

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию  
Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова  
Университетский колледж

**С.Г. Сибриков**

# **ОСНОВЫ аналитической ХИМИИ**

*Учебное пособие*

*Рекомендовано  
Научно-методическим советом университета  
для студентов университетского колледжа,  
обучающихся по специальности Охрана окружающей среды  
и рациональное использование природных ресурсов*

Ярославль 2006

УДК 541.3  
ББК Г4я73  
С 34

*Рекомендовано  
Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного издания. План 2006 года*

Рецензенты

И.Г. Абрамов, д-р хим. наук, проф.,  
зав. кафедрой общей и физической химии ЯГТУ;  
кафедра бионеорганической и биофизической химии ЯГМА

**Сибриков, С.Г.** Основы аналитической химии : учеб-  
ное пособие / С.Г. Сибриков ; Яросл. гос. ун-т. – Яро-  
славль : ЯрГУ, 2006. – 146 с.  
ISBN 5-8397-0458-X

Учебное пособие предназначено для студентов II курса  
университетского колледжа, обучающихся по специаль-  
ности 280201 Охрана окружающей среды и рациональное  
использование природных ресурсов (дисциплина «Анали-  
тическая химия», блок ОПД).

УДК 541.3  
ББК Г4я73

ISBN 5-8397-0458-X

© Ярославский  
государственный  
университет, 2006  
© С.Г. Сибриков, 2006

# 1. Введение

## 1.1 Основные понятия аналитической химии

**Аналитическая химия**, или **аналитика**, – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе законов химии и физики методы и приемы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества. Наряду с данным определением науки используют другое определение, предложенное в 1993 г. на VIII Европейской конференции по аналитической химии: "**Аналитическая химия** – это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе вещества".

**Анализ вещества** – это получение опытным путем данных о химическом составе вещества любыми методами: физическими, химическими, физико-химическими.

Различают метод и методику анализа. **Метод анализа** вещества – это краткое определение принципов, положенных в основу анализа. **Методика анализа** – подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают регламентированные характеристики анализа. **Характеристики** – это, прежде всего, правильность и воспроизводимость результатов анализа. **Правильность** анализа отражает близость к нулю систематической погрешности результатов; **воспроизводимость** показывает степень близости друг к другу результатов отдельных измерений или определений при анализе каждой пробы.

**Качественный химический анализ** – это определение (открытие) химических элементов, атомов, ионов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе. Качественный химический анализ включает в себя **дробный** и **систематический** виды анализа. **Дробный анализ** – обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью специфического реагента в присутствии всех остальных компонентов пробы. **Систематический ана-**

**лиз** предусматривает разделение анализируемых ионов по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона в своей группе.

**Количественный химический анализ** – это определение количественного состава вещества, т.е. установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в веществе. В качественном анализе используют термин "открытие", в количественном – "определение".

**Физико-химические методы анализа** (инструментальные методы) – это методы, основанные на использовании зависимости между измеряемыми физическими свойствами вещества и его качественным и количественным составом. Эти методы основаны на применении физико-химических приборов.

**Элементный анализ** – это качественный и количественный химический анализ, в результате которого определяют, какие химические элементы и в каком количестве входят в состав вещества.

**Функциональный анализ** – открытие и определение различных функциональных групп: аминогруппы –  $\text{NH}_2$ , гидроксильной группы –  $\text{OH}$ , карбоксильной –  $\text{COOH}$  и других.

**Молекулярный анализ** – открытие молекул и определение молекулярного состава, т.е. выяснение того, из каких молекул и в каком количественном соотношении состоит данный анализируемый объект.

**Фазовый анализ** – открытие и определение различных фаз (твердых, жидких, газообразных), которые входят в данную систему.

**По величине навески** анализируемой пробы методы анализа подразделяют на следующие: макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро- и субмикроанализ (табл. 1.1).

**Капельный анализ** – анализ, основанный на изучении продуктов реакции, образующихся при смешивании одной капли реагента с одной каплей исследуемого раствора. Капельный анализ проводят на поверхности стеклянной, фарфоровой пластинки или на фильтровальной бумаге.

Таблица 1.1

**Характеристика методов анализа по величине навески**

<i>Метод анализа</i>	<i>Масса навески, г</i>	<i>Объем пробы, мл</i>
Макроанализ (грамм-метод)	1,0 – 10,0	10,0 – 100,0
Полумикроанализ (сантиграмм-метод)	0,05 – 0,5	1,0 – 10,0
Микроанализ (миллиграмм-метод)	$10^{-3} - 10^{-6}$	$10^{-1} - 10^{-4}$
Ультрамикроанализ (микрограмм-метод)	$10^{-6} - 10^{-9}$	$10^{-4} - 10^{-6}$
Субмикроанализ (нанограмм-метод)	$10^{-9} - 10^{-12}$	$10^{-7} - 10^{-10}$

**1.2 Аналитические признаки веществ и аналитические реакции**

**Аналитический признак** – такое свойство анализируемого вещества или продуктов его превращения, которое позволяет судить о наличии в нем тех или иных компонентов. Характерные аналитические признаки: цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, радиоактивность, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением.

**Аналитическая реакция** – химическое превращение исследуемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками. В качестве аналитических реакций чаще всего используют следующие реакции: образование окрашенных соединений, выпадение или растворение осадков, выделение газообразных веществ, образование кристаллов характерной формы, окрашивание пламени, образование соединений, люминесцирующих в растворах. Рассмотрим несколько примеров.

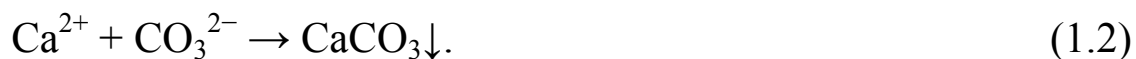
**1. Образование окрашенных соединений.** Катионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  в водных растворах при взаимодействии с аммиаком образуют растворимый комплекс  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  яркого сине-голубого цвета. С помощью реакции солей меди (II) с раствором аммиака

можно определить катионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Катионы  $\text{Fe}^{3+}$  при введении в раствор тиоцианат-ионов (роданид-ионов)  $\text{NCS}^-$  окрашиваются в красный цвет вследствие образования комплекса  $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$  красного цвета.

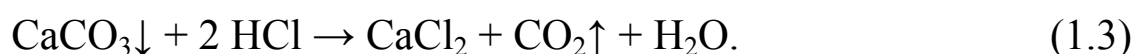
**2. Выпадение или растворение осадков.** Катионы бария  $\text{Ba}^{2+}$ , присутствующие в водном растворе, можно осадить при действии сульфат-ионов:



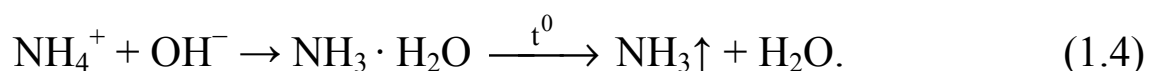
Образуется белый малорастворимый осадок сульфата бария. Катионы кальция  $\text{Ca}^{2+}$  можно осадить из раствора при действии карбонат-иона:



Белый осадок карбоната кальция растворяется при действии сильных кислот:

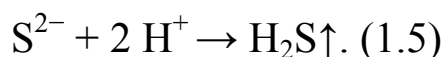


**3. Реакции с выделением газообразных веществ.** При добавлении к раствору соли аммония щелочи выделяется газообразный аммиак:



Определить выделяющийся аммиак можно по запаху или по изменению цвета влажной лакмусовой бумаги.

При действии на сульфиды щелочных металлов сильных кислот выделяется сероводород:



Сероводород легко определяется по запаху.

**4. Образование кристаллов характерной формы (микрорекристаллоскопические реакции).** Катионы  $\text{K}^+$  при реакции с гексанитрокупратом (II) натрия в присутствии уксусной кислоты

и солей свинца образуют черные кристаллы гексанитрокупрата (II) калия:



Кристаллы имеют характерную кубическую форму и хорошо видны под микроскопом.

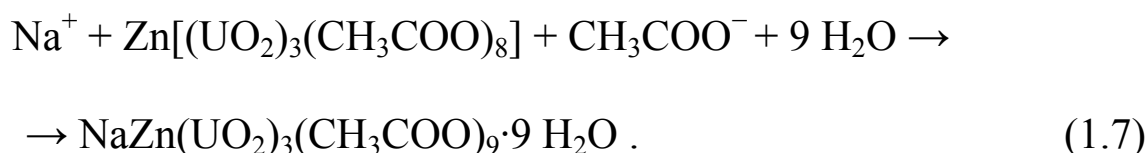
**5. Окрашивание пламени.** При внесении соединений некоторых металлов в пламя газовой горелки наблюдается окрашивание пламени в определенный цвет в зависимости от природы металла. В пламени соли разлагаются, и атомы металлов переходят в возбужденное состояние. При переходе из возбужденного состояния в основное они испускают поглощенную энергию в виде света с определенной длиной волны (табл.1.2).

Таблица 1.2

***Окрашивание пламени соединениями некоторых металлов***

<i>Элемент-металл</i>	<i>Цвет пламени</i>		<i>Элемент-металл</i>	<i>Цвет пламени</i>
Литий	Карминово-красный		Индий	Сине-фиолетовый
Натрий	Желтый		Таллий	Изумрудно-зеленый
Калий	Фиолетовый		Свинец	Синий
Рубидий	Розово-фиолетовый		Мышьяк	Синий
Цезий	Розово-фиолетовый		Сурьма	Синий
Кальций	Кирпично-красный		Селен	Синий
Стронций	Карминово-красный		Теллур	Изумрудно-зеленый
Барий	Желто-зеленый		Медь	Зелено-голубой
Бор	Зеленый		Молибден	Желто-зеленый

**6. Образование соединений, люминесцирующих в растворах.** Иногда в ходе анализа проводят реакции, продукты которых обладают свойством люминесценции. При облучении таких растворов светом в ультрафиолетовой или видимой области спектра они испускают световое излучение в видимой области. Визуально это проявляется как окрашенное свечение раствора. При реакции катионов натрия  $\text{Na}^+$  с уранилацетатом цинка  $\text{Zn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8]$  в уксуснокислой среде протекает реакция

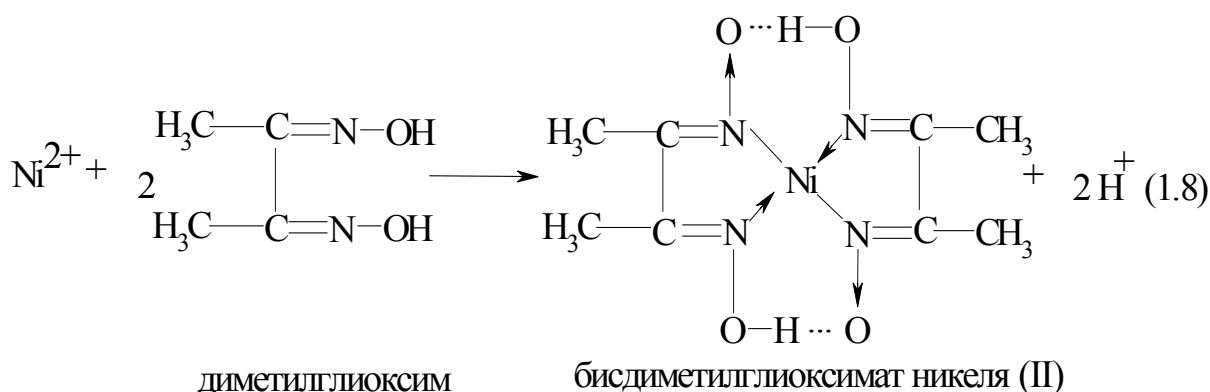


Продукт реакции испускает желто-зеленое свечение. Различные вещества испускают свет в определенной области спектра. По характеру окраски судят о наличии в растворе соответствующего соединения, а по интенсивности делают вывод о количественном содержании вещества в растворе.

### 1.3 Типы аналитических реакций и реагентов

Аналитические реакции и реагенты подразделяют на специфические и групповые.

**Специфические** реагенты и реакции позволяют обнаружить данное вещество или ион в присутствии других веществ или ионов. Например, катионы никеля  $\text{Ni}^{2+}$  можно обнаружить в растворе с помощью реактива Чугаева – диметилглиоксима. Этот реактив в аммиачной среде образует с катионами никеля малорастворимый комплекс красного цвета:



**Групповые** реагенты и реакции позволяют обнаруживать ионы определенной аналитической группы. Например, соляная кислота является групповым реагентом на первую группу катионов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ). Хлорид-ион образует с катионами первой группы малорастворимые в воде белые осадки хлоридов:





Иногда дополнительно выделяют группу **селективных** реагентов и реакций. Они являются промежуточной ступенью между специфическими и групповыми реагентами и позволяют обнаруживать несколько веществ или ионов.

## **1.4 Характеристика чувствительности аналитических реакций**

Аналитические реагенты и реакции позволяют обнаружить определяемое вещество в растворе только в том случае, если оно содержится в достаточной концентрации. Искомая концентрация должна превышать некоторый минимальный предел. Минимальный концентрационный предел неодинаков для различных реакций. Это обуславливает их чувствительность.

**Чувствительность** аналитической реакции определяет возможность обнаружения вещества (ионов или молекул) в растворе. Она характеризуется следующими величинами.

**Предельное разбавление** ( $V_{\text{lim}}$ ) – максимальный объем раствора, в котором может быть однозначно (вероятность более 50 %) обнаружен 1 г данного вещества при помощи данной аналитической реакции. Единица измерения предельного разбавления – мл/г. Например, при реакции катионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  с аммиаком в водном растворе



при котором образуется ярко-синий аммиачный комплекс меди (II), предельное разбавление для катиона  $\text{Cu}^{2+}$  равно 250000 мл/г. Значит, катионы меди (II) можно открыть с помощью этой реакции в растворе, содержащем не менее 1 г ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в 250000 мл воды.

**Предельная концентрация** ( $C_{\text{lim}}$ ) – наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе с помощью данной реакции. Единица измерения – г/мл. Предельная концентрация и предельное разбавление связаны соотношением  $C_{\text{lim}} = 1/V_{\text{lim}}$ . Иногда предельную концентрацию называют **чувствительностью реакции** и выражают в единицах мкг/мл ( $1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$ ). Например, катионы  $K^+$  в водном растворе открывают реакцией с гексанитрокобальтатом (III) натрия:



В реакции образуется малорастворимый кристаллический желтый осадок комплекса  $NaK_2[Co(NO_2)_6]$ . Предельная концентрация катионов  $K^+$  при этой реакции равна  $10^{-5}$  г/мл. Ион  $K^+$  нельзя открыть данной реакцией, если его концентрация менее  $10^{-5}$  г/мл.

**Минимальный объем предельно разбавленного раствора** ( $V_{\text{min}}$ ) – наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения открываемого вещества данной реакцией. Единица измерения – мл. Минимальный объем предельно разбавленного раствора при открытии катионов  $Cu^{2+}$  в виде аммиачного комплекса равен 0,05 мл при значении  $C_{\text{lim}} = 4 \cdot 10^{-6}$  г/мл. Если для анализа использовать меньший объем раствора ( $V < 0,05$  мл), то нельзя будет обнаружить катионы меди (II) реакцией с аммиаком.

**Предел обнаружения (открываемый минимум) (m)** – наименьшая масса определяемого вещества (в мкг), однозначно открываемого данной реакцией в минимальном объеме предельно разбавленного раствора:

$$m = C_{\text{lim}} \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^6 = V_{\text{min}} \cdot 10^6 / V_{\text{lim}}. \quad (1.14)$$

Открываемый минимум для катионов меди (II) в виде аммиачного комплекса  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  при предельной концентрации катионов меди (II)  $C_{\text{lim}} = 4 \cdot 10^{-6}$  г/мл и минимальном объеме предельно разбавленного раствора  $V_{\text{min}} = 0,05$  мл равен:

$$m = 4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,05 \cdot 10^6 = 0,2 \text{ мкг}. \quad (1.15)$$

Если масса катионов меди (II) в данном объеме данного раствора меньше 0,2 мкг, то нельзя обнаружить эти ионы данной реакцией.

**Показатель чувствительности** аналитической реакции определяется:

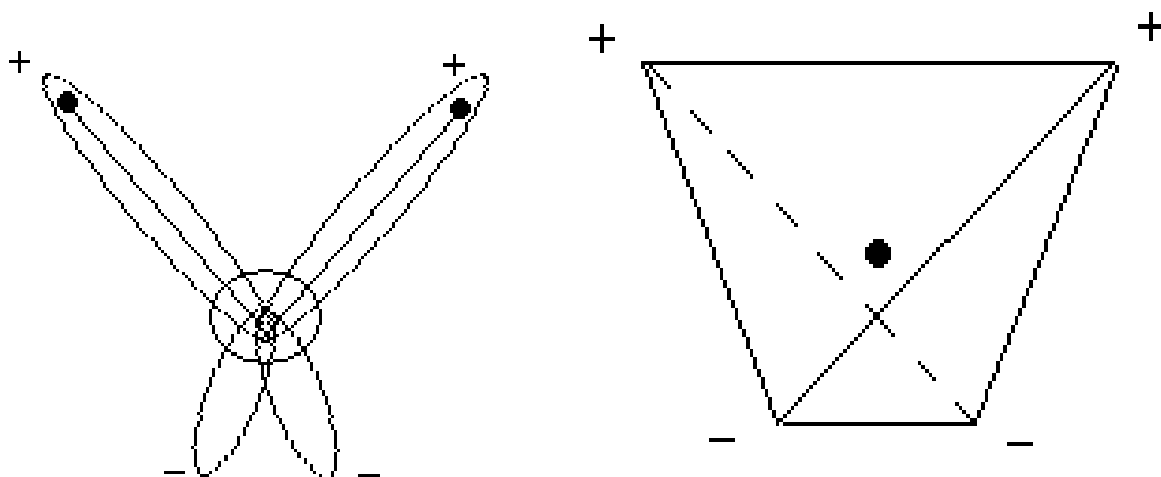
$$pC_{\text{lim}} = -\lg C_{\text{lim}} = -\lg (1/V_{\text{lim}}) = \lg V_{\text{lim}}. \quad (1.16)$$

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум, минимальный объем предельно разбавленного раствора и чем больше предельное разбавление. Чувствительность реакции зависит от природы вещества и реагента, температуры, рН среды и присутствия других веществ.

## **2. Растворы**

### **2.1. Вода как растворитель**

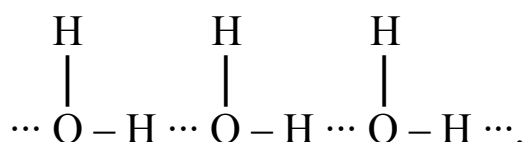
Чистая вода представляет собой бесцветную прозрачную жидкость. Плотность ее при переходе из твердого состояния в жидкое не уменьшается, как у большинства других веществ, а возрастает. При 4 °С вода имеет максимальную плотность и лишь при дальнейшем нагревании плотность ее уменьшается. Молекула воды имеет угловое строение; входящие в ее состав ядра атомов образуют равнобедренный треугольник. В основании его находятся два атома водорода, а в вершине – ядро атома кислорода. Длина каждой связи О – Н близка к 10 нм, расстояние между ядрами атомов водорода составляет около 15 нм. Из восьми электронов, составляющих внешний электронный слой атома кислорода в молекуле воды, две электронные пары образуют ковалентные связи О – Н, а остальные две пары электронов являются неподеленными:



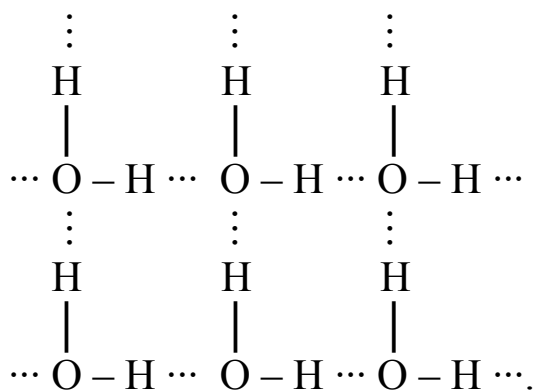
*Рис. 2.1. Строение молекулы воды*

Атом кислорода в молекуле воды находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, поэтому валентный угол связей между атомами водорода и кислорода составляет  $104,5^\circ$  и близок к тетраэдрическому ( $109,5^\circ$ ). Электроны, образующие связи  $O-H$ , смещены к более электроотрицательному атому кислорода. В результате этого атомы водорода приобретают эффективные положительные заряды. Неподеленные электронные пары, находящиеся у атома кислорода, смещены относительно его ядра и создают два отрицательных полюса. В целом молекула воды является диполем, в котором на одном конце молекулы имеется частичный положительный заряд, а на другом – частичный отрицательный.

В жидкой фазе в воде происходит ассоциация молекул за счет образования водородных связей:



В твердом состоянии (лед) атом кислорода каждой молекулы участвует в образовании двух водородных связей с соседними молекулами воды:



Образование водородных связей приводит к такому расположению молекул воды, при котором они соприкасаются друг с другом своими разноименными полюсами. Молекулы воды образуют слои. Каждая молекула одного слоя связана с тремя молекулами этого же слоя и с одной – из соседнего слоя. В структуре льда образуются пустоты, размеры которых несколько превышают размеры молекул воды.

При плавлении льда разрушается лишь часть водородных связей. При температуре, близкой к нулю, жидкая вода содержит остатки структуры льда. Свободные молекулы воды могут размещаться в пустотах "ледяных" агрегатов. В результате этого достигается более плотная упаковка молекул, поэтому при плавлении объем воды уменьшается, а плотность возрастает. В интервале температур 0 – 4 °С этот эффект преобладает над тепловым расширением. При температуре выше + 4 °С преобладает влияние теплового движения молекул и плотность воды уменьшается.

При 20 °С в воде сохраняется около половины водородных связей, полностью они разрушаются только при переходе воды в газообразное состояние. На структуру воды, кроме температуры, влияют растворенные вещества, особенно ионы.

## **2.2. Виды растворителей**

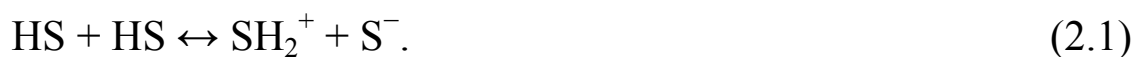
Из всего многообразия свойств жидкостей с точки зрения аналитической химии наибольшее значение имеют донорно-акцепторная способность по отношению к протону (катиону водорода) и диэлектрическая проницаемость. По донорно-акцепторной способности в отношении протона растворители делят на три группы:

1) **апротонные**, то есть не содержащие подвижных протонов (четырёххлористый углерод, бензол и другие);

2) **протофильные**, склонные к присоединению протона (пиридин и другие амины);

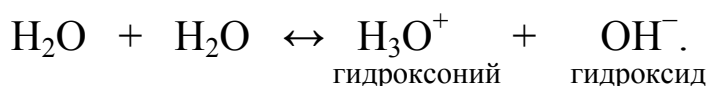
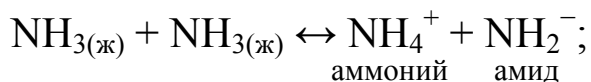
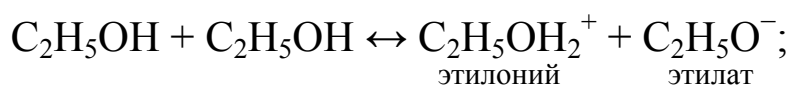
3) **амфипротные**, способные присоединять и отдавать протон (вода, спирты, карбоновые кислоты, жидкий аммиак и другие). Среди этой группы выделяют растворители с преимущественно донорными свойствами – протогенные (HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Большинство растворителей, используемых в аналитической химии, относят к амфипротным. Эти растворители способны к автопротолизу – переносу протона от одной молекулы растворителя к другой. Если обозначить протонсодержащий растворитель HS, то реакцию автопротолиза можно записать в виде



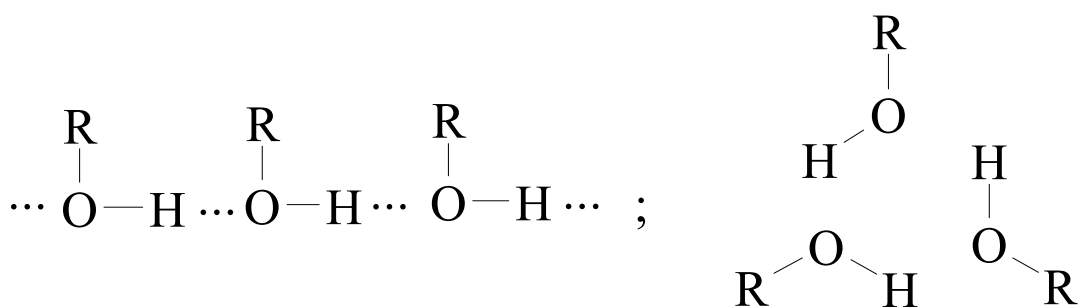
В результате образуются ионы лиония SH<sub>2</sub><sup>+</sup> и лиата S<sup>-</sup>.

Примеры:



В аналитической химии, кроме воды, могут использоваться другие растворители – органические.

