если его пропускание равно 0,444.

Решение: Оптическая плотность связана с пропусканием T раствора следующим соотношением:

$$A = -\lg T$$

$$A = -\lg 0,444 = 0,352$$

Ответ: оптическая плотность раствора равна 0,352.

Пример 11.7. Молярный коэффициент погашения равен 30000, а молекулярная масса равна 300. Чему равен удельный коэффициент погашения?

Подставим данные в формулу (11.3):

$$E_{1\text{ см}}^{1\%} = \frac{30000 \cdot 10}{300} = 1000$$

Ответ: удельный коэффициент погашения $E_{1\text{ см}}^{1\%}$ равен 1000.

Задачи для решения:

1. Молярный коэффициент погашения вещества равен 28000, молярная масса — 400 г/моль. Рассчитайте величину удельного показателя погашения данного вещества.

2. Удельный коэффициент погашения равен 6000, молярная масса — 300 г/моль. Рассчитайте величину молярного коэффициента погашения.

3. Рассчитайте длину волны, частоту и энергию для волнового числа 10000 см^{-1} .

4. Рассчитайте длину волны, частоту и энергию для волнового числа 100 см^{-1} .

5. Интенсивность светового потока, прошедшего через кювету с раствором исследуемого вещества, оказалась в 10 раз меньше интенсивности такого же светового потока, прошедшего через кювету сравнения. Чему равна оптическая плотность раствора?

6. Рассчитайте уравнение линейной зависимости A от концентрации. Найдите концентрацию действующего вещества при $A = 0,5$.

C , мкг/мл	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
A	0,105	0,195	0,370	0,600	0,980

7. Раствор содержит неизвестные концентрации амидопирин и кофеина. На спектрофотометре определили оптическую плотность A измеряемого раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1\text{ см}$ при двух длинах волн $\lambda_1 = 255\text{ нм}$ и $\lambda_2 = 272\text{ нм}$ и нашли, что $A_{255} = 0,646$ и $A_{272} = 0,430$. Рассчитайте массовые концентрации амидопирин и кофеина в растворе (г/л), если удельные коэффициенты погашения амидопирин и кофеина в растворе равны соответственно: при длине волны 255 нм — 390 и 245; при длине волны 272 нм — 205 и 490.

8. Навеску удобрения массой в 2,0000 г обработали насыщенным раствором аммония оксалата, полученный раствор прокипятили, разбавили в мерной колбе до 500 мл и профильтровали. 10 мл фильтрата разбавили до 250 мл. Полученный раствор фотометрировали в пламени и получили $I = 15$. При фотометрировании стандартного раствора с концентрацией ионов калия в 10 мг/л величина сигнала $I_{\text{ст}} = 12$. Определите массовую долю калия в исследуемом образце.

9. Определите массовую долю ванадия в сплаве, если при определении ванадия по методу добавок навеску стали массой 0,6032 г перевели в раствор и его объем довели до 100 мл. В две мерные колбы на 50 мл отбрали аликвоты раствора по 10 мл, в одну из этих колб добавили стандартный раствор, содержащий 0,002 г ванадия, затем в обе колбы добавили перекись водорода и растворы довели до метки. Полученные растворы исследовали фотометрически и получили следующие значения оптической плотности: $A = 0,2$; $A_{\text{д}} = 0,38$.

10. При фотометрировании раствора сульфосалицилатного комплекса железа получили величину относительной оптической плотности, равную 0,29. Раствор сравнения содержал 0,0576 мг Fe в 50,0 мл, толщина кюветы — 5 см. Определите концентрацию железа в растворе, если известно, что молярный коэффициент погашения комплекса в этих условиях составлял 3000.

11. Молярный коэффициент погашения комплекса индия с пирокатехиновым фиолетовым равен 35900 при 630 нм. Определите содержание индия в растворе (г/л), если относительная оптическая исследуемого раствора, измеренная в кювете с $l = 1$ см по отношению к раствору сравнения, содержащему $6 \cdot 10^{-5}$ г/л In, оказалась равной 0,45.

12. Определите молярный коэффициент погашения калия хромата, если относительная оптическая плотность $2,65 \cdot 10^{-3}$ М K_2CrO_4 , измеренная при $\lambda = 372,5$ нм в кювете с $l = 5$ мм по отношению к раствору сравнения, содержащему $2 \cdot 10^{-3}$ М моль/л K_2CrO_4 , оказалась равной 0,64.

13. Определите содержание меди в сточных водах (г/л), если известно, что анализ происходил следующим образом: в две мерные колбы на 100 мл добавили 10 мл сточной воды, содержащей катионы меди. Ввели необходимые количества аммиака и раствора рубеоновой кислоты. В одну из колб добавили 10 мл 0,5 % раствора меди сульфата (плотность раствора считать равной 1 г/см^3). Растворы в колбах довели до метки. После фильтрования растворы фотометрировали и получили следующие значения оптической плотности: $A = 0,134$; $A_{\text{д}} = 0,221$.

14. Оптическая плотность раствора оказалась равна 0,444. Определите величину пропускания раствора.

15. Пропускание раствора составило 33 %. Определите оптическую плотность раствора.

16. Навеску массой 0,02 г растертых таблеток, содержащих метилтестостерон, перевели в спиртовой раствор. Объем раствора составил 250 мл. Измерили оптическую плотность полученного раствора при длине волны 240 нм, $l = 1$ см. Определите, сколько граммов метилтестостерона содержится в 1 таблетке массой 0,05 г, если известно, что удельный коэффициент погашения спиртового раствора $E = 535$, а оптическая плотность исследуемого раствора составила 0,214.

17. Определите массу тиамин хлорида в одной таблетке. Масса одной таблетки 0,05 г. Для проведения анализа растерли 10 таблеток и взяли навеску 0,1 г. Навеску растворили в воде, полученный раствор профильтровали и получили 100 мл фильтрата. Из фильтрата отобрали 1 мл и разбавили до 100 мл. Из полученного раствора снова отобрали 1 мл. 1 мл экстрагировали бутанолом и получили экстракт с интенсивностью флуоресценции $I_x = 60$ ед. Стандартный раствор с концентрацией 0,001 мг/мл тиамин хлорида в таких же условиях имеет интенсивность флуоресценции 63 ед.

18. При определении кортизона ацетата получили значение оптической плотности $A_x = 0,440$ при длине волны 238 нм. При исследовании стандартного раствора с концентрацией 0,05 М оптическая плотность A составила 0,650. Определите концентрацию кортизона ацетата в анализируемом растворе.

19. При исследовании стандартных растворов лекарственного средства получены следующие данные:

$$C_1 = 0,2 \text{ г/л}, A_1 = 0,256$$

$$C_2 = 0,4 \text{ г/л}, A_2 = 0,499$$

Определите концентрацию в исследуемом растворе, если его оптическая плотность оказалась равной 0,450.

20. При определении содержания кобальта в электролите никелирования взяли пробу объемом 1 мл и разбавили в мерной колбе до 100 мл. Получили значение оптической плотности раствора: $A = 0,354$. Определите концентрацию кобальта в электролите, если при построении градуировочного графика получены следующие данные:

$C, \text{ М}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
A	0,16	0,25	0,36	0,54

РАЗДЕЛ 12

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматографические методы анализа основаны на изучении процессов перемещения зоны вещества вдоль неподвижной фазы (чаще всего слоя сорбента) в потоке подвижной фазы в результате многократно повторяющихся актов сорбции-десорбции. Подвижная фаза может быть как жидкой, так и газообразной.

Пример 12.1. Рассчитайте высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ), если известны следующие данные: длина колонки составляет 1 метр, время удерживания — 44 с, ширина пика у основания — 6 с.

Решение: ВЭТТ (h) рассчитывается как отношение длины колонки (L) к числу теоретических тарелок (n):

$$h = \frac{L}{n}$$

Число теоретических тарелок находят по формуле:

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 860,$$

где t_R — время удерживания; w — ширина пика у основания.

$$h = \frac{2 \text{ м}}{860} = 2,32 \cdot 10^{-3} \text{ м}$$

Ответ: ВЭТТ = $2,32 \cdot 10^{-3}$ м.

Пример 12.2. Определите разрешение для веществ (1) и (2), если известно, что для вещества (1) ширина пика 3 с, а время удерживания 2 мин, а для вещества (2) ширина пика 4 с, а время удерживания 2,2 мин.

Решение: Разрешение R_S — параметр, характеризующий разделение пиков двух веществ; он рассчитывается как отношение расстояний между максимумами выбранных соседних пиков к полусумме их ширин у основания.

$$R_S = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{w_1 + w_2} \quad (12.1)$$

Приведем все единицы измерения к одному виду:

$$2 \text{ минуты} = 120 \text{ с}$$

$$2,2 \text{ минуты} = 132 \text{ с}$$

Подставим полученные значения в формулу (12.1):

$$R_S = \frac{2(132 - 120)}{3 + 4} = 3,4$$

Ответ: разрешение R_S для веществ (1) и (2) составляет 3,4.

Пример 12.3. Определите процентное содержание компонентов в смеси, если смесь состоит из этана, пропана и бутана. Площади пиков оказались соответственно равны 120 мм^2 , 60 мм^2 и 120 мм^2 . Поправочные коэффициенты для этана, пропана и бутана соответственно равны 0,59, 0,68, 0,69.

Решение: В общем виде массовая доля компонента прямо пропорциональна площади пика, соответствующего компоненту смеси.

$$w = \frac{S_i}{\sum S_i}$$

С учетом поправочных коэффициентов:

$$w = \frac{S'_i}{\sum S'_i} = \frac{k_i S_i}{\sum k_i S_i}$$

$S' = k_i \cdot S_i$ — исправленная площадь пиков

Найдем исправленные значения площадей пиков.

$$S'(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,59 \cdot 120 = 70,8 \text{ мм}^2$$

$$S'(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,68 \cdot 120 = 81,6 \text{ мм}^2$$

$$S'(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0,69 \cdot 120 = 82,8 \text{ мм}^2$$

Массовая доля компонента рассчитывается как отношение площади пика компонента смеси к сумме всех площадей пиков на хроматограмме.

$$w(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{S'(\text{C}_2\text{H}_6)}{\sum S'} = \frac{70,8}{194,4} \approx 0,364 = 36,4 \%$$

$$w(\text{C}_3\text{H}_8) = \frac{S'(\text{C}_3\text{H}_8)}{\sum S'} = \frac{81,6}{194,4} \approx 0,420 = 42,0 \%$$

$$w(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \frac{S'(\text{C}_4\text{H}_{10})}{\sum S'} = \frac{82,8}{194,4} \approx 0,426 = 42,6 \%$$

Сумма всех массовых долей равна 1:

$$\sum w_i = 1 = 100 \%$$

Ответ: процентное содержание компонентов в смеси составило: $w(\text{C}_2\text{H}_6) = 36,4 \%$; $w(\text{C}_3\text{H}_8) = 21,0 \%$; $w(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 42,6 \%$.

Пример 12.4. Определите R_f , R_S , $R(1/2)$ и α для двух веществ, если известно, что при разделении исследуемого раствора методом бумажной хроматографии были получены следующие данные: расстояние от линии старта до линии фронта растворителя — 10 см, диаметры пятен 1 и 2 — 5 и 7 мм соответственно, расстояние от линии старта до центра пятна 1 — 33 мм, а до 2 — 48 мм. В качестве стандарта использовалось соединение 3, расстояние от линии старта до пятна 3 — 42 мм.

Решение: R_f — коэффициент подвижности, рассчитывается как отношение расстояния от линии старта до центра пятна к расстоянию, которое пройдено растворителем.

$$R_{f_1} = \frac{l_1}{L} = \frac{33 \text{ мм}}{100 \text{ мм}} = 0,33$$

$$R_{f_2} = \frac{l_2}{L} = \frac{48 \text{ мм}}{100 \text{ мм}} = 0,48$$

$$R_{f(\text{ст})} = \frac{l_{\text{ст}}}{L} = \frac{42 \text{ мм}}{100 \text{ мм}} = 0,42$$

$R_{f_{\text{отн}}}$ — относительный коэффициент подвижности, обычно вводится для нивелирования влияния условий проведения анализа. Рассчитывается как отношение расстояния от линии старта до центра пятна исследуемого вещества к расстоянию от линии старта до центра пятна стандарта или как отношение коэффициентов подвижности исследуемого вещества к стандарту.

$$R_{f_{\text{отн}1}} = \frac{l_1}{l_{\text{ст}}} = \frac{R_{f_1}}{R_{f_{\text{ст}}}} = \frac{0,33}{0,42} \approx 0,79$$

$$R_{f_{\text{отн}2}} = \frac{l_2}{l_{\text{ст}}} = \frac{R_{f_2}}{R_{f_{\text{ст}}}} = \frac{0,48}{0,42} \approx 1,14$$

R_s — степень разделения, рассчитывается по формуле:

$$R_s = \frac{\Delta l}{r_1 + r_2} = \frac{2\Delta l}{d_1 + d_2},$$

где Δl — расстояние между центрами пятен 1 и 2; r_1 и r_2 — радиусы пятен; d_1 и d_2 — диаметры пятен.

$$R_s = \frac{\Delta l}{r_1 + r_2} = \frac{2\Delta l}{d_1 + d_2} = \frac{2(48 \text{ мм} - 33 \text{ мм})}{5 \text{ мм} + 7 \text{ мм}} = 2,50$$

Чем больше значение $R(1/2)$, тем лучше разделяются вещества.

α — коэффициент разделения, рассчитывается как отношение расстояний от линии старта до центров пятен:

$$\alpha = \frac{l_2}{l_1} = \frac{48 \text{ мм}}{33 \text{ мм}} \approx 1,46$$

Если $\alpha = 1$, то вещества не разделяются. Чем больше α отлочно от 1, тем лучше происходит разделение.

Ответ: $R_{f_1} = 0,33$, $R_{f_2} = 0,48$, $R_s = 2,50$, $\alpha = 1,46$, $R_{f_{\text{отн}1}} = 0,79$, $R_{f_{\text{отн}2}} = 1,14$.

Задачи для решения:

1. Рассчитайте высоту, эквивалентную теоретической тарелке, если в ходе эксперимента были получены следующие данные: длина хроматографической колонки — 2 м, ширина пика у основания — 2 с, а время удерживания анализируемого вещества — 12 с.

2. Определите длину хроматографической колонки, если известно, что ширина пика у основания — 0,5 с, а время удерживания — 19 с. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, равна $8,66 \cdot 10^{-5}$ м.

3. Определите разрешение (критерий разделения) для вещества (1) и (2), если известно, что для вещества (1) ширина пика — 0,6 с, а время удерживания — 2 мин, а для вещества (2) ширина пика — 0,8 с, а время удерживания — 2,5 мин.

4. Определите разрешение двух пиков веществ, имеющих значения времен удерживания в 2 минуты и 2,25 минуты. Эффективность колонки составляет 5000 теоретических тарелок.

5. При количественном анализе смеси метана, этана, пропана и бутана были получены следующие пики: 220 мм², 180 мм², 80 мм², 130 мм². Рассчитайте массовые доли компонентов в анализируемой смеси, если массовые поправочные коэффициенты для метана, этана, пропана и бутана равны соответственно 0,45; 0,59; 0,68; 0,69.

6. Определите уравнение линейной зависимости $S(C)$, если в ходе хроматографического анализа лекарственного соединения были получены следующие данные:

$S, \text{мм}^2$	4,16	8,23	12,30	20,44	40,79
$C, \text{мг/мл}$	10	20	30	50	100

Рассчитайте концентрацию анализируемого вещества при площади пика равной 33,2 мм².

7. Содержание четырех посторонних примесей в лекарственном средстве ламивудина субстанция (противовирусный препарат) определяли методом ВЭЖХ. После обработки хроматограмм площади основного вещества (ламивудина) и примесей найдены равными (в относительных единицах): ламивудин — 49; 2R-карбоксихлорокислота — 0,50; кислота салициловая — 0,25; цитозин — 0,15; неидентифицированная примесь — 0,10. Рассчитайте процентное содержание основного вещества и всех примесей.

8. При определении натрия в анализируемом образце соли NaCl применили сильноокислый катионит в Н-форме. Навеску образца массой 1,0063 г растворили в воде в мерной колбе вместимостью 100 мл, объем раствора довели водой до метки и получили анализируемый раствор. Аликвотную долю анализируемого раствора объемом 10 мл пропустили через хроматографическую колонку с катионитом. После промывания колонки водой собранный элюат оттитровали раствором КОН с молярной

концентрацией 0,1002 моль/л, затратив при этом 17,08 мл раствора титранта. Рассчитайте массовую долю натрия в анализируемом образце.

9. Рассчитайте число теоретических тарелок, необходимое для разделения двух веществ с фактором разделения $R_S = 3$, значение времени удерживания для которых равно 100 с и 110 с. Длина хроматографической колонки составляет 2 м.

10. Рассчитайте, какой максимальный объем 0,9%-ного раствора натрия хлорида можно пропустить через колонку с сильнокислым катионообменником, если известно, что в колонке содержится 8 г катионообменника, а его динамическая емкость составляет 0,00456 моль/г.

11. Рассчитайте, какую максимальную массу натрия хлорида можно растворить в 100 мл воды, чтобы после прохождения 10 мл полученного раствора через колонку с анионообменником на титрование раствора израсходовалось не более 15 мл 0,01 М раствора HCl.

12. Из 20 г образца бензол извлекли 3 мл хлороформа. Экстракт проанализировали хроматографически. Площадь пика бензола — 0,3 см², а растворителя — 120 см². Определите массовую долю бензола в образце. Плотности бензола и хлороформа соответственно равны 0,879 г/см³ и 1,4832 г/см³.

13. Из 10 г образца нафталина извлекли 2 мл октана. Экстракт проанализировали хроматографически. Площадь пика нафталина составляет 0,2 см², а растворителя — 180 см². Определите массовую долю нафталина в образце. Плотность октана равна 0,7026 г/см³.

14. Определите R_S для двух веществ по полученным данным из хроматограммы: $\Delta t_r = 1$ с, $w_1 = 0,4$ с, $w_2 = 0,5$ с.

15. Определите ВЭТТ, если для октана исправленное время удерживания составляет 25 при длине колонки равной 1 м, а ширина пика у основания — 2,5 см, скорость движения диаграммной ленты — 500 см/час.

16. Определите ВЭТТ, если для гексана исправленное время удерживания составляет 5 с при длине колонки 1 м, а ширина пика у основания — 2,5 см, скорость движения диаграммной ленты — 1 см/с.

17. Определите ВЭТТ, если для гептана исправленное время удерживания составляет 15 при длине колонки 2 м, а ширина пика у основания — 0,2 см, скорость движения диаграммной ленты — 2 м/час.

18. При анализе раствора, содержащего бензол и толуол в эквимолярной концентрации, получили площади пиков 3 см² и 2 см² соответственно. При анализе неизвестной смеси, содержащей бензол и толуол, получили площади пиков равными соответственно 1,3 см² и 8 см². Определите соотношение компонентов в неизвестной смеси.

19. Рассчитайте разрешение пиков двух веществ, если время удерживания первого из разделяемых компонентов равно 136 с, второго компо-

нента — 151 с, при их хроматографическом разделении в колонке с эффективностью 10000 теоретических тарелок.

20. При анализе смеси, содержащей катионы Cu^{2+} и Co^{2+} , методом бумажной хроматографии были получены следующие данные: расстояние от линии старта до линии фронта растворителя — 10 см. Расстояние, пройденное катионами меди и кобальта, равны 7 мм и 36 мм соответственно. Определите коэффициенты подвижности ионов и их селективность (фактор разделения).

21. При анализе смеси, содержащей катионы Mn^{2+} , Fe^{2+} и Co^{2+} , методом бумажной хроматографии были получены следующие данные: расстояние от линии старта до линии фронта растворителя — 10 см. Расстояние, пройденное катионами марганца, железа и кобальта, равны 32 мм, 88 мм и 51 мм соответственно. В качестве стандарта использовали катионы Cu^{2+} с коэффициентом подвижности 0,71. Определите коэффициенты подвижности катионов марганца (II), железа (II) и кобальта (II) и их относительные коэффициенты подвижности.

22. Определите критерий разделения для двух веществ, если известно, что расстояние от линии старта до линии фронта растворителя — 10 см. Расстояние от линии старта до центра пятна первого вещества — 44 мм, а до второго — 56 мм. Диаметр первого пятна — 3 мм, а второго — 4 мм.

23. Рассчитайте количество теоретических тарелок и ВЭТТ, если при проведении ТСХ фронт подвижной фазы прошел расстояние 12 см, а кислота салициловая переместилась на расстояние 355 мм. Диаметр пятна составил 2,5 мм.

24. Рассчитайте время удерживания несорбируемого компонента, если известно, что для определяемого вещества время удерживания составляет 5,6 мин, а время нахождения этого же вещества в неподвижной фазе равно 285 с. Вычислите, сколько времени в процентном соотношении проводит определяемое вещество в подвижной и неподвижной фазах. Определите исправленное время удерживания.

25. Рассчитайте ширину хроматографического пика у основания в см, если хроматографическая колонка длиной 3 м содержит 2500 теоретических тарелок. Удерживаемый объем для определяемого вещества равен 256 мл, объемная скорость протекания подвижной фазы через колонку — 5 л/час, скорость движения диаграммной ленты — 4 см/мин.

26. Время удерживания цианокобаламина составляет 3,6 мин. Рассчитайте значения удерживаемого объема и исправленного удерживаемого объема, если величина «мертвого объема» равна 1 мл. Скорость прохождения подвижной фазы через колонку равна 20 мл/мин.

РАЗДЕЛ 13 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа основаны на установлении взаимосвязи величин измеряемых параметров электрохимических процессов (разность потенциалов, ток, количество электричества) от содержания определяемого вещества в анализируемом растворе, который участвует в электрохимическом процессе.

Пример 13.1. Определите потенциал хлорид-селективного электрода в насыщенном растворе CuCl в присутствии $0,001 \text{ M}$ раствора аммиака. Наклон электродной функции считать теоретическим, $E^{\circ} = 100 \text{ мВ}$.

$$K_S = 1,2 \cdot 10^{-6} \quad \beta_1 = 8,5 \cdot 10^5 \quad \beta_2 = 7,2 \cdot 10^{10}$$

Решение: Потенциал электрода описывается уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (13.1)$$

Без учета ионной силы и с учетом условия задачи уравнение (13.1) примет вид:

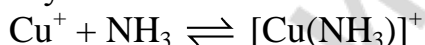
$$E = 0,100 - 0,059 \lg [\text{Cl}^-]$$

Концентрация хлорид-ионов зависит от растворимости меди (I) хлорида в $0,1 \text{ M}$ растворе аммиака.

$$S = \sqrt{K_S'}$$

$$K_S' = \frac{K_S}{\alpha_{\text{Cu}^+} \alpha_{\text{Cl}^-}} = \frac{K_S}{\alpha_{\text{Cu}^+}}$$

В присутствии аммиака катионы меди (I) образуют комплексы:



$$\alpha_{\text{Cu}^+} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

Рассчитаем растворимость CuCl в $0,001 \text{ M}$ растворе аммиака:

$$K_S' = \frac{1,2 \cdot 10^{-6}}{1,4 \cdot 10^{-5}} = 8,5 \cdot 10^{-2}$$

$$S = \sqrt{K_S'} = 2,9 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2,9 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$$

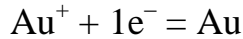
Определим потенциал системы:

$$E = 0,100 - 0,059 \lg 0,29 = 0,132 \text{ В}$$

Ответ: потенциал хлорид-селективного электрода в насыщенном растворе CuCl в присутствии $0,001 \text{ M}$ раствора аммиака составляет $0,132 \text{ В}$.

Пример 13.2. Определите толщину золотого покрытия на изделиях общей площадью в 100 см^2 при плотности тока в 5 А/м^2 в течение 20 мин, если выход по току составляет 0,7. Плотность золота — $19,3 \text{ г/см}^3$. В растворе золото присутствует в форме Au^+ .

Решение: В результате электролиза протекает следующая реакция:



Масса покрытия рассчитывается из закона Фарадея:

$$m = \frac{QM}{nF}, \quad (13.2)$$

где M — молярная масса; n — число электронов; F — число Фарадея; Q — количество затраченного электричества.

$$Q = I \cdot t,$$

где I — сила тока; t — время.

Плотностью тока называется отношение силы тока к приложенной поверхности. Сила тока в 5 А приходится на площадь 1 м^2 , рассчитаем значение силы тока, которое приходится на 100 см^2 :

$$100 \text{ см}^2 = 10 \text{ см} \cdot 10 \text{ см} = 0,1 \text{ м} \cdot 0,1 \text{ м} = 0,01 \text{ м}^2.$$

$$5 \text{ А} \text{ соответствует } 1 \text{ м}^2$$

$$x \text{ А} \text{ соответствует } 0,01 \text{ м}^2$$

$$\frac{5}{x} = \frac{1}{0,01}$$

$$x = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ А}$$

Поскольку известно, что выход по току составляет 0,7, то истинное значение силы тока равно:

$$I = 0,05 \text{ А} \cdot 0,7 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ А}.$$

Из формулы (13.2) рассчитаем массу покрытия:

$$m = \frac{QM}{nF} = \frac{0,035 \cdot 1200 \cdot 197}{1 \cdot 96500} = 8,6 \cdot 10^{-2} \text{ г}$$

Определим объем покрытия:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{8,6 \cdot 10^{-2} \text{ г}}{19,6 \text{ г/см}^3} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$$

Объем покрытия рассчитывается как площадь покрытия на толщину:

$$V = S \cdot h$$

$$h = \frac{V}{S} = \frac{0,0044}{100} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ м}$$

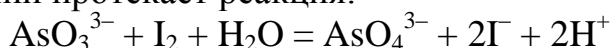
Ответ: толщина золотого покрытия на изделиях составляет $4,4 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.