**Спирты.** В молекулах спиртов атом кислорода обладает двумя неподеленными парами электронов. Это способствует образованию водородной связи: появляются цепочечные или циклические ассоциаты молекул:



Степень ассоциации одноатомных спиртов уменьшается с увеличением молекулярной массы и степени разветвленности молекулы. Структура спиртов менее прочна, чем структура воды. Многоатомные спирты образуют внутри- и межмолекулярные водородные связи. Наличие большего числа гидроксигрупп у этих спиртов приводит к более упорядоченному водородному каркасу, чем у одноатомных.

**Карбоновые кислоты.** Безводные муравьиная и уксусная кислоты ассоциированы за счет водородных связей. В газообразном состоянии они существуют в виде димеров, в конденсированном (жидком) состоянии порядок ассоциации увеличивается до 3 – 4.

**Кетоны.** Молекула ацетона содержит протон-акцепторный атом кислорода, но не имеет подвижного протона. Поэтому в жидком ацетоне нет водородных связей; основное взаимодействие молекул – диполь-дипольное.

Помимо перечисленных растворителей в аналитической химии используются простые эфиры (диоксан, диэтиловый эфир), амиды кислот (диметилформамид), производные углеводородов (дихлорэтан, тетрахлорметан) и другие.

## 2.3. Состав растворов

**Раствор** – это однородная (гомогенная) система, состоящая из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия.

Раствор состоит из растворенных веществ и растворителя, т.е. среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов. Обычно растворителем считается тот компонент, который в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии, что и полученный раствор. Если оба компонента до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии,

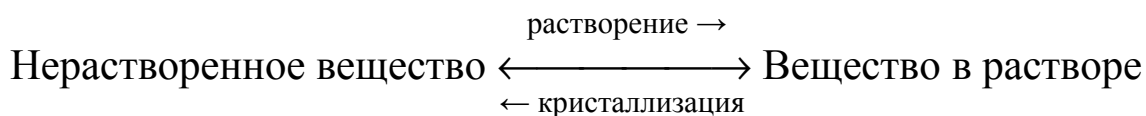
то растворителем считают тот компонент, который содержится в большем количестве.

Растворы однородны. В этом их сходство с химическими соединениями. Тепловой эффект при растворении веществ также указывает на химическое взаимодействие растворяемого вещества и растворителя. Отличие растворов от химических соединений состоит в том, что состав раствора может изменяться в широких пределах. Кроме того, растворяемое вещество и растворитель сохраняют в растворе свои индивидуальные химические свойства. Непостоянство состава раствора приближает их к механическим смесям, но от последних они отличаются однородностью.

По агрегатному состоянию растворы могут быть жидкие, твердые и газообразные.

## **2.4. Процесс растворения твердого вещества**

**Растворение** кристалла (твердого вещества) в жидкости протекает следующим образом. Когда кристалл вносят в жидкость, от его поверхности отрываются отдельные частицы (молекулы, ионы). Благодаря диффузии они равномерно распределяются по всему объему растворителя. Отделение частиц от кристалла вызывается их собственными колебательными движениями и притяжением со стороны молекул растворителя. Процесс растворения сопровождается обратным ему процессом – **кристаллизацией**. Перешедшие в раствор молекулы (ионы) ударяются о поверхность кристалла нерастворенного вещества, снова притягиваются к нему и входят в состав кристалла. Выделение молекул (ионов) из раствора будет проходить тем быстрее, чем больше концентрация раствора. Концентрация по мере растворения вещества возрастает, и наступает момент, когда скорость растворения равна скорости кристаллизации (динамическое равновесие):





Раствор, находящийся в равновесии с растворяющимся веществом при данных неизменных условиях, называется **насыщенным**. Насыщенные растворы используют редко. Чаще используют **ненасыщенные** растворы, т.е. те, в которых растворено меньше вещества, чем может раствориться при данных условиях.

При растворении многих веществ в воде их частицы (молекулы, ионы) связываются с молекулами растворителя, образуя соединения – **сольваты**. Этот процесс называют **сольватацией**. В частном случае, когда растворителем является вода, эти соединения называют **гидратами**, а процесс – **гидратацией**.

В зависимости от природы растворенного вещества сольваты образуются различными путями. При растворении **веществ с ионной структурой** молекулы растворителя удерживаются около иона силами электростатического притяжения (ион-дипольное взаимодействие). Может иметь место также донорно-акцепторное взаимодействие. В данном случае ионы растворенного вещества выступают в качестве акцепторов, а молекулы растворителя – в качестве доноров электронных пар (вода, аммиак).

При растворении **веществ с молекулярной структурой** сольваты образуются вследствие диполь-дипольного взаимодействия. Диполи растворенного вещества могут быть постоянными (вещества с полярными молекулами) или наведенными (вещества с неполярными молекулами).

Подтверждением химической природы растворов является и то, что многие вещества выделяются из раствора в виде кристаллов, содержащих в своем составе воду. На каждую молекулу растворенного вещества приходится определенное число молекул воды. Вещества, в состав кристаллов которых входят молекулы воды, называют **кристаллогидратами**, а содержащуюся в них воду – **кристаллизационной**. Примеры кристаллогидратов:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и другие.

Процесс образования гидратов протекает с выделением теплоты. При растворении вещества общий тепловой эффект складывается из теплового эффекта собственно растворения и теплового эффекта гидратации. Первый из этих эффектов эндотермический, второй экзотермический. Общий тепловой эффект растворения равен алгебраической сумме этих двух эффектов. Он может быть как положительным, так и отрицательным.

С количественной точки зрения каждое вещество характеризуется растворимостью в определенном растворителе. **Растворимость** – это способность вещества растворяться в воде или в другом растворителе. Иногда применяют термин "**коэффициент растворимости**". Он показывает число грамм вещества, которое образует насыщенный раствор в 100 г растворителя при данных условиях. Если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, то это вещество хорошо растворимое (р); если растворяется менее 1 г, то вещество малорастворимое (м); если в раствор переходит менее 0,01 г вещества, то его считают практически нерастворимым (н).

Растворимость веществ зависит от температуры. Растворение большинства веществ сопровождается поглощением теплоты. В этом случае повышение температуры приводит к увеличению растворимости. В тех случаях, когда энергия гидратации достаточно велика, то образование раствора сопровождается выделением энергии, поэтому для таких веществ по принципу Ле Шателье – Брауна растворимость с ростом температуры понижается. Это происходит при растворении в воде многих солей лития, магния, алюминия.

При растворении твердых веществ в воде объем системы меняется незначительно, поэтому растворимость их не зависит от давления.

## ***2.5. Процесс растворения жидкого вещества***

Жидкости также могут растворяться в жидкостях. Некоторые из них смешиваются друг с другом в любом соотношении, другие – лишь до известного предела. В последнем случае с повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается. Это продолжается до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой обе жидкости смешиваются в любых пропорциях. Температура, при которой ограниченная растворимость жидкостей друг в друге переходит в неограниченную, называется **критической температурой растворения**. Например, для смеси вода-фенол критическая температура растворения равна 66,4 °С.

Взаимное растворение жидкостей не сопровождается значительным изменением объема системы, поэтому этот процесс не зависит от давления.

## **2.6. Процесс растворения газообразного вещества**

Растворение газов в воде – это экзотермический процесс, поэтому при повышении температуры растворимость газов в жидкости снижается. При растворении газа в жидкости устанавливается равновесие:



При этом объем системы уменьшается. Поэтому повышение давления приводит к смещению равновесия вправо, т.е. к увеличению растворимости газа.

## **2.7. Перенасыщенные растворы**

Растворимость большинства веществ уменьшается с понижением температуры, поэтому при охлаждении насыщенных растворов избыток растворенного вещества обычно выпадает в осадок. Если проводить охлаждение раствора медленно, не перемешивая раствор и не добавляя в него твердых частиц, то избыток растворенного вещества может не выпадать в осадок. В этом случае получится раствор, содержащий больше растворенного вещества, чем его требуется для насыщения при данной температуре. Такие растворы называют **перенасыщенными** (пересыщенными). При неизменных внешних условиях такие растворы существуют долго. При внесении в раствор кристалла вещества, при перемешивании, при трении стеклянной палочкой о внутреннюю стенку сосуда начинают выпадать кристаллы растворенного вещества. При кристаллизации выделяется тепло – раствор нагрева-

ется. В растворе остается столько вещества, сколько соответствует его растворимости при данной температуре; излишек выпадает в виде осадка. Легко образуют такие растворы глауберова соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  и бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .

Перенасыщенные растворы – неустойчивые системы. Возможность их существования объясняется отсутствием или медленным образованием центров кристаллизации – мест образования "зародышей" кристаллов растворенного вещества.

## **2.8. Концентрация растворов и способы ее выражения**

**Концентрацией** раствора называется количество растворенного вещества, содержащееся в определенном количестве раствора или растворителя. Раствор с большой концентрацией растворенного вещества называют **концентрированным**, а с малой – **разбавленным**. В аналитической химии наиболее употребительны следующие способы выражения концентрации растворов.

**1. Массовая доля** растворенного вещества – это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega \% (\text{в-ва}) = \frac{m (\text{в-ва})}{m (\text{р-ра})} \cdot 100 \%, \quad (2.2)$$

где  $m$  – масса вещества в г;  $\omega \%$  – безразмерная величина (доли единицы или проценты).

$$m (\text{в-ва}) = \frac{m (\text{р-ра}) \cdot \omega \%}{100 \%}; \quad m (\text{р-ра}) = \frac{\omega \% m (\text{в-ва}) \cdot 100 \%}{\omega \%}.$$

**2. Молярная концентрация** – отношение количества растворенного вещества (в молях) к объему раствора:

$$C_M = \frac{m(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра})} = \frac{v(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})}, \text{ моль/л,} \quad (2.3)$$

где  $M(\text{в-ва})$  – молярная масса вещества в г/моль;  $V(\text{р-ра})$  – объем раствора в л;  $v(\text{в-ва})$  – количество вещества в моль. Единицы измерения молярной концентрации – моль/л.

$$m(\text{в-ва}) = M(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра}) \cdot C_M, \quad V(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва}) \cdot C_M}.$$

**3. Молярная концентрация эквивалента** (нормальность раствора) – отношение количества вещества эквивалента к объему раствора. Для расчета молярной массы вещества эквивалента –  $M(1/Z)$  (или просто эквивалента, Э) необходимо молярную массу вещества разделить на число эквивалентности, равное сумме зарядов катионов в веществе:

$$M(1/Z) = \frac{M(\text{в-ва})}{\sum Z(\text{kat})},$$

где  $\sum Z(\text{kat})$  – сумма зарядов катионов в веществе. Для обозначения молярной концентрации эквивалента используют символы:  $C_{(1/Z)}$  или СН, единицы измерения – моль-экв/л.

$$C_{(1/Z)} = \frac{m(\text{в-ва})}{M(1/Z) \cdot V(\text{р-ра})}; \quad (2.4)$$

$$m(\text{в-ва}) = C_{(1/Z)} \cdot M(1/Z) \cdot V(\text{р-ра}); \quad V(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{в-ва})}{C_{(1/Z)} \cdot M(1/Z)}.$$

### 3. Химическое равновесие

#### 3.1. Скорость химической реакции

**Скорость реакции** в гомогенной системе – это изменение концентрации какого-либо из веществ, вступающих в реакцию или образующихся при реакции, происходящее за единицу времени:

$$v = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (3.1)$$

где  $C_2$  – конечная концентрация;  $C_1$  – начальная концентрация;  $t_2$  – время окончания реакции;  $t_1$  – время начала реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ получила название **закона действия масс**. Чтобы между частицами исходных веществ произошло химическое взаимодействие, необходимо их столкновение друг с другом. Частицы должны сблизиться настолько, чтобы атомы одной из них испытали действие электрических полей, создаваемых атомами другой. Только при этом возможны переходы электронов и перегруппировки атомов, т.е. образование продуктов реакции. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений частиц реагирующих веществ. Число соударений тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ или чем больше произведение концентраций реагирующих веществ. Для реакции



скорость определяется уравнением

$$v = k \cdot [A] \cdot [B], \quad (3.3)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности – **константа скорости реакции**;  $[A]$  и  $[B]$  – равновесные концентрации веществ  $A$  и  $B$ . Если написать уравнение реакции в общем виде:



то для него закон действия масс будет иметь вид:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b. \quad (3.5)$$

Закон действия масс был открыт опытным путем К.М. Гульдбергом и П. Вааге в 1867 г. Он читается так: "При постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ; численное значение каждой концентрации входит в произведение в степени, равной стехиометрическому коэффициенту перед формулой данного вещества в уравнении реакции". Закон справедлив для простых реакций. Если реакция сложная и состоит из нескольких отдельных стадий, то закон приложим к любой стадии в отдельности, но не ко всей реакции в целом.

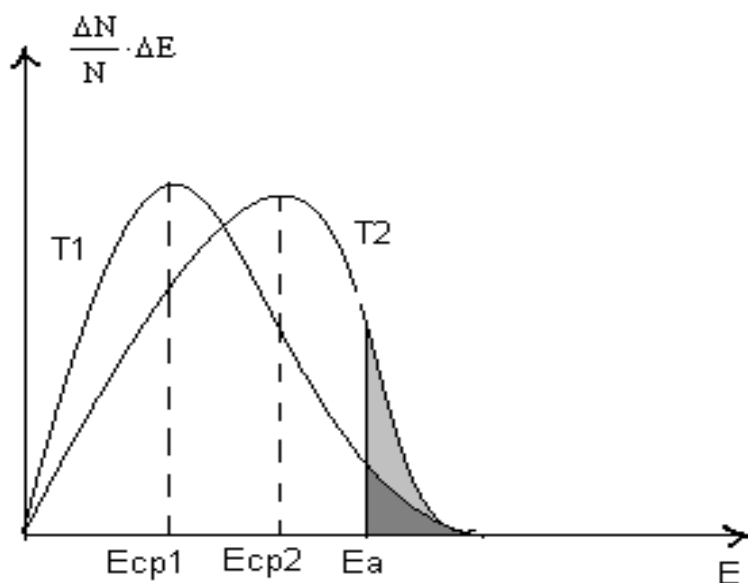
### **3.2. Факторы, влияющие на скорость реакции**

**1. Концентрация.** Влияние концентрации на скорость реакции описывается законом действия масс.

**2. Температура.** Молекулярно-кинетическая теория газов и жидкостей дает возможность подсчитать число соударений между молекулами веществ при реакции. Число этих столкновений очень велико, но не каждое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к продуктам реакции. Для того чтобы реакция произошла, нужно разорвать старые связи и образовать новые. Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы исходных веществ, чтобы их столкновение привело к перестройке химических связей и образованию нового вещества, называется **энергией активации** ( $E_a$ ). Молекулы, обладающие такой энерги-

ей, называются **активными**. Энергию активации измеряют в кДж/моль.

С ростом температуры число активных молекул возрастает, а значит, возрастает скорость химической реакции. Распределение молекул по энергии показано на рис. 3.1. При температуре  $T_2$  кривая смещена в сторону более высоких значений энергии. Доля молекул, обладающая энергией активации  $E_a$  (и более высокой энергией), показана в виде заштрихованных участков под кривыми. Доля таких молекул при температурах  $T_1$  и  $T_2$  невысока, но при температуре  $T_2$  эта доля больше, чем при более низкой температуре  $T_1$ .



*Рис. 3.1. Распределение молекул по энергии:*

$\Delta N / N \cdot \Delta E$  – доля молекул, обладающих энергией, которая отличается от средней энергии на величину  $\Delta E$ ;  
 $E$  – энергия,  $T_1$  и  $T_2$  – температура ( $T_2 > T_1$ );  $E_a$  – энергия активации;  $E_{cp1}$  и  $E_{cp2}$  – значения средней энергии молекул при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно.

Возрастание скорости реакции с ростом температуры характеризует **температурный коэффициент**. Он показывает, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на  $10^\circ$ . Это правило получило имя Вант-Гоффа:

$$v_{T2} = v_{T1} \cdot \gamma^{\Delta T/10}, \quad (3.6)$$



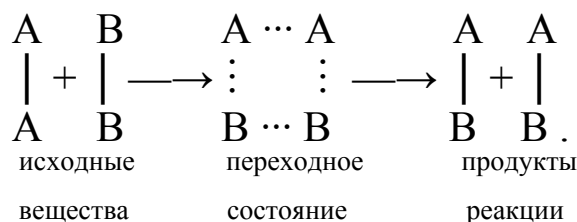
где  $v_{T_1}$  – скорость химической реакции при температуре  $T_1$ ;  $v_{T_2}$  – скорость реакции при температуре  $T_2$ ;  $\gamma$  – температурный коэффициент, который показывает, во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры на каждые 10 градусов;  $\Delta T = T_2 - T_1$  ( $T_2 > T_1$ ). Температурный коэффициент для каждой химической реакции различен. При обычных температурах его значение для большинства реакций лежит в пределах от 2 до 4.

**Энергия активации** ( $E_a$ ) для каждой реакции различна. Она определяется **природой реагирующих веществ**. Если энергия активации имеет небольшое значение (менее 40 кДж/моль), то это означает, что значительная часть столкновений частиц реагирующих веществ приводит к продуктам реакции. Скорость этих реакций очень велика. Примером их являются реакции в растворах, поскольку они сводятся к взаимодействию разноименно заряженных частиц (ионов).

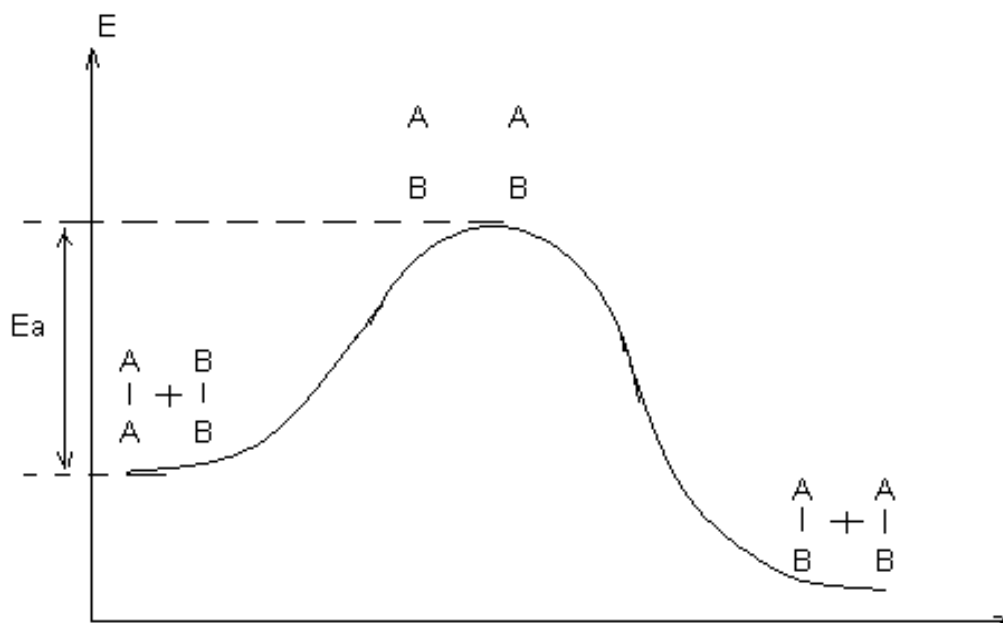
Если энергия активации велика (более 120 кДж/моль), то это означает, что очень малая доля столкновений частиц приводит к реакции. Скорость этих реакций очень низкая. Примером такой реакции является реакция синтеза аммиака из азота и водорода. При обычной температуре реакция протекает очень медленно.

Большинство реакции имеет промежуточное значение  $E_a$ , которое лежит в пределах 40 – 120 кДж/моль. Скорость этих реакций легко измеряется.

При протекании реакции исходные вещества переходят в продукты через определенное состояние – **переходное состояние**, или **активированный комплекс**:



Именно для образования активированного комплекса и необходима энергия активации. Неустойчивый комплекс существует короткое время и распадается с образованием продуктов реакции (рис. 3.2):



*Рис.3.2. Процесс перехода исходных веществ в продукты реакции через активный комплекс*

**3. Катализатор.** На скорость химической реакции влияет наличие катализатора. Катализатор – это вещество, которое может ускорять или замедлять течение реакции, но сам он в ней не расходуется. Такое явление получило название **катализ**.

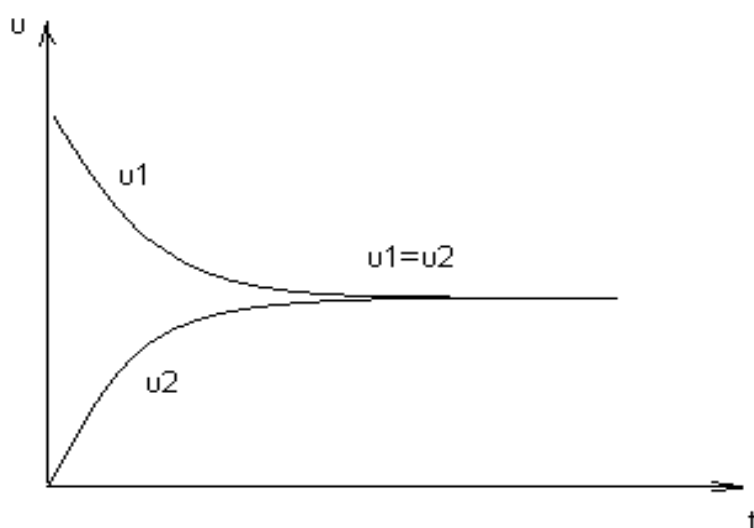
В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он понижает энергию активации (тот энергетический барьер, который должна пройти реакция, чтобы образовались конечные вещества). В присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, которые более выгодны с энергетической точки зрения. При этом возникает другой активированный комплекс, для образования которого требуется меньше энергии.

Различают **гомогенный** и **гетерогенный** виды катализа. При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу; в случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы. Примером гомогенного катализа является реакция разложения пероксида водорода в водном растворе на воду и кислород. Анионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  катализируют эту реакцию. Они образуют с пероксидом водорода промежуточное соединение, которое распадается на воду и кислород.

При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора. Активность его в этом случае зависит от площади и свойств его поверхности. Чтобы иметь большую поверхность, катализатор должен обладать пористой структурой или находиться в тонкодисперсном состоянии. Примером гетерогенного катализа является синтез аммиака в присутствии катализаторов: Fe + K<sub>2</sub>O или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **3.3. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие**

Все химические реакции по признаку обратимости можно разделить на две группы: необратимые и обратимые. **Необратимые** реакции протекают до конца – до полного израсходования одного из реагирующих веществ. **Обратимые** реакции протекают не до конца. При обратимой реакции ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Эти реакции протекают одновременно в двух направлениях: прямом и обратном (рис. 3.3):



*Рис.3.3. Зависимость скоростей прямой и обратной реакций от времени:  $v_1$  – скорость прямой реакции;  $v_2$  – скорость обратной реакции*

Вначале, при взаимодействии исходных веществ друг с другом, скорость прямой реакции велика, а скорость обратной равна нулю. По мере протекания реакции исходные вещества расходуются, и их концентрация снижается. В результате снижается скорость прямой реакции. Одновременно появляются конечные продукты, и концентрация их постепенно растет. Вследствие этого постепенно возрастает скорость обратной реакции. Наступает момент, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными, при этом наступает **химическое равновесие**. Это равновесие называют **динамическим**, поскольку прямая и обратная реакции не прекращаются. Количественной характеристикой равновесия является **константа химического равновесия**. Рассмотрим уравнение



Согласно закону действия масс (3.5) скорость прямой реакции равна

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2],$$

скорость обратной реакции

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{HI}]^2.$$

При химическом равновесии  $v_1 = v_2$  т.е.  $k_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = k_2 \cdot [\text{HI}]^2$ ;

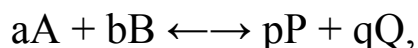
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}.$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций также представляет константу, которая называется **константой равновесия**:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}, \quad (3.9)$$

где  $[HI]$ ,  $[H_2]$ ,  $[I_2]$  – равновесные концентрации веществ.

Если написать химическую реакцию в общем виде (3.4):



то для нее константа равновесия будет иметь вид:

$$K = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (3.10)$$

При постоянной температуре константа равновесия обратной реакции представляет собой постоянную величину. Она показывает соотношение между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ, которое устанавливается при равновесии. Изменение концентрации любого вещества влечет за собой изменение концентрации всех остальных веществ, участвующих в равновесии. В итоге устанавливаются новые концентрации, но соотношение между ними вновь отвечает константе равновесия.

Из сказанного следует, что уравнение для константы равновесия справедливо в случае простых реакций, протекающих в одну стадию. Однако практически все аналитические реакции не являются простыми. Для любой реакции можно получить выражение для константы химического равновесия на основе строгого термодинамического рассмотрения, которое приводит к следующему выражению:

$$K_a = \frac{a_P^p \cdot a_Q^q}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (3.11)$$

где  $a_A^a$ ,  $a_B^b$ ,  $a_P^p$ ,  $a_Q^q$  – равновесные активности веществ А, В, Р, Q соответственно;  $K_a$  – константа равновесия для реакции, выра-

женная через равновесные активности реагентов. Величина  $K_a$  называется **истинной термодинамической константой равновесия**; она зависит только от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации реагентов.

Активность любого вещества в растворе  $a_i$  связана с его концентрацией  $C_i$  отношением  $a_i = f_i \cdot C_i$ , где  $f_i$  – коэффициент активности. Для химической реакции в общем виде (3.4) активности для каждого из веществ равны:  $a_A = f_A \cdot C_A$ ;  $a_B = f_B \cdot C_B$ ;  $a_P = f_P \cdot C_P$ ;  $a_Q = f_Q \cdot C_Q$ ; в этом случае термодинамическая константа равновесия будет выражаться уравнением:

$$K_a = \frac{C_P^p \cdot C_Q^q}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot \frac{f_P^p \cdot f_Q^q}{f_A^a \cdot f_B^b}, \quad (3.12)$$

где концентрации всех реагентов равновесные, т.е.  $C_A = [A]$ ;  $C_B = [B]$ ;  $C_P = [P]$ ;  $C_Q = [Q]$ .

Концентрационная константа равновесия ( $K$  или  $K_C$ ), а также функция коэффициентов активностей ( $K_f$ ) связаны с термодинамической константой ( $K_a$ ):

$$K_C = \frac{C_P^p \cdot C_Q^q}{C_A^a \cdot C_B^b}; \quad K_f = \frac{f_P^p \cdot f_Q^q}{f_A^a \cdot f_B^b};$$

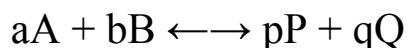
$$K_a = K_C \cdot K_f. \quad (3.13)$$

Коэффициенты активностей ( $f$ ) зависят от концентрации, а термодинамическая константа равновесия – от температуры, поэтому функция концентрации  $K_C = K_a / K_f$  зависит от температуры и концентрации. Для предельно разбавленных растворов:  $C_i \rightarrow 0$ ;  $f_i \rightarrow 0$ ;  $a_i \rightarrow C_i$ . Таким образом, для предельно разбавленных растворов концентрация по численной величине совпадает с активностью. Следовательно,  $\lim K_C = K_a$ , и  $K_a$  зависит только от природы вещества или от природы протекающей химической реакции, а также от температуры.

### 3.4. Условная константа равновесия

Кроме истинной термодинамической и концентрационной констант иногда используют **условную константу равновесия**. Она выражается не через равновесные концентрации реагентов, а через их суммарные (аналитические) концентрации в растворе.

Пусть в системе протекает реакция



и устанавливается равновесие, которое характеризуется концентрационной константой:

$$K_C = \frac{C_P^p \cdot C_Q^q}{C_A^a \cdot C_B^b} = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

где все концентрации реагентов – равновесные. Если в данной системе одновременно с основной реакцией протекают какие-либо другие реакции (побочные, конкурирующие) с участием данных реагентов или одного из них, то в этой системе могут устанавливаться и другие равновесия, соответствующие этим побочным реакциям. При этом сумма всех равновесных концентраций всех форм данного реагента будет отличаться от его равновесных концентраций, соответствующих основному уравнению реакции. В таком случае вводят условную константу химического равновесия  $K'$ , которая определяется соотношением

$$K' = \frac{[C_P]^p \cdot [C_Q]^q}{[C_A]^a \cdot [C_B]^b}, \quad (3.14)$$

где  $[C_A]^a$ ,  $[C_B]^b$ ,  $[C_P]^p$ ,  $[C_Q]^q$  – суммы равновесных концентраций всех форм реагентов: А, В, Р, Q соответственно. Условная константа равновесия по форме записи напоминает концентрационную, но она зависит от условий: температуры, концентрации реагентов, ионной силы раствора, концентрации посторонних ве-

ществ в растворе, рН и т.д. Равновесные концентрации собственно реагентов А, В, Р, Q представляют только часть (или долю) от суммы равновесных концентраций всех форм каждого реагента:  $[A] = \alpha_A \cdot [C_A]$ ;  $[B] = \alpha_B \cdot [C_B]$ ;  $[P] = \alpha_P \cdot [C_P]$ ;  $[Q] = \alpha_Q \cdot [C_Q]$ , где  $\alpha_A$ ;  $\alpha_B$ ;  $\alpha_P$ ;  $\alpha_Q$  – коэффициенты (  $\alpha$  – доли или молярные доли веществ), равные единице или меньшие ее. Чем меньше  $\alpha$  – доля каждого реагента, тем больше степень его участия в побочных реакциях. В связи с этим коэффициенты  $\alpha$  называют **"коэффициентами побочных реакций"**. Численные значения коэффициентов зависят от природы веществ, их концентрации и количества побочных реакций. С использованием указанных соотношений выражение для условной константы равновесия будет иметь вид:

$$K' = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_P^p \cdot \alpha_Q^q}; \quad (3.15)$$

$$\alpha = \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_P^p \cdot \alpha_Q^q}; \quad (3.16)$$

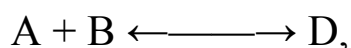
поскольку  $K_C = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b}$ , тогда  $K' = \alpha \cdot K_C$ . (3.17)

Если побочные реакции отсутствуют, то  $\alpha = 1$  и условная константа совпадает с концентрационной константой.

Условные константы равновесия вводят таким образом, что только для одного или некоторых участников реакции используют суммы равновесных концентраций всех форм данного реагента, а для остальных – равновесные концентрации. Общим признаком любой условной константы равновесия является то, что в выражении концентрационной константы хотя бы для одного участника реакции вместо его равновесной концентрации фигурирует общая суммарная концентрация всех форм данного реагента в растворе.



Например, в растворе установилось равновесие



причем известно, что реагент В присутствует в растворе в различных химических формах: В;  $\text{HB}^+$ ,  $\text{H}_2\text{B}^{2+}$  и др. Общая концентрация всех форм реагента В равна  $[\text{C}_\text{В}] = [\text{В}] + [\text{HB}^+] + [\text{H}_2\text{B}^{2+}] + \dots$ . Тогда уравнение для условной константы равновесия примет вид

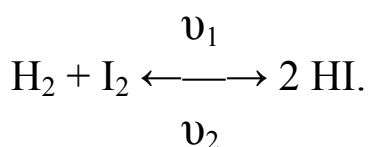
$$K' = \frac{[\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{C}_\text{В}]} \quad (3.18)$$

### **3.5. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье**

Если система находится в состоянии равновесия, то она будет пребывать в нем, пока внешние условия постоянны. **Принцип Ле Шателье:** "Если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого химического равновесия, оказывать внешнее химическое воздействие, то в ней самопроизвольно начнут протекать процессы в таком направлении, которое ослабит внешнее воздействие, и само равновесие сместится в том же направлении".

Наибольшее влияние на смещение равновесия оказывают следующие факторы.

**1. Изменение концентрации.** Допустим, протекает реакция согласно уравнению (3.8)

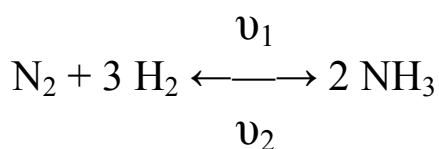


Если увеличить концентрацию водорода  $[\text{H}_2]$ , то согласно закону действия масс это повлечет за собой увеличение скорости прямой реакции  $v_1$ . В результате концентрации  $[\text{H}_2]$  и  $[\text{I}_2]$  будут умень-

шаться; это повлечет замедление прямой реакции и ускорение обратной, поскольку концентрация  $[HI]$  продукта реакции возрастет. Через некоторое время установится новое равновесие, но при этом значение концентрации  $[HI]$  будет выше, чем до повышения концентрации водорода, а  $[I_2]$  – ниже.

Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется **смещением** или **сдвигом химического равновесия**. Если при этом увеличиваются концентрации веществ в правой части уравнения, то равновесие смещается вправо (в направлении прямой реакции); при обратном изменении концентраций равновесие смещается влево (в направлении обратной реакции). Таким образом, при увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, оно смещается в сторону расхода данного вещества; при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

**2. Изменение давления.** Давление в системе изменяется вследствие уменьшения или увеличения ее объема. Это влияет на смещение равновесия в том случае, когда в реакции участвуют газообразные вещества (3.7):



Допустим, объем системы уменьшился вдвое. В первый момент парциальное давление (а следовательно, концентрации газов) возрастут вдвое. При этом изменится соотношение между скоростями прямой и обратной реакций. До увеличения давления скорости прямой и обратной реакций определялись уравнением (3.5), характеризующим закон действия масс:

$$v_1 = k_1 \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3; v_2 = k_2 \cdot [NH_3]^2.$$

В первый момент времени после сжатия газов их концентрации будут иметь значения  $2 [H_2]$ ,  $2 [N_2]$ ,  $2 [NH_3]$ ; при этом скорости  $v_1'$  и  $v_2'$  будут определяться новыми уравнениями:

$$v_1' = k_1 \cdot 2 [N_2] \cdot (2 [H_2])^3 = 16 k_1 \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3 = 16 v_1;$$

$$v_2' = k_2 \cdot (2 [NH_3])^2 = 4 k_2 \cdot [NH_3]^2 = 4 v_2.$$

Таким образом, в результате увеличения давления в системе в 2 раза скорость прямой реакции возрастает в 16 раз, а обратной – только в 4 раза. Равновесие нарушится и сместится в сторону образования продуктов реакции, т.е. вправо.

При увеличении давления путем сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, т.е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул газов, т.е. в сторону увеличения давления.

В том случае, если реакция протекает без изменения числа молей газов, например, синтез йодистого водорода (3.8), то процесс изменения давления на смещение равновесия не влияет.

**3. Изменение температуры.** Равновесие большинства химических реакций смещается при изменении температуры. Фактор, который определяет направление смещения, – это знак теплового эффекта реакции. При повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, а при понижении – в направлении экзотермической. В качестве примера можно рассмотреть реакцию синтеза аммиака (3.7). Тепловой эффект (изменение энтальпии) данной реакции имеет значение  $\Delta H = - 92,4$  кДж/моль. Судя по знаку энтальпии, реакция экзотермическая, поэтому при повышении температуры равновесие в системе сдвигается влево – в сторону разложения аммиака. Так происходит, потому что реакция разложения – эндотермическая и проходит с поглощением энергии.

Противоположный пример – реакция синтеза оксида азота (II):



Реакция сильно эндотермическая, поэтому при повышении температуры в данной системе равновесие сдвигается вправо – в сторону образования оксида азота (II).

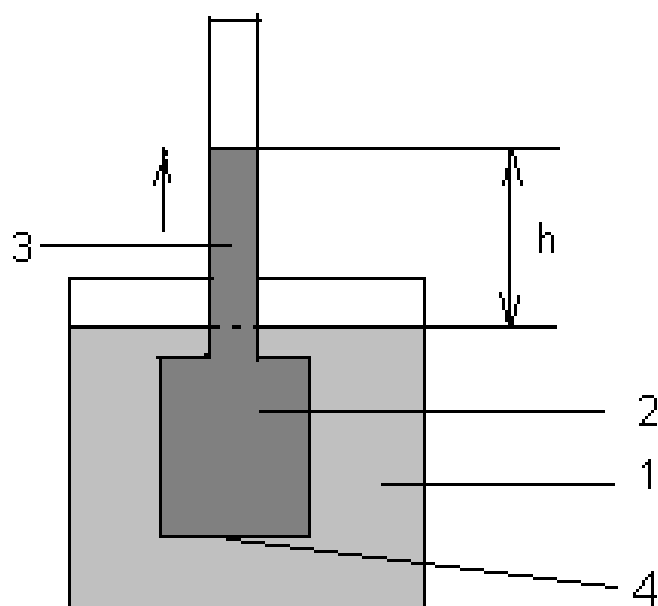
## 4. Теория электролитической диссоциации

### 4.1. Электролиты и неэлектролиты

Если в сосуд поместить раствор вещества в воде, а поверх него – один растворитель (воду), то через какое-то время концентрация вещества во всем объеме раствора станет одинаковой. Такой самопроизвольный процесс перемещения молекул (ионов) вещества, приводящий к выравниванию концентрации, называется **диффузией**. Частицы растворителя и растворенного вещества диффундируют (движутся) в противоположных направлениях. Этот процесс называют встречной, или двусторонней диффузией. Причина этого процесса – тепловое движение молекул растворителя и растворенного вещества.

Если между раствором и растворителем поставить полупроницаемую перегородку (рис. 4.1), то через нее смогут пройти только молекулы растворителя (воды). Такая односторонняя диффузия называется **осмосом**.

По мере поступления воды в сосуд с полупроницаемой перегородкой в нем будет подниматься уровень жидкости. По мере его поднятия будет создаваться избыточное давление. Оно измеряется разностью уровней. Когда гидростатическое давление достигнет определенной величины, осмос прекратится, т.е. наступит равновесие между раствором и растворителем. Гидростатическое давление столба жидкости станет равным осмотическому давлению раствора. **Осмотическое давление** – это количественная характеристика осмоса. Его величина зависит от концентрации раствора, температуры, но не зависит от природы растворенного вещества и растворителя.



*Рис.4.1. Демонстрация осмоса (опыт Вант-Гоффа):  
1 – сосуд с водой; 2 – сосуд с раствором; 3 – трубка со столбиком поднимающейся жидкости; 4 – полупроницаемая перегородка;  $h$  – высота столбика жидкости над уровнем раствора в сосуде*

Вант-Гофф показал, что для растворов неэлектролитов невысоких концентраций выполняется равенство

$$P = C \cdot R \cdot T, \quad (4.1)$$

где  $P$  – осмотическое давление раствора;  $C$  – молярная концентрация раствора;  $T$  – абсолютная температура раствора.

Однако существуют вещества, растворы которых отклоняются от закона Вант-Гоффа. Это растворы **электролитов**. Для них осмотическое давление, изменение температуры кипения ( $\Delta t_{\text{кип}}$ ) и замерзания ( $\Delta t_{\text{зам}}$ ) всегда больше, чем это отвечает расчетной концентрации раствора. Чтобы распространить уравнение (4.1) на растворы электролитов, Вант-Гофф ввел поправочный коэффициент  $i$  – изотонический коэффициент. Поэтому уравнение (4.1) преобразуется в следующее:

$$P = i \cdot C \cdot R \cdot T. \quad (4.2)$$

Изотонический коэффициент определяется для каждого раствора экспериментально:

$$i = \frac{P'}{P} = \frac{\Delta t'_{\text{кип}}}{\Delta t_{\text{кип}}} = \frac{\Delta t'_{\text{зам}}}{\Delta t_{\text{зам}}} \quad (4.3)$$

где  $P'$  – осмотическое давление раствора;  $\Delta t'_{\text{кип}}$  – повышение температуры кипения,  $\Delta t'_{\text{зам}}$  – понижение температуры замерзания раствора, не подчиняющегося закону Вант-Гоффа;  $P$ ,  $\Delta t_{\text{кип}}$ ,  $\Delta t_{\text{зам}}$  – значения тех же величин, вычисленные теоретически по концентрации раствора.

С разбавлением раствора изотонический коэффициент растет, приближаясь к целым числам 2, 3, 4. Следовательно, кислоты, соли и основания, растворяясь в воде, создают значительно большее осмотическое давление, чем эквимольные количества всех остальных веществ. Естественно было предположить, что в растворах, обладающих аномальным осмотическим давлением, молекулы веществ распадаются на более мелкие частицы. Это предположение было высказано С.Аррениусом в 1887 г. Вещества, распадающиеся в растворе или расплаве на ионы, он назвал **электролитами**.

### **Положения теории электролитической диссоциации С. Аррениуса:**

1. При растворении в воде электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы;
2. Растворы электролитов проводят электрический ток. При действии постоянного тока положительно заряженные ионы движутся к катоду (это катионы), а отрицательно заряженные ионы движутся к аноду (это анионы);
3. Диссоциация – обратимый процесс, противоположный ему процесс называется ассоциацией.

## 4.2. Степень диссоциации

Если бы электролиты полностью подвергались диссоциации на ионы, то осмотическое давление и другие пропорциональные ему величины всегда были бы в целое число раз больше значений, наблюдаемых для них в растворах электролитов. Вант-Гофф установил, что изотонический коэффициент выражается дробными числами, которые с разбавлением раствора стремятся к целым. С. Аррениус объяснил это тем, что только часть электролита подвергается диссоциации на ионы. Он ввел понятие "**степени диссоциации**". **Степень диссоциации** –  $\alpha$  – это отношение числа молей электролита, распавшихся на ионы в данном растворе ( $V_{\text{дисс}}$ ), к общему числу его молей, внесенных в раствор ( $V_{\text{исх}}$ ):

$$\alpha = \frac{V_{\text{дисс}}}{V_{\text{исх}}} \cdot 100\% . \quad (4.4)$$

Степень диссоциации  $\alpha$  выражают в долях единицы или в процентах. Если  $\alpha = 1$  (100 %), то все исходные молекулы в растворе распались на ионы ( $V_{\text{дисс}} = V_{\text{исх}}$ ); если  $\alpha < 1$  (< 100 %), то распалась на ионы только часть их.

По способности к диссоциации электролиты делятся на **сильные (неассоциированные)** и **слабые (ассоциированные)**. **Сильные электролиты** в разбавленных растворах распадаются на ионы практически полностью. К ним относят большинство солей, сильные кислоты и основания. Например:

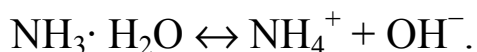


Для сильных электролитов равновесие смещено вправо и  $\alpha = 1$ . В концентрированных растворах сильные электролиты частично ассоциированы.

**Слабые электролиты** в растворах подвержены диссоциации частично. К данной группе относят слабые кислоты и основания, комплексные соединения, соли некоторых металлов. Например:



в упрощенном виде:  $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ ;



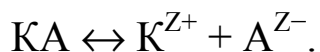
Обычно для слабых электролитов соблюдается неравенство:  $\alpha \ll 1$ .

Понятия "сильные" и "слабые" электролиты – условные, поскольку одно и то же вещество в зависимости от растворителя может быть сильным электролитом или слабым. Например, такие сильные кислоты, как хлорная ( $\text{HClO}_4$ ) и хлороводородная ( $\text{HCl}$ ), являются сильными электролитами в воде и жидком аммиаке; но в безводной уксусной кислоте они оказываются слабыми и подвергаются диссоциации в незначительной степени. Напротив, уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) – слабый электролит в водных растворах и сильный в жидком аммиаке.

### **4.3. Причины электролитической диссоциации**

В вакууме силам притяжения между заряженными частицами не мешают посторонние силы или другие частицы. В любой другой среде (в каком-либо растворителе) энергия взаимодействия между заряженными частицами уменьшается. Это уменьшение характеризуется диэлектрической проницаемостью –  $\epsilon$ . **Диэлектрическая проницаемость** – это число, показывающее, во сколько раз уменьшается энергия взаимодействия между заряженными частицами в данной среде по сравнению с вакуумом.

Допустим, электролит КА распадается на ионы





В соответствии с законом Кулона в вакууме энергия электростатического взаимодействия  $E$  точечных электрических зарядов  $ez^+$  и  $ez^-$  равна:

$$E = -\frac{(Z^+) \cdot (Z^-) \cdot e^2}{r}, \quad (4.5)$$

где  $e$  – единичный электрический заряд;  $r$  – расстояние между центрами катиона  $K^{Z^+}$  и аниона  $A^{Z^-}$ . В среде с диэлектрической проницаемостью, отличной от единицы ( $\epsilon \neq 1$ ) энергия взаимодействия между теми же электрическими зарядами ( $ez^+$  и  $ez^-$ ) будет другой – в  $\epsilon$  раз меньше:

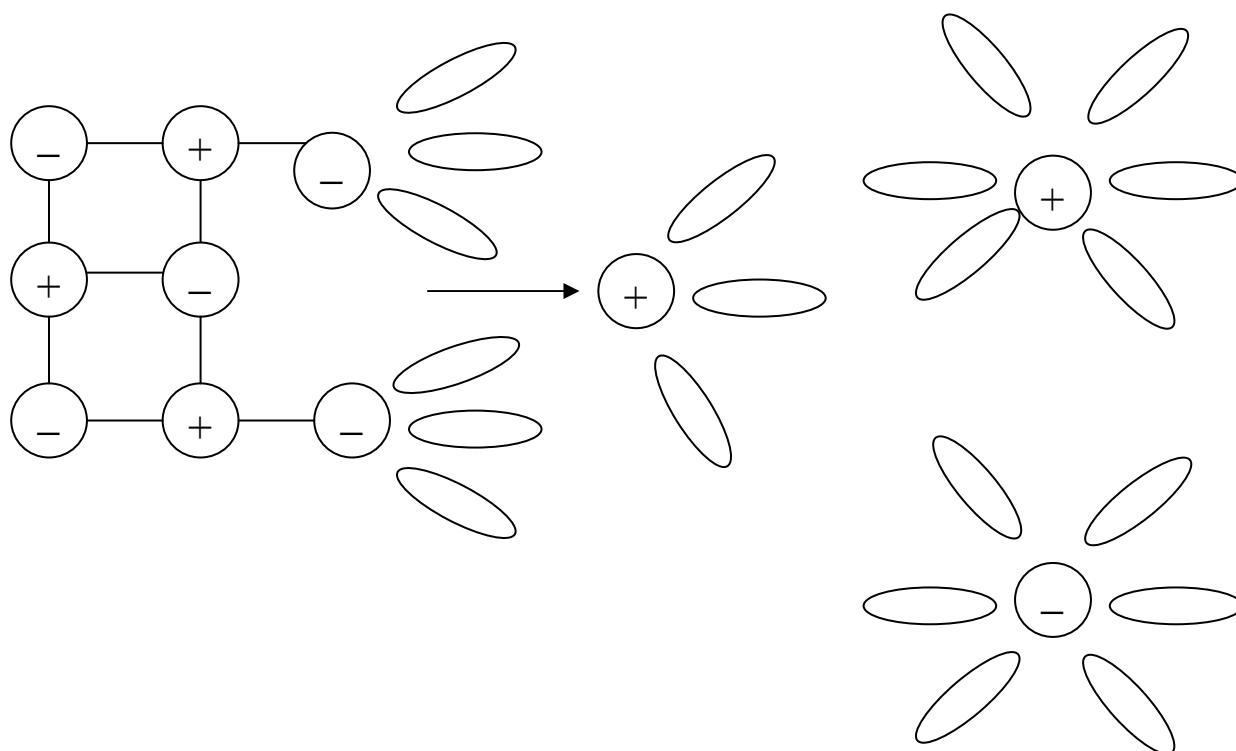
$$E = -\frac{(Z^+) \cdot (Z^-) \cdot e^2}{\epsilon \cdot r}. \quad (4.6)$$

Например, для воды при 18 °С диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 81$ , следовательно, энергия электростатического взаимодействия между электрическими зарядами в водной среде уменьшается в 81 раз по сравнению с энергией взаимодействия в вакууме. Для электролитов в водных растворах это означает увеличение их способности к диссоциации (возрастает степень диссоциации).

#### 4.4. Процесс диссоциации

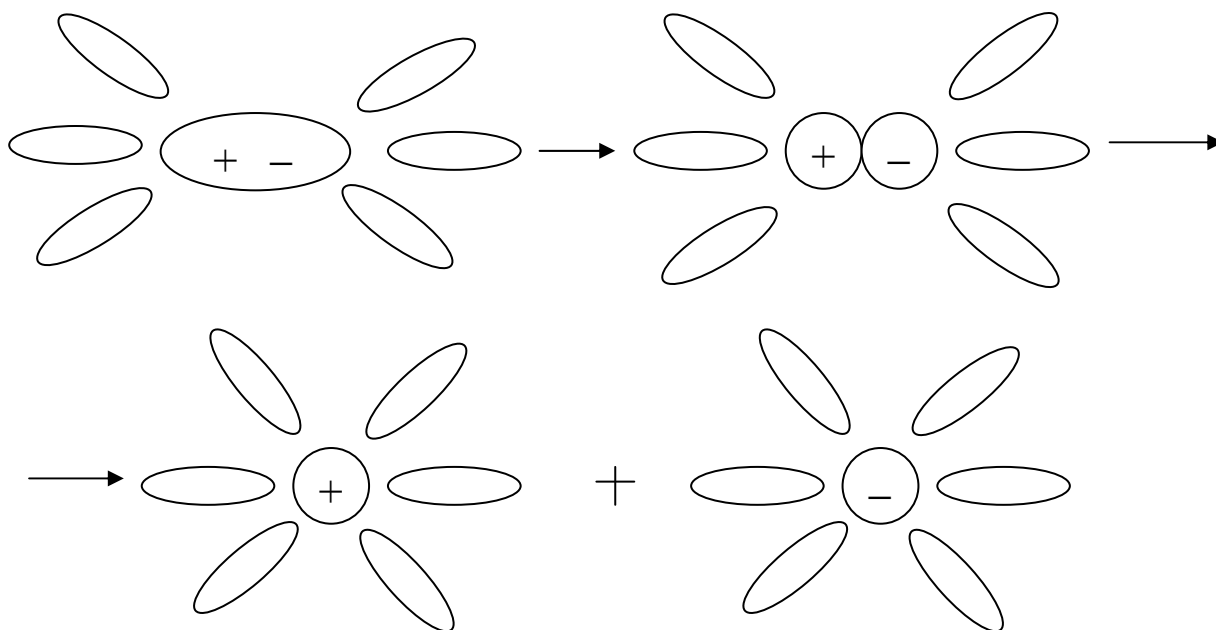
В зависимости от структуры растворяемого вещества его диссоциация протекает по-разному.