Задачи для решения:

1. рН-селективный электрод погружен в раствор кислоты хлористоводородной с концентрацией 0,1 М. Объясните, почему значение рН, отображаемое на приборе, не равно 1 и вычислите его значение.

2. Рассчитайте, при какой величине постоянного тока следует проводить кулонометрическое титрование 8 мг натрия тиосульфата электрогенерированным йодом в присутствии крахмала (индикатор), чтобы для появления синей окраски раствора потребовалось пропустить ток в течение 110 с.

3. Провели кулонометрическое титрование арсенит-иона AsO_3^{3-} в слабощелочном анализируемом растворе электрогенерируемым йодом при постоянном токе $I = 0,005 \text{ А}$ в присутствии индикатора крахмала. При титровании протекает реакция:



Раствор окрасился в синий цвет через 3 мин 18 с. Рассчитайте массу мышьяка (III) в анализируемом растворе.

4. Анализируемый раствор содержит нитрат-ионы. Для их определения составили гальваническую цепь, состоящую из индикаторного нитрат-селективного электрода и хлор-серебряного электрода сравнения. Измерили ЭДС пяти эталонных растворов и получили следующие значения:

C , моль/л	0,00001	0,0001	0,001	0,01	0,1
E , мВ	330	280	230	180	130

Определите титр нитрат-ионов при $E = 250 \text{ мВ}$.

5. Для полярографического определения катионов цинка в анализируемом растворе цинка сульфата объемом 50 мл, содержащем добавки желатина (для подавления полярографических максимумов) и калия хлорида (фоновый электролит), отобрали 20 мл раствора и подвергли полярографическому анализу, получив высоту волны, равную 12 ед. Приготовили 10 мл стандартного раствора, содержащего 0,5 мг/мл катионов цинка. В стандартный раствор добавили желатин и калия хлорид, затем объем раствора довели до 50 мл. 20 мл стандартного раствора также подвергли полярографическому анализу и получили высоту волны в 10 ед. Рассчитайте массу катионов цинка в исходном растворе.

6. При помощи калий-селективного валиномицинового электрода определяли концентрацию ионов калия в растворе. При исследовании раствора получили сигнал в 220 мВ. Рассчитайте, сколько граммов ионов калия содержится в 100 мл такого раствора, если эталонный раствор с концентрацией ионов калия равной 0,0025 моль/л дает сигнал в 210 мВ.

7. Определение кислоты аскорбиновой проводили путем кулонометрического титрования электрогенерируемым йодом при постоянном токе в 0,05 А в присутствии индикатора крахмала до появления синей окраски. Определите массу кислоты аскорбиновой, если раствор окрасился в синий цвет через 1 мин 46 с.

8. Определите, сколько граммов медного купороса растворили в 100 мл воды, если известно, что при полярографическом анализе 10 мл такого раствора величина аналитического сигнала составила 24 ед., а при исследовании 10 мл стандартного раствора с концентрацией ионов меди в 0,005 М величина аналитического сигнала равна 15 ед. Изменением объема при растворении кристаллогидрата пренебречь.

9. Определите, в каком из растворов содержится больше граммов железа, если известно, что объем первого раствора 1000 мл, и если с 10 мл этого раствора провести полярографический анализ, то величина сигнала будет равна 8 ед.; объем второго раствора 50 мл, и если 5 мл второго раствора разбавить в 2 раза и провести полярографический анализ, то величина аналитического сигнала составит 48 ед.? 10 мл стандартного раствора с концентрацией ионов железа (II) в 0,05 М дает сигнал в 16 ед.

10. Определите плотность тока, необходимого для получения серебряного покрытия толщиной 20 мкм за 30 мин. Выход по току — 0,7, плотность серебра — 10,5 г/см³.

11. Определите толщину медного покрытия, полученного при плотности тока 5,5 А/дм² за 30 минут из раствора меди сульфата. Выход по току — 0,98. Плотность меди — 8,96 г/см³.

12. Определите время, необходимое для получения золотого покрытия толщиной 10 мкм на изделиях суммарной площадью 1,3 дм² при силе тока 3А. Выход по току — 0,8. Плотность золота — 19,3 г/см³.

13. Какова концентрация неизвестного раствора кадмия (II) хлорида, если при внесении в 1 л такого раствора 0,92 г кадмия (II) хлорида высота полярографической волны увеличилась в 4 раза?

14. 10 г сплава растворили в 50 мл 2 % раствора кислоты азотной и измерили высоту полярографической волны цинка. Она оказалась равной 6,5 см. Затем к 20 мл этого раствора добавили 5 мл раствора цинка нитрата 0,01 М. Высота полярографической волны составила 7,5 см. Определите процентное содержание цинка в сплаве.

15. Для кулонометрического определения меди в латуни 0,6 г сплава растворили в 5 мл раствора кислоты азотной 20 % и нейтрализовали полученный раствор аммиаком. Полное выделение меди наступило при силе тока 0,6 А за 16 минут. Определите процентное содержание меди в латуни.

16. До скачка потенциала при определении серебра методом кулонометрии при постоянном токе через раствор пропускали ток силой 50 мА в течение 22 минут и 35 секунд. Определите процентное содержание серебра в сплаве, если для приготовления 100 мл раствора было взято 0,3 г сплава.

17. Определите потенциал йодид-селективного электрода в насыщенном растворе йодида серебра в растворе аммиака 2 М. $E^{\circ} = 100$ мВ, $S = 59$ мВ.

18. Определите потенциал бромид-селективного электрода в растворе серебра бромида насыщенном в растворе аммиака с концентрацией 1 М. $E^{\circ} = 100$ мВ, $S = 59$ мВ.

19. Определите концентрацию бромид-ионов, если потенциал бромидного ИСЭ в растворе равен 220 мВ. Уравнение линейной части зависимости потенциала от $\lg C$ имеет вид: $E = 290 - 53 \lg C$.

20. Определите процентное содержание меди в сплаве, если при полярографировании 0,001 М раствора Cu^{2+} получена волна высотой 2 см, а при полярографировании раствора, полученного растворением 0,05 г сплава в 100 мл кислоты азотной, — 14 см.

21. При добавлении к 50 мл Cd^{2+} неизвестной концентрации 10 мл раствора кадмия нитрата 0,01 М высота волны снизилась с 7 см до 6,5 см. Определите процентное содержание кадмия в сплаве, использованного для приготовления раствора, если навеска была 2,2 г.

22. Сколько граммов кислоты хлористоводородной содержится в 100 мл анализируемого раствора, если при кондуктометрическом титровании 10 мл такого раствора раствором натрия гидроксида 0,05 М проводимость раствора уменьшалась до $V_T = 14,2$ мл, а при добавлении большего количества титранта проводимость раствора уже начинала увеличиваться?

ОСНОВНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ

Решение квадратных уравнений:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$D = b^2 - 4ac$$

$$x_{1/2} = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a}$$

Операции со степенями:

$$(a \cdot b)^n = a^n \cdot b^n$$

$$(a \cdot b)^{-n} = \frac{1}{(a \cdot b)^n} = \frac{1}{a^n \cdot b^n}$$

$$a^{m/n} = \sqrt[n]{a^m}$$

$$a^n \cdot a^m = a^{(n+m)}$$

$$\frac{a^n}{a^m} = a^{n-m}$$

Операции с логарифмами:

$$1. \lg a^n = n \cdot \lg a$$

$$2. \lg a + \lg b = \lg a \cdot b$$

$$3. \lg a - \lg b = \lg \frac{a}{b}$$

$$4. \lg a = x$$

$$a = 10^x$$

ОТВЕТЫ

1. Способы выражения состава раствора

№	Ответ	№	Ответ
1	$C = 4 \text{ г/л}; C = 0,047 \text{ моль/л};$ $\omega = 0,4 \%; X = 0,085 \%;$ $m = 0,047 \text{ моль/кг}; T = 0,004 \text{ г/мл}$	14	$C = 0,0154 \text{ моль/л}$
2	$C = 9 \text{ г/л}; C = 0,154 \text{ моль/л};$ $X = 0,28 \%; m = 0,155 \text{ моль/кг};$ $T = 0,009 \text{ г/мл}$	15	В растворе NaCl. $m(\text{Na}^+)_1 = 0,0184 \text{ г.};$ $m(\text{Na}^+)_2 = 0,157 \text{ г}$
3	$m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 20 \text{ г}$	16	$m = 2,5 \text{ г}$
4	$C = 428,4 \text{ г/л}; C = 11,73 \text{ моль/л};$ $X = 21,72 \%; m = 15,41 \text{ моль/кг};$ $T = 0,4284 \text{ г/мл}$	17	$C = 0,053 \text{ моль/л}$
5	$X(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 0,46 \%;$ $X(\text{NaNO}_3) = 0,62 \%$	18	$m = 8,1053 \text{ г}$
6	В растворе сахарозы. $n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 0,029 \text{ моль};$ $n(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 0,022 \text{ моль}$	19	$V = 8 \text{ мл}$
7	$C = 2 \text{ г/л}; C = 0,0058 \text{ моль/л};$ $X = 0,011 \%; m = 0,0058 \text{ моль/кг};$ $T = 0,002 \text{ г/мл}$	20	$V_1 = 50 \text{ мл}; r_1 = 2;$ $V_2 = 1 \text{ мл}; r_2 = 100;$ $V_3 = 0,8 \text{ мл}; r_3 = 125$
8	$m = 3,50 \text{ г}$	21	$V = 305,4 \text{ мл}$
9	$m = 12,925 \text{ г}$	22	$V = 13,87 \text{ л}$
10	$m = 22,776 \text{ г}$	23	$V_1 : V_2 = 0,2375$
11	$C = 0,065 \text{ моль/л};$ $m = 0,062 \text{ моль/кг}$	24	$m = 132,5 \text{ г}$
12	$V = 1,98 \text{ мл}$	25	$\omega = 22,1 \%$
13	$\omega = 0,23 \%;$ $C = 0,0385 \text{ моль/л}$		

2. Ионная сила раствора. Активность. Коэффициент активности

№	Ответ	№	Ответ
1	$I = 0,12$	11	$a(\text{K}^+) = 7,61 \cdot 10^{-3} \text{ М};$ $a(\text{Cr}^{3+}) = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ М};$ $a(\text{SO}_4^{2-}) = 7,26 \cdot 10^{-3} \text{ М}$
2	$y(\text{K}^+) = 0,996;$ $y(\text{SO}_4^{2-}) = 0,862$	12	$a(\text{Cl}^-) = 5,59 \cdot 10^{-2} \text{ М}$
3	$y(\text{Al}^{3+}) = 0,044;$ $y(\text{SO}_4^{2-}) = 0,251$	13	$y(\text{H}^+) = 0,869$
4	$y_{\pm} = 0,879$	14	$I = 0,014 a(\text{Na}^+) = 0,0124 \text{ М}$
5	$V = 0,25 \text{ л}$	15	$I = 0,0275;$ $a = 0,0234 \text{ М}$
6	$C = 0,05 \text{ М}$	16	$a(\text{Cl}^-) = 0,169 \text{ М}$

№	Ответ	№	Ответ
7	$I_1 = 0,24;$ $I_2 = 0,1$	17	а) $K_a = 2,50 \cdot 10^{-5};$ б) $K_a = 3,47 \cdot 10^{-5}$
8	$I_1 = 0,0268;$ $I_2 = 0,75$	18	$K_b = 2,94 \cdot 10^{-5}$
9	$I = 0,01375$	19	$K_a = 1,19 \cdot 10^{-4}$
10	$I = 0,965; a(\text{Cl}^-) = 0,451 \text{ M}$	20	$K_s = 9,70 \cdot 10^{-29}$

3. Протолитические равновесия. Расчет pH

№	Ответ	№	Ответ
1	pH = 1,98	24	pH = 7,21
2	pH = 9,53	25	$n(\text{осн.}) : n(\text{к-ты}) = 1,82$
3	pH = 6,00	26	$n(\text{осн.}) : n(\text{к-ты}) = 0,11$
4	pH = 10,33	27	$V = 280 \text{ мл}$
5	$\alpha = 2,38 \cdot 10^{-2}$	28	$V_1 : V_2 = 14 : 86$ или $V_1 : V_2 = 86 : 14$
6	$\alpha = 1,85 \cdot 10^{-2}$	29	pH = 9,57
7	$\alpha = 3,14 \cdot 10^{-2}$	30	$m = 0,0595 \text{ г}$
8	pH = 0,84; pH = 0,7	31	pH ₁ = 12,49; pH ₂ = 4,20
9	pH = 1,54	32	pH = 4,12
10	pH = 1,28	33	pH = 8,34
11	pH = 1,51	34	$\alpha = 4,56 \cdot 10^{-3}$
12	pH = 0,96	35	$\alpha = 5,43 \cdot 10^{-5}$
13	pH = 4,97	36	$\alpha = 4,64 \cdot 10^{-5}$
14	pH = 10,12	37	pH = 9,84
15	pH = 1,95	38	$C = 0,5005 \text{ M}$
16	pH = 0,52	39	$[\text{HPO}_4^{2-}] = 1,91 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
17	pH = 9,55	40	pH = 8,28
18	pH = 2,48	41	$m = 0,14268 \text{ г}$
19	pH = 2,27	42	$m = 0,1883 \text{ г}$
20	$m = 0,596 \text{ г}$	43	$C = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
21	pH = 12,70; $\beta = 4,17 \cdot 10^{-2}$	44	pH = 13,41
22	Уменьшится в 5 раз	45	$K_w = 9,986 \cdot 10^{-14}; pK_w = 13,0; \text{pH}_{\text{нейтр}} = 6,50$
23	$\beta_1 = \beta_2 = 7,67 \cdot 10^{-2}$		

4. Равновесия комплексообразования

№	Ответ	№	Ответ
1	$\beta_6 = 7,00 \cdot 10^{19}$	11	pH = 1,50
2	$\beta_2 = 1,81 \cdot 10^{12}$	12	$[\text{Py}] = 9,59 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
3	$\beta_2 = 8,13 \cdot 10^7$	13	$\alpha = 0,9994$
4	$\beta_6' = 4,1 \cdot 10^{12}$	14	$K_1 = 269; K_2 = 186; K_3 = 2,00;$ $K_4 = 3,98; K_5 = 3,16; K_6 = 2,09$
5	$\beta_3' = 2,44 \cdot 10^{16}$	15	$K_1 = 151; K_2 = 178; K_3 = 316;$ $K_4 = 141; K_5 = 2,40; K_6 = 1950$

№	Ответ	№	Ответ
6	$[\text{Cu}^{2+}] = 1,995 \cdot 10^{-17} \text{ М}; n = 2,0$	16	$m = 0.432 \text{ г}$
7	$[\text{Fe}(\text{SCN})_3] = 4,70 \cdot 10^{-3} \text{ М};$ $n = 1,56$	17	$[\text{Hg}^{2+}] = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ М};$ $[\text{SCN}^-] = 6,61 \cdot 10^{-5} \text{ М}$
8	$[\text{Zn}^{2+}] = 1,19 \cdot 10^{-7} \text{ М}$	18	$[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-3} \text{ М}$
9	$[\text{NH}_3] = 4,10 \cdot 10^{-5} \text{ М}$	19	$[\text{Y}^{4-}] = 1,26 \cdot 10^{-13} \text{ М}$
10	$[\text{NH}_3] = 3,36 \cdot 10^{-3} \text{ М}$		

5. Равновесия осадок – раствор

№	Ответ	№	Ответ
1	$V = 324,4 \text{ л}$	25	$S' = 4,01 \cdot 10^{-2} \text{ М};$ $S'/S^0 = 5,51 \cdot 10^4$
2	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	26	$S^0 = 1,33 \text{ М}$
3	$m = 0,136 \text{ г}$	27	$S' = 31,02 \text{ М}$
4	$m = 18,23 \text{ кг}$	28	$S' = 5,50 \cdot 10^{-16} \text{ М}$
5	$[\text{S}^{2-}] = 10^{-15} \text{ М}$	29	$\text{pH}_{\text{max}} = 6,01$
6	$m = 0.343 \text{ г}$	30	$V = 8,78 \text{ л}$
7	$m = 8,02 \cdot 10^{-10} \text{ г}$	31	$C = 9,98 \cdot 10^{-6} \text{ М}$
8	$m = 3,81 \cdot 10^{-7} \text{ г}$	32	$S'_1 = 3,75 \cdot 10^{-5} \text{ М};$ $S'_2 = 5,02 \cdot 10^{-14} \text{ М}$
9	$V = 3,39 \cdot 10^{20} \text{ л}$	33	$S'/S^0 = 4,12 \cdot 10^3$
10	Выпадает	34	$S^0(\text{pH} = 3)/S^0(\text{pH} = 4) = 9,96$
11	$[\text{CrO}_4^{2-}] = 4,40 \cdot 10^{-10} \text{ М}$	35	Не растворяется
12	$[\text{PO}_4^{3-}] = 1,86 \cdot 10^{-10} \text{ М}$	36	$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 390,2 \text{ л};$ $V(\text{H}_2\text{O}) = 40,9 \text{ мл}$
13	Выпадает	37	$m = 6,28 \cdot 10^{-3} \text{ г}$
14	Выпадает	38	$[\text{CO}_3^{2-}] = 3,81 \cdot 10^{-5} \text{ М}$
15	$\text{pH} = 7,46$	39	Выпадает
16	$\text{pH} = 8,17$	40	$S_{\text{общ}} = 6,76 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$
17	$S^0 = 0,0159 \text{ М}; S' = 6,76 \cdot 10^{-4} \text{ М}$	41	а) 0,69; б) 0,69; в) 1,38
18	$S'_1 = 2,73 \cdot 10^{-4} \text{ М};$ $S'_2 = 8,71 \cdot 10^{-10} \text{ М}$	42	Выпадает
19	$m = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ г}$	43	$1,44 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$
20	Выпадает	44	$7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$
21	$S^0 = 0,0159 \text{ М}; S^0 = 2,28 \text{ М}$	45	$1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$
22	$S' = 4,44 \cdot 10^{-2} \text{ М}$	46	$2,34 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$
23	$S' = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ М}$	47	$S^0 / S^0 = 5.56$
24	$V = 175,1 \text{ мл}$		

6. Окислительно-восстановительные равновесия

№	Ответ	№	Ответ
1	$K = 10^{54,9}$	10	$\text{Ce}^{3+} : \text{Ce}^{4+} = 759 : 1$
2	$K = 10^{62,63}$	11	$K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$

№	Ответ	№	Ответ
3	$K = 10^{82,2}$	12	$E = 0,301 \text{ В}$
4	$E = -1,256 \text{ В}$	13	$K_s = 4,58 \cdot 10^{-13}$
5	$E = -0,5285 \text{ В}$	14	$E^{o'} = 1,652 \text{ В}$
6	А) Да; Б) Нет; В) Нет; Г) Нет	15	$E^{o'} = 1,2268 \text{ В}$
7	$E^{o'} = 0,36 \text{ В} \ll 1,23 \text{ В}$	16	$E^{o'} = 0,9436 \text{ В}$
8	$E = 0,643 \text{ В}$	17	$E^o = 0,498 \text{ В}$
9	$\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 16 : 1$	18	$E^o = -1,140 \text{ В}$

7. Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ

№	Ответ	№	Ответ
1	$P = 0,51$	16	$\text{pH} > 7,22$
2	$D = 7,1$	17	$f = 2$, разделить невозможно
3	$P = 0,29$	18	$f_1 = 1,58; f_2 = 1,75;$ $R_1(\text{ант.}) = 88,24 \%$; $R_1(\text{нафт.}) = 82,61 \%$; $R_2(\text{ант.}) = 29,58 \%$; $R_2(\text{нафт.}) = 19,35 \%$
4	$C = 0,263 \text{ М}$	19	$S_{\text{max}} = 8,42 \cdot 10^{-3}$
5	$P = 178$	20	$S = 20, S_{\text{max}} = 2,21$
6	$D = 75, \text{pH} = 4,03$	21	$D = 4,22 \cdot 10^{-3}$
7	$R = 12,97 \%$	22	$n = 1$
8	$\alpha = 0,20$	23	$\text{p}K_a = 4,50$
9	$V = 4,58 \text{ мл}$	24	$P = 0,40$
10	$\text{pH}_1 < 10,12; \text{pH}_2 < 11,35$	25	$P = 1,79$
11	$D = 1,37 \cdot 10^4$	26	$V = 0,4 \text{ м}^3$
12	$\text{pH} = 10,32$	27	$P = 1,64$
13	$\text{pH} = 3,89$	28	$V = 30 \text{ мл}, n = 6$
14	$R = 3,5 \cdot 10^{-5} \%$	29	$R = 99,50 \%, [\text{Cu}^{2+}] = 9,98 \cdot 10^{-3} \text{ М}$
15	$n = 7; R = 99,94 \%$	30	$f = 46$

8. Гравиметрический метод анализа, пробоподготовка, пробоотбор

№	Ответ	№	Ответ
1	$97 \% : 3 \%$	9	$\omega = 0,4563 \%$
2	$\omega = 45 \%$	10	$\omega = 69 \%$
3	$\omega = 8,61 \%$	11	$\omega = 88 \%$
4	$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,254 \text{ моль/л}$	12	$\omega(\text{C}) = 64,8 \%$; $\omega(\text{O}) = 21,6 \%$; $\omega(\text{H}) = 13,6 \%$; $\text{C} : \text{H} : \text{O} = 4 : 10 : 1$
5	$V = 42,5 \text{ мл}$	13	$m = 0,229 \text{ г}$
6	а) $2,877 \cdot 10^{-4} \text{ г}$; б) $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ г}$	14	$m = 0,329 \text{ г}$
7	а) $3,81 \cdot 10^{-4} \text{ г}$; б) $5,108 \cdot 10^{-8} \text{ г}$	15	$V = 0,705 \text{ мл}$
8	$V = 16,2 \text{ мл}$		

9. Элементы математической статистики

№	Ответ	№	Ответ
1	Промахов нет	7	Забраковать
2	$m(\text{ср.}) = 0,4490 \text{ г}$	8	$w = (40,22 \pm 1,13) \%$
3	$C(\text{ср.}) = 0,054 \text{ М}, S^2 = 4,33 \cdot 10^{-6}$ $C = (0,054 \pm 0,003) \text{ М}$	9	$m = (49,8 \pm 1,4) \text{ мг}$
4	120 – промах	10	Результаты воспроизводимы
5	Результаты воспроизводимы	11	Результаты невоспроизводимы Средние результаты статистически различны
6	$S^2 = 9,7 \cdot 10^{-8}$ $C = (0,0024 \pm 0,0004) \text{ М}$	12	Соответствует

10. Титриметрические методы анализа

№	Ответ	№	Ответ
1	$C = 0,02 \text{ М}$	19	$C = 0,0224 \text{ моль/л}$
2	$C = 0,042 \text{ М}$	20	$V = 80,9 \text{ мл}$
3	$m = 0,1478 \text{ г}$	21	$m = 3,808 \text{ г}$
4	$V = 16 \text{ мл};$ $\text{pH}_1 = 8,335; \text{pH}_2 = 4,15$	22	$C = 0,036 \text{ М}$
5	$V = 7,4 \text{ мл}$	23	$m = 0,0294 \text{ г}$
6	$C = 0,093 \text{ моль/л}$	24	$C = 18,96 \text{ г/л}$
7	$w = 10 \%$	25	$w = 92,92 \%$
8	$m = 0,09 \text{ г}$	26	$m = 0,616 \text{ г}$
9	а) 0,002; б) 0,0002	27	$C = 2,08 \text{ г/л}$
10	а) 0,02; б) 0,002	28	$m = 0,3648 \text{ г}$
11	$w = 99,235 \%$	29	$m = 0,3976 \text{ г}$
12	$V = 17,6 \text{ мл}$	30	$m = 1,84 \text{ г}$
13	$m = 59,214 \text{ г}$	31	$w = 95,47 \%$
14	$C = 0,00363 \text{ М}$	32	$V = 0,05 \text{ л}$
15	$w = 57,7 \%$	33	$m = 0,1938 \text{ г}$
16	$V = 3,68 \text{ мл}$	34	$w = 97 \%$
17	$m = 0,7371 \text{ г}$	35	$V = 7,1 \text{ мл}$
18	$V = 120 \text{ мл}$	36	$w = 57,79 \%$

11. Оптические методы анализа

№	Ответ	№	Ответ
1	$E = 700 (100 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{г}^{-1})$	11	$C = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$
2	$\varepsilon = 180000 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	12	$\varepsilon = 4246 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
3	$\lambda = 10^{-6} \text{ м}; \nu = 3 \cdot 10^{14} \text{ Гц};$ $E = 1,99 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$	13	$C = 3,08 \text{ г/л}$
4	$\lambda = 10^{-4} \text{ м}; \nu = 3 \cdot 10^{12} \text{ Гц};$ $E = 1,99 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$	14	$T = 35,97 \%$

№	Ответ	№	Ответ
5	$A = 1$	15	$A = 0,481$
6	$C = 2,55 \text{ мкг/мл}$	16	$m = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ г}$
7	$C(\kappa) = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ г/л};$ $C(a) = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$	17	$m = 4,76 \text{ мг}$
8	$w = 7,81 \%$	18	$C = 3,38 \cdot 10^{-2} \text{ М}$
9	$w = 3,68 \%$	19	$C = 0,36 \text{ г/л}$
10	$C = 3,99 \cdot 10^{-5} \text{ М}$	20	$C = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

12. Хроматографические методы анализа

№	Ответ	№	Ответ
1	$h = 3,47 \cdot 10^{-3} \text{ м}$	14	$R_s = 2,22$
2	$L = 2 \text{ м}$	15	$h = 3,24 \text{ см}$
3	$R_s = 42,86$	16	$h = 1,56 \text{ см}$
4	$R_s = 2,08$	17	$h = 7,2 \text{ мм}$
5	$w_1 = 28,34 \%; w_2 = 30,40 \%;$ $w_3 = 15,57 \%; w_4 = 25,68 \%$	18	$C_T = 9,23 C_0$
6	$C = 81,35 \text{ мг/мл}$	19	$R_s = 2,61$
7	$w_1 = 98 \%; w_2 = 1 \%; w_3 = 0,5 \%;$ $w_4 = 0,3 \%; w_5 = 0,2 \%$	20	$\alpha = 5,14$
8	$w_1 = 99,49 \%; w_2 = 39,12 \%$	21	$R_f(\text{Mn}^{2+}) = 0,32; R_{f\text{отн}}(\text{Mn}^{2+}) = 0,45;$ $R_f(\text{Fe}^{2+}) = 0,88; R_{f\text{отн}}(\text{Fe}^{2+}) = 1,24;$ $R_f(\text{Co}^{2+}) 0,51; R_{f\text{отн}}(\text{Co}^{2+}) = 0,72$
9	$N_{\min} = 15876$	22	$R_s = 3,43$
10	$V = 237,12 \text{ мл}$	23	$N = 322624$
11	$m = 0,08775$	24	$h = 3,72 \cdot 10^{-7} \text{ м}$
12	$w = 0,0556 \%$	25	$w = 0,983 \text{ см}$
13	$w = 0,0156 \%$	26	$V_R = 7,2 \text{ мл}; V_R' = 71 \text{ мл}$

13. Электрохимические методы анализа

№	Ответ	№	Ответ
1	$\text{pH} = 1,13$	12	$t = 409,68 \text{ с}$
2	$I = 0,044 \text{ А}$	13	$C = 0,3067 \text{ г/л}$
3	$m = 0,38 \text{ мг}$	14	$w = 0,4225 \%$
4	$T = 0,0000246 \text{ г/мл}$	15	$w = 31,83 \%$
5	$m = 6 \text{ мг}$	16	$w = 25,27 \%$
6	$m = 7,33 \text{ мг}$	17	$E = 343 \text{ мВ}$
7	$m = 4,3 \text{ мг}$	18	$E = 231 \text{ мВ}$
8	$m = 0,2 \text{ г}$	19	$[\text{Br}^-] = 2,6 \cdot 10^{-4}$
9	В растворе (1) содержится больше грамм железа, чем в (2)	20	$C = 0,0175$
10	153 А/м^2	21	$w = 2,4 \%$
11	$h = 0,00036 \text{ м}$	22	$m = 0,26 \text{ г}$

СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

Приложение 1

Значения коэффициента a в расширенном уравнении Дебая–Хюккеля

Ионы	$a, \text{Å}$
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{H}^+$	9
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$	8
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$	6
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}$	5
$\text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}$	4,5
$\text{Hg}_2^{2+}, \text{Na}^+, \text{PO}_4^{3-}, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{IO}_3^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{HSO}_3^-$	4
$\text{K}^+, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OH}^-, \text{NO}_3^-, \text{CN}^-, \text{NO}_2^-, \text{HS}^-, \text{OCN}^-, \text{SCN}^-, \text{HCOO}^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{BrO}_3^-, \text{IO}_4^-, \text{MnO}_4^-$	3
$\text{NH}_4^+, \text{Ag}^+$	2,5

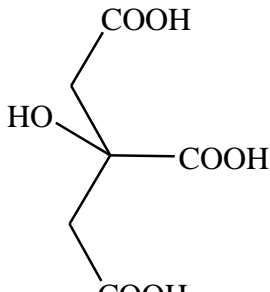
Приложение 2

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ ВАЖНЕЙШИХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Кислоты

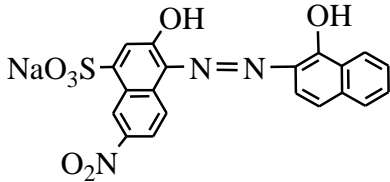
Кислота	Формула вещества		K_a	$\text{p}K_a = -\lg K_a$
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	K_1	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
		K_2	$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
Азидоводородная	HN_3		$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
Азотистая	HNO_2		$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Азотноватистая	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	K_1	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		K_2	$2,9 \cdot 10^{-12}$	11,54
Акриловая	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$		$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
2-Аминобензойная (Антралиловая)	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (1,2)		$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,74
3-Аминобензойная	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (1,3)		$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
4-Аминобензойная	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (1,4)		$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
α -Аминопропионовая (α -Аланин)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$		$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
β -Аминопропионовая (β -Аланин)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$		$2,6 \cdot 10^{-11}$	10,58
Аминоуксусная (Глицин)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$		$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77

Кислота	Формула вещества		K_a	$pK_a = -\lg K_a$
Аскорбиновая		K_1	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04
		K_2	$4,6 \cdot 10^{-12}$	11,34
Бензойная	C_6H_5COOH		$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная (орто-)	H_3BO_3	K_1	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
		K_2	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		K_3	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Борная (тетра-)	$H_2B_4O_7$	K_1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		K_2	$2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Бромноватая	$HBrO_3$		$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Бромноватистая	$HBrO$		$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Валериановая (норм.)	$CH_3(CH_2)_3COOH$		$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Валериановая (изо-)	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$		$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,76
Ванадиевая (орто-)	H_3VO_4	K_1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		K_2	$3,2 \cdot 10^{-10}$	9,50
		K_3	$4,0 \cdot 10^{-15}$	14,4
Винная	$HOOC(CH(OH))_2COOH$	K_1	$9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
		K_2	$4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Вольфрамовая	H_2WO_4	K_1	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
		K_2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,70
Галловая	$C_6H_2(OH)_3COOH$		$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
Германиевая	H_4GeO_4	K_1	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
		K_2	$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,7
Гидросернистая (дитионистая)	$H_2S_2O_4$	K_1	$5,0 \cdot 10^{-1}$	0,30
		K_2	$3,2 \cdot 10^{-3}$	2,50
Гидрохинон	$C_6H_4(OH)_2$ (1,4)		$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
Гликолевая	$CH_2(OH)COOH$		$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Глицериновая	$CH_2(OH)CH(OH)COOH$		$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52
Глутаминовая	$HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	K_1	$4,7 \cdot 10^{-5}$	4,33
		K_2	$8,7 \cdot 10^{-11}$	10,06
Глутаровая	$HOOC(CH_2)_3COOH$	K_1	$4,6 \cdot 10^{-5}$	4,34
		K_2	$5,4 \cdot 10^{-6}$	5,27
Глюконовая	$CH_2OH(CHOH)_4COOH$		$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Димолибденовая	$H_2Mo_2O_7$		$9,55 \cdot 10^{-6}$	5,02
Дихромовая	$H_2Cr_2O_7$	K_2	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,64
Дитионовая	$H_2S_2O_6$	K_1	$6,3 \cdot 10^{-1}$	0,2
		K_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,4

Кислота	Формула вещества		K_a	$pK_a = -\lg K_a$
Дихлоруксусная	CHCl_2COOH		$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Железистосинеродистая	$\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	K_3	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
		K_4	$6,0 \cdot 10^{-5}$	4,22
Иодная	$\text{HIO}_4, \text{H}_5\text{IO}_6$	K_1	$2,45 \cdot 10^{-2}$	1,61
		K_2	$4,3 \cdot 10^{-9}$	8,33
		K_3	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,0
Иодноватая	HIO_3		$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Иодноватистая	HIO		$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Каприловая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$		$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,80
Капроновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$		$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,83
Коричная (транс-)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$		$3,7 \cdot 10^{-5}$	4,43
Коричная (цис-)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$		$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,88
<i>m</i> -Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (1,3)		$8,1 \cdot 10^{-11}$	10,09
<i>o</i> -Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (1,2)		$6,3 \cdot 10^{-11}$	10,20
<i>p</i> -Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (1,4)		$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Кремневая (орто-)	H_4SiO_4	K_1	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9
		K_2	$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,8
		K_3	$2,0 \cdot 10^{-14}$	13,7
Кротоновая (β-метилакриловая)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$		$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,69
Лауриновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$		$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,95
Лимонная		K_1	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13
		K_2	$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,66
		K_3	$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40
		K_4	$1,0 \cdot 10^{-16}$	16,0
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	K_1	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
		K_2	$6,0 \cdot 10^{-7}$	6,22
Малоновая	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	K_1	$4,2 \cdot 10^{-2}$	1,38
		K_2	$2,1 \cdot 10^{-6}$	5,68
Марганцовистая	H_2MnO_4	K_1	10^{-1}	1
		K_2	$7,1 \cdot 10^{-11}$	10,15
Масляная (норм.)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$		$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
Масляная (изо-)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$		$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Миндальная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$		$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,37
Молибденовая	H_2MoO_4	K_1	$2,9 \cdot 10^{-3}$	2,54
		K_2	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Молочная	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$		$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	HCOOH		$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75

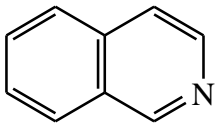
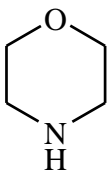
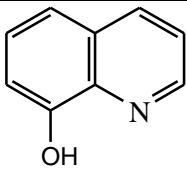
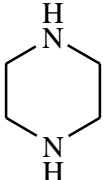
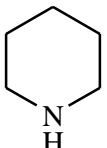
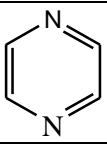
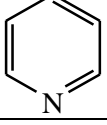
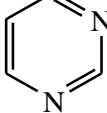
Кислота	Формула вещества		K_a	$pK_a = -\lg K_a$
Мышьяковая	H_3AsO_4	K_1	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
		K_2	$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
		K_3	$3,0 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая	H_3AsO_3		$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
<i>o</i> -Нитробензойная	$O_2NC_6H_4COOH$ (1,2)		$6,8 \cdot 10^{-3}$	2,17
<i>m</i> -Нитробензойная	$O_2NC_6H_4COOH$ (1,3)		$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,49
<i>p</i> -Нитробензойная	$O_2NC_6H_4COOH$ (1,4)		$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,43
8-Оксихинолин	C_9H_7ON		$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Перекись водорода	H_2O_2		$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Пикриновая	$HO_3C_6H_2(NO_2)_3$		$4,2 \cdot 10^{-1}$	0,38
Пимелиновая	$HOOC(CH_2)_5COOH$	K_1	$3,1 \cdot 10^{-5}$	4,51
		K_2	$4,9 \cdot 10^{-6}$	5,31
Пирогаллол	$C_6H_3(OH)_3$ (1,2,3)	K_1	$8,9 \cdot 10^{-10}$	9,05
		K_2	$6,5 \cdot 10^{-12}$	11,19
		K_3	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14
Пирокатехин	$C_6H_4(OH)_2$ (1,2)	K_2	$3,6 \cdot 10^{-10}$	9,45
		K_2	$1,6 \cdot 10^{-13}$	12,80
Пропионовая	CH_3CH_2COOH		$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Резорцин	$C_6H_4(OH)_2$ (1,3)	K_1	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
		K_2	$8,7 \cdot 10^{-12}$	11,06
Роданистоводородная	$HSCN$		10	-1
Салициловая	$C_6H_4(OH)COOH$	K_1	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
		K_2	$2,6 \cdot 10^{-14}$	13,59
Себациновая	$HOOC(CH_2)_8COOH$	K_1	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
		K_2	$6,0 \cdot 10^{-6}$	5,22
Селенистая	H_2SeO_3	K_1	$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,75
		K_2	$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,50
Селенистоводородная	H_2Se	K_1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
		K_2	$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0
Селеновая	H_2SeO_4	K_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Серная	H_2SO_4	K_2	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая	H_2SO_3	K_1	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
		K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	H_2S	K_1	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
		K_2	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильная	HCN		$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Сульфаминовая	H_2NSO_3H		$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,99
Сульфаниловая	$H_2NC_6H_4SO_3H$		$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,20
Сульфосалициловая	$C_6H_3(OH)(COOH)SO_3H$	K_2	$3,1 \cdot 10^{-3}$	2,51
		K_3	$2 \cdot 10^{-12}$	11,70
Супероксид водорода	H_2O_4		$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,2

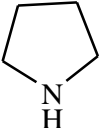
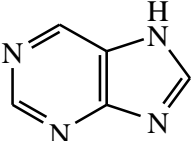
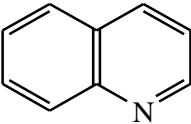
Кислота	Формула вещества		K_a	$pK_a = -\lg K_a$
Сурьмяная	$H[Sb(OH)_6]$		$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
Теллуристая	H_2TeO_3	K_1	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,57
		K_2	$1,8 \cdot 10^{-8}$	7,74
Теллуриводородная	H_2Te	K_1	$2,3 \cdot 10^{-3}$	2,64
		K_2	$6,9 \cdot 10^{-13}$	12,16
Теллуровая	H_6TeO_6	K_1	$2,45 \cdot 10^{-8}$	7,61
		K_2	$1,1 \cdot 10^{-11}$	10,95
		K_3	$1 \cdot 10^{-15}$	15
Тиосерная	$H_2S_2O_3$	K_1	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,60
		K_2	$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Трихлоруксусная	CCl_3COOH		$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Угольная	$CO_2(aq) + H_2O$	K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		K_2	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	CH_3COOH		$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол	C_6H_5OH		$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфористая	H_3PO_3	K_1	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
		K_2	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Фосфорная (орто-)	H_3PO_4	K_1	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
		K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		K_3	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Фосфорная (пиро-)	$H_4P_2O_7$	K_1	$1,2 \cdot 10^{-1}$	0,91
		K_2	$7,9 \cdot 10^{-3}$	2,10
		K_3	$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,70
		K_4	$4,8 \cdot 10^{-10}$	9,32
Фосфорноватая	$H_4P_2O_6$	K_1	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
		K_2	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,81
		K_3	$5,4 \cdot 10^{-8}$	7,27
		K_4	$9,3 \cdot 10^{-11}$	10,03
Фосфорноватистая	H_3PO_2		$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
о-Фталевая	$C_6H_4(COOH)_2(1,2)$	K_1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,93
		K_2	$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
м-Фталевая	$C_6H_4(COOH)_2(1,3)$	K_1	$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,70
		K_2	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60
п-Фталевая	$C_6H_4(COOH)_2(1,4)$	K_1	$2,9 \cdot 10^{-4}$	3,54
		K_2	$3,5 \cdot 10^{-5}$	4,46
Фтористоводородная	HF		$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Фторофосфорная	$H_2[PO_3F]$	K_1	$2,8 \cdot 10^{-1}$	0,55
		K_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
Фумаровая	$HOOCCH=CHCOOH$	K_1	$9,3 \cdot 10^{-4}$	3,03
		K_2	$4,2 \cdot 10^{-5}$	4,38
Хлористая	$HClO_2$		$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97

Кислота	Формула вещества		K_a	$pK_a = -\lg K_a$
Хлорноватистая	HClO		$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хлоруксусная	CH_2ClCOOH		$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Хромовая	H_2CrO_4	K_1	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
		K_2	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Хромотроповая	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2(\text{SO}_3\text{H})_2$	K_1	$4,4 \cdot 10^{-6}$	5,36
		K_2	$2,5 \cdot 10^{-16}$	15,6
Циановая	HOCN		$2,7 \cdot 10^{-4}$	3,57
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	K_1	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		K_2	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Энантовая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$		$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,89
Эриохром черный Т		K_1	$5,0 \cdot 10^{-7}$	6,3
		K_2	$2,8 \cdot 10^{-12}$	11,55
Этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА)		K_1	$1,58 \cdot 10^{-1}$	0,8
		K_2	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1,6
		K_3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00
		K_4	$2,14 \cdot 10^{-3}$	2,67
		K_5	$6,92 \cdot 10^{-7}$	6,16
		K_6	$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Яблочная	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	K_1	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,46
		K_2	$8,9 \cdot 10^{-6}$	5,05
Янтарная	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	K_1	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,21
		K_2	$2,3 \cdot 10^{-6}$	5,63

Основания

Основание	Формула вещества		K_b	$pK_b = -\lg K_b$
Аммиака раствор	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$		$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бария гидроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	K_2	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Бензидин	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	K_1	$9,3 \cdot 10^{-10}$	9,03
		K_2	$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25
Бензиламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$		$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
Бутиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$		$6,0 \cdot 10^{-4}$	3,22
Гексаметилендиамин	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	K_1	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,9
		K_2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,0
Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$		$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$		$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Гуанадин	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$		$3,55 \cdot 10^{-1}$	0,55
Диизопропиламин	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$		$1,35 \cdot 10^{-3}$	2,85

Основание	Формула вещества		K_b	$pK_b = -\lg K_b$
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$		$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$		$6,2 \cdot 10^{-14}$	13,21
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$		$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Изохинолин	 + H_2O		$2,4 \cdot 10^{-9}$	8,62
Кальция гидроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	K_2	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Лития гидроксид	LiOH		$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$		$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Морфолин	 + H_2O		$2,1 \cdot 10^{-6}$	5,67
Мочевина (карбамид)	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$		$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
α -Нафтиламин	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$		$8,4 \cdot 10^{-11}$	10,08
β -Нафтиламин	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$		$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
8-Оксихинолин	 + H_2O		$1,0 \cdot 10^{-9}$	8,99
Пиперазин	 + H_2O	K_1	$6,8 \cdot 10^{-5}$	4,17
		K_2	$3,6 \cdot 10^{-5}$	4,44
Пиперидин	 + H_2O		$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,88
Пиразин	 + H_2O		$4,5 \cdot 10^{-14}$	13,35
Пиридин	 + H_2O		$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Пиримидин	 + H_2O		$4,5 \cdot 10^{-14}$	13,35

Основание	Формула вещества		K_b	$pK_b = -\lg K_b$
Пирролидин	 + H ₂ O		$1,9 \cdot 10^{-3}$	2,73
Пурин	 + H ₂ O		$2,5 \cdot 10^{-12}$	11,61
Свинца гидроксид	Pb(OH) ₂	K_1	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
		K_2	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Семикарбазид	H ₂ NCONHNH ₂ + H ₂ O		$2,7 \cdot 10^{-11}$	10,57
Серебра гидроксид	AgOH		$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Тиомочевина	CS(NH ₂) ₂ + H ₂ O		$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
<i>o</i> -Толуидин	CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂ (1,2) + H ₂ O		$2,8 \cdot 10^{-10}$	9,55
<i>m</i> -Толуидин	CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂ (1,3) + H ₂ O		$5,4 \cdot 10^{-10}$	9,27
<i>n</i> -Толуидин	CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂ (1,4) + H ₂ O		$1,2 \cdot 10^{-9}$	8,92
Триметиламин	(CH ₃) ₃ N + H ₂ O		$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Триэтиламин	(C ₂ H ₅) ₃ N + H ₂ O		$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,99
Уротропин (гексамети-лентетрамин)	(CH ₂) ₆ N ₄		$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Фенилгидразин	C ₆ H ₅ NHNH ₂ + H ₂ O		$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
Хинолин	 + H ₂ O		$7,4 \cdot 10^{-10}$	9,13
Циклогексиламин	C ₆ H ₁₁ NH ₂ + H ₂ O		$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Этанолламин	H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH + H ₂ O		$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Этиламин	CH ₃ CH ₂ NH ₂ + H ₂ O		$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Этилендиамин	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ + H ₂ O	K_1	$1,2 \cdot 10^{-4}$	3,92
		K_2	$9,8 \cdot 10^{-8}$	7,01

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексы с неорганическими лигандами

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Ионная сила
-----	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	-------------

Комплексы с аммиаком (NH₃)

Ag ⁺	3,32	7,23	—	—	—	—	0
Au ⁺	?	27	—	—	—	—	0
Au ³⁺	?	?	?	30	—	—	?
Cd ²⁺	2,51	4,47	5,77	6,56	6,26	4,56	0
Co ²⁺	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39	0
Co ³⁺	7,3	14,0	20,1	25,7	30,8	35,21	2
Cu ⁺	5,93	10,86	—	—	—	—	2
Cu ²⁺	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43	8,9	0
Fe ²⁺	1,4	2,2	?	3,7	—	—	0
Hg ²⁺	8,8	17,5	18,5	19,3	—	—	2
Mg ²⁺	0,23	0,08	-0,34	-1,04	-1,99	-3,29	2
Mn ²⁺	0,8	1,3	?	?	?	9 (?)	2
Ni ²⁺	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01	0
Tl ⁺	-0,9	—	—	—	—	—	2
Tl(OH) ₂ ⁺	4,6	9,3	11,6	13,0	—	—	10
Zn ²⁺	2,18	4,43	6,93	9,08	9,46	12,75	0

Бромидные комплексы (Br⁻)

Ag ⁺	4,38	7,34	8,00	8,73	8,44	—	0
Au ⁺	?	12,46	—	—	—	—	?
Au ³⁺	?	?	?	31,5	37	—	0
Bi ³⁺	2,26	4,45	6,33	7,84	9,42	9,52	2
Cd ²⁺	2,23	3,00	2,83	2,93	—	—	0
Ce ³⁺	0,38	—	—	—	—	—	0
Co ²⁺	-0,13	-0,42	—	—	—	—	1
Cs ⁺	0,03	—	—	—	—	—	0
Cu ⁺	?	5,92	—	—	—	—	0
Cu ²⁺	-0,03	?	—	—	—	—	0
Fe ³⁺	0,55	0,82	—	—	—	—	0
Hg ²⁺	9,05	17,33	19,74	21,00	—	—	0,5
In ³⁺	1,30	1,89	0,67	-1,25	—	—	0
Ni ²⁺	-0,12	-3,24	?	-8,12	—	—	2
Pb ²⁺	2,23	3,00	2,83	2,93	—	—	0
Pd ²⁺	?	?	?	13,10	—	—	0
Pt ²⁺	?	?	?	20,5	—	—	0
Sn ²⁺	0,90	1,73	2,13	1,66	1,98	—	4

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Ионная сила
SnOH^+	0,70	—	—	—	—	—	3
Tl^+	0,95	1,01	0,6	-0,2	—	—	0
Tl^{3+}	9,7	16,6	21,2	23,9	25,5	26,2	0
UO_2^{2+}	-0,20	?	—	—	—	—	0
Zn^{2+}	-0,8	-2,2	-2,9	-2,5	—	—	0

Боратные комплексы (BO_2^-)

Co^{2+}	?	?	?	10,09	—	—	0
Fe^{3+}	8,58	15,54	—	—	—	—	0
Ni^{2+}	?	?	8,44	—	—	—	0
Pb^{2+}	5,23	?	11,17	—	—	—	0

Комплексы с гидразином (N_2H_4)

Cd^{2+}	2,25	2,40	2,78	3,89	—	—	1
Co^{2+}	1,78	3,34	—	—	—	—	1
Cu^{2+}	6,67	—	—	—	—	—	1
Mn^{2+}	4,76	—	—	—	—	—	1
Ni^{2+}	2,76	5,20	7,35	9,20	10,75	11,99	0,5
Zn^{2+}	3,40	3,70	3,78	3,88	—	—	1

Комплексы с гидроксиламином (NH_2OH)

Ag^+	1,9	4,9	—	—	—	—	0,5
Co^{2+}	0,9	—	—	—	—	—	0,5
Cu^{2+}	2,4	4,1	—	—	—	—	0,5
Mn^{2+}	0,5	—	—	—	—	—	0,5
Ni^{2+}	1,5	9,72	?	12,53	?	18,55	0,5
Pb^{2+}	0,78	2,18	—	—	—	—	1
Zn^{2+}	0,40	1,01	—	—	—	—	1

Гидроксокомплексы (OH^-)

Ag^+	2,30	4,0	5,2	—	—	—	0
Al^{3+}	9,03	18,7	27	33	—	—	0
AsO^+	14,33	18,73	20,60	21,2	—	—	?
Ba^{2+}	0,53	1,17	—	—	—	—	0
Be^{2+}	8,60	14,35	18,74	18,57	—	—	0
Bi^{3+}	12,91	24	33,14	34,2	—	—	0
Ca^{2+}	1,15	2,55	—	—	—	—	0
Cd^{2+}	3,92	7,65	8,7	8,65	—	—	0
Ce^{3+}	4,6	—	—	—	—	—	0
Ce^{4+}	12,9	27,7	—	—	—	—	3
Co^{2+}	4,35	9,2	10,5	—	—	—	0
Cr^{3+}	10	18,3	24	28,6	—	—	0
Cu^{2+}	6,0	10,7	14,2	16,4	—	—	0
Fe^{2+}	5,5	7,4	11,0	10,0	—	—	0
Fe^{3+}	11,8	22,33	30	34,4	—	—	0