*1. Диссоциация веществ с ионной кристаллической решеткой:*



Когда кристалл соли (например, KCl) попадает в водную среду, то расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды. Такое взаимодействие получило название ион-дипольного. К катионам калия молекулы воды притягиваются отрицательно заряженными полюсами, к анионам хлорида – положительно заряженными. Гидратная "атмосфера" испытывает толчки со стороны других молекул, находящихся в растворе. Этих толчков вместе с тепловыми колебаниями ионов достаточно, чтобы ионы оторвались от кристаллической решетки и перешли в раствор.

## 2. Диссоциация полярных молекул:



Молекулы воды, притягивающиеся к концам полярной молекулы HCl (диполь-дипольное взаимодействие), поляризуют ее. Вследствие этого молекула распадается на ионы. Вначале противоположно заряженные ионы образуют контактную ионную пару, а затем становятся "самостоятельными". Например, при растворении в воде хлористого водорода



молекула ее распадается таким образом, что общая пара электронов остается у атома хлора, который превращается в хлорид-ион. Катион водорода (протон) внедряется в электронную оболочку атома кислорода в молекуле воды и образует катион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Перешедшие в раствор ионы остаются связанными с молекулами воды и образуют **гидратированные ионы**. В общем случае для любого растворителя эти соединения называют **сольватированные ионы**.

## 4.5. Слабые электролиты

В растворе слабого электролита при диссоциации устанавливается равновесие

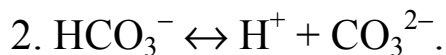
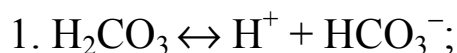


К нему можно применить законы химического равновесия. Константа равновесия для данной реакции имеет вид

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} . \quad (4.7)$$

Константа равновесия, отвечающая диссоциации слабого электролита, называется **константой диссоциации**. Величина этой константы зависит от природы электролита и растворителя, от температуры, но не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность данного электролита подвергаться диссоциации на ионы: чем больше ее численное значение, тем легче происходит диссоциация электролита.

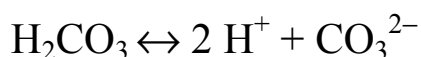
Многоосновные кислоты, основания двух- и трехвалентных металлов подвержены ступенчатой диссоциации. Например, диссоциация угольной кислоты протекает по первой и второй ступеням:



Диссоциация по первой и второй ступеням характеризуется соответствующими константами:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} ; K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} .$$

Суммарному уравнению диссоциации



отвечает общая константа К

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} . \quad (4.8)$$

Величины К, К<sub>1</sub>, К<sub>2</sub> связаны друг с другом

$$K = K_1 \cdot K_2. \quad (4.9)$$

При ступенчатой диссоциации электролитов распад на ионы по последней ступени всегда происходит в меньшей степени, чем по предыдущей ступени, поэтому соблюдается неравенство: К<sub>1</sub> > К<sub>2</sub> > К<sub>3</sub> и т.д. Это объясняется тем, что энергия, которую нужно затратить для отрыва иона, минимальна при отрыве его от нейтральной молекулы и становится больше при диссоциации по каждой последующей ступени.

Между константой (К) и степенью диссоциации (α) существует взаимосвязь. Если рассмотреть простейший случай, когда электролит подвергается диссоциации с образованием двух ионов, то С – концентрация электролита (моль/л), α – степень его диссоциации; концентрация каждого из ионов будет равна С · α, а концентрация недиссоциированных молекул С · (1- α). В этом случае константа диссоциации будет равна

$$K = \frac{(C \cdot \alpha)^2}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} . \quad (4.10)$$

Для растворов слабых электролитов α << 1, тогда уравнение (4.10) примет вид

$$K \approx \alpha^2 \cdot C \text{ или } \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}. \quad (4.11)$$

Степень диссоциации возрастает при снижении концентрации раствора. Диссоциация – процесс равновесный, равновесие является динамическим, т.е. при его установлении протекает еще и противоположно направленный процесс – ассоциация. Разбавление раствора не влияет на скорость собственно диссоциации (отрыв молекул или ионов от кристалла), но скорость ассоциации значительно снижается. Это объясняется тем, что уменьшается вероятность столкновения свободных частиц в растворе и, следовательно, уменьшается скорость образования молекулы из ионов или скорость роста кристалла.

## **4.6. Сильные электролиты**

### **4.6.1. Активность и коэффициент активности**

В водных растворах сильные электролиты обычно полностью подвержены диссоциации, поэтому число ионов в них больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. Расстояние между ионами в растворах сильных электролитов меньше, поскольку число ионов в определенном объеме больше. В таких растворах ионы не вполне свободны, движение их "стеснено" взаимным притяжением друг к другу. Благодаря этому каждый ион окружен другими ионами противоположного знака ("ионная атмосфера").

В отсутствие внешнего электрического поля "ионная атмосфера" симметрична и силы, действующие на центральный ион, взаимно уравниваются. Степень диссоциации электролита обычно определяют опытным путем по электропроводности раствора (реальное значение степени диссоциации  $\alpha$ ). Если в раствор опустить электроды и пропустить постоянный ток, то ионы разного знака перемещаются в противоположных направлениях. Центральный ион движется в одну сторону, но "ионная атмосфера" из ионов противоположного знака – в другую. При этом движение центрального иона замедляется, т.е. снижается сила тока. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее "тормозящее

действие ионной атмосферы" на движение иона, тем ниже электропроводность раствора.

Таким образом, снижение численного значения степени диссоциации  $\alpha$  для сильных электролитов при повышении их концентрации – это "тормозящее действие ионной атмосферы". В связи с этим определяемое по электропроводности (или другими физическими методами) значение степени диссоциации сильных электролитов называется **кажущейся степенью диссоциации** (пример – см. табл. 4.1).

Таблица 4.1

**Зависимость степени диссоциации  
от концентрации сильного электролита (хлорида калия)**

Концентрация KCl, моль/л	$\alpha$ , %
0,01	94,2
0,1	86,2
1,0	75,6
2,0	71,2

Для оценки состояния ионов в растворе сильного электролита пользуются величиной, которую называют **активность**. **Активность иона** – это эффективная (условная) его концентрация, соответственно которой он действует при химических реакциях. Активность иона вычисляют по формуле:

$$a = f \cdot C, \quad (4.12)$$

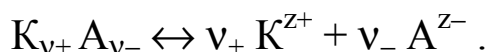
где  $f$  – коэффициент активности,  $C$  – концентрация. Коэффициент активности зависит от природы иона и концентрации раствора. В концентрированных растворах  $f < 1$ ; в разбавленных – приближается к единице, т.е. при  $C \rightarrow 0$   $f \rightarrow 1$ ,  $a \rightarrow C$ . Если экспериментально обнаруженное значение коэффициента активности меньше единицы, то это указывает на взаимодействие между ионами в растворе.

Экспериментально невозможно определить активность и коэффициент активности для индивидуальных катионов и анионов в растворе. Вместо этих показателей определяют среднеионную активность  $a_{\pm}$  и среднеионный коэффициент активности  $f_{\pm}$ :

$$a_{\pm} = f_{\pm} \cdot C_{\pm}; \quad (4.13)$$

$$C_{\pm} = (C_+^{v_+} \cdot C_-^{v_-})^{1/v}, \quad (4.14)$$

где  $C_{\pm}$  – среднеионная концентрация;  $C_+$  – концентрация катиона;  $C_-$  – концентрация аниона;  $v_+$  и  $v_-$  – стехиометрические коэффициенты в формуле сильного электролита  $K_{v_+} A_{v_-}$ , который подвергается диссоциации на катионы  $K^{z+}$  и анионы  $A^{z-}$ :



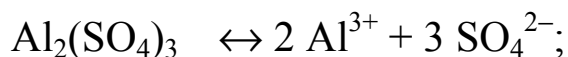
Общее количество электролита в растворе определяется как сумма:

$$v = v_+ + v_-.$$

Например, для сильных электролитов NaCl и  $Al_2(SO_4)_3$  можно рассчитать среднеионные концентрации и концентрации каждого иона следующим образом:



$$v_+ = 1; v_- = 1; C_{\pm} = (C_+ \cdot C_-)^{1/2}; C_+ = C(Na^+); C_- = C(Cl^-);$$



$$v_+ = 2; v_- = 3; C_{\pm} = (C_+^2 \cdot C_-^3)^{1/5}; C_+ = C(Al^{3+}); C_- = C(SO_4^{2-}).$$

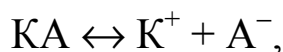


#### 4.6.2. Ионная сила раствора

В растворах сильных электролитов все ионы взаимодействуют между собой. Для формального описания суммарного электростатического взаимодействия всех ионов в растворе введено понятие ионной силы раствора  $I_c$ :

$$I_c = 0,5 \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2; \quad (4.15)$$

где  $C_i$  – молярная концентрация  $i$ -го иона в растворе;  $Z_i$  – заряд  $i$ -го иона. Для бинарных (распадающихся на два иона) сильных электролитов КА, составленных из однозарядных ионов  $K^+$  и  $A^-$ , диссоциация которых протекает по схеме

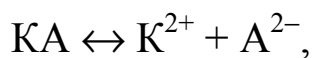


ионная сила раствора равна

$$\begin{aligned} I_c &= 0,5 \cdot [C(K^+) \cdot 1^2 + C(A^-) \cdot (-1)^2] = \\ &= 0,5 \cdot [C(K^+) + C(A^-)] = 0,5 \cdot 2C = C. \end{aligned}$$

В данном случае ионная сила раствора равна его концентрации, т.е.  $I_c = C$ .

Для бинарных электролитов КА, которые подвергаются диссоциации на двухзарядные ионы  $K^{2+}$  и  $A^{2-}$ :



ионная сила раствора вычисляется следующим образом:

$$\begin{aligned} I_c &= 0,5 \cdot [C(K^{2+}) \cdot 2^2 + C(A^{2-}) \cdot (-2)^2] = \\ &= 2 \cdot [C(K^{2+}) + C(A^{2-})] = 4 C. \end{aligned}$$

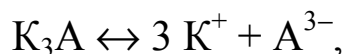
Для электролитов, подверженных диссоциации по схеме



ионная сила раствора равна

$$I_c = 0,5 \cdot (C \cdot 2^2 + 2 C \cdot 1^2) = 3 C.$$

Для электролитов, которые подвержены диссоциации по другой схеме



ионная сила равна

$$I_c = 0,5 \cdot (3 C \cdot 1^2 + C \cdot 3^2) = 6 C.$$

Аналогичным образом можно рассчитать ионную силу раствора любого электролита.

Ионная сила раствора – величина размерная, размерность ее совпадает с размерностью концентрации (моль/л). При расчете ионной силы раствора смеси электролитов вклад слабых электролитов не учитывается, так как он очень незначителен.

Если пользоваться значениями активности, то законы химического равновесия можно применять и к сильным электролитам. При этом можно получить значения констант диссоциации сильных кислот, если вместо значений концентраций использовать значения активностей.

#### ***4.6.3. Влияние ионной силы раствора на коэффициенты активностей ионов***

Теория и опыт показывают, что коэффициенты активности ионов зависят от ионной силы раствора. Г.Н. Льюис и М. Рендалл установили эмпирическое **правило ионной силы (правило Льюиса-Рендала)**: в разбавленном растворе с данной ионной силой все ионы с одинаковым по абсолютной величине зарядом имеют один и тот же коэффициент активности. Это правило справедливо для растворов с невысокой концентрацией (0,01 – 0,02 моль/л). Данное правило является приближенным. Например, при ионной силе раствора  $I_c = 0,0005$  моль/л коэффициенты активности однозарядных ионов ( $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,

$\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.) равны  $f = 0,975$ ; при  $I_c = 0,001$  моль/л  $f$  лежит в интервале от 0,964 до 0,967; при  $I_c = 0,1$  моль/л  $f = 0,75-0,83$ .

Согласно теории сильных электролитов П. Дебая и Э. Хюккеля

$$\lg f_i = -A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I_c}, \quad (4.16)$$

где  $f_i$  – коэффициент активности индивидуального  $i$  – го иона;  $Z_i$  – заряд этого иона;  $I_c$  – ионная сила раствора;  $A$  – коэффициент, зависящий от температуры и природы растворителя (его диэлектрической проницаемости). Для водных растворов при 25 °C  $A = 0,512$ , поэтому уравнение (4.16) будет записано в виде

$$\lg f_i = -0,512 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I_c}.$$

Это уравнение справедливо при значениях ионной силы раствора  $I_c \leq 10^{-3}$  моль/л. Если значение ионной силы раствора  $I_c \leq 10^{-2}$  моль/л, то применяется второе приближение теории Дебая-Хюккеля:

$$\lg f_i = -\frac{A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}}, \quad A = 0,512. \quad (4.17)$$

При более высоких концентрациях используют следующее уравнение:

$$\lg f_i = -\frac{A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} + \text{const } I_c, \quad (4.18)$$

где  $\text{const } I_c$  – постоянная величина, определяемая опытным путем для каждой конкретной системы. Уравнение (4.18) применяется в широком интервале значений ионной силы, вплоть до  $I_c = 4$  моль/л.

Согласно второму приближению теории Дебая и Хюккеля можно вычислить коэффициенты активности при ионной силе раствора  $I_c \approx 10^{-2}$  моль/л. Во многих случаях для аналитических целей такие расчеты приемлемы, особенно если заряды ионов по абсолютной величине равны единице. Отсюда следует, что если ионная сила раствора постоянна, то для всех ионов, имеющих одинаковый по абсолютной величине заряд  $Z_i$ , коэффициенты активности одинаковы.

Чем выше заряд иона, тем сильнее влияет ионная сила раствора на коэффициент активности иона, тем больше этот коэффициент отличается от единицы. Поэтому указанные формулы (4.16 – 4.18) лучше использовать для вычисления коэффициентов активности ионов при абсолютной величине их заряда, равной единице, и при небольших значениях ионной силы раствора.

## **5. Произведение растворимости**

Закон действия масс применим как к равновесиям в гомогенной, так и к равновесиям в гетерогенной системах.

**Гомогенная система** – это система, состоящая только из одной фазы (твердой, жидкой, газообразной). **Фаза** – это часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела. **Гетерогенная система** – это система, состоящая из нескольких фаз. **Гетерогенное равновесие** – это равновесие, устанавливающееся на границе раздела фаз.

### ***5.1. Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита***

**Произведение растворимости** – это величина, равная произведению равновесных активностей (или равновесных концентраций) ионов данного электролита в его насыщенном растворе в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Это понятие применимо к сильным электролитам, у ко-

торых молярная растворимость  $S < 10^{-2}$  моль/л. Произведение растворимости обозначается символами: ПР, L, но чаще  $K_s^\circ$ .

Под **растворимостью** понимают концентрацию насыщенного раствора данного вещества при определенной температуре. Используют различные выражения растворимости.

**Массовая растворимость** вещества  $C_m$  – это масса растворенного вещества, содержащаяся в 1 литре его насыщенного раствора:

$$C_m = \frac{m}{V}, \quad (5.1)$$

где  $m$  – масса вещества, г;  $V$  – объем насыщенного раствора, л. Массовая растворимость выражается в единицах г/л.

**Молярная растворимость** вещества  $S$  – это количество растворенного вещества (в молях), содержащееся в 1 литре его насыщенного раствора:

$$S = \frac{m}{M \cdot V}, \quad (5.2)$$

где  $m$  – масса вещества, г;  $M$  – молярная масса, г/моль;  $V$  – объем насыщенного раствора, л. Молярная растворимость выражается в единицах моль/л.

Растворимость малорастворимого сильного электролита зависит от его природы, природы растворителя, температуры, давления (зависимость от давления мала, если не поглощаются и не выделяются газообразные вещества), от присутствия других электролитов или веществ, которые способны образовывать комплексы с малорастворимым электролитом или вступать с ним в другие реакции.

*Пример 1.* Произведение растворимости  $BaSO_4$  в гетерогенной системе, состоящей из осадка  $BaSO_4$  и его водного раствора. В нем устанавливается равновесие:



$\text{BaSO}_4$  – сильный электролит – в водном растворе он полностью распадается на ионы, хотя их концентрация невелика. Молекул  $\text{BaSO}_4$  в водном растворе нет.

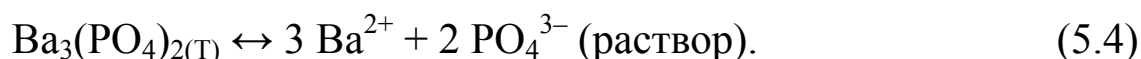
$$K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = \\ = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f(\text{Ba}^{2+}) \cdot f(\text{SO}_4^{2-}).$$

Растворимость сульфата бария в воде очень мала ( $S \approx 10^{-5}$  моль/л). Концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  также малы, и их коэффициенты активности равны единице, поэтому

$$K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

При комнатной температуре  $K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

*Пример 2.* Произведение растворимости ортофосфата бария для водных растворов. При растворении ортофосфата бария в воде устанавливается равновесие



$$K_s^\circ [\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2] = a(\text{Ba}^{2+})^3 \cdot a(\text{PO}_4^{3-})^2 = \\ = [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 \cdot f(\text{Ba}^{2+})^3 \cdot f(\text{PO}_4^{3-})^2.$$

$$f(\text{Ba}^{2+}) \approx 1; f(\text{PO}_4^{3-}) \approx 1. \text{ Тогда } K_s^\circ [\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2] = \\ = [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

При комнатной температуре  $K_s^\circ[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2] = 6 \cdot 10^{-39}$ .

Произведение растворимости является постоянной величиной при постоянной температуре. Это объясняется следующим образом. Например, для гетерогенного равновесия (5.3) константу равновесия можно записать в виде:

$$K = \frac{a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})}{a(\text{BaSO}_4)}, \text{ или } K \cdot a(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}).$$

При постоянной температуре константа химического равновесия ( $K$ ) постоянна; активность чистого твердого вещества

$\text{BaSO}_{4(\text{T})}$  принимается постоянной и равной единице:  $a(\text{BaSO}_4) = 1$ . Тогда произведение  $K \cdot a(\text{BaSO}_4) = \text{const}$ , таким образом,

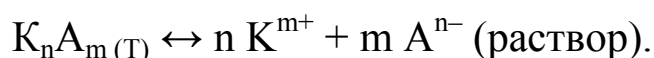
$$K \cdot a(\text{BaSO}_4) = K_s^\circ(\text{BaSO}_4) \text{ или } K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}).$$

В воде растворимость сульфата бария очень мала, поэтому  $f(\text{Ba}^{2+}) \approx 1$ ;  $f(\text{SO}_4^{2-}) \approx 1$ . Следовательно  $a(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot f(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}]$ ,  $a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}]$ ;

$$K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{const.} \quad (5.5)$$

### ***5.1.1. Связь произведения растворимости с растворимостью***

Произведение растворимости сильного электролита связано с его растворимостью. Допустим, что протекает гетерогенное равновесие, которое описывается уравнением



Тогда произведение растворимости электролита запишется в виде

$$K_s^\circ(K_n A_m) = [K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m \cdot f(K^{m+})^n \cdot f(A^{n-})^m, \quad (5.6)$$

где  $S$  – молярная растворимость электролита  $K_n A_m$ . Нетрудно видеть, что  $[K^{m+}] = n S$ ,  $[A^{n-}] = m S$ , поскольку одна молекула электролита распадается при диссоциации на  $n$  катионов и  $m$  анионов, следовательно,

$$\begin{aligned} K_s^\circ(K_n A_m) &= n^n \cdot S^n \cdot m^m \cdot S^m \cdot f(K^{m+})^n \cdot f(A^{n-})^m = \\ &= n^n \cdot m^m \cdot S^{m+n} \cdot f(K^{m+})^n \cdot f(A^{n-})^m. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Из последнего уравнения можно выразить растворимость  $S(K_n A_m)$ :

$$S(K_n A_m) = \sqrt[n+m]{\frac{K_s(K_n A_m)}{n^n m^m \cdot f(K^{m+})^n \cdot f(A^{n-})^m}} \quad (5.8)$$

Для гетерогенного равновесия в воде, когда концентрации катионов и анионов малы, их коэффициенты активности равны единице, т.е.  $f(K^{m+}) \approx f(A^{n-}) \approx 1$ . В этом случае

$$S(K_n A_m) = \sqrt[n+m]{\frac{K_s(K_n A_m)}{n^n m^m}} \quad (5.9)$$

Для сравнения растворимости малорастворимых сильных электролитов однотипного состава (одинаковое количество катионов и анионов в молекуле) можно непосредственно сопоставлять численные значения их произведений растворимости ( $K_s^\circ$ ). Чем меньше численное значение  $K_s^\circ$ , тем хуже растворимо соединение в воде. Для сравнения растворимости электролитов разнотипного состава (различное количество катионов и анионов в молекуле) лучше пользоваться численными величинами растворимости ( $S$ ).

Величина  $K_s^\circ$  для большинства соединений имеет очень малые численные значения, поэтому иногда используют величину "показатель произведения растворимости"  $pK_s^\circ$ :

$$pK_s^\circ = -\lg K_s^\circ.$$

### 5.1.2. Условное произведение растворимости

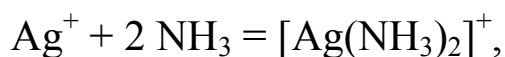
Иногда в практических расчетах в аналитической химии используют условное произведение растворимости  $K_s^{\circ'}$ , которое не является постоянной величиной, а зависит от концентраций реагентов и наличия посторонних веществ. В формулу условного произведения растворимости входят не равновесные концентрации ионов, а суммы равновесных концентраций всех форм данно-



го иона в растворе (учитывается наличие побочных равновесий). Например, произведение растворимости для AgBr имеет вид

$$K_s^\circ(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] .$$

В присутствии аммиака в системе будут образовываться растворимые аммиачные комплексы серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$



т.е. протекает побочная реакция. При этом концентрация катионов серебра снижается. Общая концентрация этих катионов  $[\text{C}_{\text{Ag}^+}]$  для всех форм соединений серебра в растворе будет равна

$$[\text{C}_{\text{Ag}^+}] = [\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+].$$

Общая концентрация ионов бромида в растворе  $[\text{C}_{\text{Br}^-}]$  совпадает с их равновесной концентрацией  $[\text{Br}^-]$ , поскольку они не участвуют в побочной реакции. Тогда условная константа равновесия будет равна

$$K_s^{\circ'}(\text{AgBr}) = [\text{C}_{\text{Ag}^+}] \cdot [\text{C}_{\text{Br}^-}] = \{[\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]\} \cdot [\text{Br}^-]. \quad (5.10)$$

По числовому значению величины  $K_s^\circ$  и  $K_s^{\circ'}$  могут сильно различаться.

## **5.2. Условия образования осадков малорастворимых сильных электролитов**

Для образования осадка сульфата бария необходимо соблюдение равенства  $K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{const}$ . Концентрации катионов бария и анионов сульфата в растворе сульфата бария одинаковы и равны концентрации  $C$  растворенной соли:

$$C(\text{Ba}^{2+}) = C(\text{SO}_4^{2-}) = C.$$

Это равенство соблюдается независимо от того, является ли раствор насыщенным или нет. Произведение концентраций ионов  $C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})$  называют **ионным произведением**.

В **ненасыщенном растворе** сульфата бария концентрации ионов  $C(\text{Ba}^{2+})$  и  $C(\text{SO}_4^{2-})$  меньше, чем их концентрация (молярная растворимость,  $S$ ) в насыщенном растворе, поэтому

$$\begin{aligned} C(\text{Ba}^{2+}) < S, C(\text{SO}_4^{2-}) < S; \\ C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = C^2 < K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = S^2. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Из ненасыщенного раствора сульфата бария осадок данного вещества не выпадает.

Если ионное произведение будет больше произведения растворимости, то концентрация ионов в растворе выше их молярной растворимости  $S$ :

$$\begin{aligned} C(\text{Ba}^{2+}) > S, C(\text{SO}_4^{2-}) > S; \\ C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = C^2 > K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = S^2. \end{aligned} \quad (5.12)$$

В данном случае раствор будет **перенасыщенным** и осадок сульфата бария будет выпадать до тех пор, пока концентрации ионов станут равными их концентрации  $S$  в **насыщенном растворе**, т.е. пока ионное произведение сравняется с произведением растворимости:

$$C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = K_s^\circ(\text{BaSO}_4).$$

Таким образом, условием образования осадка сульфата бария и выпадения его из раствора является неравенство

$$C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) > K_s^\circ(\text{BaSO}_4).$$

Например, для фосфата кальция  $K_s^\circ[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 2,0 \cdot 10^{-29}$ , значит, условие выпадения этого осадка из раствора следующее:

$$C(\text{Ca}^{2+})^3 \cdot C(\text{PO}_4^{3-}) > K_s^\circ[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 2,0 \cdot 10^{-29}.$$

В общем случае условие образования осадка малорастворимого сильного электролита  $K_nA_m$ , состоящего из  $n$  катионов  $K^{m+}$  и  $m$  анионов  $A^{n-}$ , имеет вид

$$C(K^{m+})^n \cdot C(A^{n-})^m > K_s^\circ(K_nA_m), \quad (5.13)$$

т.е. ионное произведение должно превысить численное значение произведения растворимости малорастворимого сильного электролита.

### 5.3. Дробное осаждение ионов

Учет численного значения  $K_s^\circ$ ,  $S$  и условие образования осадка (5.13) позволяет проводить **избирательное (дробное) осаждение** различных ионов из раствора.