Ион	lgβ ₁	lgβ ₂	lgβ ₃	lgβ ₄	lgβ ₅	lgβ ₆	Ионная сила
Ga ³⁺	11,4	22,1	31,7	39,4	—	—	0
Hf ⁴⁺	14,12	27,89	41,47	54,95	—	—	10
Hg ₂ ²⁺	9,0	—	—	—	—	—	0
Hg ²⁺	10,60	21,83	20,9	—	—	—	0
In ³⁺	10,0	20,18	29,6	33,93	—	—	1
La ³⁺	3,9	—	—	—	—	—	3
Li ⁺	0,36	—	—	—	—	—	0
Mg ²⁺	2,56	—	—	—	—	—	0
Mn ²⁺	3,41	5,8	7,2	7,7	—	—	0
Ni ²⁺	4,14	9	12	—	—	—	—
Pb ²⁺	7,52	10,54	13,95	—	—	—	0
Pd ²⁺	13,0	25,8	—	—	—	—	0
Sb ³⁺	6,07	24,3	36,7	40,1	—	—	0
Sc ³⁺	9,7	18,3	25,9	30	—	—	0
Sn ²⁺	11,60	20,94	25,39	—	—	—	0
Sn ⁴⁺	?	?	?	?	?	63,0	0
Sr ²⁺	0,71	—	—	—	—	—	0
Th ⁴⁺	10,8	21,07	30,3	40,1	—	—	0
Tl ⁺	0,82	—	—	—	—	—	0
Tl ³⁺	13,38	26,43	38,7	41,0	—	—	0
U ⁴⁺	13,35	25,4	36,2	45,7	—	—	0
UO ₂ ²⁺	9,2	17,2	25,5	32,40	—	—	0,1
V ³⁺	11,74	21,75	—	—	—	—	0
VO ²⁺	9,23	25	—	—	—	—	0
VO ³⁺	?	25,2	?	46,2	58,5	—	?
Zn ²⁺	6,04	11,1	13,6	14,8	—	—	0
Zr ⁴⁺	14,58	29,38	43,72	57,85	—	—	0

Гипофосфитные комплексы (H₂PO₂⁻)

Ce ⁴⁺	1,2	—	—	—	—	—	0,5
Fe ³⁺	3,62	6,40	8,5	—	—	—	0,1
Zn ²⁺	0,4	0,1	—	—	—	—	0

Иодатные комплексы (IO₃⁻)

Ag ⁺	0,63	1,90	—	—	—	—	0
Ba ²⁺	1,1	—	—	—	—	—	0
Ca ²⁺	0,89	—	—	—	—	—	0
Cu ²⁺	0,82	—	—	—	—	—	0
Mg ²⁺	0,72	—	—	—	—	—	0
Sr ²⁺	0,98	—	—	—	—	—	0
Th ⁴⁺	2,88	4,81	7,18	—	—	11,02	0,5
Tl ⁺	0,50	—	—	—	—	—	0
UO ₂ ²⁺	?	2,73	3,67	—	—	—	0,2

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Ионная сила
Иодидные комплексы (I⁻)							
Ag ⁺	6,58	11,74	13,68	13,10	—	—	0
Bi ³⁺	2,89	?	?	14,95	16,80	19,1	0
Cd ²⁺	2,17	3,67	4,34	5,35	5,15	—	0
Cs ⁺	0,03	—	—	—	—	—	0
Cu ⁺	?	8,85	—	—	—	—	0
Fe ³⁺	1,88	?	?	—	—	—	0
Hg ²⁺	12,87	23,82	27,60	29,83	—	—	0,5
In ³⁺	1,64	2,56	2,48	—	—	—	0,7
Pb ²⁺	1,26	2,80	3,42	3,92	—	—	1
Rb ⁺	0,04	—	—	—	—	—	0
Tl ⁺	1,41	1,82	2,0	1,6	—	—	1
Tl ³⁺	11,41	20,88	27,60	31,82	—	—	0
Zn ²⁺	-0,47	-1,53	1,26	-0,51	—	—	4
Карбонатные комплексы (CO₃²⁻)							
Ca ²⁺	3,2	—	—	—	—	—	0
Cu ²⁺	6,77	10,01	—	—	—	—	0
Mg ²⁺	3,40	—	—	—	—	—	0
Na ⁺	1,27	—	—	—	—	—	0
Pb ²⁺	?	9,09	—	—	—	—	1
UO ₂ ²⁺	?	14,6	18,3	—	—	—	0
Карбонатные (гидро-) комплексы (HCO₃⁻)							
Ca ²⁺	1,26	—	—	—	—	—	0
Mg ²⁺	1,16	—	—	—	—	—	0
Mn ²⁺	1,8	—	—	—	—	—	0
Na ⁺	-0,25	—	—	—	—	—	0
Pb ²⁺	—	4,77	5,19	—	—	—	0
Нитратные комплексы (NO₃⁻)							
Ag ⁺	-0,29	—	—	—	—	—	0
Ba ²⁺	0,92	—	—	—	—	—	0
Bi ³⁺	1,26	—	—	—	—	—	0,1
Ca ²⁺	0,28	—	—	—	—	—	0
Cd ²⁺	0,40	—	—	—	—	—	0
Ce ³⁺	1,04	1,51	—	—	—	—	2
Fe ³⁺	1,0	—	—	—	—	—	0
Hf ⁴⁺	0,92	1,51	1,89	2,08	2,08	1,81	4
Hg ₂ ²⁺	0,08	-0,24	—	—	—	—	0,5
Hg ²⁺	0,35	≈ 0	—	—	—	—	?
La ³⁺	-0,24	—	—	—	—	—	1
Pb ²⁺	1,18	—	—	—	—	—	0
Pu ⁴⁺	1,80	—	—	—	—	—	0

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Ионная сила
Sr^{2+}	0,54	—	—	—	—	—	0
Th^{4+}	0,78	1,11	1,00	0,74	—	—	2
Tl^+	0,33	—	—	—	—	—	0
Tl^{3+}	0,90	0,12	1,10	—	—	—	3
U^{4+}	0,36	0,47	0,42	0,18	—	—	4
UO_2^{2+}	-1,4	-1,4	-0,5	—	—	—	1
Zr^{4+}	0,34	0,11	-0,26	-0,82	-1,5	-1,7	4

Нитритные комплексы (NO_2^-)

Ag^+	1,88	2,83	—	—	—	—	0
Cd^{2+}	1,80	3,01	3,81	3,10	—	—	3
Cs^+	-0,36	—	—	—	—	—	0
Cu^{2+}	1,30	1,65	1,16	—	—	—	1
Hg^{2+}	?	?	?	13,54	—	—	?
K^+	-0,1	—	—	—	—	—	0
Li^+	-0,04	—	—	—	—	—	0
Na^+	-0,42	—	—	—	—	—	0
Rb^+	-0,52	—	—	—	—	—	0

Перхлоратные комплексы (ClO_4^-)

Ce^{3+}	1,91	—	—	—	—	—	0
Fe^{3+}	1,15	—	—	—	—	—	0
Hg_2^{2+}	-0,05	—	—	—	—	—	?
Tl^+	0,2	—	—	—	—	—	0

Пирофосфатные комплексы ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)

Ba^{2+}	4,64	—	—	—	—	—	?
Ca^{2+}	5,60	—	—	—	—	—	0
Cd^{2+}	8,7	—	—	—	—	—	0
Ce^{3+}	17,15	—	—	—	—	—	0
Co^{2+}	6,1	—	—	—	—	—	0,1
Cu^+	—	26,72	—	—	—	—	0,1
Cu^{2+}	7,6	12,45	—	—	—	—	1
Fe^{3+}	?	5,55	—	—	—	—	1
K^+	2,3	—	—	—	—	—	0
La^{3+}	16,72	18,57	—	—	—	—	0
Li^+	3,1	—	—	—	—	—	0
Mg^{2+}	7,2	—	—	—	—	—	0
Na^+	2,22	—	—	—	—	—	0
Ni^{2+}	5,82	7,19	—	—	—	—	0,1
Pb^{2+}	6,4	9,40	—	—	—	—	1
Sn^{2+}	?	16,4	—	—	—	—	1
Sr^{2+}	5,4	—	—	—	—	—	0
Tl^+	1,69	1,9	—	—	—	—	2

Ион	lgβ ₁	lgβ ₂	lgβ ₃	lgβ ₄	lgβ ₅	lgβ ₆	Ионная сила
Zn ²⁺	8,7	11,0	—	—	—	—	0
Пирофосфатные (гидро-) комплексы (HP₂O₇³⁻)							
Ca ²⁺	3,6	—	—	—	—	—	0
Co ²⁺	4,05	—	—	—	—	—	0,1
Cu ²⁺	6,4	10,0	—	—	—	—	?
Hg ₂ ²⁺	5,93	—	—	—	—	—	1
La ³⁺	0,85	—	—	—	—	—	0,1
Li ⁺	1,03	—	—	—	—	—	1
Mg ²⁺	3,06	—	—	—	—	—	1
Na ⁺	1,52	—	—	—	—	—	0
Zn ²⁺	3,83	—	—	—	—	—	?
Пирофосфатные (дигидро-) комплексы (H₂P₂O₇²⁻)							
Fe ³⁺	6,62	12,07	—	—	—	—	0
Sn ²⁺	4,48	6,08	—	—	—	—	2
SnOH ⁺	5,48	7,30	—	—	—	—	2
Роданидные комплексы (SCN⁻)							
Ag ⁺	4,75	8,23	9,45	9,67	—	—	0
Al ³⁺	0,42	—	—	—	—	—	0
Au ⁺	?	25	—	—	—	—	?
Au ³⁺	?	?	?	42,00	42,00	42,04	0
Bi ³⁺	1,15	2,26	—	3,41	—	4,23	0,4
Cd ²⁺	1,74	2,40	2,30	2,91	—	—	0
Co ²⁺	1,72	1,6	1,8	-0,3	—	—	0
Cr ³⁺	3,1	4,8	5,8	6,1	5,4	3,8	0
Cu ⁺	?	?	9,90	10,05	9,59	9,27	?
Cu ²⁺	2,30	3,65	5,19	6,52	—	—	0
Fe ²⁺	1,31	0,43	—	—	—	—	0
Fe ³⁺	3,03	4,33	4,63	4,53	4,23	3,23	0
Hg ²⁺	—	17,60	20,40	21,20	—	—	?
In ³⁺	2,58	3,60	4,63	—	—	—	2
Ni ²⁺	1,18	1,64	1,81	—	—	—	1
Pb ²⁺	1,09	2,52	1,90	0,85	—	—	?
Th ⁴⁺	1,08	?	1,78	—	—	—	1
TiOH ³⁺	1,7	—	—	—	—	—	1
Tl ⁺	0,80	0,65	0,2	—	—	—	0
U ⁴⁺	1,49	1,95	2,18	—	—	—	1
UO ₂ ²⁺	1,5	1,9	—	—	—	—	0
VO ²⁺	2,32	3,68	—	—	—	—	0
Zn ²⁺	1,57	1,56	1,51	3,02	—	—	0
ZnOH ⁺	2,01	?	2,66	—	—	—	1,7
Zr ⁴⁺	2,0	3,4	4,7	5,8	6,9	7,9	0,1

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Ионная сила
Селенатные комплексы (SeO_4^{2-})							
Cd^{2+}	2,27	—	—	—	—	—	0
Sc^{3+}	1,78	2,64	—	—	—	—	0,5
Zn^{2+}	2,19	—	—	—	—	—	0
Селенитные комплексы (SeO_3^{2-})							
Cd^{2+}	?	5,15	—	—	—	—	1
Co^{2+}	?	3,25	—	—	—	—	0,3
Hg^{2+}	?	12,48	—	—	—	—	1
Сульфатные комплексы (SO_4^{2-})							
Ag^+	0,31	0,50	0,90	—	—	—	2
Al^{3+}	3,2	5,1	—	—	—	—	0
Ba^{2+}	2,36	—	—	—	—	—	0
Be^{2+}	?	1,78	2,08	—	—	—	1
Ca^{2+}	2,31	—	—	—	—	—	0
Cd^{2+}	2,11	—	—	—	—	—	0
Ce^{3+}	3,72	—	—	—	—	—	0
Ce^{4+}	3,3	—	—	—	—	—	2
Co^{2+}	2,47	—	—	—	—	—	0
Co^{3+}	1,34	—	—	—	—	—	2,7
Cr^{3+}	1,6	—	—	—	—	—	0,1
Cu^{2+}	2,36	—	—	—	—	—	0
Fe^{2+}	2,30	—	—	—	—	—	0
Fe^{3+}	4,04	5,38	—	—	—	—	0
Hf^{4+}	3,11	5,58	—	—	—	—	2
Hg_2^{2+}	1,30	2,40	—	—	—	—	0,5
Hg^{2+}	1,34	2,44	—	—	—	—	0,5
In^{3+}	1,85	2,60	3,00	—	—	—	1
K^+	0,85	—	—	—	—	—	0
La^{3+}	3,70	—	—	—	—	—	0
Li^+	0,64	—	—	—	—	—	0
Mg^{2+}	2,36	—	—	—	—	—	0
Mn^{2+}	2,27	—	—	—	—	—	0
Na^+	0,72	—	—	—	—	—	0
Ni^{2+}	2,32	—	—	—	—	—	0
Pb^{2+}	2,62	3,47	—	—	—	—	0
Pu^{3+}	1,0	1,62	—	—	—	—	2
Pu^{4+}	3,66	—	—	—	—	—	1
Th^{4+}	3,32	5,70	—	—	—	—	2
TiO_2^{2+}	2,40	—	—	—	—	—	?
Tl^+	1,37	—	—	—	—	—	0
Tl^{3+}	1,95	3,74	—	—	—	—	3

Ион	lgβ ₁	lgβ ₂	lgβ ₃	lgβ ₄	lgβ ₅	lgβ ₆	Ионная сила
U ⁴⁺	3,24	5,42	—	—	—	—	2
UO ₂ ²⁺	2,72	4,20	—	—	—	—	0
VO ²⁺	2,48	—	—	—	—	—	0
Zn ²⁺	2,34	—	—	—	—	—	0
Zr ⁴⁺	3,79	6,64	7,77	—	—	—	0

Сульфитные комплексы (SO₃²⁻)

Ag ⁺	5,60	8,68	9,00	—	—	—	0
Cd ²⁺	?	4,19	—	—	—	—	1
Ce ³⁺	8,04	—	—	—	—	—	0
Cu ⁺	7,85	8,70	9,36	—	—	—	1
Hg ²⁺	?	24,07	24,96	—	—	—	0
Tl ³⁺	?	?	?	34	—	—	?

Тиосульфатные комплексы (S₂O₃²⁻)

Ag ⁺	8,82	13,46	14,15	—	—	—	0
Ba ²⁺	2,33	—	—	—	—	—	0
Ca ²⁺	1,91	3,98	—	—	—	—	0
Cd ²⁺	3,94	6,48	8,2	—	—	—	0
Co ²⁺	2,05	—	—	—	—	—	0
Cu ⁺	10,35	12,27	13,71	—	—	—	0,8
Cu ²⁺	?	12,29	—	—	—	—	?
Fe ²⁺	2,0	—	—	—	—	—	0
Fe ³⁺	2,10	—	—	—	—	—	0,5
Hg ²⁺	?	29,86	32,26	33,61	—	—	0
K ⁺	1,00	1,00	—	—	—	—	0
La ³⁺	2,99	—	—	—	—	—	0
Mg ²⁺	1,79	—	—	—	—	—	0
Mn ²⁺	1,95	—	—	—	—	—	0
Na ⁺	1,08	—	—	—	—	—	0
Ni ²⁺	2,06	—	—	—	—	—	0
Pb ²⁺	2,7	5,13	6,35	7,2	—	—	?
Sr ²⁺	2,04	—	—	—	—	—	0
Tl ⁺	1,91	—	—	—	—	—	0
Tl ³⁺	?	?	?	41	—	—	?
UO ₂ ²⁺	2,04	—	—	—	—	—	0
Zn ²⁺	2,29	4,59	—	—	—	—	0

Тетраметафосфатные комплексы (P₄O₁₂⁴⁻)

Ba ²⁺	4,99	—	—	—	—	—	0
Ca ²⁺	5,42	—	—	—	—	—	0
La ³⁺	6,66	—	—	—	—	—	0
Mg ²⁺	5,17	—	—	—	—	—	0
Mn ²⁺	5,74	—	—	—	—	—	0

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Ионная сила
Na^+	2,05	—	—	—	—	—	0
Ni^{2+}	4,95	—	—	—	—	—	0
Sr^{2+}	5,15	—	—	—	—	—	0

Триметафосфатные комплексы ($\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$)

Ba^{2+}	3,35	—	—	—	—	—	0
Ca^{2+}	3,45	—	—	—	—	—	0
Fe^{2+}	1,15	—	—	—	—	—	1
La^{3+}	5,70	—	—	—	—	—	0
Mg^{2+}	3,31	—	—	—	—	—	0
Mn^{2+}	3,57	—	—	—	—	—	0
Na^+	1,17	—	—	—	—	—	0
Ni^{2+}	3,22	—	—	—	—	—	0
Sr^{2+}	3,35	—	—	—	—	—	0

Фосфатные комплексы (PO_4^{3-})

Ca^{2+}	6,3	—	—	—	—	—	0
Ce^{3+}	18,53	—	—	—	—	—	0

Фосфатные (гидро-) комплексы (HPO_4^{2-})

Ca^{2+}	2,77	—	—	—	—	—	0
Cr^{3+}	9,45	—	—	—	—	—	0
Cu^{2+}	3,2	—	—	—	—	—	0,1
Fe^{2+}	7,2	—	—	—	—	—	0
Fe^{3+}	9,75	—	—	—	—	—	0
Mg^{2+}	2,91	—	—	—	—	—	0
Ni^{2+}	2,08	—	—	—	—	—	0
Pu^{4+}	12,9	23,7	33,4	43,2	52,0	—	2
UO_2^{2+}	8,43	18,57	—	—	—	—	0
Zn^{2+}	2,4	—	—	—	—	—	0,1

Фосфатные (дигидро-) комплексы (H_2PO_4^-)

Al^{3+}	3	5,3	7,6	—	—	—	0,1
Ca^{2+}	1,41	—	—	—	—	—	0
Cu^{2+}	?	1,49	—	—	—	—	0
Fe^{3+}	3,5	?	?	9,15	—	—	0
UO_2^{2+}	3,00	5,43	7,33	—	—	—	0

Фосфатные (тригидро-) комплексы (H_3PO_4)

Pu^{4+}	2,3	—	—	—	—	—	2
Th^{4+}	1,89	—	—	—	—	—	2
UO_2^{2+}	1,8	3,9	5,3	—	—	—	0

Фторидные комплексы (F^-)

Ag^+	0,36	—	—	—	—	—	0
Al^{3+}	7,10	11,98	15,83	18,53	20,20	20,67	0
Ba^{2+}	0,45	—	—	—	—	—	0

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Ионная сила
Be ²⁺	4,71	8,32	11,12	13,39	—	—	0,5
Bi ³⁺	4,7	8,3	—	—	—	—	2
Ca ²⁺	1,04	—	—	—	—	—	0
Cd ²⁺	0,3	0,53	1,2	—	—	—	1
Ce ³⁺	3,99	6,90	—	—	—	—	0
Cr ³⁺	5,20	8,54	11,02	—	—	—	0
Cu ²⁺	1,23	—	—	—	—	—	0
Fe ³⁺	6,04	10,74	13,74	15,74	16,10	16,10	0
Ga ³⁺	4,5	8,3	11,0	12,5	12,8	—	0
Hg ²⁺	1,56	—	—	—	—	—	0
Ir ³⁺	4,63	7,41	10,23	—	—	—	0
La ³⁺	3,56	—	—	—	—	—	0
Mg ²⁺	1,82	—	—	—	—	—	0
Mn ²⁺	0,79	—	—	—	—	—	1
Mn ³⁺	5,76	—	—	—	—	—	2
Pb ²⁺	1,48	—	—	—	—	—	1
Pu ³⁺	7,94	—	—	—	—	—	0
Sc ³⁺	7,08	12,88	17,33	20,81	—	—	0
Sn ²⁺	4,85	?	10	—	—	—	0
Sn ⁴⁺	?	?	?	?	?	≈ 25	?
Th ⁴⁺	7,65	13,46	17,97	—	—	—	0,5
Tl ⁺	0,10	—	—	—	—	—	0
TiO ²⁺	6,65	11,74	16,32	20,38	—	—	0,2
U ⁴⁺	7,15	12,41	16,44	20,91	22,50	24,80	0,12
UO ₂ ²⁺	4,4	7,7	10,3	11,7	—	—	0
VO ²⁺	3,3	5,5	7,2	7,5	—	—	1
Y ³⁺	4,81	8,54	12,14	—	—	—	0
Zn ²⁺	1,26	—	—	—	—	—	0
Zr ⁴⁺	9,80	17,37	23,45	—	—	—	0

Хлоратные комплексы (ClO₃)

Ag ⁺	0,22	—	—	—	—	—	0
Ba ²⁺	0,7	—	—	—	—	—	0
Th ⁴⁺	0,26	—	—	—	—	—	0,5
Tl ⁺	0,47	—	—	—	—	—	0

Хлоридные комплексы (Cl)

Ag ⁺	3,04	5,04	5,04	5,30	—	—	0
Au ⁺	?	9,42	—	—	—	—	0
Au ³⁺	?	?	16,96	21,30	—	—	0
Bi ³⁺	2,43	4,7	5,0	5,6	6,1	6,42	1
Cd ²⁺	2,05	2,60	2,4	1,7	—	—	0
Ce ³⁺	0,48	—	—	—	—	—	0

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Ионная сила
Cr^{3+}	0,60	0,11	—	—	—	—	0
Cu^+	?	5,35	5,63	—	—	—	0
Cu^{2+}	0,07	-0,57	-2,1	—	—	—	0
Fe^{2+}	0,36	0,40	—	—	—	—	2
Fe^{3+}	1,45	2,10	1,10	-0,85	—	—	0
Ga^{3+}	-0,6	-2,3	-4,5	-6,8	—	—	0
Hf^{4+}	0,07	-0,48	-0,40	—	—	—	2
Hg^{2+}	6,74	13,22	14,17	15,22	—	—	0,5
In^{3+}	1,0	1,5	1,55	1,35	—	—	0
Ir^{3+}	?	?	?	?	?	14,00	0
La^{3+}	-0,15	—	—	—	—	—	1
Mn^{3+}	0,95	—	—	—	—	—	2
MoO^{2+}	-0,3	-0,8	-2,69	—	—	—	0
Pb^{2+}	1,62	2,44	2,04	1,0	—	—	0
Pd^{2+}	6,1	10,5	12,9	15,5	13,4	11,3	0
Pt^{2+}	?	11,48	14,48	16,00	—	—	0
Pu^{3+}	1,17	—	—	—	—	—	0
Pu^{4+}	-0,30	0,8	—	—	—	—	4
PuO_2^{2+}	0,10	-0,35	—	—	—	—	2
Sc^{3+}	1,95	3,52	—	—	—	—	0
Sn^{2+}	1,51	2,24	2,03	1,48	—	—	0
SnOH^+	1,04	—	—	—	—	—	3
Th^{4+}	1,38	0,38	0,23	-0,51	—	—	0
TiO^{2+}	0,55	0,15	-0,88	-1,98	—	—	3
Tl^+	0,52	0,09	-0,8	—	—	—	0
Tl^{3+}	7,72	13,48	16,48	18,29	—	—	0
U^{4+}	0,85	—	—	—	—	—	0
UO_2^{2+}	-0,1	-0,92	-2,62	—	—	—	0
UO^{2+}	0,04	—	—	—	—	—	0
Zn^{2+}	-0,19	0,18	-1,4	-1,52	—	—	0
Zr^{4+}	0,9	1,3	1,5	1,2	—	—	6,5

Цианатные комплексы (CNO^-)

Ag^+	?	5,00	—	—	—	—	0
Co^{2+}	1,80	3,06	4,10	5,00	—	—	?
Cu^{2+}	2,70	4,71	6,14	7,45	—	—	?
Fe^{3+}	2,15	2,56	—	—	—	—	0,7
Ni^{2+}	1,97	3,53	4,90	6,20	—	—	?