Прибавление насыщенного водного раствора сульфата кальция  $CaSO_4$  к водным растворам солей катионов  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  приводит к их помутнению вследствие образования осадка сульфатов  $SrSO_4$ ,  $PbSO_4$ ,  $BaSO_4$ , поскольку они менее растворимы в воде (имеют меньшее значение произведения растворимости), чем сульфат кальция. Прибавление же насыщенного водного раствора  $BaSO_4$  к растворам солей катионов  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  не вызывает образования осадков соответствующих сульфатов. Это можно объяснить, сравнивая численные значения произведений растворимости всех четырех перечисленных сульфатов. При комнатной температуре их произведения растворимости уменьшаются в последовательности:

$$K_s^\circ(CaSO_4) = 2,5 \cdot 10^{-5} > K_s^\circ(SrSO_4) = 3,2 \cdot 10^{-7} > K_s^\circ(PbSO_4) = 1,6 \cdot 10^{-8} > K_s^\circ(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

В насыщенном водном растворе сульфата кальция концентрация анионов  $SO_4^{2-}$  составляет  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а в соответствующем растворе сульфата бария  $1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л, т.е. в 100 раз меньше. Если к раствору какой-либо соли бария добавить насыщенный раствор  $CaSO_4$ , то для выпадения осадка  $BaSO_4$  необходимо выполнение неравенства

$$C(Ba^{2+}) \cdot C(SO_4^{2-}) > 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Концентрация ионов сульфата в растворе сульфата кальция соответствует величине

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = S(\text{CaSO}_4) = (2,5 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Тогда концентрацию катионов бария  $[\text{Ba}^{2+}]$ , выше которой будет наблюдаться выпадение осадка  $\text{BaSO}_4$ , можно рассчитать

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10};$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,22 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При такой концентрации катионов бария будет наблюдаться образование осадка в насыщенном водном растворе  $\text{CaSO}_4$ . Это низкая концентрация, она гораздо ниже, чем в насыщенном водном растворе  $\text{BaSO}_4$ :

$$[\text{Ba}^{2+}] = S(\text{BaSO}_4) = (1,1 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Поэтому при содержании ионов бария в растворе  $C(\text{Ba}^{2+}) \geq 0,22 \cdot 10^{-7}$  моль/л прибавление насыщенного раствора  $\text{CaSO}_4$  приводит к появлению осадка.

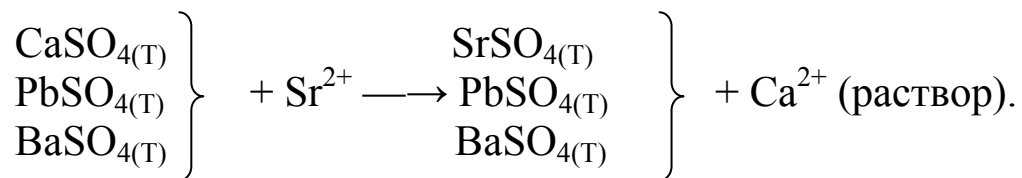
Приводя подобные расчеты, можно объяснить, почему выпадают осадки сульфатов при добавлении:

- насыщенного раствора  $\text{CaSO}_4$  к растворам солей  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  (помимо растворов солей  $\text{Ba}^{2+}$ );
- насыщенного раствора  $\text{SrSO}_4$  к растворам солей  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ;
- насыщенного раствора  $\text{PbSO}_4$  к растворам солей  $\text{Ba}^{2+}$ .

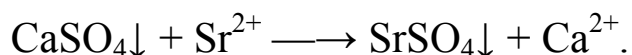
## **5.4. Дробное растворение осадков**

На основе сопоставления значений  $K_s^\circ$ ,  $S$  и с учетом условия образования осадка (5.13) можно также объяснить явление **избирательного (дробного) растворения малорастворимого электролита**, находящегося в смеси с осадками других малорастворимых сильных электролитов.

Например, имеется смесь осадков сульфатов:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ . Если в эту систему добавить раствор соли стронция ( $\text{Sr}^{2+}$ ), то катион кальция из осадка перейдет в раствор, а  $\text{Sr}^{2+}$  перейдет на место катиона  $\text{Ca}^{2+}$ , т.е. в осадок:



В данном случае в гетерогенной системе протекает реакция

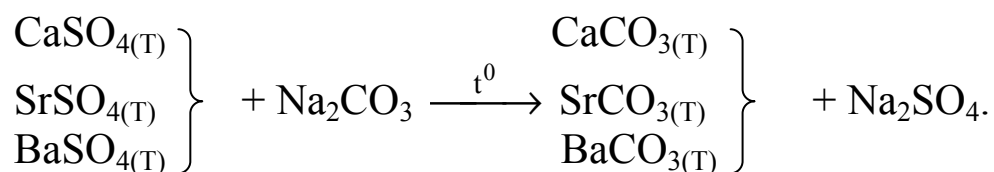


Объясняется это тем, что произведение растворимости  $\text{SrSO}_4$  меньше, чем произведение растворимости  $\text{CaSO}_4$ ; сульфаты свинца и бария также остаются в осадке, поскольку их растворимость меньше растворимости сульфата стронция.

Чем больше различие между численными значениями  $K_s^\circ$  однотипных электролитов, тем легче можно провести селективное осаждение или растворение.

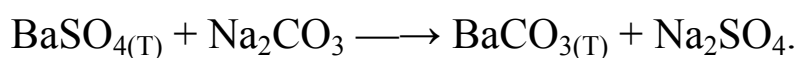
### **5.5. Перевод одних малорастворимых соединений в другие**

При проведении анализа иногда возникает необходимость перевести одни малорастворимые осадки в другие также малорастворимые. При систематическом анализе для отделения катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  от остальных катионов их переводят в малорастворимые сульфаты. Осадок сульфатов отделяют от общего раствора. Для определения данных катионов в общей смеси сульфатов их необходимо перевести в раствор, и уже в полученном растворе определить каждый катион. Однако сульфаты не растворяются в воде, кислотах, щелочах. Тогда их переводят при нагревании в карбонаты:



Образующуюся смесь карбонатов растворяют в кислоте, катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  переходят в раствор, в котором их определяют с помощью специфических реакций.

Процесс превращения малорастворимых сульфатов в малорастворимые карбонаты проходит следующим образом:



$$K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}; K_s^\circ(\text{BaCO}_3) = 4 \cdot 10^{-10}.$$

Чтобы сульфат бария растворялся и переходил в осадок карбоната бария, необходимо выполнение условий:

$$C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) < 1,1 \cdot 10^{-10}; C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) > 4 \cdot 10^{-10}.$$

Только при соблюдении данных условий осадок сульфата бария будет растворяться, перешедшие в раствор катионы бария будут осаждаться в форме карбоната. При протекании этих процессов ионы сульфата будут накапливаться в растворе и их необходимо периодически удалять.

В равновесном растворе над осадком  $\text{BaSO}_4$  концентрация катионов  $\text{Ba}^{2+}$  будет равна

$$C(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}] = (1,1 \cdot 10^{-10})^{1/2} = S(\text{BaSO}_4) = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Для образования осадка карбоната бария необходимо, чтобы концентрация ионов карбоната превышала величину

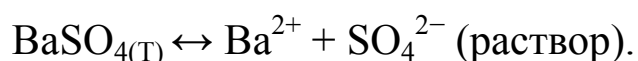
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s^\circ(\text{BaCO}_3)}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{4 \cdot 10^{-10}}{1,05 \cdot 10^{-5}} = 3,81 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Это значение соответствует низкой концентрации ионов карбоната в растворе. Данную концентрацию можно превысить путем введения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в раствор. При большом избытке анионов  $\text{CO}_3^{2-}$  будет наблюдаться неравенство  $\text{C}(\text{CO}_3^{2-}) > 3,81 \cdot 10^{-5}$  моль/л, и ионное произведение  $\text{C}(\text{Ba}^{2+}) \cdot \text{C}(\text{CO}_3^{2-})$  будет во много раз превышать  $K_s^\circ(\text{BaCO}_3)$ . В этом случае осадок карбоната бария легко образуется. За счет выпадения осадка  $\text{BaCO}_3$  в растворе понижается концентрация катионов бария  $\text{C}(\text{Ba}^{2+})$  и ионное произведение  $\text{C}(\text{Ba}^{2+}) \cdot \text{C}(\text{SO}_4^{2-})$  становится меньше, чем численное значение  $K_s^\circ(\text{BaSO}_4)$ , т.е. осадок сульфата бария растворяется. Процесс продолжается до тех пор, пока практически весь осадок сульфата бария не превратится в осадок карбоната бария.

Операцию обработки  $\text{BaSO}_4$  раствором соды при нагревании повторяют несколько раз, периодически удаляя раствор, в котором накапливаются ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## **5.6 Влияние добавок посторонних электролитов на растворимость малорастворимых сильных электролитов**

**1. Влияние электролита с одноименным ионом.** Рассмотрим гетерогенное равновесие

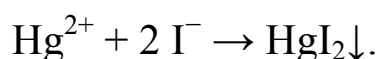


Это равновесие характеризуется константой равновесия (произведением растворимости)  $K_s^\circ$ , которая постоянна при неизменной температуре. Если в систему ввести растворимый электролит, содержащий одноименные ионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), то концентрация их возрастет по сравнению с исходной.  $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{const}$ , поэтому увеличение концентрации ионов  $[\text{SO}_4^{2-}]$  приведет к снижению концентрации катионов  $[\text{Ba}^{2+}]$ , т.е. растворимость  $\text{BaSO}_4$  уменьшится.

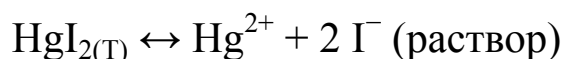
Таким образом, введение в раствор электролита, содержащего одноименные с осадком ионы, не образующие с ним раство-

римые комплексные соединения, понижает растворимость мало-растворимого сильного электролита, т.е. увеличивает полноту осаждения. К такому же выводу можно прийти, используя принцип Ле Шателье: увеличение концентрации ионов сульфата смещает равновесие в сторону образования осадка.

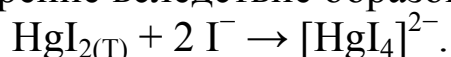
Если вводимые в гетерогенную систему ионы образуют с осадком комплексное растворимое соединение, то происходит обратный процесс – растворение осадка. Например, протекает реакция



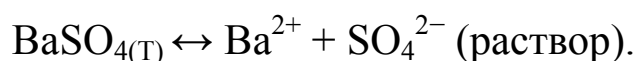
При избытке ионов иодида гетерогенное равновесие



не смещается в сторону осадка, а наоборот, наблюдается его растворение вследствие образования комплексных ионов  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ :



**2. Влияние добавок индифферентного электролита.** Рассмотрим то же гетерогенное равновесие:



Введем в систему какие-либо растворимые электролиты, не содержащие одноименных с осадком ионов (например,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ). При этом общее число ионов в растворе возрастает, увеличиваются силы электростатического взаимодействия между всеми ионами и повышается ионная сила раствора согласно уравнению (4.15):

$$I_c = 0,5 \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2.$$

В этом случае коэффициенты активности  $f(\text{Ba}^{2+})$  и  $f(\text{SO}_4^{2-})$  уже заметно отличаются от единицы, поэтому  $K_s^\circ(\text{BaSO}_4)$  нужно выражать не через равновесные концентрации  $[\text{Ba}^{2+}]$  и  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , а через равновесные активности  $a(\text{Ba}^{2+})$  и  $a(\text{SO}_4^{2-})$ , т.е.



$$K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-});$$

учитывая, что  $a(\text{Ba}^{2+}) = f(\text{Ba}^{2+}) \cdot [\text{Ba}^{2+}]$  и  $a(\text{SO}_4^{2-}) = f(\text{SO}_4^{2-}) \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$ , получим

$$K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f(\text{Ba}^{2+}) \cdot f(\text{SO}_4^{2-}).$$

При не слишком высоких концентрациях растворов с ростом ионной силы  $I_c$  коэффициенты активности ионов уменьшаются (становятся меньше единицы) в соответствии с уравнением Дебая и Хюккеля для сильных электролитов (4.17):

$$\lg f_i = -\frac{A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}}$$

Уравнение справедливо при  $I_c \leq 10^{-2}$  моль/л. Величина  $K_s^\circ$  постоянна при данной температуре, поэтому уменьшение произведения  $f(\text{Ba}^{2+}) \cdot f(\text{SO}_4^{2-})$  должно компенсироваться увеличением произведения концентраций  $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$  за счет возрастания этих концентраций, т.е. происходит повышение растворимости осадка сульфата бария.

Таким образом, введение в гетерогенную систему добавок индифферентного (постороннего) электролита приводит к изменению растворимости малорастворимого сильного электролита вследствие изменения коэффициентов активности ионов. Это явление называется **солевым эффектом**.

При не очень больших значениях ионной силы раствора (что характерно для большинства аналитических реакций) введение посторонних электролитов обычно повышает растворимость осадка.

## **5.7. Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение**

При проведении аналитических реакций добиваются такой полноты осаждения нужного вещества, чтобы остаточное количество его в растворе не превышало концентрацию  $10^{-6}$  моль/л. Полнота осаждения осадков и их растворимость зависят от ряда факторов, основными из которых являются:

- природа осаждаемого вещества, осадителя, растворителя;
- концентрация реагентов;
- рН среды;
- присутствие посторонних веществ;
- условия осаждения (быстрое, медленное, из разбавленных растворов, из концентрированных);
- характер осадка (аморфный, кристаллический, мелкий, крупный);
- возможность протекания побочных реакций;
- продолжительность выдерживания осадка с маточным раствором ("созревание" осадка).

При прочих равных условиях отделение ионов будет более полным, чем меньше численное значение  $K_s^\circ$ ,  $S$  (моль/л) того соединения, в виде которого осаждается данный ион.

Осаждение будет более полным, если количество прибавленного реагента не меньше того, что требуется согласно уравнению реакции. Введение одноименного иона повышает полноту осаждения.

Большую роль играет рН среды. Например, малорастворимые в воде гидроксиды лучше осаждаются при повышении рН среды; при понижении рН они растворяются. Другая картина наблюдается при осаждении малорастворимых солей слабых кислот: полнота осаждения увеличивается при снижении рН среды.

Процесс электролитической диссоциации является эндотермическим, т.е. увеличение температуры должно приводить к увеличению растворимости (или снижению полноты осаждения). Однако образующиеся ионы в воде подвергаются гидратации — это экзотермический процесс, рост температуры затрудняет его. Оба процесса по-разному зависят от температуры, значит, в дан-

ном случае общий эффект реакции (и растворимость) определяется природой растворяемого вещества и растворителя. Во многих аналитических реакциях, где в качестве растворителя используется вода, растворимость возрастает с ростом температуры.

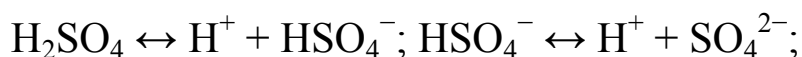
Для того чтобы повысить растворимость осадка, нужно связать один из отдаваемых в раствор ионов в виде малодиссоциирующего соединения (например,  $\text{H}_2\text{O}$ ), газообразного вещества (например,  $\text{CO}_2$ ) или в виде комплексного иона ( $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ).

Обычно осадительные аналитические реакции проводят в таких условиях, которые обеспечивают наибольшую полноту осаждения осадка стехиометрического состава, содержащего минимум примесей посторонних веществ, и исключают протекание побочных реакций.

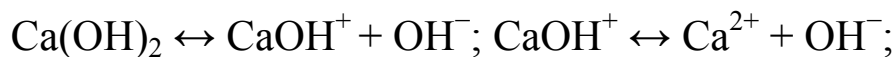
## **6. Кисотно-основное равновесие в растворах**

### **6.1. Протолитическая теория кислот и оснований**

Со времени становления теории электролитической диссоциации С. Аррениуса (1883 – 1887 г.г.) принято считать, что кислота – это вещество, выделяющее при ионизации (диссоциации на ионы) катион водорода  $\text{H}^+$ , а основание – это вещество, выделяющее при ионизации гидроксигруппу  $\text{OH}^-$ . Согласно этим представлениям типичными кислотами являются минеральные ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.) и органические  $\text{RCOOH}$ . Все они при диссоциации отщепляют катион водорода (иногда его называют протон):



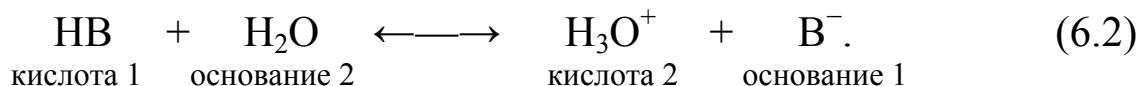
К типичным основаниям относят NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH и др. При ионизации они выделяют гидроксид-анионы (OH<sup>-</sup>):



Более общая протолитическая теория кислот и оснований была предложена в 1923 – 1928 гг. датским физико-химиком Й.Н. Бренстедом и английским химиком Т.М. Лоури. Эту теорию называют теорией Бренстеда – Лоури. Согласно данной теории **кислота** – это вещество, выделяющее при ионизации протоны (донор протонов), а **основание** – вещество, присоединяющее протоны (акцептор протонов). В рамках этой теории кислотами и основаниями могут быть катионы, анионы или нейтральные молекулы. Вещества – переносчики протонов – называют **протоли-тами**. Например, возможен процесс обратимого перехода кислоты (одноосновной) в основание (однокислотное):

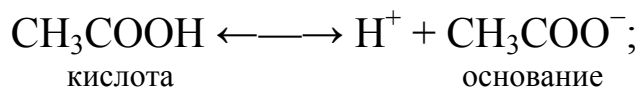


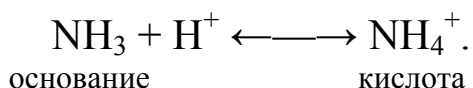
где НВ и В<sup>-</sup> – вещества, называемые сопряженными кислотой и основанием, т.е. НВ – кислота, сопряженная с основанием В<sup>-</sup>; В<sup>-</sup> – основание, сопряженное с кислотой НВ. Для водных растворов уравнение (6.1) можно написать в виде



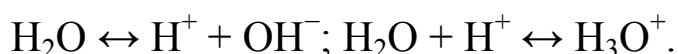
Сопряженными являются кислота 1 и основание 1, а также кислота 2 и основание 2.

Например:

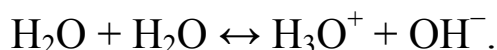




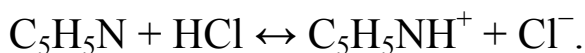
Согласно теории Бренстеда-Лоури кислоты и основания находятся в **протолитическом равновесии**. Протолитическое равновесие в широком смысле – это равновесие, в котором участвует протон – катион водорода  $\text{H}^+$ . В узком смысле протолитическими называют реакции, в которых участвуют молекулы воды, отдающие или принимающие катионы водорода:



В самой воде устанавливается протолитическое равновесие:



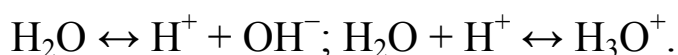
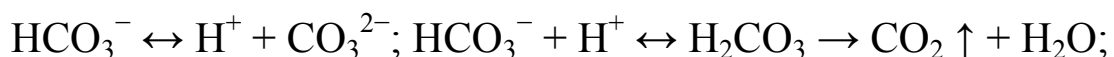
**Прототропными** называют такие реакции, в которых переносчиками протонов служат не молекулы воды, а молекулы других веществ:



**Протолитические реакции и равновесия** – это любые реакции и равновесия с участием протонов.

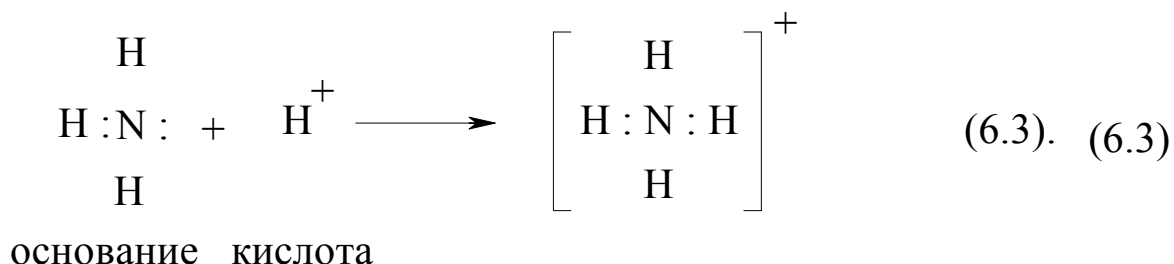
**Реакции протолиза** – реакции кислот и оснований с растворителем, в которых участвует протон (катион водорода).

Вещества, способные как присоединять, так и отдавать протоны, называют **амфолитами** (или амфотерными веществами). Примеры амфотерных веществ:



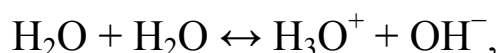
Еще более общей является теория кислот и оснований американского химика Г.Н. Льюиса (1926 г.). Согласно этой **теории кислот и оснований Льюиса** кислота – это соединение, способное принять электронную пару с образованием ковалентной свя-

зи, а основание – соединение, способное предоставить электронную пару для образования этой связи. Например:



## 6.2. Протолитическое равновесие в воде

Согласно современным представлениям в воде проходит **автопротолиз**:



или в краткой форме:  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ .

Вода – слабый электролит, поэтому за константу равновесия можно приближенно принять концентрационную константу  $K_C$ :

$$K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}, \text{ или } K_C \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

При постоянной температуре  $K_C = \text{const}$ . Концентрация воды также постоянна и равна 55,55 моль/л, т.е.  $[\text{H}_2\text{O}]^2 = (55,55)^2 = \text{const}$ . Произведение двух постоянных величин  $K_C \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$  также постоянная величина:

$$K_C \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = \text{const} = K_W;$$

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-], \text{ или } K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (6.4)$$

Величина  $K_W$  называется **константой автопротолиза воды**, или **ионным произведением воды**. При 25 °C  $K_W = 1,008 \cdot 10^{-14} \approx$

$10^{-14}$ . Поскольку числовые значения  $K_W$  имеют небольшое значение, то вместо них принято использовать отрицательный десятичный логарифм этой величины – **водородный показатель**:

$$pK_W = -\lg K_W = -\lg 10^{-14} = 14. \quad (6.5)$$

В чистой воде концентрации катионов водорода и анионов гидроксигрупп одинаковы:

$$[H_3O^+] = [OH^-], \text{ тогда } [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7};$$

$$pH = -\lg [H_3O^+] = -\lg 10^{-7} = 7; \quad (6.6)$$

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 10^{-7} = 7; \quad (6.7)$$

$$pK_W = pH + pOH = 14. \quad (6.8)$$

При комнатной температуре в кислых водных растворах численные значения кислотности или  $pH < 7$ , в нейтральных растворах  $pH = 7$ , в щелочных водных растворах  $pH > 7$ .

В представленных выше соотношениях фигурируют равновесные концентрации  $[H_3O^+]$  и  $[OH^-]$ . Более строгим являются соотношения, выраженные через равновесные активности ионов:

$$pH = -\lg a(H_3O^+), pOH = -\lg a(OH^-);$$

$$K_W = a(H_3O^+) \cdot a(OH^-), \text{ или } K_W = a(H^+) \cdot a(OH^-).$$

Для разбавленных кислых и щелочных водных растворов результаты расчетов с использованием равновесных концентраций и активностей ионов практически совпадают. Для концентрированных растворов используют значения активностей ионов.

С изменением температуры  $pH$  нейтральных водных растворов несколько меняется. Объясняется это тем, что при повышении температуры степень диссоциации (ионизации) жидкой воды увеличивается, следовательно, значения  $K_W$  растут (табл. 6.1).

Таблица 6.1

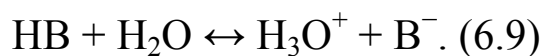
**Изменение значений ионного произведения воды  
 $K_W$  и  $pH$  нейтральных водных растворов  
в зависимости от температуры**

Температура, °C	$K_W$	$pH$
5,0	$0,1846 \cdot 10^{-14}$	7,37
20,0	$0,6809 \cdot 10^{-14}$	7,08
25,0	$1,0080 \cdot 10^{-14}$	7,00
60,0	$9,6140 \cdot 10^{-14}$	6,50
100,0	$59,0000 \cdot 10^{-14}$	6,12

Эти изменения относительно невелики, но при точных измерениях и расчетах их нужно учитывать.