Цианидные комплексы (CN^-)

Ag^+	?	19,85	20,55	19,42	—	—	0
Au^+	?	38,3	—	—	—	—	0
Au^{3+}	?	?	?	56	—	—	0

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Ионная сила
Cd^{2+}	5,18	9,60	13,92	17,11	—	—	?
Co^{2+}	?	?	?	?	?	19,09	5
Co^{3+}	?	?	?	?	?	64	?
Cu^+	?	24,0	28,6	30,3	—	—	0
Fe^{2+}	?	?	?	?	18,6	36,9	0
Fe^{3+}	?	?	?	?	?	43,9	0
Hg^{2+}	17,0	32,75	36,31	38,97	39,83	40,62	0
Ni^{2+}	?	?	22,2	31,0	30,3	—	0
Pd^{2+}	?	?	?	42,4	45,3	—	0
Tl^{3+}	?	?	?	35	—	—	?
Zn^{2+}	?	11,07	16,05	19,62	—	—	0

Комплексы с органическими лигандами

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Ионная сила
Ацетатные комплексы (CH_3COO^-)							
Ag^+	0,73	0,64	—	—	—	—	0
Ba^{2+}	1,15	—	—	—	—	—	0
Ca^{2+}	0,98	—	—	—	—	—	0
Cd^{2+}	1,93	3,15	—	—	—	—	0
Ce^{3+}	1,68	2,65	3,23	—	—	—	1
Co^{2+}	1,46	—	—	—	—	—	0
Cu^{2+}	2,23	3,63	—	—	—	—	0
Fe^{2+}	3,2	6,1	8,3	—	—	—	0,1
Fe^{3+}	3,38	6,1	8,7	—	—	—	0,1
Hg^{2+}	5,55	9,30	13,28	17,01	—	—	1
In^{3+}	3,50	5,95	7,90	9,08	—	—	2
La^{3+}	2,55	4,02	—	—	—	—	0
Li^+	0,26	—	—	—	—	—	0
Mg^{2+}	1,25	—	—	—	—	—	0
Mn^{2+}	1,40	—	—	—	—	—	0
Ni^{2+}	1,43	2,12	—	—	—	—	0
Pd^{2+}	2,68	4,08	6,48	8,58	—	—	0
Sr^{2+}	1,19	—	—	—	—	—	0
Tl^+	-0,11	—	—	—	—	—	0
Tl^{3+}	6,17	11,28	15,10	18,3	—	—	3
UO_2^{2+}	2,61	4,9	6,30	—	—	—	0,1
Zn^{2+}	1,57	2,38	—	—	—	—	0
Оксалатные комплексы ($\text{COO})_2^{2-}$							
Ag^+	< 2	—	—	—	—	—	0,1
Al^{3+}	7,3	13	16,3	—	—	—	0

Ион	lgβ ₁	lgβ ₂	lgβ ₃	lgβ ₄	lgβ ₅	lgβ ₆	Ионная сила
Ba ²⁺	2,3	—	—	—	—	—	0
Be ²⁺	4,08	5,91	—	—	—	—	0,1
Ca ²⁺	1,66	2,69	—	—	—	—	1
Cd ²⁺	4,00	5,77	—	—	—	—	0
Ce ³⁺	6,52	10,48	11,30	—	—	—	0
Co ²⁺	4,7	6,8	9,7	—	—	—	0
Cr ³⁺	5,34	10,51	15,44	—	—	—	0
Cu ²⁺	6,7	10,3	—	—	—	—	0,3
Fe ²⁺	3,05	4,52	5,22	—	—	—	0,5
Fe ³⁺	9,4	16,2	20,2	—	—	—	0
In ³⁺	5,30	10,52	14,7	—	—	—	1
La ³⁺	4,30	7,9	10,3	—	—	—	1
Mg ²⁺	2,55	4,38	—	—	—	—	0
Mn ²⁺	3,82	5,25	—	—	—	—	0
Mn ³⁺	9,98	16,57	19,42	—	—	—	2
Nd ³⁺	7,21	11,51	> 13,5	—	—	—	0
Ni ²⁺	> 5,3	6,51	≈ 14	—	—	—	0
Pd ²⁺	4,9	6,54	—	—	—	—	0
Sr ²⁺	1,25	1,90	—	—	—	—	0
Th ⁴⁺	10,6	20,2	26,4	29,6	—	—	0
UO ₂ ²⁺	4,44	10,44	—	—	—	—	0
Zn ²⁺	4,85	7,55	8,34	—	—	—	0

Комплексы с 8-оксихинолином (C₉H₆NO⁻)

Ag ⁺	5,20	9,56	—	—	—	—	0,1
Ba ²⁺	2,07	—	—	—	—	—	0
Ca ²⁺	3,27	—	—	—	—	—	0
Cd ²⁺	7,2	13,4	—	—	—	—	0,01
Co ²⁺	9,1	17,2	—	—	—	—	0,01
Cu ²⁺	12,2	23,4	—	—	—	—	0,01
Fe ²⁺	8,0	15,0	—	—	—	—	0,01
Fe ³⁺	12,3	23,6	33,9	—	—	—	0,01
Mg ²⁺	4,74	—	—	—	—	—	0
Mn ²⁺	6,8	12,6	—	—	—	—	0,01
Ni ²⁺	9,9	18,7	—	—	—	—	0,01
Pd ²⁺	9,02	—	—	—	—	—	0
Sr ²⁺	2,56	—	—	—	—	—	0
Th ⁴⁺	10,45	20,40	29,85	38,80	—	—	0
UO ₂ ²⁺	11,25	20,89	—	—	—	—	0,3
Zn ²⁺	8,50	16,72	—	—	—	—	0

Комплексы с пиридином (C₅H₅N)

Ag ⁺	2,05	4,10	—	—	—	—	0
-----------------	------	------	---	---	---	---	---

Ион	lgβ ₁	lgβ ₂	lgβ ₃	lgβ ₄	lgβ ₅	lgβ ₆	Ионная сила
Cd ²⁺	1,27	2,14	2,3	2,50	—	—	0,1
Co ²⁺	1,14	1,54	—	—	—	—	0,5
Cu ⁺	3,9	6,6	7,9	8,7	—	—	0,3
Cu ²⁺	2,50	4,30	5,16	6,04	—	—	0
Fe ²⁺	0,71	?	?	6,7	—	—	0,5
Hg ²⁺	5,1	10,0	10,4	—	—	—	0,5
Ni ²⁺	1,78	2,82	3,13	—	—	—	0,5
Zn ²⁺	1,41	1,11	1,61	1,93	—	—	0,1

Салицилатные комплексы [C₆H₄(COO)O]²⁻

Al ³⁺	14,11	—	—	—	—	—	0
Be ²⁺	12,7	22,02	—	—	—	—	0,1
Ca ²⁺	0,36	—	—	—	—	—	0,16
Co ²⁺	6,72	11,42	—	—	—	—	0,1
Cu ²⁺	12,02	20,70	—	—	—	—	0,1
Fe ²⁺	6,55	11,25	—	—	—	—	0,1
Fe ³⁺	15,35	27,20	36,27	—	—	—	0,05
La ³⁺	2,64	—	—	—	—	—	0,1
Mn ²⁺	5,90	9,8	—	—	—	—	0,1
Ni ²⁺	6,95	11,75	—	—	—	—	0,1
Th ⁴⁺	4,25	7,60	10,05	11,60	—	—	0,1
UO ₂ ²⁺	12,08	20,83	—	—	—	—	0,1
Zn ²⁺	6,85	—	—	—	—	—	0,1

Сульфосалицилатные комплексы [C₆H₃O(COO)(SO₃)]³⁻

Al ³⁺	13,20	22,83	28,89	—	—	—	0,1
Be ²⁺	11,71	20,81	—	—	—	—	0,1
Ce ³⁺	6,83	12,40	—	—	—	—	0,1
Co ²⁺	6,47	10,77	—	—	—	—	0,1
Cr ³⁺	9,56	—	—	—	—	—	0,1
Cu ²⁺	9,52	16,45	—	—	—	—	0,1
Fe ²⁺	5,90	9,90	—	—	—	—	0,1
Fe ³⁺	14,05	24,33	33,10	—	—	—	0,05
Mn ³⁺	5,24	8,24	—	—	—	—	0,1
Ni ²⁺	6,61	10,81	—	—	—	—	0,1
Tl ³⁺	12,41	—	—	—	—	—	0,1
UO ₂ ²⁺	11,14	19,20	—	—	—	—	0,1
Zn ²⁺	6,05	10,65	—	—	—	—	0,1

Тартратные комплексы [(CНОН)₂(COO)]₂²⁻

Ba ²⁺	2,54	—	—	—	—	—	0
Be ²⁺	2,89	—	—	—	—	—	0,1
Bi ³⁺	?	11,3	—	—	—	—	0,1
Ca ²⁺	2,98	9,01	—	—	—	—	0

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Ионная сила
Ce ³⁺	5,5	8,4	—	—	—	—	0,1
Co ²⁺	3,08	4,2	—	—	—	—	0,1
Cu ²⁺	3,00	5,11	5,76	6,20	—	—	1
Fe ³⁺	7,49	11,86	—	—	—	—	0,1
In ³⁺	4,48	—	—	—	—	—	0,1
La ³⁺	3,68	6,37	—	—	—	—	0,1
Mg ²⁺	1,91	—	—	—	—	—	0,2
Mn ²⁺	1,44	—	—	—	—	—	0,1
Na ⁺	1,98	—	—	—	—	—	0
Ni ²⁺	?	5,42	—	—	—	—	0,1
Pb ²⁺	2,92	—	—	—	—	—	0,1
Sn ²⁺	5,2	9,9	—	—	—	—	0,1
Sr ²⁺	1,8	—	—	—	—	—	0,1
Tl ³⁺	11,57	12,81	13,34	—	—	—	1
UO ₂ ²⁺	?	9,73	—	—	—	—	0,1
Zn ²⁺	3,31	5,16	—	—	—	—	0

Комплексы с фенантролином (C₁₂H₈N₂)

Ag ⁺	5,02	12,07	—	—	—	—	0,1
Ca ²⁺	0,7	—	—	—	—	—	0,1
Cd ²⁺	5,17	10,00	14,26	—	—	—	0,1
Co ²⁺	7,02	13,72	20,00	—	—	—	0,1
Cu ²⁺	8,82	15,39	20,41	—	—	—	0,1
Fe ²⁺	5,86	11,11	21,14	—	—	—	0,1
Fe ³⁺	6,5	11,4	23,5	—	—	—	0,1
Mg ²⁺	1,2	—	—	—	—	—	0,1
Mn ²⁺	4,50	8,65	12,70	—	—	—	0,1
Ni ²⁺	8,0	16,0	23,90	—	—	—	0,1
Pb ²⁺	4,65	—	—	—	—	—	0,1
Tl ³⁺	11,08	18,48	24,3	—	—	—	1
Zn ²⁺	6,30	11,95	17,05	—	—	—	0,1

Цитратные комплексы [(CH₂)₂C(OH)(COO)₃]³⁻

Ba ²⁺	2,89	—	—	—	—	—	0,1
Be ²⁺	3,6	—	—	—	—	—	0,1
Ca ²⁺	4,68	—	—	—	—	—	0
Cd ²⁺	5,36	—	—	—	—	—	0
Ce ³⁺	7,38	10,79	—	—	—	—	0,1
Ce ⁴⁺	11,84	22,32	—	—	—	—	0,1
Co ²⁺	5,00	—	—	—	—	—	0,1
Cs ²⁺	0,32	—	—	—	—	—	0,1
Cu ²⁺	5,90	—	—	—	—	—	0,1
Fe ²⁺	4,4	—	—	—	—	—	0,1

Ион	lgβ ₁	lgβ ₂	lgβ ₃	lgβ ₄	lgβ ₅	lgβ ₆	Ионная сила
Fe ³⁺	11,40	—	—	—	—	—	0,1
Hg ²⁺	10,9	—	—	—	—	—	0,1
In ³⁺	6,18	—	—	—	—	—	0,5
K ⁺	0,59	—	—	—	—	—	0,1
La ³⁺	8,37	11,05	—	—	—	—	0
Li ⁺	0,83	—	—	—	—	—	0,1
Mg ²⁺	3,96	—	—	—	—	—	0
Mn ²⁺	3,72	—	—	—	—	—	0,15
Na ⁺	0,70	—	—	—	—	—	0,1
Ni ²⁺	5,40	—	—	—	—	—	0,1
Pb ²⁺	4,34	6,08	6,97	—	—	—	3
Pu ⁴⁺	15,2	30,1	—	—	—	—	0,15
Ra ²⁺	2,36	—	—	—	—	—	0,16
Rb ⁺	0,49	—	—	—	—	—	0,1
Sc ³⁺	7,00	—	—	—	—	—	0,01
Sr ²⁺	2,90	—	—	—	—	—	0,15
Th ⁴⁺	13,0	20,97	—	—	—	—	0,5
Tl ⁺	1,04	—	—	—	—	—	0,1
U ⁴⁺	11,53	19,46	—	—	—	—	0,5
UO ₂ ²⁺	7,40	11	—	—	—	—	0,1
Zn ²⁺	4,98	—	—	—	—	—	0,1

Цитратные (гидро-) комплексы [(CH₂)₂C(OH)(COOH)(COO)₂]²⁻

Ba ²⁺	1,75	—	—	—	—	—	0,1
Be ²⁺	2,56	—	—	—	—	—	0,1
Ca ²⁺	3,05	—	—	—	—	—	0
Cd ²⁺	2,20	—	—	—	—	—	0,1
Co ²⁺	3,02	—	—	—	—	—	0,1
Cu ²⁺	3,42	—	—	—	—	—	0,1
Fe ²⁺	2,12	—	—	—	—	—	0
Fe ³⁺	6,3	—	—	—	—	—	1
Mg ²⁺	1,84	—	—	—	—	—	0,1
Mn ²⁺	2,08	—	—	—	—	—	0,15
Ni ²⁺	3,30	—	—	—	—	—	0,1
Pb ²⁺	5,72	—	—	—	—	—	0,16
Zn ²⁺	2,98	—	—	—	—	—	0,1
Zr ⁴⁺	10,78	—	—	—	—	—	1

Цитратные (дигидро-) комплексы [(CH₂)₂C(OH)(COOH)₂COO]⁻

Ba ²⁺	0,79	—	—	—	—	—	0,1
Ca ²⁺	1,15	—	—	—	—	—	0
Cd ²⁺	0,97	—	—	—	—	—	0,1
Ce ³⁺	3,2	—	—	—	—	—	0,14

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Ионная сила
Co^{2+}	1,25	—	—	—	—	—	0,1
Cu^{2+}	2,26	—	—	—	—	—	0,1
Mg^{2+}	0,84	—	—	—	—	—	0,1
Ni^{2+}	1,75	—	—	—	—	—	0,1
Zn^{2+}	1,25	—	—	—	—	—	0,1

**Этилендиаминтетраацетатные комплексы (Y^{4-})
 $([(\text{OOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{4-})$**

Ag^+	7,31	11,31	—	—	—	—	0,1
Al^{3+}	16,5	—	—	—	—	—	0,1
Ba^{2+}	7,78	—	—	—	—	—	0
Be^{2+}	8,4	—	—	—	—	—	0,1
Bi^{3+}	27,4	—	—	—	—	—	0,1
Ca^{2+}	10,59	—	—	—	—	—	0,1
Cd^{2+}	16,46	—	—	—	—	—	0,1
Ce^{3+}	15,81	—	—	—	—	—	0,01
Co^{2+}	16,31	—	—	—	—	—	0,1
Co^{3+}	40,6	—	—	—	—	—	0,2
Cr^{3+}	23,40	—	—	—	—	—	0,1
Cs^+	0,15	—	—	—	—	—	0,32
Cu^{2+}	18,80	—	—	—	—	—	0,1
Fe^{2+}	14,20	—	—	—	—	—	0,1
Fe^{3+}	24,23	—	—	—	—	—	0
Ga^{3+}	20,5	—	—	—	—	—	0,1
Hg^{2+}	21,8	—	—	—	—	—	0,1
In^{3+}	25,3	—	—	—	—	—	0,1
K^+	0,96	—	—	—	—	—	0,32
La^{3+}	15,5	—	—	—	—	—	0,1
Li^+	2,85	3,68	—	—	—	—	0,32
Mg^{2+}	9,12	—	—	—	—	—	0
Mn^{2+}	14,04	—	—	—	—	—	0,1
Mn^{3+}	24,9	—	—	—	—	—	0,2
Na^+	1,79	2,47	—	—	—	—	0,32
Ni^{2+}	18,62	—	—	—	—	—	0,1
Pb^{2+}	18,04	—	—	—	—	—	0,1
Pd^{2+}	18,5	—	—	—	—	—	0,2
Pu^{3+}	25,75	—	—	—	—	—	0,1
Pu^{4+}	26,1	—	—	—	—	—	?
Rb^+	0,59	—	—	—	—	—	0,32
Sc^{3+}	23,0	—	—	—	—	—	0,1
Sn^{2+}	18,3	—	—	—	—	—	1
Sr^{2+}	8,80	—	—	—	—	—	0

Ион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$	Ионная сила
Th^{4+}	25,3	—	—	—	—	—	0,1
TiO_2^{2+}	17,5	—	—	—	—	—	0,1
Tl^+	6,53	—	—	—	—	—	0,1
Tl^{3+}	37,8	—	—	—	—	—	1
U^{4+}	25,83	—	—	—	—	—	0,1
UO_2^{2+}	10,4	—	—	—	—	—	0,1
V^{3+}	25,9	—	—	—	—	—	0,1
VO^{2+}	18,0	—	—	—	—	—	0,1
VO_2^+	15,55	—	—	—	—	—	0,1
Zn^{2+}	16,26	—	—	—	—	—	0,1
Zr^{4+}	29,5	—	—	—	—	—	0,1

**Этилендиаминтетраацетатные комплексы (HY^{3-})
 ($[(\text{OOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COO})]^{3-}$)**

Ag^+	3,46	—	—	—	—	—	0,01
Al^{3+}	3,4	—	—	—	—	—	0,1
Be^{2+}	2,1	—	—	—	—	—	0,1
Ca^{2+}	3,51	—	—	—	—	—	0,1
Cd^{2+}	9,1	—	—	—	—	—	0,1
Co^{2+}	9,15	—	—	—	—	—	0,1
Cu^{2+}	11,54	—	—	—	—	—	0,1
Fe^{2+}	6,86	—	—	—	—	—	0,1
Fe^{3+}	14,59	—	—	—	—	—	0,1
Hg^{2+}	14,6	—	—	—	—	—	0,1
In^{3+}	15,0	—	—	—	—	—	1
K^+	-0,31	—	—	—	—	—	0,32
Li^+	0,86	—	—	—	—	—	0,32
Mg^{2+}	2,28	—	—	—	—	—	0,1
Mn^{2+}	6,9	—	—	—	—	—	0,1
Na^+	0,49	—	—	—	—	—	0,32
Ni^{2+}	11,56	—	—	—	—	—	0,1
Pb^{2+}	10,61	—	—	—	—	—	0,1
Rb^+	-0,57	—	—	—	—	—	0,32
Sr^{2+}	2,30	—	—	—	—	—	0,1
Tl^+	2,06	—	—	—	—	—	0,1
UO_2^{2+}	7,32	—	—	—	—	—	0,1
VO^{2+}	11,4	—	—	—	—	—	0,1
VO_2^+	9,60	—	—	—	—	—	0,1
Zn^{2+}	9,0	—	—	—	—	—	0,1

Константы растворимости важнейших малорастворимых соединений

Формула вещества	K_s	$pK_s = -\lg K_s$
$Ac_2(C_2O_4)_3$	$2 \cdot 10^{-24}$	23,7
$Ac(OH)_3$ (свежеосажденный)	$2,1 \cdot 10^{-19}$	18,68
$Ac(OH)_3$ (после старения)	$1,3 \cdot 10^{-21}$	20,89
Ag_3AsO_3	$1 \cdot 10^{-17}$	17
Ag_3AsO_4	10^{-22}	22
$AgBO_2$	$4 \cdot 10^{-3}$	2,4
$AgBr$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
$AgBrO_3$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
$AgC_2H_3O_2$	$4 \cdot 10^{-3}$	2,4
$AgCN$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	15,84
Ag_2CO_3	$1,2 \cdot 10^{-12}$	11,09
$Ag_2C_2O_4$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	10,46
$AgCl$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
$AgClO_2$	$2 \cdot 10^{-4}$	3,7
$AgClO_3$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,3
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
$Ag_2Cr_2O_7$	$1 \cdot 10^{-10}$	10
$Ag_3Co(CN)_6$	$3,9 \cdot 10^{-26}$	25,41
$Ag_3Fe(CN)_6$	$1 \cdot 10^{-22}$	22
$Ag_4Fe(CN)_6$	$8,5 \cdot 10^{-45}$	44,07
Ag_2HVO_4 ($2Ag^+$, HVO_4^{2-})	$2 \cdot 10^{-14}$	13,7
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
$AgIO_3$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
$AgMnO_4$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,79
Ag_2MoO_4	$2,8 \cdot 10^{-12}$	11,55
AgN_3	$2,9 \cdot 10^{-9}$	8,54
$AgNO_2$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	3,22
Ag_2O (Ag^+ , OH^-)	$1,95 \cdot 10^{-8}$	7,71
$AgOCN$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	6,64
Ag_2PO_3F ($2Ag^+$, PO_3F^{2-})	$8,9 \cdot 10^{-4}$	3,05
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89
$AgReO_4$	$7,95 \cdot 10^{-5}$	4,10
Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,20
$AgSCN$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Ag_2SO_3	$1,50 \cdot 10^{-14}$	13,82
$AgSO_3NH_2$ (Ag^+ , $SO_3NH_2^-$)	$1 \cdot 10^{-1}$	1
Ag_2SO_4	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
$AgSeCN$	$4,0 \cdot 10^{-16}$	15,40
Ag_2SeO_3	$9,8 \cdot 10^{-16}$	15,01
Ag_2SeO_4	$5,6 \cdot 10^{-8}$	7,25

Формула вещества	K_s	$pK_s = -\lg K_s$
AgVO ₃	$5 \cdot 10^{-7}$	6,3
Ag ₂ WO ₄	$5,5 \cdot 10^{-12}$	11,26
AlAsO ₄	$1,6 \cdot 10^{-16}$	15,80
Al(OH) ₃ (Al ³⁺ , 3OH ⁻)	$3,2 \cdot 10^{-34}$	33,5
Al(OH) ₃ (AlOH ²⁺ , 2OH ⁻)	$3,2 \cdot 10^{-25}$	24,5
Al(OH) ₃ (H ⁺ , AlO ₂ ⁻)	$1,6 \cdot 10^{-13}$	12,80
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	18,24
Am(OH) ₃	$5,0 \cdot 10^{-24}$	23,3
Am(OH) ₄	$1 \cdot 10^{-56}$	56
AuBr	$5,0 \cdot 10^{-17}$	16,3
AuBr ₃	$4,0 \cdot 10^{-36}$	35,4
AuCl	$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,7
AuCl ₃	$3,2 \cdot 10^{-25}$	24,5
AuOH	$7,9 \cdot 10^{-20}$	19,1
Au(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-43}$	42,5
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$	22,8
AuI ₃	$1 \cdot 10^{-46}$	46
Ba ₃ (AsO ₄) ₂	$7,8 \cdot 10^{-51}$	50,11
Ba(BrO ₃) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	5,26
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	5,98
Ba ₂ Fe(CN) ₆	$3 \cdot 10^{-8}$	7,5
Ba(IO ₃) ₂	$1,50 \cdot 10^{-9}$	8,82
BaMnO ₄	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
BaMoO ₄	$4 \cdot 10^{-8}$	7,40
Ba(NO ₃) ₂	$4,5 \cdot 10^{-3}$	2,35
Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,3
BaPO ₃ F (Ba ²⁺ , PO ₃ F ²⁻)	$4 \cdot 10^{-7}$	6,4
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6 \cdot 10^{-39}$	38,22
Ba ₂ P ₂ O ₇	$3 \cdot 10^{-11}$	10,5
BaPt(CN) ₄	$4 \cdot 10^{-3}$	2,4
Ba(ReO ₄) ₂	$5,25 \cdot 10^{-2}$	1,28
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	6,1
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
BaS ₂ O ₃	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,79
BaSeO ₄	$5 \cdot 10^{-8}$	7,30
BeCO ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	3
BeMoO ₄	$3,2 \cdot 10^{-2}$	1,50
Be(OH) ₂ (Be ²⁺ , 2OH ⁻)	$4,9 \cdot 10^{-22}$	21,31
Be(OH) ₂ (BeOH ⁺ , OH ⁻)	$1,95 \cdot 10^{-13}$	12,71

Формула вещества	K_s	$pK_s = -\lg K_s$
BiAsO ₄	$2,8 \cdot 10^{-10}$	9,36
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃	$4,0 \cdot 10^{-36}$	35,4
BiI ₃	$8,1 \cdot 10^{-19}$	18,09
BiOCl (BiO ⁺ , Cl ⁻)	$7 \cdot 10^{-9}$	8,85
BiOCl (BiOCl + H ₂ O = Bi ³⁺ + 2OH ⁻ + Cl ⁻)	$1,8 \cdot 10^{-31}$	30,75
BiOOH (BiO ⁺ , OH ⁻)	$4 \cdot 10^{-10}$	9,4
Bi(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-32}$	31,5
BiPO ₄	$1,3 \cdot 10^{-23}$	22,90
Bi ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-97}$	97
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	$6,8 \cdot 10^{-19}$	18,17
CaC ₄ H ₄ O ₆	$7,7 \cdot 10^{-7}$	6,11
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	3,15
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40
CaHPO ₄ (Ca ²⁺ , HPO ₄ ²⁻)	$2,7 \cdot 10^{-7}$	6,57
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (Ca ²⁺ , 2H ₂ PO ₄ ⁻)	$1 \cdot 10^{-3}$	3
Ca(NH ₄) ₂ Fe(CN) ₆	$4 \cdot 10^{-8}$	7,4
Ca(IO ₃) ₂	$7,0 \cdot 10^{-7}$	6,15
Ca(OH) ₂ (Ca ²⁺ , 2OH ⁻)	$6,5 \cdot 10^{-6}$	5,19
Ca(OH) ₂ (CaOH ⁺ , OH ⁻)	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70
CaPO ₃ F (Ca ²⁺ , PO ₃ F ²⁻)	$4 \cdot 10^{-3}$	2,4
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	$1,6 \cdot 10^{-58}$	57,8
CaSO ₃	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,5
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
CaSeO ₃	$4,7 \cdot 10^{-6}$	5,53
CaSiF ₆	$8,1 \cdot 10^{-4}$	3,09
CaWO ₄	$9,0 \cdot 10^{-9}$	8,06
Cd ₃ (AsO ₄) ₂	$2,2 \cdot 10^{-33}$	32,66
Cd(BO ₂) ₂	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64
Cd(CN) ₂	$1,0 \cdot 10^{-8}$	8,0
CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,0
CdC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-8}$	7,8
Cd ₂ Fe(CN) ₆	$4,2 \cdot 10^{-18}$	17,38
Cd(NH ₃) ₆ (BF ₄) ₂	$2 \cdot 10^{-6}$	5,7
Cd(OH) ₂ (свежеосажденный)	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,66
Cd(OH) ₂ (после старения)	$5,9 \cdot 10^{-15}$	14,23
Cd(OH) ₂ (H ⁺ , HCdO ₂ ⁻)	$2,0 \cdot 10^{-19}$	18,7
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	27,80
CdSeO ₃	$5,0 \cdot 10^{-9}$	8,3
CdWO ₄	$2 \cdot 10^{-6}$	5,7