### **6.3. Характеристика силы слабых кислот**

Слабые кислоты в водных растворах подвергаются диссоциации в незначительной степени, т.е.  $\alpha \ll 1$ . В таких растворах устанавливается равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. В общем случае в соответствии с протолитической теорией Бренстеда-Лоури для диссоциации слабой одноосновной кислоты НВ справедливо уравнение



Истинная термодинамическая константа  $K$  данного равновесия определяется из уравнения

$$K = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(B^-)}{a(HB) \cdot a(H_2O)}, \quad (6.10)$$

где все активности – равновесные;  $a(H_2O) = \text{const}$ , тогда уравнение (6.10) можно переписать в виде



$$K \cdot a(\text{H}_2\text{O}) = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{B}^-)}{a(\text{HB})},$$

произведение двух констант  $K \cdot a(\text{H}_2\text{O})$  – величина постоянная (при постоянной температуре) и равная  $K_a$ , т.е.  $K_a = K \cdot a(\text{H}_2\text{O})$ . Тогда

$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{B}^-)}{a(\text{HB})}. \quad (6.11)$$

Поскольку для слабых электролитов степень диссоциации намного меньше единицы, то  $K \approx K_C \approx K_a$ , где  $K$  – константа (диссоциации) равновесия,  $K_C$  – концентрационная константа равновесия,  $K_a$  – константа кислотной диссоциации, или **константа кислотности** слабой кислоты. Приближенное значение константы кислотности для разбавленных растворов слабых кислот определяется согласно уравнению

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{HB}]}, \quad (6.12)$$

где все концентрации равновесные. Для многих слабых кислот численные значения  $K_a$  имеют небольшую величину, поэтому применяют **силовой показатель константы кислотности (показатель кислотности)**:

$$p K_a = -\lg K_a. \quad (6.13)$$

**Чем больше численное значение  $K_a$  (чем меньше  $pK_a$ ), тем сильнее кислота.**

Допустим, что исходная концентрация одноосновной кислоты HB равна  $C_a$ ,  $\alpha$  – степень ее диссоциации в растворе. Тогда

равновесные концентрации ионов будут равны  $[H_3O^+] = [B^-] = \alpha \cdot C_a$ , а равновесная концентрация кислоты  $[HB] = C_a - \alpha \cdot C_a = C_a \cdot (1 - \alpha)$ . Тогда

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [B^-]}{[HB]} = \frac{\alpha^2 \cdot C_a^2}{C_a \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C_a}{1 - \alpha}. \quad (6.14)$$

Если вместо концентрации использовать обратную ей величину – разведение  $V = 1/C_a$  (л/моль), то формула для константы кислотности будет иметь вид

$$K_a = \frac{\alpha^2}{V \cdot (1 - \alpha)}. \quad (6.15)$$

Оба последних соотношения (6.14 и 6.15) для константы кислотности по форме записи являются выражением **закона разведения Оствальда** (см. уравнения 4.10 и 4.11) для слабого бинарного электролита (в данном случае для кислоты). При  $\alpha \ll 1$

$$K_a \approx \alpha^2 \cdot C_a, \text{ или } \alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}$$

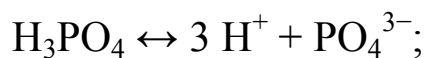
В общем случае для слабого электролита (кислоты) любого состава  $K_nA_m$ , распадающегося в растворе на ионы



закон разведения Оствальда описывается соотношением

$$K = n^n \cdot m^m \cdot C^{m+n-1} \cdot \frac{\alpha^{m+n}}{1 - \alpha}, \quad (6.16)$$

где  $C$  – исходная концентрация слабого электролита (слабой кислоты). Для ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$  ( $n = 3$ ,  $m = 1$ ) можно написать суммарное уравнение диссоциации:



тогда для данной кислоты

$$K_a = 3^3 \cdot 1^1 \cdot C^{1+3-1} \cdot \frac{\alpha^{1+3}}{1-\alpha} = \frac{27 \cdot C^3 \cdot \alpha^4}{1-\alpha}.$$

Для бинарного электролита закон разведения Оствальда (при  $\alpha \ll 1$ )

$$K \approx n^n \cdot m^m \cdot C^{m+n-1} \cdot \alpha^{m+n} \quad (6.17)$$

Используя закон разведения Оствальда, можно найти численное значение равновесной величины рН раствора слабой одноосновной кислоты. Равновесная концентрация катионов водорода равна

$$[H_3O^+] = \alpha \cdot C_a = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} \cdot C_a = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}.$$

$$pH = -\lg [H_3O^+] = -\lg \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} = -0,5 \cdot (\lg K_a + \lg C_a) =$$

$$= 0,5 \cdot (-\lg K_a - \lg C_a); -\lg K_a = p K_a; -\lg C_a = p C_a,$$

$$\text{Следовательно, } pH = 0,5 \cdot (p K_a + p C_a). \quad (6.18)$$

Таким образом, для расчета равновесного значения рН раствора слабой одноосновной кислоты необходимо знать константу кислотности этой кислоты  $K_a$  и ее исходную концентрацию  $C_a$ .

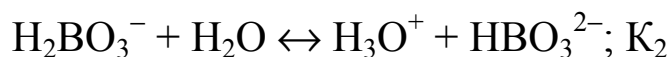
**Пример.** Рассчитать рН раствора уксусной кислоты с исходной концентрацией 0,01 моль/л. При комнатной температуре для уксусной кислоты  $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$  и  $p K_a = 4,76$ .

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 0,5 \cdot (\text{p } K_a + \text{p } C_a) = 0,5 \cdot (4,76 - \lg 0,01) = \\ &= 0,5 \cdot (4,76 + 2) = 3,38. \end{aligned}$$

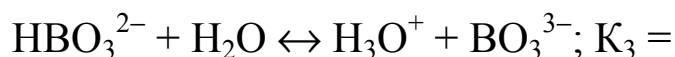
Аналогично можно рассмотреть равновесие для слабой многоосновной кислоты. Многоосновные кислоты подвергаются диссоциации на ионы ступенчато. Каждая ступень характеризуется своей константой диссоциации.



$$= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} = 7,1 \cdot 10^{-10};$$



$$= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HBO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]} = 1,8 \cdot 10^{-13};$$



$$= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{BO}_3^{3-}]}{[\text{HBO}_3^{2-}]} = 1,6 \cdot 10^{-14}.$$

Произведение констант ступенчатой диссоциации равно полной константе диссоциации кислоты  $K$  (4.9):

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3; K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 \cdot [\text{BO}_3^{3-}]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} = 2,04 \cdot 10^{-36},$$

это есть константа полной диссоциации кислоты по схеме



## 6.4. Характеристика силы слабых оснований

В соответствии с теорией Бренстеда-Лоури для диссоциации однокислотного слабого основания В в водных растворах можно записать



Если степень диссоциации основания  $\alpha \ll 1$ , то за константу равновесия можно принять концентрационную константу

$$K = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}; K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = K_B = \text{const} \quad (6.20)$$

при постоянной температуре.  $K_B$  – константа диссоциации слабого однокислотного основания, или **константа основности** слабого основания.

$$p K_B = -\lg K_B, \quad (6.21)$$

где  $pK_B$  – **силовой показатель константы основности (показатель основности)**.

$$K_B = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_W}{K_a},$$

поскольку  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_W$ ; и  $\frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a}$

$$\text{Таким образом, } K_B = \frac{K_W}{K_a}; K_W = K_a \cdot K_B. \quad (6.22)$$

$$\text{Для показателя } pK_W \text{ получаем: } pK_W = pK_a + pK_B. \quad (6.23)$$

Таким образом, ионное произведение воды  $K_W$  равно произведению констант кислотности  $K_a$  и основности  $K_B$  сопряженной

пары кислоты и основания. Согласно закону разведения Оствальда

$$K_B = \frac{\alpha^2 \cdot C_B}{1 - \alpha}, \quad (6.24)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации слабого основания,  $C_B$  – исходная концентрация основания. Поскольку для слабого электролита (в данном случае основания)  $\alpha \ll 1$ , то

$$K_B \approx \alpha^2 \cdot C_B \text{ и } \alpha = (K_B / C_B). \quad (6.25)$$

Равновесное значение рН водного раствора однокислотного основания при комнатной температуре равно

$$pH = pK_W - pOH = 14 - pOH; \quad pOH = -\lg [OH^-].$$

$$[OH^-] = \alpha \cdot C_B = \sqrt{\frac{K_B}{C_B}} \cdot C_B = \sqrt{K_B \cdot C_B};$$

$$-\lg [OH^-] = 0,5 \cdot (-\lg K_B - \lg C_B).$$

Используя показатели  $pOH = -\lg[OH^-]$ ,  $pK_B = -\lg K_B$  и  $pC_B = -\lg C_B$ , получаем:

$$pOH = 0,5 \cdot (pK_B + pC_B); \quad (6.26)$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 0,5 \cdot (pK_B + pC_B). \quad (6.27)$$

Таким образом, равновесное значение рН в растворе слабого однокислотного основания можно рассчитать по формуле (6.27).

**Пример.** Рассчитать рН в водном растворе аммиака (комнатная температура, концентрация 0,01 моль/л), если  $K_B = 1,76 \cdot 10^{-5}$  и  $pK_B = 4,76$ .

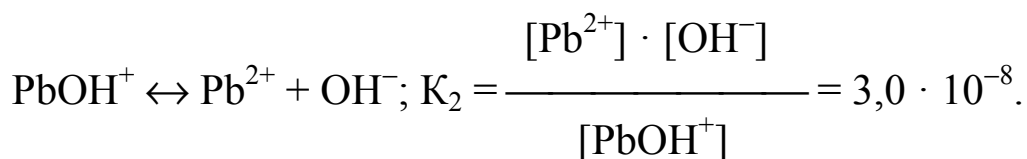
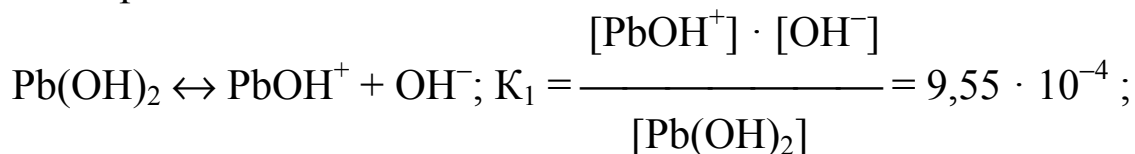
В водном растворе аммиака устанавливается равновесие:



которое сдвинуто влево, так что степень диссоциации аммиака  $\alpha \ll 1$ . Следовательно, для расчета рН можно использовать соотношение (6.27):

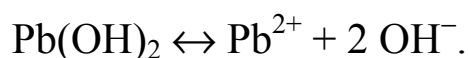
$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - 0,5 \cdot (\text{p } K_{\text{B}} + \text{pC}_{\text{B}}) = 14 - 0,5 \cdot (4,76 - \lg 0,01) = \\ &= 14 - 0,5 \cdot (4,76 + 2) = 14 - 3,38 = 10,62. \end{aligned}$$

Аналогичные расчеты можно провести и для любого многокислотного основания. Слабые поликислотные основания, как и подобные кислоты, подвергаются диссоциации ступенчато. Каждой ступени отвечает своя константа диссоциации (константа основности). Гидроксид свинца  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  в водных растворах подвергается реакции диссоциации на ионы в две стадии:



$$\text{Произведение: } K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{Pb}(\text{OH})_2]} = 2,865 \cdot 10^{-11},$$

где  $K$  – константа диссоциации реакции по схеме



Как и в случае многоосновной кислоты, для слабого поликислотного основания константа диссоциации каждой последующей ступени обычно на несколько порядков меньше константы диссоциации предыдущей стадии.

## 7. Гидролиз солей

### 7.1. *Общее понятие о гидролизе*

Ионы растворенного вещества могут по-разному взаимодействовать с молекулами растворителя. Если при взаимодействии ионов с молекулами растворителя ионы окружаются его нейтральными молекулами с образованием сольватокомплекса, то такое явление называется сольватацией, а для водных растворов – гидратацией (см. гл. 2.4).

От явлений сольватации и гидратации отличаются процессы **сольволиза** и **гидролиза**. При протекании таких процессов молекулы растворителя взаимодействуют с ионами растворенного вещества; при этом молекулы растворителя разлагаются на составные части, и эти части (также ионы) вступают в реакцию с ионами растворенного вещества.

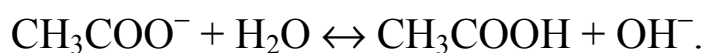
**Процесс сольволиза** – это процесс взаимодействия растворенного вещества с ионами, образующимися при ионизации молекул растворителя во время этого процесса.

**Процесс гидролиза** – это взаимодействие растворенной соли с катионами водорода или гидроксигруппами нейтральных (недиссоциированных) молекул воды. Гидролиз – частный случай сольволиза. Гидролизу в водных растворах подвергаются соли, содержащие катионы слабых оснований или анионы слабых кислот. Соли, содержащие катионы сильных кислот и анионы сильных оснований, в водных растворах не подвергаются гидролизу. Если соль содержит одновременно катион слабого основания и анион слабой кислоты, то гидролизу подвергаются катион и анион.

**Пример 1.** Ацетат натрия:



Катион натрия гидролизу не подвергается, а ацетат-анион подвержен гидролизу по схеме



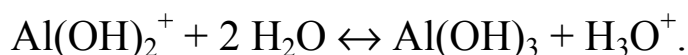
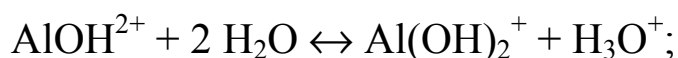
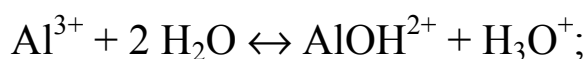


В результате в растворе накапливаются анионы  $\text{OH}^-$  и реакция среды становится щелочной.

**Пример 2.** Хлорид алюминия:

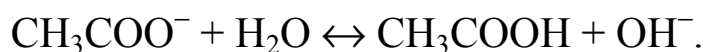


Образовавшиеся хлорид-ионы не подвергаются гидролизу, а катионы алюминия подвергаются данной реакции согласно схеме



При гидролизе хлорида алюминия в растворе накапливаются катионы гидроксония, среда становится кислой.

**Пример 3.** Ацетат аммония:



Ацетат аммония подвергается гидролизу по катиону и по аниону, поскольку данная соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. Значение pH раствора для подобных солей может быть различной в зависимости от природы катиона и аниона.

В большинстве случаев гидролиз – процесс **обратимый**. В том случае, если продукты гидролиза уходят из сферы реакции в виде малодиссоциирующих соединений (нерастворимое, газообразное вещество), тогда процесс гидролиза протекает необратимо:



В растворах солей, в которых протекают гидролитические процессы, устанавливается **гидролитическое равновесие**. Константа этого равновесия  $K_h$  называется **константой гидролиза**.

**Степень гидролиза**  $h$  – это величина, равная отношению числа ионов, подвергшихся реакции гидролиза ( $n_h$ ), к общему числу данных ионов в растворе ( $n$ ):

$$h = \frac{n_h}{n} \quad (7.1)$$

Степень гидролиза выражается в долях единицы или процентах; эта величина возрастает с уменьшением концентрации раствора и с ростом температуры. Обычно гидролизу подвергается малая часть ионов, образующихся при диссоциации, поэтому  $h \ll 1$ .

## **7.2. Гидролиз аниона слабой кислоты**

Рассмотрим гидролитическое равновесие в водном растворе соли, которая содержит анион  $B^-$  слабой одноосновной кислоты  $HB$ :



Концентрационная константа данного равновесия есть константа гидролиза:

$$K_h = \frac{[HB] \cdot [OH^-]}{[B^-]} ;$$

умножим числитель и знаменатель на величину  $[H_3O^+]$ :

$$K_h = \frac{[HB] \cdot [OH^-]}{[B^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \cdot \frac{[HB]}{[B^-] \cdot [H_3O^+]} .$$

В правой части уравнения  $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$  (ионное произведение воды) и, кроме этого,

$$\frac{[HB]}{[B^-] \cdot [H_3O^+]} = 1 / K_a,$$

где  $K_a$  – константа кислотности. Следовательно,

константа гидролиза будет равна:  $K_h = \frac{K_w}{K_a}$ , (7.3)

а поскольку константа основности  $K_B = \frac{K_w}{K_a}$ , то  $K_h = K_B$ . (7.4)

Таким образом, константа гидролиза равна константе основности основания, сопряженного с кислотой, анион которой подвергается гидролизу. Роль степени диссоциации играет степень гидролиза, и, в соответствии с законом разведения Оствальда, при  $h \ll 1$  получаем

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C_B}}, \quad (7.5)$$

где  $C_B$  – концентрация анионов, подвергающихся гидролизу.

Концентрация гидроксигрупп и величина pH в растворе определяется следующим образом:

$$[OH^-] = h \cdot C_B = \sqrt{\frac{K_h}{C_B}} \cdot C_B = \sqrt{\frac{K_h}{C_B}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_B}{K_a}}.$$

$$pH = 14 - pOH. \quad pOH = -\lg \sqrt{\frac{K_w \cdot C_B}{K_a}} =$$

$$= 0,5 \cdot (14 + pC_B - pK_a) = 7 + 0,5 \cdot (pC_B - pK_a).$$

$$pH = 14 - 7 - 0,5 \cdot (pC_B - pK_a) = 7 + 0,5 \cdot (pK_a - pC_B). \quad (7.6)$$

Таким образом, значение рН раствора, в котором подвергается гидролизу анион слабой одноосновной кислоты, можно рассчитать по формуле (7.6), где  $pK_a$  – показатель константы кислотности кислоты НВ;  $C_B$  – исходная концентрация аниона  $B^-$ . Аналогично можно рассчитать  $K_h$  и рН раствора в случае гидролиза анионов слабых многоосновных кислот.

### 7.3. Гидролиз катиона слабого основания

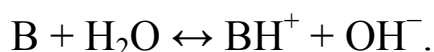
Рассмотрим гидролиз катиона  $BH^+$  слабого однокислотного основания В в водных растворах



Для константы гидролиза можно записать:

$$\begin{aligned} K_h &= \frac{[H_3O^+] \cdot [B]}{[BH^+]} = \frac{[H_3O^+] \cdot [B]}{[BH^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \\ &= [H_3O^+] \cdot [OH^-] \cdot \frac{[B]}{[BH^+] \cdot [OH^-]}; [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w, \text{ поэтому} \\ &\frac{[B]}{[BH^+] \cdot [OH^-]} = 1 / K_B, \end{aligned}$$

где  $K_B$  – константа ионизации слабого однокислотного основания, диссоциация которого протекает по схеме



Для константы гидролиза  $K_h$  катиона слабого основания получаем выражение

$$K_h = \frac{K_w}{K_B} \cdot K_a = \frac{K_w}{K_B}, \text{ тогда } K_h = K_a. \quad (7.8)$$

Таким образом, константа гидролиза катиона слабого основания равна константе кислотности кислоты, сопряженной с основанием, катион которого подвергается гидролизу. В соответствии с законом разведения Оствальда для данного случая ( $h \ll 1$ ) получаем

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C_a}}, \quad (7.9)$$

где  $C_a$  – концентрация катионов, подвергающихся гидролизу.

Найдем рН раствора, в котором протекает гидролитическое равновесие

$$[H_3O^+] = h \cdot C_a = \sqrt{\frac{K_h}{C_a}} \cdot C_a = \sqrt{\frac{K_h}{C_a}} = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}},$$

поскольку  $K_h = K_a$ .

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_a}{K_B}}, \quad K_h = \frac{K_w}{K_B}.$$

$$\text{Поэтому } \lg [H_3O^+] = -7 + 0,5 \cdot (\lg C_a - \lg K_B);$$

$$-\lg [H_3O^+] = 7 + 0,5 \cdot [-\lg C_a - (-\lg K_B)].$$

$$\text{pH} = -\lg [H_3O^+]; \text{p}C_a = -\lg C_a; \text{p}K_B = -\lg K_B.$$

$$\text{Отсюда } \text{pH} = 7 - 0,5 \cdot (\text{p}K_B - \text{p}C_a). \quad (7.10)$$

Последнее соотношение (7.10) позволяет рассчитать численное значение рН раствора, в котором подвергается гидролизу катион слабого однокислотного основания. Аналогично рассматри-

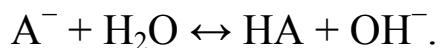
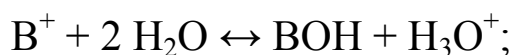
вается гидролитическое равновесие и для катионов слабых поликислотных оснований.

#### **7.4. Гидролиз соли, содержащий катион слабого основания и анион слабой кислоты**

Пусть в водном растворе подвергается гидролизу соль ВА, образованная катионом  $V^+$  слабого однокислотного основания ВОН и анионом  $A^-$  слабой одноосновной кислоты НА. Соль подвержена диссоциации на ионы:

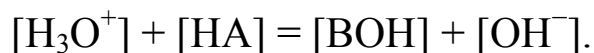


Оба иона подвергаются гидролизу

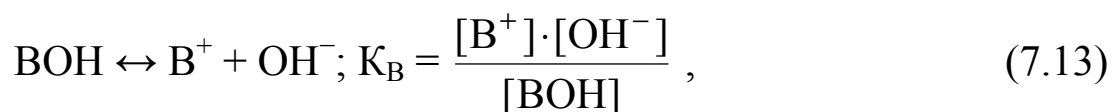
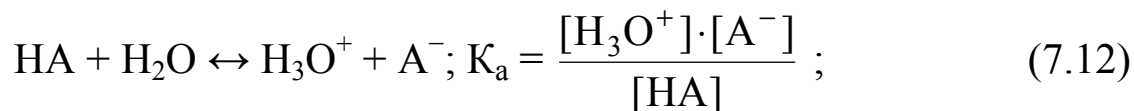


Равновесные концентрации равны

$[ВОН] = [H_3O^+]$ ;  $[НА] = [OH^-]$ , поэтому для сумм концентраций получим уравнение



Слабая кислота НА и слабое основание ВОН в водном растворе ионизируются



где  $K_a$  – константа кислотности слабой кислоты  $HA$ ;  $K_B$  – константа основности слабого основания  $BOH$ .

Из уравнений (7.12 и 7.13) можно найти равновесные концентрации кислоты и основания:

$$[HA] = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{K_a} ; [BOH] = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{K_B} .$$

Из формулы для ионного произведения воды (6.4) можно выразить равновесную концентрацию гидроксигрупп:

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H_3O^+]} .$$

Подставляя полученное выражение для  $[HA]$ ,  $[BOH]$  и  $[OH^-]$ , в уравнение для сумм концентраций, получаем

$$[H_3O^+] + [H_3O^+] \cdot \frac{[A^-]}{K_a} = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{K_B} + \frac{K_W}{[H_3O^+]} ;$$

$$[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]^2 \cdot \frac{[A^-]}{K_a} = \frac{[B^+] \cdot [OH^-] \cdot [H_3O^+]}{K_B} + K_W ;$$

$$[H_3O^+]^2 \cdot \left(1 + \frac{[A^-]}{K_a}\right) = K_W \cdot \left(1 + \frac{[B^+]}{K_B}\right) ;$$

$$[H_3O^+]^2 \cdot \frac{K_a + [A^-]}{K_a} = K_W \cdot \frac{K_B + [B^+]}{K_B} ,$$

$$[H_3O^+]^2 = K_W \cdot \frac{K_a}{K_a} \cdot \frac{K_B + [B^+]}{K_a + [A^-]} ;$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left( \frac{K_W \cdot K_a \cdot (K_B + [\text{B}^+])}{K_B \cdot (K_a + [\text{A}^-])} \right)^{1/2} \quad (7.14)$$

Учитывая, что чаще всего  $K_B \ll [\text{B}^+]$ ,  $K_a \ll [\text{A}^-]$ , можно приближенно принять  $K_B + [\text{B}^+] \approx [\text{B}^+]$ ,  $K_a + [\text{A}^-] \approx [\text{A}^-]$ . Тогда:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \approx \frac{K_W \cdot K_a \cdot [\text{B}^+]}{K_B \cdot [\text{A}^-]}. \quad (7.15)$$

Если степень гидролиза катиона  $\text{B}^+$  и аниона  $\text{A}^-$  имеет небольшое значение, то равновесные концентрации катиона и аниона будут приблизительно равны:  $[\text{B}^+] \approx [\text{A}^-]$ . В этом случае

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \approx \frac{K_W \cdot K_a}{K_B}; [\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{\frac{K_W \cdot K_a}{K_B}}.$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 0,5 \cdot [-\lg K_W - \lg (K_a / K_B)]; -\lg K_W = \text{p} K_W;$$

$$-\lg (K_a / K_B) = \text{p} (K_a / K_B); \text{pH} \approx 0,5 \cdot [\text{p} K_W + \text{p}(K_a / K_B)], \text{ или}$$

$$\text{pH} \approx 0,5 \cdot (\text{p} K_W + \text{p} K_a - \text{p} K_B). \quad (7.16)$$

Таким образом, pH раствора подверженной гидролизу соли ВА зависит как от  $\text{p} K_a$ , так и от  $\text{p} K_B$ . Если значения  $\text{p} K_a$  и  $\text{p} K_B$  приблизительно равны, то значение pH раствора данной соли будет практически нейтральной ( $\text{pH} \approx 7$ ).

Аналогичное рассмотрение можно привести и для солей более сложного состава, подвергающихся гидролизу.



## 8. Буферные растворы

**Буферные растворы (системы)** – это растворы, способные сохранять приблизительно постоянное значение рН при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или оснований.

Они могут содержать одно вещество или их смесь. К буферным растворам индивидуальных веществ относят насыщенный водный раствор гидротартрата калия (калия кислого виннокислого)  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Данный раствор имеет значение  $\text{pH} = 3,567$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Водный раствор тетрабората натрия (буры)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$  с концентрацией  $0,05$  моль/л имеет значение  $\text{pH} = 9,18$  также при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Примеры буферных систем, состоящих из смеси веществ:

- фосфатный буфер, содержащий смесь  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (постоянство значений рН может поддерживаться при заданном соотношении компонентов в интервале  $4,80 - 8,00$ );
- ацетатный буфер, содержащий смесь  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (постоянство значений рН поддерживается при различном соотношении компонентов в интервале  $\text{pH} = 3,80 - 6,30$ );
- универсальная буферная смесь, содержащая смесь растворов  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{NaOH}$  в определенных соотношениях. Можно поддерживать рН в интервале  $1,81 - 11,98$  (в зависимости от соотношения компонентов).