Формула вещества	K_s	$pK_s = -\lg K_s$
$Ce_2(C_2O_4)_3$	$2,5 \cdot 10^{-29}$	28,60
$Ce(IO_3)_3$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	9,50
$Ce(IO_3)_4$	$5 \cdot 10^{-17}$	16,3
$Ce(OH)_3$	$1,5 \cdot 10^{-20}$	19,82
$CeO_2 (CeO^{2+}, 2OH^-)$	$1 \cdot 10^{-20}$	20,0
$CeO_2 (Ce^{4+}, 4OH^-)$	$1,6 \cdot 10^{-48}$	47,8
$Ce_2(SO_4)_3$	$2 \cdot 10^{-2}$	1,7
$Ce_2(SeO_3)_3$	$3,7 \cdot 10^{-25}$	24,43
$Co_3(AsO_4)_2$	$7,6 \cdot 10^{-29}$	28,12
$Co(BO_2)_2$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,5
$CoCO_3$	$1,05 \cdot 10^{-10}$	9,98
CoC_2O_4	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
$Co_2Fe(CN)_6$	$4,8 \cdot 10^{-38}$	37,32
$CoHg(SCN)_4 (Co^{2+}, Hg(SCN)_4^{2-})$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	5,82
$Co(IO_3)_2$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,0
$Co(NH_3)_6(BF_4)_2$	$4 \cdot 10^{-6}$	5,4
$Co(NH_3)_6(ReO_4)_3$	$1,7 \cdot 10^{-12}$	11,77
$Co(OH)_2$ (голубой)	$6,3 \cdot 10^{-15}$	14,20
$Co(OH)_2$ (розовый, свежесаженный)	$1,6 \cdot 10^{-15}$	14,80
$Co(OH)_2$ (розовый, после старения)	$2,0 \cdot 10^{-16}$	15,70
$Co(OH)_3$	$4 \cdot 10^{-45}$	44,4
$CoS \alpha$	$4,0 \cdot 10^{-21}$	20,40
$CoS \beta$	$2,0 \cdot 10^{-25}$	24,70
$CoSeO_3$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,8
$CrAsO_4$	$7,8 \cdot 10^{-21}$	20,11
$Cr(NH_3)_6(BF_4)_3$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	4,21
$Cr(NH_3)_6(MnO_4)_3$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	7,40
$Cr(NH_3)_6(SO_3F)_3$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,9
$Cr(NH_3)_6(ReO_4)_3$	$7,7 \cdot 10^{-12}$	11,11
$Cr(OH)_2$	$1,0 \cdot 10^{-17}$	17,0
$Cr(OH)_3 (Cr^{3+}, 3OH^-)$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,20
$Cr(OH)_3 (CrOH^{2+}, 2OH^-)$	$7,9 \cdot 10^{-21}$	20,10
$Cr(OH)_3 (H^+, H_2CrO_3^-)$	$4,0 \cdot 10^{-15}$	14,4
$CrPO_4$ (фиолетовый)	$1,0 \cdot 10^{-17}$	17,00
$CrPO_4$ (зеленый)	$2,4 \cdot 10^{-23}$	22,62
$CsAuCl_4 (Cs^+, AuCl_4^-)$	$1 \cdot 10^{-3}$	3
$CsBF_4 (Cs^+, BF_4^-)$	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
$CsBH_4 (Cs^+, BH_4^-)$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	6,6
$CsBrO_3$	$2 \cdot 10^{-2}$	1,7
$CsClO_3$	$4 \cdot 10^{-2}$	1,4
$CsClO_4$	$4 \cdot 10^{-3}$	2,4
$Cs_3Co(NO_2)_6 (3Cs^+, Co(NO_2)_6^{3-})$	$5,8 \cdot 10^{-16}$	15,24

Формула вещества	K_s	$pK_s = -\lg K_s$
$\text{CsHgCl}_3 (\text{Cs}^+, \text{HgCl}_3^-)$	$2 \cdot 10^{-3}$	2,7
CsIO_3	$1,04 \cdot 10^{-2}$	2,0
CsIO_4	$4,4 \cdot 10^{-3}$	2,36
CsMnO_4	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,08
Cs_2PtCl_6	$3 \cdot 10^{-8}$	7,5
Cs_2PtF_6	$2,4 \cdot 10^{-6}$	5,62
CsReO_4	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,40
Cs_2SiF_6	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,89
$\text{Cs}_2\text{SnCl}_6 (2\text{Cs}^+, \text{SnCl}_6^{2-})$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	7,44
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$	$7,6 \cdot 10^{-36}$	35,12
CuBr	$5,25 \cdot 10^{-9}$	8,28
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$	19,49
CuCO_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,6
CuC_2O_4	$3 \cdot 10^{-8}$	7,5
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	5,92
CuCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-6}$	5,44
$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	15,89
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,96
$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	$7,4 \cdot 10^{-8}$	7,13
CuN_3	$5,0 \cdot 10^{-9}$	8,3
$\text{Cu}_2\text{O} (2\text{Cu}^+, \text{OH}^-)$	$1 \cdot 10^{-14}$	14,0
$\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{Cu}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$8,3 \cdot 10^{-20}$	19,08
$\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{CuOH}^+, \text{OH}^-)$	$8,3 \cdot 10^{-12}$	11,08
$\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{H}^+, \text{HCuO}_2^-)$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	19,0
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (малахит)	$1,7 \cdot 10^{-34}$	33,76
$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (азурит)	$1,1 \cdot 10^{-46}$	45,96
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$8,3 \cdot 10^{-16}$	15,08
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20
Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	47,60
CuSCN	$4,8 \cdot 10^{-15}$	14,32
CuSe	$1 \cdot 10^{-49}$	49
CuSeO_3	$1,7 \cdot 10^{-8}$	7,78
CuWO_4	$1 \cdot 10^{-5}$	5
FeAsO_4	$5,8 \cdot 10^{-21}$	20,24
FeCO_3	$3,47 \cdot 10^{-11}$	10,46
FeC_2O_4	$2 \cdot 10^{-7}$	6,7
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	$3,0 \cdot 10^{-41}$	40,52
$\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{Fe}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	15,15
$\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{FeOH}^+, \text{OH}^-)$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	10,65
$\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{H}^+, \text{HFeO}_2^-)$	$8,0 \cdot 10^{-20}$	19,1
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{Fe}^{3+}, 3\text{OH}^-)$ (свежеосажденный)	$6,3 \cdot 10^{-38}$	37,20
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{Fe}^{3+}, 3\text{OH}^-)$ (после старения)	$3,2 \cdot 10^{-40}$	39,5

Формула вещества	K_s	$pK_s = -\lg K_s$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{FeOH}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$2 \cdot 10^{-28}$	27,7
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{Fe}(\text{OH})_2^+, \text{OH}^-)$	$6,8 \cdot 10^{-18}$	17,17
FePO_4	$1,3 \cdot 10^{-22}$	21,89
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	17,3
$\text{FeS}_2 (\text{Fe}^{2+}, \text{S}_2^{2-})$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,2
FeSe	$1 \cdot 10^{-26}$	26
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$	$2 \cdot 10^{-31}$	30,7
$\text{Ga}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	$1,5 \cdot 10^{-34}$	33,82
$\text{Ga}(\text{OH})_3 (\text{Ga}^{3+}, 3\text{OH}^-)$	$1,6 \cdot 10^{-37}$	36,8
$\text{Ga}(\text{OH})_3 (\text{H}^+, \text{H}_2\text{GaO}_3^-)$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,6
$\text{GeO}_2 (\text{Ge}^{4+}, 4\text{OH}^-)$	$1 \cdot 10^{-57}$	57,0
GeS	$3 \cdot 10^{-35}$	34,5
$\text{HfO}(\text{OH})_2 (\text{HfO}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$4 \cdot 10^{-26}$	25,4
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 (\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{Br}^-)$	$5,8 \cdot 10^{-23}$	22,24
$\text{Hg}_2\text{CO}_3 (\text{Hg}_2^{2+}, \text{CO}_3^{2-})$	$8,9 \cdot 10^{-17}$	16,05
$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{Hg}_2^{2+}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-})$	$1 \cdot 10^{-13}$	13
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{Cl}^-)$	$1,3 \cdot 10^{-18}$	17,88
$\text{Hg}_2\text{CrO}_4 (\text{Hg}_2^{2+}, \text{CrO}_4^{2-})$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	8,70
$\text{Hg}_2\text{I}_2 (\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{I}^-)$	$4,5 \cdot 10^{-29}$	28,35
$\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2 (\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{IO}_3^-)$	$2,45 \cdot 10^{-14}$	13,71
$\text{Hg}_2\text{HPO}_4 (\text{Hg}_2^{2+}, \text{HPO}_4^{2-})$	$4,0 \cdot 10^{-13}$	12,40
$\text{HgO} (\text{Hg}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$3,0 \cdot 10^{-26}$	25,52
$\text{Hg}_2\text{O} (\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$1,6 \cdot 10^{-23}$	22,8
HgS (черный)	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,8
HgS (красный)	$4,0 \cdot 10^{-53}$	52,40
$\text{Hg}_2\text{S} (\text{Hg}_2^{2+}, \text{S}^{2-})$	$1 \cdot 10^{-47}$	47,0
$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2 (\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{SCN}^-)$	$3,0 \cdot 10^{-20}$	19,52
$\text{Hg}_2\text{SO}_3 (\text{Hg}_2^{2+}, \text{SO}_3^{2-})$	$1 \cdot 10^{-27}$	27,0
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 (\text{Hg}_2^{2+}, \text{SO}_4^{2-})$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	6,17
HgSe	$1 \cdot 10^{-59}$	59,0
$\text{Hg}_2\text{SeO}_3 (\text{Hg}_2^{2+}, \text{SeO}_3^{2-})$	$6,3 \cdot 10^{-15}$	14,2
$\text{Hg}_2\text{WO}_4 (\text{Hg}_2^{2+}, \text{WO}_4^{2-})$	$1,1 \cdot 10^{-17}$	16,96
$\text{In}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	$1,9 \cdot 10^{-44}$	43,72
$\text{In}(\text{IO}_3)_3$	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
$\text{In}(\text{OH})_3 (\text{In}^{3+}, 3\text{OH}^-)$	$1,2 \cdot 10^{-37}$	36,92
$\text{In}(\text{OH})_3 (\text{In}(\text{OH})_2^+, 2\text{OH}^-)$	$1,2 \cdot 10^{-27}$	26,92
$\text{In}(\text{OH})_3 (\text{H}^+, \text{H}_2\text{InO}_3^-)$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	16
In_2S_3	$5,75 \cdot 10^{-74}$	73,24
$\text{IrO}_2 (\text{Ir}^{4+}, 4\text{OH}^-)$	$1,6 \cdot 10^{-72}$	71,8
$\text{Ir}_2\text{O}_3 (2\text{Ir}^{3+}, 3\text{OH}^-)$	$2 \cdot 10^{-48}$	47,7
IrS_2	$1 \cdot 10^{-75}$	75
$\text{K}_3\text{AlF}_6 (3\text{K}^+, \text{AlF}_6^{3-})$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80

Формула вещества	K_s	$pK_s = -\lg K_s$
$KBF_4 (K^+, BF_4^-)$	$2 \cdot 10^{-3}$	2,7
$KBH_4 (K^+, BH_4^-)$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,9
$K(C_6H_5)_4B (K^+, (C_6H_5)_4B^-)$	$2,25 \cdot 10^{-8}$	7,65
$KClO_4$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
$K_3Co(NO_2)_6 (3K^+, Co(NO_2)_6^{3-})$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
$K_2Cu_2Fe(CN)_6$	$2,2 \cdot 10^{-27}$	26,66
$K_2GeF_6 (2K^+, GeF_6^{2-})$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	4,52
$K_2HfFe (2K^+, HfF_6^{2-})$	$2 \cdot 10^{-3}$	2,7
$K_2IrCl_6 (2K^+, IrCl_6^{2-})$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	4,17
KIO_4	$8,3 \cdot 10^{-4}$	3,08
$K_2NaCo(NO_2)_6 (2K^+, Na^+, Co(NO_2)_6^{3-})$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	10,66
$K_2PdCl_4 (2K^+, PdCl_4^{2-})$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,9
$K_2PdCl_6 (2K^+, PdCl_6^{2-})$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	5,2
$K_2PtCl_4 (2K^+, PtCl_4^{2-})$	$8 \cdot 10^{-3}$	2,1
$K_2PtCl_6 (2K^+, PtCl_6^{2-})$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,96
$K_2PtF_6 (2K^+, PtF_6^{2-})$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	4,54
$KReO_4$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	2,72
K_2SiF_6	$8,7 \cdot 10^{-7}$	6,06
$K_2TiF_6 (2K^+, TiF_6^{2-})$	$5 \cdot 10^{-4}$	3,3
$K_2ZrF_6 (2K^+, ZrF_6^{2-})$	$5 \cdot 10^{-4}$	3,3
$La(BrO_3)_3$	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
$La_2(CO_3)_3$	$4 \cdot 10^{-34}$	33,4
$La_2(C_2O_4)_3$	$1 \cdot 10^{-25}$	25,0
$La(IO_3)_3$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	11,21
$La_2(MoO_4)_6$	$2,2 \cdot 10^{-21}$	20,66
$La(OH)_3$ (свежеосажденный)	$6,5 \cdot 10^{-20}$	19,19
$La(OH)_3$ (после старения)	$2,0 \cdot 10^{-22}$	21,7
La_2S_3	$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,70
$La_2(SO_4)_3$	$3 \cdot 10^{-5}$	4,5
Li_2CO_3	$4,0 \cdot 10^{-3}$	2,40
LiF	$1,7 \cdot 10^{-3}$	2,77
$LiOH$	$4 \cdot 10^{-2}$	1,4
Li_3PO_4	$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,5
$Mg_3(AsO_4)_2$	$2,1 \cdot 10^{-20}$	19,68
$MgCO_3$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
MgC_2O_4	$8,6 \cdot 10^{-5}$	4,1
MgF_2	$6,5 \cdot 10^{-9}$	8,19
$Mg(IO_3)_2$	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
$MgK_2Fe(CN)_6$	$5 \cdot 10^{-9}$	8,3
$Mg(NH_4)_2Fe(CN)_6$	$4 \cdot 10^{-8}$	7,4
$MgNH_4PO_4$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,6
$Mg(OH)_2$ (свежеосажденный)	$6,0 \cdot 10^{-10}$	9,22

Формула вещества	K_s	$pK_s = -\lg K_s$
$Mg(OH)_2 (Mg^{2+}, 2OH^-)$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	11,15
$Mg(OH)_2 (MgOH^+, OH^-)$ (после старения)	$2,6 \cdot 10^{-9}$	8,59
$Mg_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-13}$	13,0
$MgSO_3$	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
$MgSeO_3$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	5,36
$Mn_3(AsO_4)_2$	$1,9 \cdot 10^{-29}$	28,72
$MnCO_3$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	10,74
MnC_2O_4	$5 \cdot 10^{-6}$	5,3
$Mn_2Fe(CN)_6$	$7,9 \cdot 10^{-13}$	12,10
$MnNH_4PO_4$	$1 \cdot 10^{-12}$	12
$Mn(OH)_2 (Mn^{2+}, 2OH^-)$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	12,72
$Mn(OH)_2 (MnOH^+, OH^-)$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
$Mn(OH)_2 (H^+, HMnO_2^-)$	$1 \cdot 10^{-19}$	19,0
$Mn(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-36}$	36
$Mn(OH)_4$	$1 \cdot 10^{-56}$	56
MnS (телесный)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
MnS (зеленый)	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
$MnSeO_3$	$5,4 \cdot 10^{-8}$	7,27
$Mo(OH)_4$	$1 \cdot 10^{-56}$	56,0
$(NH_4)_3AlF_6 (3NH_4^+, AlF_6^{3-})$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,80
$(NH_4)_3Co(NO_2)_6 (3NH_4^+, Co(NO_2)_6^{3-})$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	5,12
$(NH_4)_2IrCl_6$	$3 \cdot 10^{-5}$	4,5
$(NH_4)_2PtCl_6$	$9 \cdot 10^{-6}$	5,05
Na_3AlF_6	$4,1 \cdot 10^{-10}$	9,39
Na_2BeF_4	$7 \cdot 10^{-3}$	2,15
$NaIO_4$	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
$NaSb(OH)_6 (Na^+, Sb(OH)_6^-)$	$4 \cdot 10^{-8}$	7,4
Na_2SiF_6	$2,8 \cdot 10^{-4}$	3,56
$Ni_3(AsO_4)_2$	$3,1 \cdot 10^{-26}$	25,51
$Ni(BO_3)_2$	$2 \cdot 10^{-9}$	8,7
$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$ (диметилглиоксимат)	$2,3 \cdot 10^{-25}$	24,64
$Ni(CN)_2$	$3 \cdot 10^{-23}$	22,5
$NiCO_3$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	6,87
NiC_2O_4	$4 \cdot 10^{-10}$	9,4
$Ni(ClO_3)_2$	$1 \cdot 10^{-4}$	4
$Ni_2Fe(CN)_6$	$1,3 \cdot 10^{-15}$	14,89
$Ni(IO_3)_2$	$1,40 \cdot 10^{-8}$	7,85
$Ni(NH_3)_6(BF_4)_2$	$1 \cdot 10^{-6}$	6
$Ni(NH_3)_6(ReO_4)_2$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
$Ni(OH)_2$ (свежеосажденный)	$2,0 \cdot 10^{-15}$	14,69
$Ni(OH)_2$ (после старения)	$6,3 \cdot 10^{-18}$	17,20
$Ni_2P_2O_7$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	12,77

Формула вещества	K_s	$pK_s = -\lg K_s$
NiS α	$3,2 \cdot 10^{-19}$	18,50
NiS β	$1 \cdot 10^{-24}$	24,0
NiS γ	$2,0 \cdot 10^{-26}$	25,70
NiSeO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5,0
NpO ₂ (OH) ₂ (NpO ₂ ²⁺ , 2OH ⁻)	$5 \cdot 10^{-23}$	22,3
Pb ₃ (AsO ₄) ₂	$4,1 \cdot 10^{-36}$	35,39
Pb(BO ₂) ₂	$1,7 \cdot 10^{-11}$	10,78
PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
Pb(BrO ₃) ₂	$8,0 \cdot 10^{-6}$	5,10
PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$	13,13
PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$	9,32
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,79
PbClF	$2,8 \cdot 10^{-9}$	8,55
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75
PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$	7,57
Pb ₂ Fe(CN) ₆	$9,55 \cdot 10^{-19}$	18,02
PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$	8,98
Pb(IO ₃) ₂	$2,6 \cdot 10^{-13}$	12,58
PbMoO ₄	$4,0 \cdot 10^{-6}$	5,4
Pb(N ₃) ₂	$2,6 \cdot 10^{-9}$	8,59
Pb(OH) ₂ (Pb ²⁺ , 2OH ⁻) (желтый)	$7,9 \cdot 10^{-16}$	15,1
Pb(OH) ₂ (Pb ²⁺ , 2OH ⁻) (красный)	$5 \cdot 10^{-16}$	15,28
Pb(OH) ₂ (PbOH ⁺ , OH ⁻)	$1,0 \cdot 10^{-9}$	9,0
Pb(OH) ₂ (H ⁺ , HPbO ₂ ⁻)	$3,2 \cdot 10^{-16}$	15,5
PbOHBr	$2 \cdot 10^{-15}$	14,7
Pb ₂ (OH) ₂ (CO ₃) ₂	$3,5 \cdot 10^{-46}$	45,46
PbOHCl	$2 \cdot 10^{-14}$	13,7
PbO ₂ (Pb ⁴⁺ , 4OH ⁻)	$3,0 \cdot 10^{-66}$	65,5
Pb ₃ O ₄ (2Pb ²⁺ , PbO ₄ ⁴⁻)	$5,3 \cdot 10^{-51}$	50,28
Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$	42,10
Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	$7,5 \cdot 10^{-80}$	79,12
PbPO ₃ F	$1 \cdot 10^{-7}$	7,0
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,60
Pb(SCN) ₂	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
PbS ₂ O ₃	$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40
PbSe	$1 \cdot 10^{-38}$	38
PbSeO ₃	$3 \cdot 10^{-12}$	11,5
PbSeO ₄	$1,45 \cdot 10^{-7}$	6,84
PbWO ₄	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
Pd(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-31}$	31
Pd(OH) ₄	$6,5 \cdot 10^{-71}$	70,2

Формула вещества	K_s	$pK_s = -\lg K_s$
Po(OH) ₄	$6,3 \cdot 10^{-52}$	51,20
PoS	$5 \cdot 10^{-29}$	28,3
Po(SO ₄) ₂	$2,6 \cdot 10^{-7}$	6,58
PtBr ₄	$3 \cdot 10^{-41}$	40,5
PtCl ₄	$8,0 \cdot 10^{-29}$	28,1
Pt(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-35}$	35
PtO ₂ (Pt ⁴⁺ , 4OH ⁻)	$1,6 \cdot 10^{-72}$	71,8
PtS	$8 \cdot 10^{-73}$	72,1
Pu(IO ₃) ₄	$5 \cdot 10^{-13}$	12,3
PuO ₂ CO ₃	$1,7 \cdot 10^{-13}$	12,77
Pu(OH) ₃	$2 \cdot 10^{-20}$	19,7
Pu(OH) ₄	$3,2 \cdot 10^{-50}$	49,5
PuO ₂ OH (PuO ₂ ⁺ , OH ⁻)	$5 \cdot 10^{-10}$	9,3
PuO ₂ (OH) ₂ (PuO ₂ ²⁺ , 2OH ⁻)	$2,3 \cdot 10^{-20}$	19,64
Ra(IO ₃) ₂	$8,8 \cdot 10^{-10}$	9,06
Ra(NO ₃) ₂	$6,2 \cdot 10^{-3}$	2,21
RaSO ₄	$4,3 \cdot 10^{-11}$	10,37
RbBF ₄	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0
RbBH ₄	$2,5 \cdot 10^{-4}$	3,6
RbBrO ₃	$2 \cdot 10^{-2}$	1,7
RbClO ₄	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Rb ₃ Co(NO ₂) ₆ (3Rb ⁺ , Co(NO ₂) ₆ ³⁻)	$1,48 \cdot 10^{-15}$	14,83
RbIO ₄	$5,5 \cdot 10^{-4}$	3,26
RbMnO ₄	$2,9 \cdot 10^{-3}$	2,54
Rb ₂ PtCl ₂ (2Rb ⁺ , PtCl ₆ ²⁻)	$9 \cdot 10^{-8}$	7,2
Rb ₂ PtF ₆ (2Rb ⁺ , PtF ₆ ²⁻)	$7,6 \cdot 10^{-7}$	6,12
RbReO ₄	$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
Rb ₂ SiF ₆	$5 \cdot 10^{-7}$	6,3
Rb ₂ TiF ₆	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
Rh ₂ O ₃ (Rh ³⁺ , 3OH ⁻)	$3,2 \cdot 10^{-40}$	39,5
Ru ₂ O ₃ (Ru ³⁺ , 3OH ⁻)	$1 \cdot 10^{-38}$	38
Ru(OH) ₄	$1 \cdot 10^{-49}$	49
Sb ₂ O ₃ (Sb ³⁺ , 3OH ⁻)	$1,7 \cdot 10^{-38}$	37,76
Sb ₂ O ₃ (SbO ⁺ , OH ⁻)	$2,5 \cdot 10^{-19}$	18,61
Sb ₂ O ₃ (H ⁺ , H ₂ SbO ₃ ⁻)	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,9
Sb ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-93}$	92,8
Sc(OH) ₃	$5,0 \cdot 10^{-37}$	36,3
SnI ₂	$8,3 \cdot 10^{-6}$	5,08
Sn(OH) ₂ (Sn ²⁺ , 2OH ⁻)	$6,3 \cdot 10^{-27}$	26,20
Sn(OH) ₂ (SnOH ⁺ , OH ⁻)	$2,5 \cdot 10^{-16}$	15,61
Sn(OH) ₂ (H ⁺ , HSnO ₂ ⁻)	$1,3 \cdot 10^{-15}$	14,9
Sn(OH) ₄	$1 \cdot 10^{-57}$	57

Формула вещества	K_s	$pK_s = -\lg K_s$
SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,6
$Sr_3(AsO_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-18}$	17,89
$SrCO_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
SrC_2O_4	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,80
$SrCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	4,44
SrF_2	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,61
$Sr(IO_3)_2$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	6,48
$SrMnO_4$	$2 \cdot 10^{-7}$	6,7
$Sr(OH)_2$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,50
$Sr_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$	31
$SrPO_3F$	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
$SrSO_3$	$4 \cdot 10^{-8}$	7,4
$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,49
$SrSeO_3$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	5,36
$SrSiF_6$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,82
$SrWO_4$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	9,77
$Te(OH)_4$	$2,0 \cdot 10^{-58}$	57,7
$Th(C_2O_4)_2$	$1,1 \cdot 10^{-25}$	24,96
$Th(IO_3)_4$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	14,6
$Th(OH)_4$	$2 \cdot 10^{-50}$	49,7
$Th_3(PO_4)_4$	$2,57 \cdot 10^{-79}$	78,59
$Th(SO_4)_2$	$4 \cdot 10^{-3}$	2,4
$TiO(OH)_2$ (TiO^{2+} , $2OH^-$)	$1 \cdot 10^{-29}$	29
$Ti(OH)_4$ (Ti^{4+} , $4OH^-$)	$6,3 \cdot 10^{-52}$	51,2
TlBr	$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
$TlBrO_3$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,78
Tl_2CO_3	$4 \cdot 10^{-3}$	2,4
$Tl_2C_2O_4$	$2 \cdot 10^{-4}$	3,7
TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,76
$TlClO_4$	$4 \cdot 10^{-2}$	1,4
$Tl_3Co(NO_2)_6$ ($3Tl^+$, $Co(NO_2)_6^{3-}$)	$1,0 \cdot 10^{-16}$	16,00
Tl_2CrO_4	$9,8 \cdot 10^{-13}$	12,01
$Tl_4Fe(CN)_6$	$5 \cdot 10^{-10}$	9,3
TlI	$5,75 \cdot 10^{-8}$	7,24
$TlIO_3$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	5,51
TlN_3	$2,2 \cdot 10^{-4}$	3,66
$Tl(OH)_3$	$1,3 \cdot 10^{-46}$	45,9
Tl_3PO_4	$6,7 \cdot 10^{-8}$	7,18
Tl_2PtCl_6	$4 \cdot 10^{-12}$	11,4
$TlReO_4$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	4,92
Tl_2S	$5,0 \cdot 10^{-21}$	20,30
TlSCN	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,77