### **8.1. Буферная система, содержащая слабую кислоту и ее соль**

Примером подобной системы может служить ацетатная буферная смесь, содержащая слабый электролит – уксусную кислоту и ее соль – ацетат натрия. Ацетат натрия – сильный электролит и диссоциирует в водном растворе на ионы практически полностью; уксусная кислота – лишь частично:

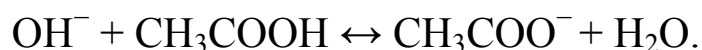


Последнее равновесие смещено влево, поскольку диссоциация уксусной кислоты подавляется в присутствии ионов ацетата.

1. Если в данную смесь вносят небольшой объем сильной кислоты, то катионы водорода связываются ионами ацетата в слабую уксусную кислоту:



2. Если вносят небольшое количество щелочи, то  $\text{OH}^-$ -ионы связываются уксусной кислотой:



Расчет величины pH в ацетатной буферной смеси можно провести следующим образом. Концентрационная константа диссоциации уксусной кислоты (константа кислотности) равна:

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

Поскольку для уксусной кислоты  $\alpha \ll 1$ , то равновесная концентрация  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  приблизительно равна исходной концентрации уксусной кислоты, т.е.  $C(\text{CH}_3\text{COOH})$ , а для иона ацетата  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C(\text{CH}_3\text{COONa})$ . Поэтому

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COONa})};$$

$$-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COONa})};$$

$$\text{pH} = \text{p} K_a + \text{p} \left[ \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COONa})} \right]$$

Если рассматривать буферную систему, содержащую слабую одноосновную кислоту НВ, и ее соль katВ (kat<sup>+</sup> – однозарядный катион), то можно получить общее уравнение для определения рН раствора:

$$pH = pK_a + p(C_a / C_B), \quad (8.1)$$

где  $K_a$  – константа диссоциации (константа кислотности) НВ;  $C_a$  и  $C_B$  – исходные концентрации кислоты НВ и ее соли katВ.

## **8.2. Буферная система, содержащая слабое основание и его соль**

Рассмотрим равновесие в аммиачной буферной смеси (водный раствор аммиака и хлорида аммония). Хлорид аммония как сильный электролит диссоциирует на ионы практически полностью; аммиак – слабое основание и диссоциирует частично:

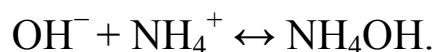


1. Если к аммиачной буферной смеси добавить небольшое количество сильной кислоты, то катионы водорода связываются с гидроксигруппами, которые образуются при диссоциации раствора аммиака:

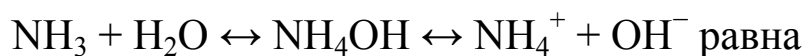


Убыль гидроксигрупп компенсируется за счет дальнейшей диссоциации раствора аммиака.

2. Если к буферному раствору добавить небольшое количество щелочи, то ее гидроксигруппы будут связываться с катионами аммония с образованием аммиака:



Теперь можно вычислить величину рН аммиачного буферного раствора. Концентрационная константа равновесия реакции



$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}; [\text{OH}^-] = K_B \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

При небольшой степени диссоциации  $\alpha \ll 1$  равновесная концентрация аммиака  $[\text{NH}_3]$  будет равна его исходной концентрации  $C(\text{NH}_3)$ , а равновесная концентрация катионов аммония  $[\text{NH}_4^+]$  – исходной концентрации хлорида аммония  $C(\text{NH}_4\text{Cl})$ :

$$[\text{NH}_3] \approx C(\text{NH}_3); [\text{NH}_4^+] \approx C(\text{NH}_4\text{Cl}). \text{ Тогда}$$

$$[\text{OH}^-] = K_B \cdot \frac{C(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_4\text{Cl})}. \text{ После логарифмирования получаем}$$

$$-\lg[\text{OH}^-] = -\lg K_B - \lg \frac{C(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_4\text{Cl})};$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_B + \text{p} \left[ \frac{C(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_4\text{Cl})} \right];$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_B - \text{p} \left[ \frac{C(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_4\text{Cl})} \right].$$

В общем случае для описания буферной смеси, содержащей слабое однокислотное основание В и его соль ВАн ( $\text{An}^-$  анион), можно использовать формулу:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B - \text{p}(C_B / C_a) \quad (8.2)$$

где  $pK_B$  – показатель константы основности слабого однокислотного основания В;  $C_B$  и  $C_a$  – соответственно исходные концентрации слабого основания В и его соли ВАп.

### **8.3. Буферная емкость. Использование буферных систем в анализе**

**Буферной емкостью**  $\beta$  называют выраженное в моль-экв (г-экв) количество сильного основания В, прибавление которого к 1 л буферного раствора вызывает возрастание величины рН этого раствора на единицу:

$$\beta = \frac{dV}{d\text{pH}} \approx \frac{\Delta V}{\Delta \text{pH}}. \quad (8.3)$$

При добавлении кислоты рН раствора понижается. Поэтому **буферную емкость**  $\beta$  можно определить количеством сильной кислоты или сильного основания, которые при добавлении к буферному раствору изменяют на единицу значение рН одного литра данного раствора.

Дистиллированная вода, применяемая для приготовления буферных растворов, должна иметь значение  $\text{pH} = 5,8 - 7,0$ .

Для буферной системы, состоящей из раствора слабой кислоты и ее соли, буферную емкость можно приблизительно рассчитать по формуле

$$\beta = 2,303 \cdot \frac{(C_a + C_B) \cdot K_a \cdot [H_3O^+]}{(K_B + [H_3O^+])^2} \quad (8.4)$$

где  $C_a$  и  $C_B$  – концентрации кислоты и ее соли в буферной смеси соответственно;  $K_a$  – константа диссоциации этой кислоты (константа кислотности);  $[H_3O^+]$  – концентрация катионов водорода в буферной смеси до прибавления основания.

В качественном и количественном анализе буферные системы применяют в том случае, если необходимо поддерживать постоянное значение pH среды. Например, при комплексонометрическом определении катионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  применяют аммиачную буферную смесь.

Ацетатный буфер применяют при отделении катионов  $Ba^{2+}$  от катионов  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  с помощью бихромат-анионов. Тот же буфер применяют при определении катионов  $Ni^{2+}$  с помощью диметилглиоуксима.

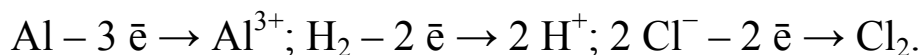
## **9. Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии**

### **9.1. Сущность окислительно-восстановительных реакций. Составление уравнений**

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются **окислительно-восстановительными**. Изменение степени окисления связано с переходом электронов от одного атома к другому.

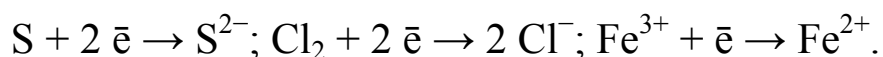
Закономерности данных реакций состоят в следующем.

**1. Окислением** называется процесс отдачи электронов атомом, молекулой, ионом:



При окислении степень окисления атома повышается.

**2. Восстановлением** называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой, ионом:



При восстановлении степень окисления понижается.

3. Атомы, молекулы, ионы, которые отдают электроны, называют **восстановителями**. При реакции они окисляются. Атомы, молекулы, ионы, присоединяющие электроны, называют **окислителями**. При реакции они восстанавливаются.

4. Окисление всегда сопровождается восстановлением и наоборот восстановление – окислением:

восстановитель –  $\bar{e} \leftrightarrow$  окислитель;

окислитель +  $\bar{e} \leftrightarrow$  восстановитель.

**Степень окисления** – это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что данное соединение состоит только из ионов. При определении степени окисления предполагают, что валентные электроны в соединении переходят к более электроотрицательному атому. Поэтому условно считают, что соединения состоят только из положительно и отрицательно заряженных ионов. В действительности в большинстве случаев происходит не полная передача электронов, а только смещение общей электронной пары от одного атома к другому.

Степень окисления может иметь положительное, отрицательное или нулевое значение. Она может представлять собой дробное число. Например, степень окисления атома железа в соединении  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  равна  $+8/3$ . Дробная степень окисления не имеет смысла при объяснении связи в химическом соединении, но может использоваться при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций.

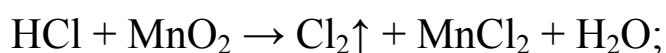
У **одноатомных ионов** степень окисления равна заряду иона: для катиона  $\text{K}^+$  она равна  $+1$ ; для  $\text{Ba}^{2+}$  равна  $+2$ ; для аниона  $\text{S}^{2-}$  равна  $-2$  и т.д. В большинстве соединений катионы водорода имеют степень окисления  $+1$ , только в гидридах металлов  $-1$ . Атом кислорода в большинстве соединений имеет степень окисления  $-2$ , в соединениях с более электроотрицательным элементом – фтором –  $+2$ , в пероксидах  $-1$ .

В **сложных соединениях** можно вычислить степени окисления атомов каждого элемента, учитывая, что алгебраическая сумма степеней окисления атомов в соединении всегда равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона. Например, в соединениях марганца:  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  – степени окисления марганца соответственно равны  $+2$ ,  $+3$ ,  $+4$ ,  $+8/3$ ,  $+6$ ,  $+7$ .

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций пользуются двумя методами.

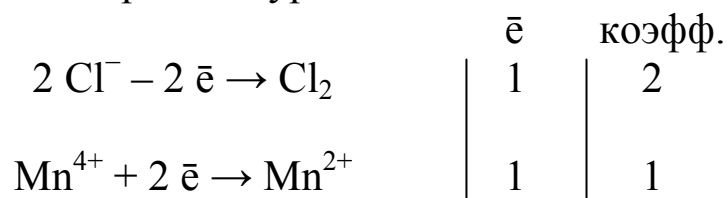
**1. Метод электронного баланса.** В этом методе сравнивают степени окисления атомов в исходных и конечных веществах. Число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. Для составления уравнения нужно знать формулы реагирующих веществ и продуктов реакции.

**Пример 1.**

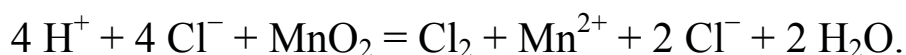


где HCl ( $\text{Cl}^-$ ) – восстановитель;  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ) – окислитель.

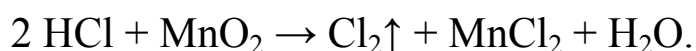
Электронные уравнения:



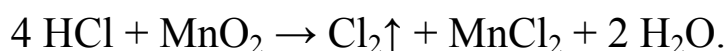
В ионной форме с учетом коэффициентов:



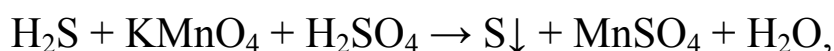
Молекулярное уравнение:



Молекулярное уравнение с учетом коэффициентов:



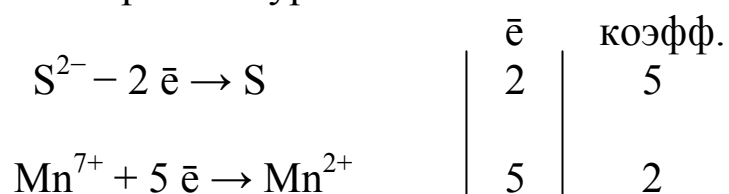
**Пример 2.**



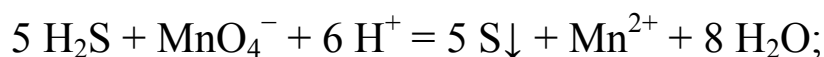
где  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{S}^{2-}$ ) – восстановитель;  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{Mn}^{7+}$ ) – окислитель;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – кислая среда.



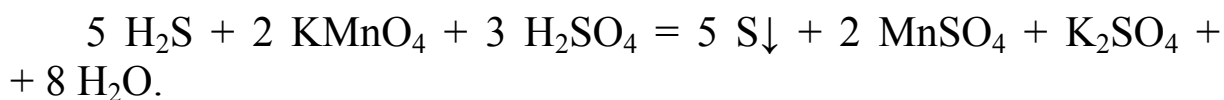
Электронные уравнения:



В ионной форме с учетом коэффициентов:



Молекулярное уравнение с учетом коэффициентов:



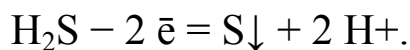
Правильность написания уравнения проверяют путем подсчета количества атомов каждого элемента до и после реакции.

**2. Метод полуреакций (ионно-электронный метод).** Данный метод основан на составлении ионных уравнений для процесса окисления и процесса восстановления.

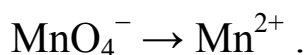
**Пример.** При пропускании сероводорода через подкисленный раствор перманганата калия малиновая окраска исчезает и выпадает осадок серы, т.е. протекает реакция



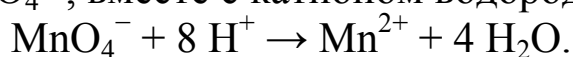
Эта схема реакции уравнена по числу атомов; нужно только уравнять ее и по числу зарядов слева и справа от знака равенства:



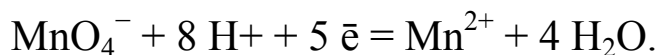
Это первая полуреакция – процесс окисления сероводорода. Обесцвечивание раствора  $KMnO_4$  связано с переходом аниона  $MnO_4^-$  в катион  $Mn^{2+}$ :



В кислом растворе кислород, входящий в состав аниона  $\text{MnO}_4^-$ , вместе с катионом водорода образует воду:

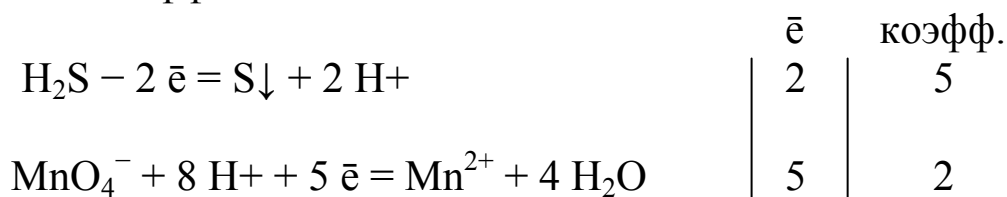


Теперь нужно уравнивать заряды (слева +7, справа +2), для этого в левой части уравнения нужно поставить 5  $\bar{e}$  :



Это вторая полуреакция – процесс восстановления анионов  $\text{MnO}_4^-$ .

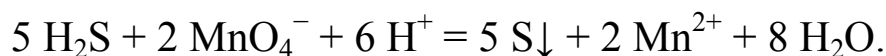
Для составления общего уравнения реакции нужно обе полуреакции почленно сложить, предварительно уравнив количество принятых и отданных электронов. Затем нужно найти наименьшее общее кратное для числа электронов и расставить соответствующие коэффициенты:



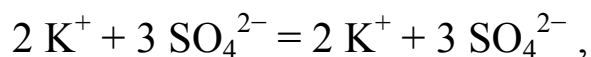
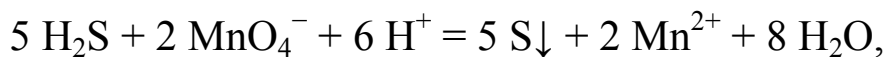
В ионной форме с учетом коэффициентов:



Сократив на 10  $\text{H}^+$ , получаем



Правильность составленного уравнения проверяют подсчетом числа атомов всех элементов в левой и правой частях равенства. Чтобы перейти к уравнению в молекулярной форме, в левой части равенства к каждому аниону подбирают соответствующий катион; затем те же ионы и в том же числе записывают в правую часть равенства:

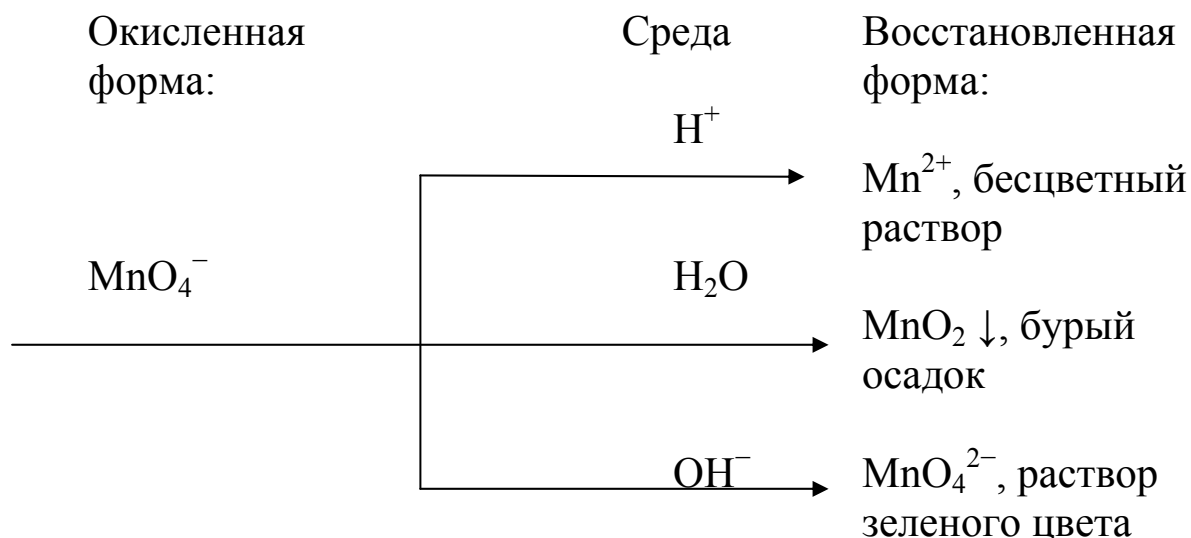


### Отличие методов электронного баланса и полуреакций

1. В методе полуреакций применяют не гипотетические, а реально существующие ионы;
2. При использовании метода полуреакций нет необходимости знать степень окисления атомов в соединениях;
3. При использовании метода полуреакций видна роль pH среды, где протекает окислительно-восстановительная реакция.

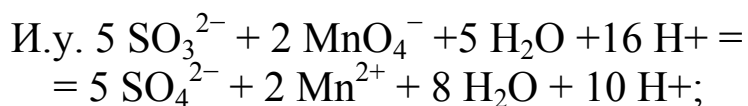
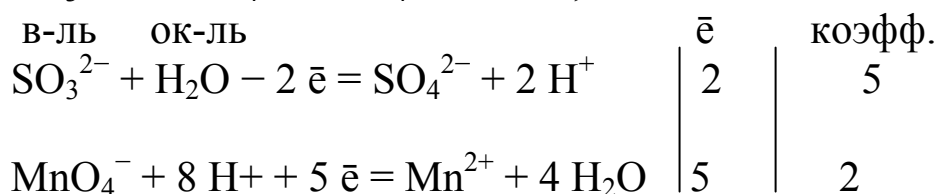
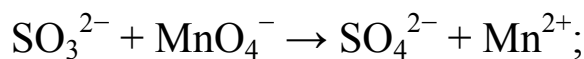
## 9.2. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций. Классификация окислительно-восстановительных реакций

Влияние pH среды на протекание реакций иллюстрируется следующей схемой:

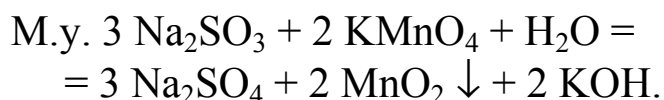
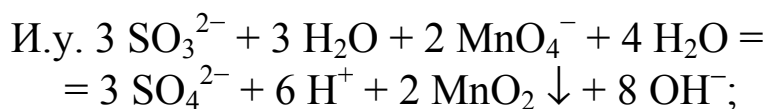
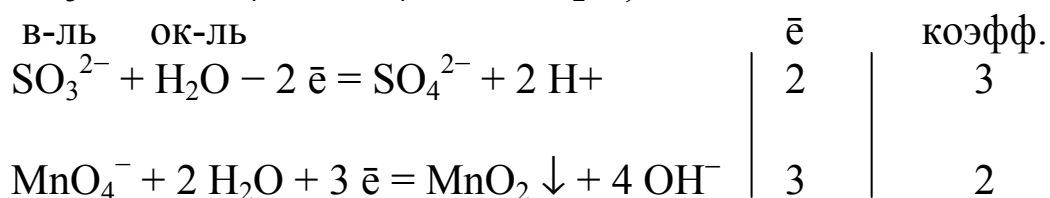
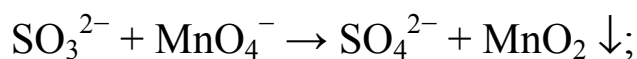


## Пример.

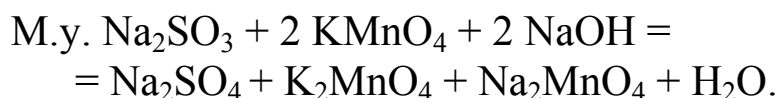
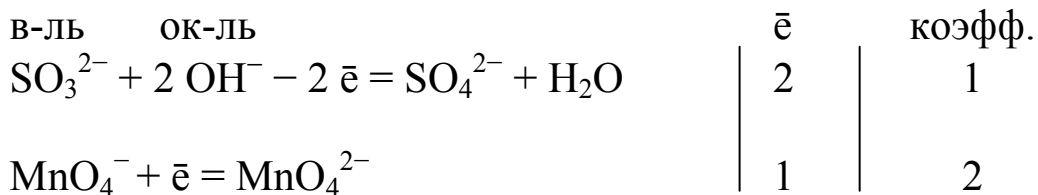
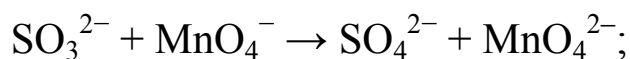
### *Реакция в кислой среде:*



### *Реакция в нейтральной среде:*



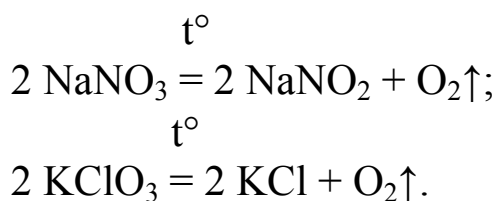
**Реакция в щелочной среде:**



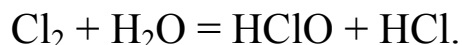
Среди множества окислительно-восстановительных реакций выделяют следующие **типы**.

**1. Межмолекулярные.** К ним относят реакции, в которых окислитель и восстановитель являются различными веществами. К ним принадлежит большинство окислительно-восстановительных реакций (примеры см. выше).

**2. Внутримолекулярные** окислительно-восстановительные реакции. В случае таких реакций окислитель и восстановитель находятся в одном веществе.

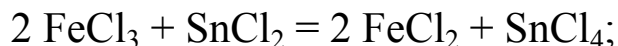


**3. Реакции диспропорционирования.** Данные реакции сопровождаются одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента. Исходное соединение образует вещества, одно из которых содержит атомы этого элемента с более высокой степенью окисления, другое – с более низкой.

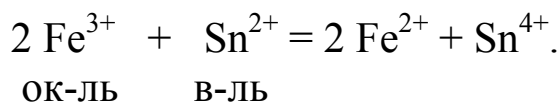


### 9.3. Окислительно-восстановительные системы и потенциалы

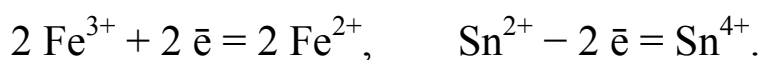
Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию:



в ионной форме данная реакция будет выглядеть таким образом:



Полуреакции, соответствующие процессам восстановления и окисления можно записать в виде

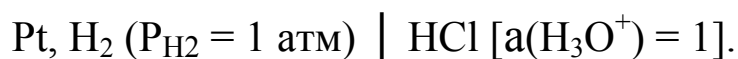


В данной окислительно-восстановительной реакции участвуют два электрона и имеются две **редокс-пары (окислительно-восстановительные пары)**:  $\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+} \mid \text{Sn}^{2+}$ ; каждая из пар содержит **окисленную форму** ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) и **восстановленную форму** ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ).

**Редокс-пара** – это система, состоящая из окисленной и восстановленной форм данного вещества, в которой окисленная форма (окислитель) является акцептором электронов и восстанавливается, принимая электроны. Восстановленная форма выступает в роли донора электронов и окисляется, отдавая их. В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют как минимум две редокс-пары.

Эффективность окислительных или восстановительных свойств вещества зависит от его природы, условий протекания реакции и определяется величиной **электродного потенциала редокс-пары (окислительно-восстановительного потенциала)**. Этот потенциал экспериментально определяют с помощью окислительно-восстановительного электрода. **Окислительно-восстановительный электрод** – это электрод, состоящий из инертного материала, погруженного в водный раствор, в котором имеются окисленная и восстановленная формы данного вещества.