Формула вещества	K_s	$pK_s = -\lg K_s$
Tl_2SO_3	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,2
Tl_2SO_4	$4 \cdot 10^{-3}$	2,4
$Tl_2S_2O_3$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,70
$TlVO_3$	$5,5 \cdot 10^{-9}$	8,26
$Tl_4V_2O_7$	$2,6 \cdot 10^{-19}$	18,59
UO_2CO_3	$1,9 \cdot 10^{-12}$	11,73
$UO_2C_2O_4$	$2 \cdot 10^{-4}$	3,7
$(UO_2)_2Fe(CN)_6$	$7,1 \cdot 10^{-14}$	13,15
$UO_2HAsO_4 (UO_2^{2+}, HAsO_4^{2-})$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	10,50
$UO_2HPO_4 (UO_2^{2+}, HPO_4^{2-})$	$2,14 \cdot 10^{-11}$	10,67
$UO_2(IO_3)_2$	$3 \cdot 10^{-8}$	7,5
UO_2KAsO_4	$2,5 \cdot 10^{-23}$	22,60
UO_2KPO_4	$7,8 \cdot 10^{-24}$	23,11
$UO_2NH_4AsO_4$	$1,7 \cdot 10^{-24}$	23,77
$UO_2NH_4PO_4$	$4,4 \cdot 10^{-27}$	26,36
UO_2NaAsO_4	$1,3 \cdot 10^{-22}$	21,87
$U(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-19}$	19,0
$U(OH)_4$	$6,3 \cdot 10^{-55}$	54,2
$UO_2(OH)_2 (UO_2^{2+}, 2OH^-)$	$4,0 \cdot 10^{-23}$	22,4
$VO(OH)_2$	$1,9 \cdot 10^{-24}$	23,72
$V_2O_5 (VO_2^+, OH^-)$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	14,8
$(VO)_3(PO_4)_2$	$8 \cdot 10^{-25}$	24,1
$W(OH)_4$	$1 \cdot 10^{-50}$	50,0
$Y(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-25}$	24,2
$Zn_3(AsO_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-28}$	27,89
$Zn(CN)_2$	$2,6 \cdot 10^{-13}$	12,59
$ZnCO_3$	$1,45 \cdot 10^{-11}$	10,84
ZnC_2O_4	$2,75 \cdot 10^{-8}$	7,56
$Zn_2Fe(CN)_6$	$2,1 \cdot 10^{-16}$	15,68
$ZnHg(SCN)_4 (Zn^{2+}, Hg(SCN)_4^{2-})$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	6,66
$Zn(IO_3)_2$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	7,7
$Zn(OH)_2 (Zn^{2+}, 2OH^-)$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	16,86
$Zn(OH)_2 (ZnOH^+, OH^-)$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	10,86
$Zn_3(PO_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$	32,04
$ZnS \alpha$ (сфалерит)	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80
$ZnS \beta$ (вурцит)	$2,5 \cdot 10^{-22}$	21,60
$ZnSe$	$1 \cdot 10^{-31}$	31
$ZnSeO_3$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	7,72
$ZrO(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-24}$	23,7
$Zr(OH)_4 (Zr^{4+}, 4OH^-)$	$7,9 \cdot 10^{-55}$	54,1
$Zr(OH)_4 (Zr(OH)_2^{2+}, 2OH^-)$	$2 \cdot 10^{-25}$	24,7
$Zr_3(PO_4)_4$	10^{-132}	132

Стандартные окислительные потенциалы (E°) по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода при 25 °С

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E° , В
Ag	Ag^{2+}	+e	Ag^+	+2,00
	Ag^+	+e	$Ag\downarrow$	+0,7994
	$AgBr\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + Br^-$	+0,071
	$AgBrO_3\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + BrO_3^-$	+0,55
	$Ag_2C_2H_3O_2\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + C_2H_3O_2^-$	+0,64
	$AgCN\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + CN^-$	-0,04
	$Ag(CN)_2^-$	+e	$Ag\downarrow + 2CN^-$	-0,29
	$Ag(CN)_3^{2-}$	+e	$Ag\downarrow + 3CN^-$	-0,51
	$AgCNO\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + CNO^-$	+0,41
	$Ag_2CO_3\downarrow$	+2e	$2Ag\downarrow + CO_3^{2-}$	+0,46
	$Ag_2C_2O_4\downarrow$	+2e	$2Ag\downarrow + C_2O_4^{2-}$	+0,465
	$AgCl\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + Cl^-$	+0,222
	$Ag_2CrO_4\downarrow$	+2e	$2Ag\downarrow + CrO_4^{2-}$	+0,447
	$Ag_4Fe(CN)_6\downarrow$	+4e	$4Ag\downarrow + Fe(CN)_6^{4-}$	+0,148
	$AgI\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + I^-$	-0,152
	$AgIO_3\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + IO_3^-$	+0,35
	$Ag_2MoO_4\downarrow$	+2e	$2Ag\downarrow + MoO_4^{2-}$	+0,49
	$Ag(NH_3)_2^+$	+e	$Ag\downarrow + 2NH_3$	+0,373
	$AgNO_2\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + NO_2^-$	+0,59
	$AgN_3\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + N_3^-$	+0,293
	$2AgO\downarrow + H_2O$	+2e	$Ag_2O\downarrow + 2OH^-$	+0,57
	$AgO^+ + 2H^+$	+e	$Ag^{2+} + H_2O$	+2,1
	$Ag_2O\downarrow + H_2O$	+2e	$2Ag\downarrow + 2OH^-$	+0,342
	$Ag_2O_3\downarrow + H_2O$	+2e	$2AgO\downarrow + 2OH^-$	+0,74
	$Ag_2S\downarrow$	+2e	$2Ag\downarrow + S^{2-}$	-0,71
	$Ag_2S\downarrow + H^+$	+2e	$2Ag\downarrow + HS^-$	-0,272
	$AgSCN\downarrow$	+e	$Ag\downarrow + SCN^-$	+0,09
	$Ag(SO_3)_2^{3-}$	+e	$Ag\downarrow + 2SO_3^{2-}$	+0,43
	$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	+e	$Ag\downarrow + 2S_2O_3^{2-}$	+0,01
	$Ag_2SO_4\downarrow$	+2e	$2Ag\downarrow + SO_4^{2-}$	+0,653
$Ag_2WO_4\downarrow$	+2e	$2Ag\downarrow + WO_4^{2-}$	+0,53	
Al	Al^{3+}	+3e	$Al\downarrow$	-1,66
	$AlO_2^- + 2H_2O$	+3e	$Al\downarrow + 4OH^-$	-2,35
	$Al(OH)_3$	+3e	$Al\downarrow + 3OH^-$	-2,29
	AlF_6^{3-}	+3e	$Al\downarrow + 6F^-$	-2,07
As	$As\downarrow + 3H^+$	+3e	$AsH_3\uparrow$	-0,60
	$As\downarrow + 3H_2O$	+3e	$AsH_3\uparrow + 3OH^-$	-1,43

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E°, В
	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+$	+3e	$\text{As}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,234
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,56
	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+3e	$\text{As}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-0,68
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
Au	Au^{3+}	+2e	Au^+	+1,41
	Au^{3+}	+3e	$\text{Au}\downarrow$	+1,50
	Au^+	+e	$\text{Au}\downarrow$	+1,68
	AuBr_2^-	+e	$\text{Au}\downarrow + 2\text{Br}^-$	+0,96
	AuBr_4^-	+2e	$\text{AuBr}_2^- + 2\text{Br}^-$	+0,80
	AuBr_4^-	+3e	$\text{Au}\downarrow + 4\text{Br}^-$	+0,85
	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	+e	$\text{Au}\downarrow + 2\text{CN}^-$	-0,61
	AuCl_2^-	+e	$\text{Au}\downarrow + 2\text{Cl}^-$	+1,15
	AuCl_4^-	+2e	$\text{AuCl}_2^- + 2\text{Cl}^-$	+0,92
	AuCl_4^-	+3e	$\text{Au}\downarrow + 4\text{Cl}^-$	+1,00
	$\text{H}_2\text{AuO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+3e	$\text{Au}\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,7
	$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	+e	$\text{Au}\downarrow + 2\text{SCN}^-$	+0,66
	$\text{Au}(\text{SCN})_4^-$	+2e	$\text{Au}(\text{SCN})_2^- + 2\text{SCN}^-$	+0,62
	$\text{Au}(\text{SCN})_4^-$	+3e	$\text{Au}\downarrow + 4\text{SCN}^-$	+0,64
B	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+$	+3e	$\text{B}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,87
	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+3e	$\text{B}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,79
	BF_4^-	+3e	$\text{B}\downarrow + 4\text{F}^-$	-1,04
Ba	Ba^{2+}	+2e	$\text{Ba}\downarrow$	-2,91
Be	Be^{2+}	+2e	$\text{Be}\downarrow$	-1,97
	$\text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+4e	$2\text{Be}\downarrow + 6\text{OH}^-$	-2,62
Bi	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+$	+3e	$\text{Bi}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,32
	$\text{Bi}\downarrow + 3\text{H}^+$	+3e	$\text{BiH}_3\uparrow$	< -0,8
	$\text{NaBiO}_3\downarrow + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	> +1,8
	BiCl_4^-	+3e	$\text{Bi}\downarrow + 4\text{Cl}^-$	+0,16
	$\text{Bi}_2\text{O}_4\downarrow + 4\text{H}^+$	+2e	$2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59
	$\text{Bi}_2\text{O}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{Bi}_2\text{O}_3\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,56
	$\text{Bi}_2\text{O}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+6e	$2\text{Bi}\downarrow + 6\text{OH}^-$	-0,46
$\text{BiOCl}\downarrow + 2\text{H}^+$	+3e	$\text{Bi}\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	+0,16	
Br	Br_2	+2e	2Br^-	+1,087
	Br_3^-	+2e	3Br^-	+1,05
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,6
	$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,45
	$\text{HBrO} + \text{H}^+$	+2e	$\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,34
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+$	+4e	$\text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+4e	$\text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,54	
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+$	+10e	$\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52	

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E°, В
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$	+10e	$\text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	+6e	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+6e	$\text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
C	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{CH}_4\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,59
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{C}_2\text{H}_6\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,46
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0,6994
	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	-0,326
	$(\text{CN})_2\uparrow + 2\text{H}^+$	+2e	2HCN	+0,37
	$2\text{HCNO} + 2\text{H}^+$	+2e	$2\text{H}_2\text{O} + (\text{CN})_2\uparrow$	+0,33
	$\text{HCNO} + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	+0,35
	$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	-0,76
	$\text{HCHO} + 2\text{H}^+$	+2e	CH_3OH	+0,19
	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+0,19
	$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+$	+2e	HCHO	-0,01
	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+$	+2e	CH_3CHO	-0,12
	$\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{HCHO} + 3\text{OH}^-$	-1,07
	$\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
	$\text{CO}_2\uparrow + \text{N}_2 + 6\text{H}^+$	+6e	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,1
	$\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+$	+2e	HCOOH	-0,20
	$2\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
Ca	Ca^{2+}	+2e	$\text{Ca}\downarrow$	-2,79
	$\text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow$	+2e	$\text{Ca}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-3,03
Cd	Cd^{2+}	+2e	$\text{Cd}\downarrow$	-0,403
	$\text{CdCO}_3\downarrow$	+2e	$\text{Cd}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-0,74
	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	+2e	$\text{Cd}\downarrow + 4\text{CN}^-$	-1,09
	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	+2e	$\text{Cd}\downarrow + 4\text{NH}_3$	-0,61
	$\text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow$	+2e	$\text{Cd}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,81
	$\text{CdS}\downarrow$	+2e	$\text{Cd}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-1,17
Ce	Ce^{4+}	+e	Ce^{3+}	+1,77
	Ce^{3+}	+3e	$\text{Ce}\downarrow$	-2,48
	CeCl_6^{2-}	+e	$\text{Ce}^{3+} + 6\text{Cl}^-$	+1,28
	$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_6^{2-}$	+e	$\text{Ce}^{3+} + 6\text{ClO}_4^-$	+1,70
	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$	+e	$\text{Ce}^{3+} + 6\text{NO}_3^-$	+1,61
	$\text{Ce}(\text{OH})_3^{3+} + \text{H}^+$	+e	$\text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,70
	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$	+e	$\text{Ce}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	+1,44
Cl	$\text{Cl}_2\uparrow$	+2e	2Cl^-	+1,359
	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{Cl}_2\uparrow + 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{HClO} + \text{H}^+$	+2e	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88
	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,64

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E°, В
	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+$	+6e	$\text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+$	+4e	$\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,56
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
	$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+4e	$\text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	+0,77
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+$	+2e	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,21
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+$	+e	$\text{ClO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
	$\text{ClO}_2\uparrow + \text{H}^+$	+e	HClO_2	+1,27
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	+6e	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+$	+10e	$\text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+6e	$\text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
	$\text{ClO}_2\uparrow + 4\text{H}^+$	+5e	$\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,50
	$\text{ClO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+5e	$\text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	+0,85
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+$	+14e	$\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$	+1,39
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+$	+8e	$\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+8e	$\text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,56
	Co	Co^{3+}	+e	Co^{2+}
Co^{3+}		+3e	$\text{Co}\downarrow$	+0,46
Co^{2+}		+2e	$\text{Co}\downarrow$	-0,29
$\text{CoCO}_3\downarrow$		+2e	$\text{Co}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-0,58
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$		+e	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0,1
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$		+2e	$\text{Co}\downarrow + 6\text{NH}_3$	-0,42
$\text{Co}(\text{OH})_2\downarrow$		+2e	$\text{Co}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,71
$\text{Co}(\text{OH})_3\downarrow$		+e	$\text{Co}(\text{OH})_2\downarrow + \text{OH}^-$	+0,17
$\text{CoS } \alpha\downarrow$		+2e	$\text{Co}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,89
$\text{CoS } \beta\downarrow$		+2e	$\text{Co}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-1,02
Cr	Cr^{3+}	+e	Cr^{2+}	-0,41
	Cr^{3+}	+3e	$\text{Cr}\downarrow$	-0,74
	Cr^{2+}	+2e	$\text{Cr}\downarrow$	-0,91
	$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	+e	$\text{Cr}(\text{CN})_6^{4-}$	-1,28
	$\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow$	+3e	$\text{Cr}\downarrow + 3\text{OH}^-$	-1,3
	$\text{Cr}(\text{OH})_2\downarrow$	+2e	$\text{Cr}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,4
	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+3e	$\text{Cr}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,2
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+6e	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+3e	$\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{OH}^-$	-0,13
Cs	Cs^+	+e	$\text{Cs}\downarrow$	-2,923
Cu	Cu^{2+}	+2e	$\text{Cu}\downarrow$	+0,345
	Cu^+	+e	$\text{Cu}\downarrow$	+0,531
	Cu^{2+}	+e	Cu^+	+0,159

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E°, В
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^-$	+e	$\text{CuBr}\downarrow$	+0,64
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$	+e	$\text{CuCl}\downarrow$	+0,54
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^-$	+e	$\text{CuI}\downarrow$	+0,86
	$\text{CuBr}\downarrow$	+e	$\text{Cu}\downarrow + \text{Br}^-$	+0,033
	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	+e	$\text{Cu}\downarrow + 2\text{CN}^-$	-0,43
	$\text{CuCl}\downarrow$	+e	$\text{Cu}\downarrow + \text{Cl}^-$	+0,137
	$\text{CuI}\downarrow$	+e	$\text{Cu}\downarrow + \text{I}^-$	-0,185
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	+e	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3$	-0,01
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	+e	$\text{Cu}\downarrow + 2\text{NH}_3$	-0,12
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	+2e	$\text{Cu}\downarrow + 4\text{NH}_3$	-0,07
	$2\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$	+2e	$\text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,08
	$\text{Cu}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$2\text{Cu}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,36
	$\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$	+2e	$\text{Cu}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,22
	$\text{CuS}\downarrow$	+2e	$\text{Cu}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,70
	$\text{Cu}_2\text{S}\downarrow$	+2e	$2\text{Cu}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,88
	$\text{CuSCN}\downarrow$	+e	$\text{Cu}\downarrow + \text{SCN}^-$	-0,27
F	$\text{F}_2\uparrow$	+2e	2F^-	+2,77
Fe	Fe^{3+}	+e	Fe^{2+}	+0,771
	Fe^{3+}	+3e	$\text{Fe}\downarrow$	-0,058
	Fe^{2+}	+2e	$\text{Fe}\downarrow$	-0,473
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	+e	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,364
	$\text{FeCO}_3\downarrow$	+2e	$\text{Fe}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-0,756
	$\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3^{3+}$	+e	$\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3^{2+}$	+1,06
	$\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$	+e	$\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + \text{OH}^-$	-0,56
	$\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow$	+2e	$\text{Fe}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,877
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	+3e	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,9
	$\text{Fe}_3\text{O}_4\downarrow + 8\text{H}^+$	+2e	$3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,21
	$\text{Fe}_3\text{O}_4\downarrow + 8\text{H}^+$	+8e	$3\text{Fe}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,085
	$\text{FeS}\downarrow$	+2e	$\text{Fe}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,95
Ga	Ga^{3+}	+3e	$\text{Ga}\downarrow$	-0,56
	$\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+3e	$\text{Ga}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,33
Ge	$\text{Ge}\downarrow + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{GeH}_4\uparrow$	-0,3
	Ge^{2+}	+2e	$\text{Ge}\downarrow$	0,0
	$\text{GeO}\downarrow + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{Ge}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-0,29
	$\text{GeO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{Ge}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,15
	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{Ge}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,13
	$\text{GeO}_2\downarrow + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{Ge}\downarrow(\text{коричневый}) + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
	$\text{HGeO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+4e	$\text{Ge}\downarrow + 5\text{OH}^-$	-1,0
H	2H^+	+2e	$\text{H}_2\uparrow$	0,0000
	$2\text{H}^+(10^{-7}\text{M})$	+2e	$\text{H}_2\uparrow$	-0,414
	$\text{H}_2\uparrow$	+2e	2H^-	-2,25

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E°, В
	2H ₂ O	+2e	H ₂ ↑ + 2OH ⁻	-0,828
	H ₂ O ₂ + 2H ⁺	+2e	2H ₂ O	+1,77
	HO ₂ ⁻ + H ₂ O	+2e	3OH ⁻	+0,88
Hf	HfO ²⁺ + 2H ⁺	+4e	Hf↓ + H ₂ O	-1,70
	HfO ₂ ↓ + 4H ⁺	+4e	Hf↓ + 2H ₂ O	-1,57
	HfO(OH) ₂ ↓ + H ₂ O	+4e	Hf↓ + 4OH ⁻	-2,50
Hg	2Hg ²⁺	+2e	Hg ₂ ²⁺	+0,907
	Hg ²⁺	+2e	Hg↓	+0,850
	Hg ₂ ²⁺	+2e	Hg↓	+0,792
	Hg ₂ Br ₂ ↓	+2e	2Hg↓ + 2Br ⁻	+0,1392
	Hg(CN) ₄ ²⁻	+2e	Hg↓ + 4CN ⁻	-0,37
	Hg ₂ (CH ₃ COO) ₂ ↓	+2e	2Hg↓ + 2CH ₃ COO ⁻	+0,510
	Hg ₂ C ₂ O ₄ ↓	+2e	2Hg↓ + C ₂ O ₄ ²⁻	+0,415
	Hg ₂ Cl ₂ ↓	+2e	2Hg↓ + 2Cl ⁻	+0,2682
	Hg ₂ I ₂ ↓	+2e	2Hg↓ + 2I ⁻	-0,040
	Hg ₂ (IO ₃) ₂ ↓	+2e	2Hg↓ + 2IO ₃ ⁻	+0,394
	HgO↓ (красный) + H ₂ O	+2e	Hg↓ + 2OH ⁻	+0,098
	HS↓ (черный)	+2e	Hg↓ + S ²⁻	-0,67
	HS↓ (красный)	+2e	Hg↓ + S ²⁻	-0,70
	Hg ₂ SO ₄ ↓	+2e	Hg↓ + SO ₄ ²⁻	+0,615
	I	I ₂ ↓	+2e	2I ⁻
I ₂		+2e	2I ⁻	+0,621
I ₃ ⁻		+2e	3I ⁻	+0,545
2IBr		+2e	I ₂ ↓ + 2Br ⁻	+1,02
2IBr ₂ ⁻		+2e	I ₂ ↓ + 4Br ⁻	+0,87
ICN↑		+2e	I ⁻ + CN ⁻	+0,30
2ICN↑ + 2H ⁺		+2e	I ₂ ↓ + 2HCN	+0,63
2ICl↑		+2e	I ₂ ↓ + 2Cl ⁻	+1,19
2ICl ₂ ⁻		+2e	I ₂ ↓ + 4Cl ⁻	+1,06
2ICl ₃ ↑		+6e	I ₂ ↓ + 6Cl ⁻	+1,28
2HIO + 2H ⁺		+2e	I ₂ ↓ + 2H ₂ O	+1,45
2IO ⁻ + H ₂ O		+2e	I ₂ ↓ + 4OH ⁻	+0,45
HIO + H ⁺		+2e	I ⁻ + H ₂ O	+0,99
IO ⁻ + H ₂ O		+2e	I ⁻ + 2OH ⁻	+0,49
IO ₃ ⁻ + 5H ⁺		+4e	HIO + 2H ₂ O	+1,14
IO ₃ ⁻ + 2H ₂ O		+4e	IO ⁻ + 4OH ⁻	+0,14
2IO ₃ ⁻ + 12H ⁺		+10e	I ₂ ↓ + 6H ₂ O	+1,19
2IO ₃ ⁻ + 6H ₂ O		+10e	I ₂ ↓ + 12OH ⁻	+0,21
IO ₃ ⁻ + 6H ⁺		+6e	I ⁻ + 3H ₂ O	+1,08
IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O		+6e	I ⁻ + 6OH ⁻	+0,26
H ₅ IO ₆ + H ⁺	+2e	IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	≈ +1,6	

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E°, В
	$\text{H}_3\text{IO}_8^{2-}$	+2e	$\text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$	$\approx +0,7$
	$\text{H}_5\text{IO}_6 + 7\text{H}^+$	+8e	$\text{I}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	$\approx +1,24$
	$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+8e	$\text{I}^- + 9\text{OH}^-$	$\approx +0,37$
In	In^{3+}	+3e	$\text{In}\downarrow$	-0,34
	In^{3+}	+2e	In^+	-0,45
	In^+	+e	$\text{In}\downarrow$	-0,12
	$\text{In}(\text{OH})_3\downarrow$	+3e	$\text{In}\downarrow + 3\text{OH}^-$	-1,0
Ir	Ir^{3+}	+3e	$\text{Ir}\downarrow$	$\approx +1,15$
	IrCl_6^{3-}	+3e	$\text{Ir}\downarrow + 6\text{Cl}^-$	+0,77
	IrCl_6^{2-}	+e	IrCl_6^{3-}	+1,017
	IrCl_6^{2-}	+4e	$\text{Ir}\downarrow + 6\text{Cl}^-$	+0,83
	$\text{IrO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{Ir}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,93
	$\text{IrO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+4e	$\text{Ir}\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,1
	$\text{Ir}_2\text{O}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+6e	$2\text{Ir}\downarrow + 6\text{OH}^-$	+0,1
K	K^+	+e	$\text{K}\downarrow$	-2,923
La	La^{3+}	+3e	$\text{La}\downarrow$	-2,52
	$\text{La}(\text{OH})_3\downarrow$	+3e	$\text{La}\downarrow + 3\text{OH}^-$	-2,90
Li	Li^+	+e	$\text{Li}\downarrow$	-3,04
Mg	Mg^{2+}	+2e	$\text{Mg}\downarrow$	-2,37
	$\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$	+2e	$\text{Mg}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-2,69
Mn	Mn^{3+}	+e	Mn^{2+}	+1,51
	Mn^{2+}	+2e	$\text{Mn}\downarrow$	-1,17
	$\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$	+e	$\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$	-0,244
	$\text{MnCO}_3\downarrow$	+2e	$\text{Mn}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-1,48
	$\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$	+2e	$\text{Mn}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,55
	$\text{Mn}(\text{OH})_3\downarrow$	+e	$\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{OH}^-$	+0,1
	$\text{Mn}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}^+$	+e	$\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,84
	$\text{Mn}_3\text{O}_4\downarrow + 8\text{H}^+$	+2e	$3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,75
	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,26
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,58
	MnO_4^-	+e	MnO_4^{2-}	+0,558
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	+3e	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+3e	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+5e	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51	
Mo	Mo^{3+}	+3e	$\text{Mo}\downarrow$	-0,2
	$\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-}$	+e	$\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,725
	$\text{MoO}_2^+ + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,0
	MoO_2^{2+}	+e	MoO_2^+	+0,48
	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+$	+6e	$\text{Mo}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	0,0
	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+6e	$\text{Mo}\downarrow + 8\text{OH}^-$	-1,05

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E°, В
N	$\text{HN}_3 + 11\text{H}^+$	+8e	3NH_4^+	+0,69
	$\text{N}_3^- + 7\text{H}_2\text{O}$	+6e	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3 + 7\text{OH}^-$	-0,62
	$3\text{N}_2\uparrow + 2\text{H}^+$	+2e	2HN_3	-3,1
	$3\text{N}_2\uparrow$	+2e	2N_3^-	-3,4
	$\text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	+2e	$2\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}^+$	-1,87
	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+2e	$2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04
	$\text{N}_2\uparrow + 5\text{H}^+$	+4e	$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}^+$	-0,23
	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+4e	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,16
	$\text{N}_2\uparrow + 8\text{H}^+$	+6e	2NH_4^+	+0,26
	$\text{N}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$	+6e	$2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,74
	$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}^+ + 3\text{H}^+$	+2e	2NH_4^+	+1,27
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	+2e	$2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,1
	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}^+ + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1,35
	$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,42
	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,65
	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+$	+4e	$2\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}^+$	+0,50
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,83
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	+e	$\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,98
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+e	$\text{NO}\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,46
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{N}_2\text{O}\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,29
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+$	+6e	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,44
	$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+6e	$\text{N}_2\uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,41
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+$	+6e	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+0,86
	$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O}$	+6e	$\text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$	-0,15
	$\text{N}_2\text{O}\uparrow + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{N}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{N}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	+0,94
	$2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
	$2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+4e	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{OH}^-$	+0,85
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 2\text{H}^+$	+2e	2HNO_2	+1,07
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow$	+2e	2NO_2^-	+0,88
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 8\text{H}^+$	+8e	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,35
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+8e	$\text{N}_2\uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,53
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	+2e	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	+e	$\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+e	$\text{NO}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,86
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	+3e	$\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+3e	$\text{NO}\uparrow + 4\text{OH}^-$	-0,14
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$	+10e	$\text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
	$\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+$	+6e	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,73
$2\text{NO}_3^- + 17\text{H}^+$	+14e	$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,84	

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E°, В
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+$	+8e	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O}$	+8e	$\text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,12
Na	Na^+	+e	$\text{Na}\downarrow$	-2,713
Nb	Nb^{3+}	+3e	$\text{Nb}\downarrow$	-1,1
	$\text{Nb}_2\text{O}_5\downarrow + 10\text{H}^+$	+10e	$\text{Nb}\downarrow + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,65
	$\text{NbO}^{3+} + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{Nb}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-0,34
	$\text{NbO}(\text{SO}_4)_2^- + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{Nb}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-}$	-0,1
	$\text{NbO}(\text{SO}_4)_2^- + 2\text{H}^+$	+5e	$\text{Nb}\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-}$	-0,63
Ni	Ni^{2+}	+2e	$\text{Ni}\downarrow$	-0,228
	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	+e	$\text{Ni}(\text{CN})_3^{2-} + \text{CN}^-$	-0,4
	$\text{NiCO}_3\downarrow$	+2e	$\text{Ni}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-0,45
	$\text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow$	+2e	$\text{Ni}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,72
	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+2e	$\text{Ni}\downarrow + 6\text{NH}_3$	-0,49
	$\text{NiO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
	$\text{NiO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,49
	$\text{NiO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	+4e	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,8
	$\text{NiS } \alpha\downarrow$	+2e	$\text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-0,86
	$\text{NiS } \gamma\downarrow$	+2e	$\text{Ni}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-1,07
O	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$	+4e	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ (10^{-7} \text{ M})$	+4e	$2\text{H}_2\text{O}$	+0,815
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+4e	4OH^-	+0,401
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+$	+2e	H_2O_2	+0,682
	$\text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,076
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+2e	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	3OH^-	+0,88
	$\text{O}_3\uparrow + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
	$\text{O}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	+1,24
Os	Os^{2+}	+2e	$\text{Os}\downarrow$	+0,85
	OsCl_6^{2-}	+e	OsCl_6^{3-}	+0,85
	OsCl_6^{3-}	+3e	$\text{Os}\downarrow + 6\text{Cl}^-$	+0,71
	OsCl_6^{3-}	+e	$\text{Os}^{2+} + 6\text{Cl}^-$	+0,4
	$\text{OsO}_4\downarrow + 6\text{Cl}^- + 8\text{H}^+$	+4e	$\text{OsCl}_6^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,0
	$\text{OsO}_4\downarrow + 8\text{H}^+$	+8e	$\text{Os}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,85
	$\text{HOsO}_5^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+8e	$\text{Os}\downarrow + 9\text{OH}^-$	+0,02
P	$\text{P}\downarrow + 3\text{H}^+$	+3e	$\text{PH}_3\uparrow$	+0,06
	$\text{P}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+3e	$\text{PH}_3\uparrow + 3\text{OH}^-$	-0,89
	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+$	+e	$\text{P}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,51
	H_3PO_2^-	+e	$\text{P}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-2,05
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+$	+3e	$\text{P}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{H}_3\text{PO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,57

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E°, В
	$H_4P_2O_6 + 2H^+$	+2e	$2H_3PO_3$	+0,38
	$H_3PO_4 + 5H^+$	+5e	$P\downarrow + 4H_2O$	-0,41
	$H_3PO_4 + 4H^+$	+4e	$H_3PO_2 + 2H_2O$	-0,39
	$3H_3PO_4 + 2H^+$	+2e	$H_4P_2O_6 + 2H_2O$	-0,94
	$H_3PO_4 + 2H^+$	+2e	$3H_3PO_3 + H_2O$	-0,276
	$PO_4^{3-} + 2H_2O$	+2e	$HPO_3^{2-} + 3OH^-$	-1,12
Pb	Pb^{2+}	+2e	$Pb\downarrow$	-0,126
	Pb^{4+}	+2e	Pb^{2+}	+1,66
	Pb^{4+}	+4e	$Pb\downarrow$	+0,77
	$PbBr_2\downarrow$	+2e	$Pb\downarrow + 2Br^-$	-0,274
	$PbCO_3\downarrow$	+2e	$Pb\downarrow + CO_3^{2-}$	-0,506
	$PbCl_2\downarrow$	+2e	$Pb\downarrow + 2Cl^-$	-0,266
	$PbF_2\downarrow$	+2e	$Pb\downarrow + 2F^-$	-0,350
	$PbI_2\downarrow$	+2e	$Pb\downarrow + 2I^-$	-0,364
	$PbO\downarrow + 2H^+$	+2e	$Pb\downarrow + H_2O$	+0,25
	$PbO\downarrow + H_2O$	+2e	$Pb\downarrow + 2OH^-$	-0,58
	$HPbO_2^- + H_2O$	+2e	$Pb\downarrow + 3OH^-$	-0,54
	$PbO_2\downarrow + H_2O$	+2e	$PbO\downarrow + 2OH^-$	+0,28
	$PbO_2\downarrow + 4H^+$	+2e	$Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
	$PbO_2\downarrow + 4H^+ + SO_4^{2-}$	+2e	$PbSO_4\downarrow + 2H_2O$	+1,69
	$PbO_3^{2-} + H_2O$	+2e	$PbO_2^{2-} + 2OH^-$	+0,2
	$Pb_3O_4\downarrow + H_2O$	+2e	$3PbO\downarrow + 2OH^-$	+0,25
	$PbS\downarrow$	+2e	$Pb\downarrow + S^{2-}$	-0,91
	$PbSO_4\downarrow$	+2e	$Pb\downarrow + SO_4^{2-}$	-0,355
	Pd	Pd^{2+}	+2e	$Pd\downarrow$
$PdCl_4^{2-}$		+2e	$Pd\downarrow + 4Cl^-$	+0,623
$PdCl_6^{2-}$		+2e	$PdCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+1,29
$PdCl_6^{2-}$		+4e	$Pd\downarrow + 6Cl^-$	+0,96
$Pd(OH)_2\downarrow$		+2e	$Pd\downarrow + 2OH^-$	+0,07
$Pd(OH)_4\downarrow$		+2e	$Pd(OH)_2\downarrow + 2OH^-$	+0,73
Pt	Pt^{2+}	+2e	$Pt\downarrow$	+1,2
	$PtCl_4^{2-}$	+2e	$Pt\downarrow + 4Cl^-$	+0,73
	$PtCl_6^{2-}$	+2e	$PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0,720
	$Pt(OH)_2\downarrow$	+2e	$Pt\downarrow + 2OH^-$	+0,15
	$Pt(OH)_2\downarrow + 2H^+$	+2e	$Pt\downarrow + 2H_2O$	+0,98
Pu	Pu^{3+}	+3e	$Pu\downarrow$	-2,03
	Pu^{4+}	+e	Pu^{3+}	+0,970
	PuO_2^{2+}	+e	PuO_2^+	+0,916
	$PuO_2^{2+} + 4H^+$	+2e	$Pu^{4+} + 2H_2O$	+1,04
	$Pu(OH)_3\downarrow$	+3e	$Pu\downarrow + 3OH^-$	-2,42
	$Pu(OH)_4\downarrow$	+e	$Pu(OH)_3\downarrow + OH^-$	-0,95

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E°, В
Ra	Ra^{2+}	+2e	$Ra\downarrow$	-2,92
Rb	Rb^+	+e	$Rb\downarrow$	-2,924
Re	$Re\downarrow$	+e	Re^-	-0,136
	Re^+	+2e	Re^-	-0,23
	Re^{3+}	+3e	$Re\downarrow$	-0,18
	Re^{3+}	+e	Re^{2+}	-0,23
	Re^{2+}	+e	Re^+	+0,02
	Re^+	+e	$Re\downarrow$	-0,324
	$ReO_2\downarrow + 4H^+$	+4e	$Re\downarrow + 2H_2O$	+0,26
	$ReO_3\downarrow + 2H^+$	+2e	$ReO_2\downarrow + H_2O$	+0,4
	$ReO_4^- + 8H^+$	+7e	$Re\downarrow + 4H_2O$	+0,37
	$ReO_4^- + 4H^+$	+3e	$ReO_2\downarrow + 2H_2O$	+0,51
	$ReO_4^- + 2H^+$	+e	$ReO_3\downarrow + 2H_2O$	+0,77
	$ReO_4^- + 4H_2O$	+7e	$Re\downarrow + 8OH^-$	-0,584
	$ReO_4^- + 2H_2O$	+3e	$ReO_2\downarrow + 4OH^-$	-0,595
	$ReO_4^- + 8H^+ + 6Cl^-$	+3e	$ReCl_6^{2-} + 4H_2O$	+0,19
$ReCl_6^{2-}$	+4e	$Re\downarrow + 6Cl^-$	+0,50	
Rh	Rh^{3+}	+3e	$Rh\downarrow$	$\approx +0,8$
	$RhCl_6^{3-}$	+3e	$Rh\downarrow + 6Cl^-$	+0,44
	$Rh_2O_3\downarrow + 6H^+$	+6e	$2Rh\downarrow + 3H_2O$	+0,87
	$RhO_2 + 4H^+ + 6Cl^-$	+e	$RhCl_6^{3-} + 2H_2O$	$> +1,4$
	$RhO^{2+} + 2H^+$	+e	$Rh^{3+} + H_2O$	+1,40
	$RhO_4^{2-} + 6H^+$	+2e	$RhO^{2+} + 3H_2O$	+1,46
Ru	Ru^{3+}	+e	Ru^{2+}	+0,249
	Ru^{2+}	+2e	$Ru\downarrow$	+0,45
	Ru^{3+}	+3e	$Ru\downarrow$	+0,38
	$RuCl_3$	+3e	$Ru\downarrow + 3Cl^-$	+0,68
	$RuCl_5^-$	+2e	$Ru^{2+} + 5Cl^-$	+0,3
	$RuCl_5OH^{2-} + H^+$	+e	$RuCl_5^{2-} + H_2O$	+1,3
	$Ru(NH_3)_6^{3+}$	+e	$Ru(NH_3)_6^{2+}$	+0,214
	RuO_4^-	+e	RuO_4^{2-}	+0,595
	$RuO_4\downarrow$	+e	RuO_4^-	+0,99
S	$S\downarrow$	+2e	S^{2-}	-0,476
	$S\downarrow + 2H^+$	+2e	$H_2S\uparrow$	+0,171
	$5S\downarrow$	+2e	S_5^{2-}	-0,34
	$(SCN)_2\uparrow$	+2e	$2SCN^-$	+0,77
	$S_4O_6^{2-}$	+2e	$2S_2O_3^{2-}$	+0,09
	$S_2O_3^{2-} + 6H^+$	+4e	$2S\downarrow + 3H_2O$	+0,5
	$H_2SO_3 + 4H^+$	+4e	$S\downarrow + 3H_2O$	+0,45
	$SO_3^{2-} + 3H_2O$	+4e	$S\downarrow + 6OH^-$	-0,66
$2H_2SO_3 + 2H^+$	+4e	$S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	+0,40	

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E°, В
	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+4e	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+$	+2e	$\text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,08
	$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,12
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	+8e	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0,29
	$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	+8e	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$	-0,76
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	+6e	$\text{S}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+6e	$\text{S}\downarrow + 8\text{OH}^-$	-0,75
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	+8e	$\text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,31
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+8e	$\text{S}^{2-} + 8\text{OH}^-$	-0,68
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+2e	2SO_4^{2-}	+2,01
	Sb	Sb^{3+}	+3e	$\text{Sb}\downarrow$
$\text{Sb}\downarrow + 3\text{H}^+$		+3e	$\text{SbH}_3\uparrow$	-0,51
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+$		+3e	$\text{Sb}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,212
$\text{Sb}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{H}^+$		+6e	$2\text{Sb}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,152
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$		+3e	$\text{Sb}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-0,675
$\text{Sb}_2\text{O}_4\downarrow + 4\text{H}^+$		+2e	$2\text{SbO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,68
$\text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 4\text{H}^+$		+4e	$\text{Sb}_2\text{O}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,69
$\text{Sb}_2\text{O}_5\downarrow + 6\text{H}^+$		+4e	$2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,58
$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$		+2e	$\text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,43
Sc	Sc^{3+}	+3e	$\text{Sc}\downarrow$	-2,08
Se	$\text{Se}\downarrow + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{H}_2\text{Se}\uparrow$	-0,40
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{Se}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,744
	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+4e	$\text{Se}\downarrow + 6\text{OH}^-$	-0,366
	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,05
Si	$\text{Si}\downarrow + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{SiH}_4\uparrow$	+0,10
	$\text{Si}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+4e	$\text{SiH}_4\uparrow + 4\text{OH}^-$	-0,73
	SiF_6^{2-}	+4e	$\text{Si}\downarrow + 6\text{F}^-$	-1,2
	$\text{SiO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{Si}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
	$\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{водн.}) + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{Si}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,79
	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+4e	$\text{Si}\downarrow + 6\text{OH}^-$	-1,7
Sn	Sn^{2+}	+2e	$\text{Sn}\downarrow$	-0,140
	Sn^{4+}	+2e	Sn^{2+}	+0,15
	Sn^{4+}	+4e	$\text{Sn}\downarrow$	+0,01
	SnCl_4^{2-}	+2e	$\text{Sn}\downarrow + 4\text{Cl}^-$	-0,19
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{Sn}\downarrow + 3\text{OH}^-$	-0,91
	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	+2e	$\text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,93
Sr	Sr^{2+}	+2e	$\text{Sr}\downarrow$	-2,89
Ta	$\text{Ta}_2\text{O}_5\downarrow + 10\text{H}^+$	+10e	$2\text{Ta}\downarrow + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,81

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E°, В
Te	$\text{Te} \downarrow + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{H}_2\text{Te} \uparrow$	-0,51
	$\text{Te} \downarrow$	+2e	Te^{2-}	-0,95
	TeCl_6^{2-}	+4e	$\text{Te} \downarrow + 6\text{Cl}^-$	+0,65
	$\text{TeO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{Te} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,53
	$\text{TeO}_2\text{H}^+ + 3\text{H}^+$	+4e	$\text{Te} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+4e	$\text{Te} \downarrow + 6\text{OH}^-$	-0,57
	$\text{H}_6\text{TeO}_6 \downarrow + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{TeO}_2 \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,02
	$\text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,4
Th	Th^{4+}	+e	Th^{3+}	-2,4
	Th^{4+}	+4e	$\text{Th} \downarrow$	-1,90
	Th^{3+}	+3e	$\text{Th} \downarrow$	-1,73
	$\text{Th}(\text{OH})_4 \downarrow$	+4e	$\text{Th} \downarrow + 4\text{OH}^-$	-2,48
Ti	Ti^{4+}	+e	Ti^{3+}	+0,092
	Ti^{3+}	+e	Ti^{2+}	-0,37
	Ti^{2+}	+2e	$\text{Ti} \downarrow$	-1,63
	Ti^{4+}	+4e	$\text{Ti} \downarrow$	-0,88
	$\text{TiO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{Ti} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+$	+4e	$\text{Ti} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-0,88
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+$	+e	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,1
	TiF_6^{2-}	+4e	$\text{Ti} \downarrow + 6\text{F}^-$	-1,19
Tl	Tl^{3+}	+2e	Tl^+	+1,25
	Tl^+	+e	$\text{Tl} \downarrow$	-0,357
	Tl^{3+}	+3e	$\text{Tl} \downarrow$	+0,734
	$\text{TlBr} \downarrow$	+e	$\text{Tl} \downarrow + \text{Br}^-$	-0,658
	$\text{TlCl} \downarrow$	+e	$\text{Tl} \downarrow + \text{Cl}^-$	-0,546
	$\text{TlI} \downarrow$	+e	$\text{Tl} \downarrow + \text{I}^-$	-0,766
	TlOH	+e	$\text{Tl} \downarrow + \text{OH}^-$	-0,344
	$\text{Tl}_2\text{O}_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+4e	$2\text{Tl}^+ + 6\text{OH}^-$	+0,02
U	U^{3+}	+3e	$\text{U} \downarrow$	-1,80
	U^{4+}	+e	U^{3+}	-0,61
	U^{4+}	+4e	$\text{U} \downarrow$	-1,50
	$\text{U}(\text{OH})_3 \downarrow$	+3e	$\text{U} \downarrow + 3\text{OH}^-$	-2,17
	$\text{UO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+4e	$\text{U} \downarrow + 4\text{OH}^-$	-2,39
	$\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+$	+e	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,60
	UO_2^{2+}	+e	UO_2^+	+0,052
	UO_2^{2+}	+2e	$\text{UO}_2 \downarrow$	+0,45
	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,33
V	V^{2+}	+2e	$\text{V} \downarrow$	-1,18
	V^{3+}	+e	V^{2+}	-0,255
	V^{3+}	+3e	$\text{V} \downarrow$	-0,87
	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+$	+e	$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,337

Элемент	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E°, В
	VO^{2+}	+e	VO^+	-0,044
	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+$	+e	$\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,000
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,668
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+$	+3e	$\text{V}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,360
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+$	+5e	$\text{V}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,25
	$\text{VO}_4^{3-} + 6\text{H}^+$	+2e	$\text{VO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,26
	$\text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+$	+e	$\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,31
W	$\text{WO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{W}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,12
	$\text{W}(\text{CN})_8^{3-}$	+e	$\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$	+0,457
	$\text{W}(\text{CN})_6^{3-}$	+e	$\text{W}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,50
	$\text{W}_2\text{O}_5\downarrow + 2\text{H}^+$	+2e	$2\text{WO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-0,04
	$\text{WO}_3\downarrow + 6\text{H}^+$	+6e	$\text{W}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,09
	$2\text{WO}_3\downarrow + 2\text{H}^+$	+2e	$\text{W}_2\text{O}_5\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-0,03
	$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	+6e	$\text{W}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,05
	$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+6e	$\text{W}\downarrow + 8\text{OH}^-$	-1,05
Y	Y^{3+}	+3e	$\text{Y}\downarrow$	-2,37
Zn	Zn^{2+}	+2e	$\text{Zn}\downarrow$	-0,764
	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	+2e	$\text{Zn}\downarrow + 4\text{CN}^-$	-1,26
	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	+2e	$\text{Zn}\downarrow + 4\text{NH}_3$	-1,04
	$\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$	+2e	$\text{Zn}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,245
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{Zn}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,216
	$\text{ZnS}\downarrow$ (вурцит)	+2e	$\text{Zn}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-1,40
Zr	ZrO^{2+}	+4e	$\text{Zr}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-1,57
	$\text{ZrO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	+4e	$\text{Zr}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,43
	$\text{H}_2\text{ZrO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+4e	$\text{Zr}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-2,36

Примечание: ↓ — насыщенный раствор твердого или жидкого вещества в присутствии этого вещества; ↑ — раствор, насыщенный газом при давлении 101 325 Па.

Критические точки распределения Стьюдента

$f (f = n - 1)$	t	$f (f = n - 1)$	t
1	12,7	16	2,12
2	4,3	17	2,11
3	3,18	18	2,10
4	2,78	19	2,09
5	2,57	20	2,09
6	2,45	21	2,08
7	2,36	22	2,07
8	2,31	23	2,07
9	2,26	24	2,06
10	2,23	25	2,06
11	2,20	26	2,06
12	2,18	27	2,05
13	2,16	28	2,05
14	2,14	29	2,05
15	2,13	30	2,04

Критические точки распределения критерия Фишера–Снедекера

$f_2 \backslash f_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,36	19,37	19,38	19,39
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,88	8,84	8,81	8,78
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,78	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,63
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,34
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,13
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,97
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,86
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,92	2,85	2,80	2,76
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,84	2,77	2,72	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,77	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,70	2,64	2,59	2,55

Критические значения Q -критерия

n	Числовые значения для Q при степени риска α		
	0,10	0,05	0,01
3	0,87	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Основы аналитической химии : общие вопросы. Методы разделения : учеб. для вузов. В 2 кн. Кн. 1 / Ю. А. Золотов [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. 3-е изд. Москва : Высш. шк., 2004. 361 с.*
2. *Основы аналитической химии : методы химического анализа : учеб. для вузов. В 2 кн. Кн. 2 / Ю. А. Золотов [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. 2-е изд. Москва : Высш. шк., 2002. 494 с.*
3. *Дорохова, Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. Москва : Мир, 2001. 267 с.*
4. *Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика) : общие теоретические основы. Качественный анализ : учеб. для вузов. В 2 кн. Кн. 1 / Ю. Я. Харитонов. 2-е изд. Москва : Высш. шк., 2003. 615 с.*
5. *Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика) : количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа : учеб. для вузов. В 2 кн. Кн. 2 / Ю. Я. Харитонов. 2-е изд. Москва : Высш. шк., 2003. 559 с.*
6. *Сборник вопросов и задач по аналитической химии : учеб. пособие / В. П. Васильев [и др.] ; под ред. В. П. Васильева. Москва : Высш. шк., 1976. 216 с.*
7. *Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии : справ. изд. / Ю. Ю. Лурье. 6-е изд. Москва : Химия, 1989. 448 с.*
8. *Жебентяев, А. И. Аналитическая химия : химические методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. 2-е изд. Минск : Новое знание; Москва : ИНФРА-М, 2011. 542 с.*
9. *Жебентяев, А. И. Аналитическая химия : хроматографические методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев. Минск : Новое знание; Москва : ИНФРА-М, 2013. 206 с.*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Раздел 1. Способы выражения состава раствора	4
Раздел 2. Ионная сила раствора. Активность компонента. Коэффициент активности компонента. Термодинамическая, концентрационная, условная константы равновесия, их взаимосвязь	9
Раздел 3. Равновесия с переносом протона (протолитические равновесия). рН раствора. Расчет рН растворов сильных и слабых кислот и оснований, гидролизующихся солей. Расчет рН смесей кислот и оснований. Расчет рН буферных растворов	16
Раздел 4. Равновесия комплексообразования	36
Раздел 5. Равновесия в системе «осадок – раствор».....	43
Раздел 6. Равновесия в системах с протекающими окислительно-восстановительными реакциями.....	54
Раздел 7. Равновесия в экстракционных системах, экстракционные методы разделения и концентрирования веществ.....	59
Раздел 8. Гравиметрический метод анализа, пробоотбор, пробоподготовка.....	71
Раздел 9. Элементы математической статистики	74
Раздел 10. Титриметрические методы анализа	82
Раздел 11. Оптические методы анализа	110
Раздел 12. Хроматографические методы анализа.....	120
Раздел 13. Электрохимические методы анализа.....	126
Основные математические приемы, используемые при решении задач.....	131
Ответы.....	132
Справочные данные	138
Приложение 1. Значения коэффициента a в расширенном уравнении Дебая–Хюккеля.....	138
Приложение 2. Константы ионизации важнейших кислот и оснований	138
Приложение 3. Константы устойчивости комплексных соединений.....	146
Приложение 4. Константы растворимости важнейших малорастворимых соединений	164
Приложение 5. Стандартные окислительные потенциалы (E°) по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода при 25 °С	176
Приложение 6. Критические точки распределения Стьюдента.....	190
Приложение 7. Критические точки распределения критерия Фишера–Снедекера	190
Приложение 8. Критические значения Q-критерия	191
Литература.....	191