Окислительно-восстановительные потенциалы принято считать от потенциала стандартного водородного электрода, который условно принимают равным нулю:  $E_{2H^+|H_2} = 0$  (на самом деле он отличен от нуля). Стандартный водородный электрод представляет следующую систему (рис. 9.1). Платиновая пластина покрыта слоем губчатой платины для увеличения площади поверхности и погружена в водный раствор кислоты (например, HCl) с активностью катионов водорода  $a(H_3O^+) = 1$ . Платиновая пластина омывается потоком газообразного водорода под давлением 1 атм. Молекулярный водород адсорбируется на платине и диссоциирует на атомы. Обозначение стандартного водородного электрода:



На поверхности такого обратимого электрода протекает реакция

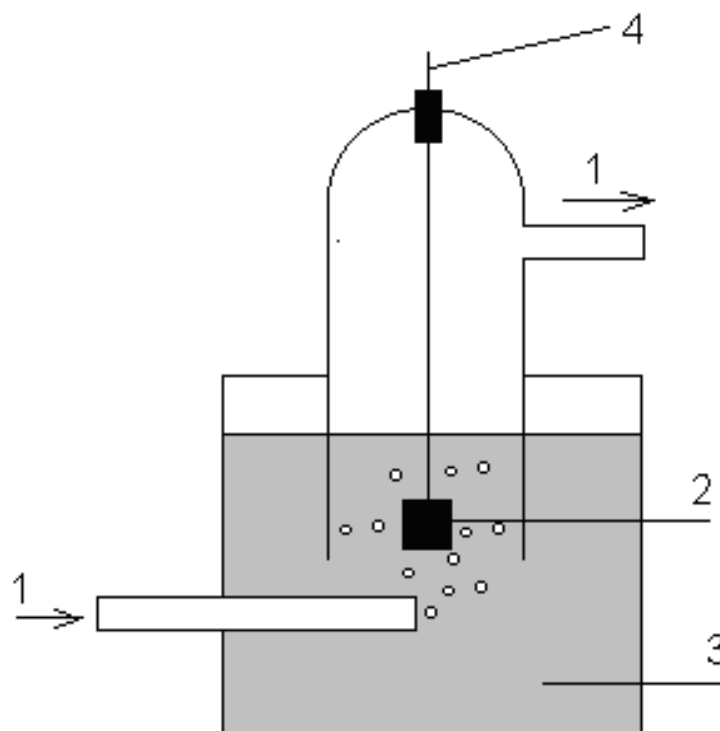
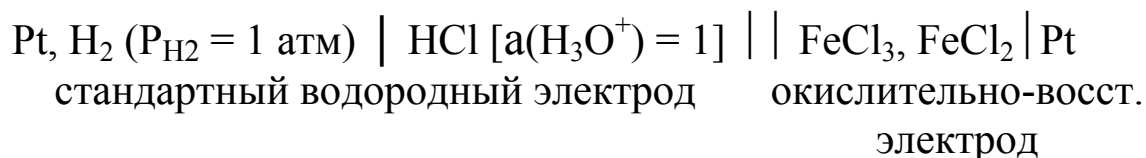


Рис. 9.1. Схема газового водородного электрода: 1 – направление потока газообразного водорода; 2 – платиновый электрод; 3 – раствор соляной кислоты; 4 – проводник к прибору для измерения электрического потенциала

**Условный (относительный) окислительно-восстановительный потенциал (электродный потенциал)** редокс-пары – это электродвижущая сила (ЭДС) гальванической цепи, составленной из данного окислительно-восстановительного электрода и стандартного водородного электрода. Стандартный водородный электрод записывают слева. В случае редокс-пары  $\text{FeCl}_3 | \text{FeCl}_2$  обратимо работающая цепь записывается таким образом:



Согласно определению, ЭДС данной цепи равна относительному окислительно-восстановительному потенциалу редокс-пары  $\text{FeCl}_3, | \text{FeCl}_2$ . Потенциал водородного электрода считается равным нулю. В данной схеме вертикальная черта ( $|$ ) означает скачок потенциала на границе раздела фаз; двойная вертикальная черта ( $\parallel$ ) означает устранение диффузного потенциала, возникающего на границе раздела двух жидких фаз ("солевой мостик").

Если в окислительно-восстановительной реакции не участвуют катионы водорода, то в общем случае **реальный условный окислительно-восстановительный потенциал  $E$**  редокс-пары описывается уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(\text{окисл.})}{a(\text{восст.})}, \quad (9.1)$$

где  $E^\circ$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары;  $n$  – разность зарядов или количество отданных (принятых) в реакции электронов;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К);  $F$  – число Фарадея (96485 Кл/моль);  $T$  – абсолютная температура;  $a(\text{окисл.})$  и  $a(\text{восст.})$  – активности окисленной и восстановленной форм соответственно.



Например, для редокс-пары  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  ( $n = 1$ ) уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}$$

Если  $a(\text{Fe}^{3+}) = a(\text{Fe}^{2+}) = 1$ , то обе формы находятся в стандартных состояниях и  $\ln 1 = 0$ , тогда  $E = E^\circ$ . Таким образом, **стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $E^\circ$**  редокс-пары – это такой ее потенциал, когда все участники окислительно-восстановительной реакции находятся в стандартных условиях, т.е. их активности равны единице. Для многих редокс-пар  $E^\circ$  определены при комнатной температуре и приводятся в справочниках.

В аналитической химии часто используется уравнение Нернста, в котором вместо активностей используются концентрации окисленной и восстановленной форм:

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C(\text{окисл.})}{C(\text{восст.})}. \quad (9.2)$$

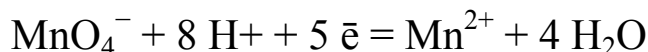
Это уравнение справедливо для разбавленных растворов, когда  $f(\text{окисл.}) \approx f(\text{восст.}) \approx 1$ , поэтому  $a(\text{окисл.}) = C(\text{окисл.})$  и  $a(\text{восст.}) = C(\text{восст.})$ . Уравнение (9.2) можно использовать для расчетов, когда растворы не являются сильно разбавленными. Коэффициенты активностей окисленной и восстановленной форм при этом являются одинаковыми, вследствие близости химической природы обеих форм, т.е. при условии  $f(\text{окисл.}) \approx f(\text{восст.})$ .

Если температура комнатная ( $T = 298 \text{ К}$  или  $25^\circ \text{C}$ ), то, переходя к десятичным логарифмам, уравнение Нернста можно представить в следующем виде:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C(\text{окисл.})}{C(\text{восст.})}, \quad (9.3)$$

где  $2,3 R \cdot T / F = 0,059$  (множитель 2,3 – переход от натурального логарифма к десятичному). На практике в аналитических расчетах уравнение Нернста часто используется в последнем виде (9.3).

Если в окислительно-восстановительных реакциях участвуют катионы водорода, то их активность или концентрация входят в уравнение Нернста. Например, потенциал редокс-пары  $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ , участвующей в полуреакции



можно найти для комнатной температуры из уравнения (9.3):

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{C(\text{MnO}_4^-) \cdot C(\text{H}_3\text{O}^+)^8}{C(\text{Mn}^{2+})}.$$

Потенциал  $E$  редокс-пар зависит от концентрации катионов водорода. Уравнение Нернста описывает реальные системы, поэтому реальный условный (относительный) окислительно-восстановительный потенциал – это потенциал редокс-пары при условии, что участники реакции находятся в реальных условиях, а не в стандартном состоянии.

Чем больше окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары, тем более сильным окислителем является окисленная форма данной пары. Чем меньше окислительно-восстановительный потенциал, тем более сильным восстановителем является восстановленная форма этой редокс-пары.

#### **9.4. Потенциал, или электродвижущая сила реакции**

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию (в сокращенном ионном виде)



Число электронов, участвующих в данной реакции,  $n = 1$ . Каждая из двух редокс-пар  $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  характеризуется своим потенциалом в соответствии с уравнением Нернста (9.1):

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a(\text{Ce}^{4+})}{a(\text{Ce}^{3+})};$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}.$$

**Потенциал (ЭДС) реакции** – это разность окислительно-восстановительных потенциалов редокс-пар. В данном случае

$$E = E_1 - E_2 = E_1^\circ - E_2^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a(\text{Ce}^{4+}) \cdot a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Ce}^{3+}) \cdot a(\text{Fe}^{3+})}. \quad (9.5)$$

Поменяем под знаком логарифма числитель и знаменатель местами и обозначим символом  $E^\circ$  разность стандартных потенциалов  $E_1^\circ - E_2^\circ$ . Тогда уравнение для ЭДС реакции (9.4) запишется в виде

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a(\text{Ce}^{3+}) \cdot a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Ce}^{4+}) \cdot a(\text{Fe}^{2+})}, \quad (9.6)$$

где  $E^\circ$  – стандартный потенциал (стандартная ЭДС) реакции. В числителе под знаком логарифма стоит произведение активностей продуктов реакции, а в знаменателе – произведение активностей исходных веществ.

Если активности реагентов заменить (приближенно) на концентрации, натуральный логарифм заменить на десятичный, то для комнатной температуры уравнение (9.6) будет иметь следующий вид:

$$E = E^{\circ} - 0,059 \cdot \lg \frac{C(\text{Ce}^{3+}) \cdot C(\text{Fe}^{3+})}{C(\text{Ce}^{4+}) \cdot C(\text{Fe}^{2+})}. \quad (9.7)$$

В общем случае для любой окислительно-восстановительной реакции ее потенциал (ЭДС) равен  $E = E_1 - E_2$  и описывается уравнением Нернста в виде

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\prod_i a_i^{v_i}}{\prod_k a_k^{v_k}}, \quad (9.8)$$

где  $E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ}$  – стандартная ЭДС;  $n$  – число электронов, участвующих в реакции;  $a_i$  и  $a_k$  – активности соответственно продуктов реакции и исходных веществ;  $v_i$  и  $v_k$  – стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ соответственно. Произведения  $\prod$  берутся по всем продуктам реакции и исходным веществам. Переходя от активностей к концентрациям при комнатной температуре и от натурального логарифма к десятичному, получаем

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{\prod_i C_i^{v_i}}{\prod_k C_k^{v_k}}. \quad (9.9)$$

Выражение, стоящее под знаком логарифма, по форме совпадает с выражением для константы химического равновесия. Если записать окислительно-восстановительную реакцию, в которой участвует  $n$  электронов, в общем виде



то для нее выражения термодинамической и концентрационной констант химического равновесия будут иметь вид:

$$K = \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b}; \quad K_c = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

где все активности и концентрации веществ равновесные. Формулы для ЭДС той же реакции (9.10) имеют вид:

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(D)^d \cdot a(E)^e}{a(A)^a \cdot a(B)^b}, \quad (9.11)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C(D)^d \cdot C(E)^e}{C(A)^a \cdot C(B)^b}, \quad (9.12)$$

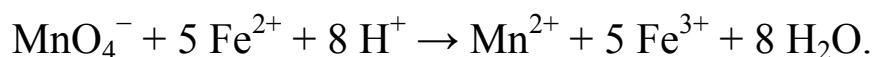
где все активности или концентрации неравновесные, а соответствуют тому моменту реакции, для которого ее потенциал равен  $E$ .

Переходя от активностей к концентрациям при комнатной температуре и от натурального логарифма к десятичному, получаем

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C(D)^d \cdot C(E)^e}{C(A)^a \cdot C(B)^b}. \quad (9.13)$$

Стандартная ЭДС реакции  $E^{\circ}$  рассчитывается как разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов  $E_1^{\circ}$  и  $E_2^{\circ}$  двух редокс-пар:  $E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ}$ . За  $E_1^{\circ}$  принимается стандартный потенциал той редокс-пары, окисленная форма которой в записи уравнения реакции выступает в роли исходного вещества – окислителя. За  $E_2^{\circ}$  принимается стандартный потенциал той редокс-пары, восстановленная форма которой в записи уравнения реакции выступает в роли исходного вещества – восстановителя.

**Пример.** Пусть в растворе протекает окислительно-восстановительная реакция



В данной реакции  $n = 5$  и участвуют две редокс-пары  $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ , стандартные окислительно-восстановительные потенциалы которых обозначают соответственно  $E_1^{\circ}$  и  $E_2^{\circ}$ . Термодинамическая константа равновесия  $K$  и потенци-

ал реакции E при комнатной температуре будут равны (без учета активности воды)

$$K = \frac{a(\text{Mn}^{2+}) \cdot a(\text{Fe}^{3+})^5}{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a(\text{Fe}^{2+})^5 \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)^8};$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{a(\text{Mn}^{2+}) \cdot a(\text{Fe}^{3+})^5}{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a(\text{Fe}^{2+})^5 \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)^8}.$$

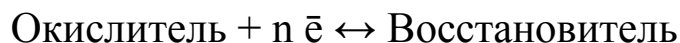
Концентрационная константа и потенциал реакции

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot a[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8};$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{C(\text{Mn}^{2+}) \cdot C(\text{Fe}^{3+})^5}{C(\text{MnO}_4^-) \cdot C(\text{Fe}^{2+})^5 \cdot C(\text{H}_3\text{O}^+)^8},$$

где  $E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$ .

Уравнения для потенциала реакции являются общими и могут быть использованы при выводе формулы для потенциала любого электрода. Для окислительно-восстановительного процесса



потенциал реакции можно записать в виде:

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(\text{восст.})}{a(\text{окисл.})}. \quad (9.14)$$

Поменяв местами числитель и знаменатель под знаком логарифма в уравнении (9.14), получим исходное уравнение Нернста (9.1).

## **9.5. Направление протекания окислительно-восстановительной реакции**

Учет знака потенциала окислительно-восстановительной реакции ( $E > 0$ ,  $E < 0$ ,  $E = 0$ ) позволяет определить направление протекания реакции в заданных условиях.

Если потенциал  $E$  окислительно-восстановительной реакции больше нуля ( $E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ > 0$ ), то реакция протекает в прямом направлении в соответствии с записью уравнения реакции. Если потенциал реакции меньше нуля ( $E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ < 0$ ), то реакция протекает в обратном направлении согласно записи уравнения реакции. Если потенциал реакции равен нулю ( $E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 0$ ), то система находится в состоянии устойчивого равновесия.

Из термодинамической теории электродвижущих сил и электродных потенциалов известно, что потенциал реакции (или ее ЭДС)  $E$  связан с изменением энергии Гиббса  $\Delta G$  следующим соотношением:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E, \quad (9.15)$$

где  $F$  – число Фарадея.

Стандартный потенциал реакции  $E^\circ$  связан со стандартным изменением энергии Гиббса:

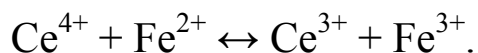
$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ. \quad (9.16)$$

Из термодинамики равновесных процессов известно, что если изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  при любой химической реакции меньше нуля ( $\Delta G < 0$ ), то эта реакция протекает в прямом направлении в соответствии с уравнением реакции. Если  $\Delta G > 0$ , то реакция идет в обратном направлении согласно записи уравнения реакции. Если  $\Delta G = 0$ , то в системе устанавливается равновесие.

Поскольку  $\Delta G$  и  $E$  связаны уравнением,  $n > 0$ ,  $F > 0$ , то следует:

1. При  $\Delta G < 0$  потенциал реакции  $E > 0$ ;
2. При  $\Delta G > 0$  потенциал реакции  $E < 0$ ;
3. При  $\Delta G = 0$  потенциал реакции  $E = 0$ .

**Пример 1.** Определить, в каком направлении протекает реакция (9.4)



Условия для реакции: комнатная температура, все реагенты находятся в стандартных состояниях, т.е. их активности равны единице:  $a(\text{Ce}^{4+}) = a(\text{Fe}^{2+}) = a(\text{Ce}^{3+}) = a(\text{Fe}^{3+}) = 1$ . Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при комнатной температуре равны:  $\text{Ce}^{4+} \mid \text{Ce}^{3+}$ ,  $E_1^\circ = 1,775 \text{ В}$ ;  $\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}$ ,  $E_2^\circ = 0,77 \text{ В}$ . В данном случае для определения направления реакции необходимо рассчитать ее стандартный потенциал (поскольку все реагенты находятся в стандартных условиях).  $E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 1,775 - 0,77 = 1,005 \text{ В}$  ( $E^\circ > 0$ ). Значит, при данных условиях реакция протекает в прямом направлении в соответствии с записью уравнения реакции: ионы  $\text{Fe}^{2+}$  окисляются ионами  $\text{Ce}^{4+}$ .

**Пример 2.** Определить направление протекания реакции



Условия: комнатная температура, активности реагентов равны:  $a(\text{I}_2) = 0,01$ ;  $a(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,005$ ;  $a(\text{I}^-) = 0,01$ ;  $a(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = 0,005$ ; стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при температуре реакции для редокс-пар равны:  $\text{I}_2 \mid 2 \text{I}^-$ ,  $E_1^\circ = 0,621 \text{ В}$  и  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} \mid \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $E_2^\circ = 0,09 \text{ В}$ . Потенциал реакции можно выразить соотношением:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a(\text{I}^-)^2 \cdot a(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})}{a(\text{I}_2) \cdot a(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^2};$$

подставляя численные значения, получим:

$$E = 0,621 - 0,09 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{0,01^2 \cdot 0,005}{0,01 \cdot 0,005^2} = 0,522 \text{ В}.$$

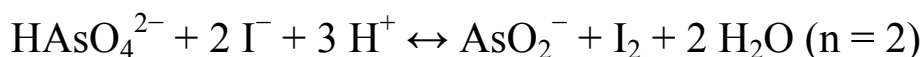
Поскольку полученное значение больше нуля, то реакция в данных условиях протекает в прямом направлении: йод окисляет тиосульфат-ионы до тетрагидрат-ионов.



## **9.6. Влияние различных факторов на значения потенциалов и направление протекания окислительно-восстановительных реакций**

**1. Влияние концентрации реагентов.** Данное влияние очевидно из рассмотрения уравнения Нернста, которое связывает реальные потенциалы и концентрации реагентов. Это уравнение позволяет рассчитать, как влияет изменение концентрации на потенциалы редокс-пар или на потенциал самой реакции.

**2. Влияние pH среды.** Если в реакции непосредственно участвуют катионы водорода, то их концентрация входит в уравнение Нернста. Например, потенциал реакции

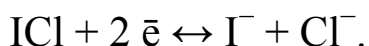


определяется по уравнению (без учета активности воды)

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a(\text{AsO}_2^-) \cdot a(\text{I}_2)}{a(\text{HAsO}_4^{2-}) \cdot a(\text{I}^-)^2 \cdot a(\text{H}^+)^3}.$$

Изменяя pH среды для таких реакций, можно изменить потенциал и оказывать влияние на течение реакции.

Иногда pH среды оказывает влияние на течение реакции даже тогда, когда катионы водорода непосредственно не участвуют в реакции и их концентрация не входит в уравнение Нернста. Это объясняется влиянием pH среды не на данную реакцию, а на протекание побочных процессов. Например, в основе метода хлорйодометрии лежит полуреакция



Катионы водорода непосредственного участия в реакции не принимают, но анализ проводят в кислой среде, поскольку в щелочной среде преимущественно протекает побочная реакция:

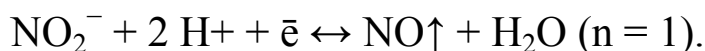


На эту реакцию расходуется некоторое количество хлорида йода (ICl), и это приводит к ошибке в расчетах.

**3. Влияние добавок посторонних ионов.** В уравнение Нернста входят активности ионов – участников реакции. Значения активностей зависят от коэффициентов активностей, а последние – от ионной силы раствора. Ионная сила раствора определяется по формуле (4.15)  $I_c = 0,5 \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2$ , т.е. она зависит от зарядов  $Z_i$  и концентрации всех ионов  $C_i$ . Следовательно, добавка посторонних электролитов изменяет ионную силу раствора и коэффициенты активности ионов. Поэтому меняется потенциал окислительно-восстановительной реакции.

**4. Влияние температуры.** Если рассмотреть уравнение Нернста, то влияние температуры оказывает существенное влияние на стандартный потенциал реакции  $E^\circ$  и множитель  $R \cdot T / n \cdot F$ . Следовательно, потенциал реакции  $E$  также зависит от температуры.

**5. Влияние давления.** Если при протекании окислительно-восстановительной реакции не выделяются и не поглощаются газообразные вещества, то потенциал реакции не зависит от внешнего давления. Если в реакции участвуют газообразные вещества, то потенциал ее будет зависеть от давления. Это происходит потому, что в уравнение Нернста вместо активностей можно включить парциальные давления газообразных реагентов или продуктов реакции. Например, в основе метода нитритометрии лежит полуреакция, в которой участвует редокс-пара:  $\text{NO}_2^- \mid \text{NO}$ :



Потенциал этой реакции при комнатной температуре равен (без учета активности воды)

$$E = E^\circ - 0,059 \cdot \lg \frac{a(\text{NO})}{a(\text{NO}_2^-) \cdot a(\text{H}^+)^2}.$$

Активность оксида азота (II) равна его парциальному давлению:  $a(\text{NO}) = p(\text{NO})$ , тогда

$$E = E^\circ - 0,059 \cdot \lg \frac{p(\text{NO})}{a(\text{NO}_2^-) \cdot a(\text{H}^+)^2}.$$

Таким образом,  $E$  зависит от парциального давления оксида азота (II)  $p(\text{NO})$  и, следовательно, от внешнего давления.

### **9.7. Глубина протекания окислительно-восстановительных реакций**

Любая реакция самопроизвольно протекает при постоянной температуре до тех пор, пока в системе установится состояние устойчивого равновесия. Этот закон распространяется и на окислительно-восстановительные реакции. В соответствии с теорией ЭДС и электродных потенциалов стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  связано со стандартным потенциалом реакции уравнением (9.16):

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ.$$

При постоянной температуре выполняется равенство

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K,$$

следовательно,  $-R \cdot T \cdot \ln K = -n \cdot F \cdot E^\circ$ ;

$$\text{отсюда: } \ln K = \frac{n \cdot F \cdot E^\circ}{R \cdot T}, \text{ или } E = \frac{R \cdot T \cdot \ln K}{n \cdot F}. \quad (9.17)$$

$$\text{При комнатной температуре: } E^\circ = \frac{0,059 \cdot \lg K}{n}. \quad (9.18)$$

Таким образом, чем больше стандартный потенциал реакции, тем больше ее константа равновесия и тем больше глубина протекания реакции. Глубина протекания окислительно-восстано-

вительной реакции определяется разностью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов редокс-пар, участвующих в реакции, т.е. разностью  $E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ}$ .

Глубина протекания любой реакции характеризуется степенью превращения или равновесным выходом реакции. **Степень превращения** исходного вещества в продукты реакции – это отношение числа молей прореагировавшего вещества к числу молей того же вещества, внесенных в исходную смесь. **Равновесный выход** – выраженное в процентах (или долях единицы) отношение числа молей продуктов реакции к общему числу молей реагентов в равновесной смеси.

Для аналитических реакций важна глубина ее протекания. Чем выше степень превращения исходных веществ в продукты, тем меньше ошибка анализа. Обычно считают, что реакция прошла практически до конца, если прореагировало 99,99 % исходного вещества. Это условие позволяет оценить значение константы равновесия.

Например, протекает реакция



Если исходные концентрации реагентов А и В принять равными единице, то равновесные концентрации веществ должны быть равны:  $[A] = 10^{-4}$  и  $[B] = 10^{-4}$  (поскольку 0,01 % от единицы равно  $0,0001 \cdot 100 \% / 1,0 = 0,01 \%$ ). Степень превращения равна  $100 \% - 0,01 \% = 99,99 \%$ ). Равновесная концентрация вещества D будет равна  $[D] = 1,0 - 0,0001 \approx 1,0$ . Тогда константа равновесия будет равна

$$K = \frac{[D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{1,0}{10^{-4} \cdot 10^{-4}} = 10^8.$$

Чтобы реакция протекала практически до конца, необходимо соблюдение условия: константа равновесия реакции должна быть равна не менее  $10^8$ , т.е.  $K \geq 10^8$ . Следовательно,

$$E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{R \cdot T \cdot \ln K}{n \cdot F}, \quad E^{\circ} \geq \frac{R \cdot T \cdot \ln 10^8}{n \cdot F}. \quad (9.19)$$

Для комнатной температуры неравенство следующее:

$$E^{\circ} \geq \frac{0,5}{n}, \quad (9.20)$$

поскольку 
$$\frac{2,3 \cdot R \cdot T \cdot \ln 10^8}{n \cdot F} = \frac{0,059 \cdot \lg 10^8}{n} \approx \frac{0,5}{n}.$$

Рассмотренные уравнения (9.17 – 9.20) позволяют количественно оценить возможность протекания окислительно-восстановительной реакции, если известно  $E^{\circ}$  и число электронов ( $n$ ), участвующих в реакции; можно рассчитать величину  $K$ , если известны стандартные потенциалы редокс-пар; если известна величина  $K$ , то можно рассчитать величину  $E^{\circ}$ .

## 10. Комплексные соединения в аналитической химии

### 10.1. Строение комплексных соединений

**Комплексные (координационные) соединения** – это соединения сложной структуры, в состав которых входят центральный атом-комплексобразователь и связанные с ним нейтральные молекулы или ионы (лиганды).

Комплексное соединение состоит из **атома-комплексобразователя  $M$** , с которым связаны **лиганды  $L$** . Атом  $M$  и лиганды  $L$  образуют **внутреннюю сферу** комплекса (при написании соединения она заключается в квадратные скобки). В качестве лигандов могут выступать нейтральные молекулы (обычно они имеют неподеленные пары электронов при каком-либо атоме) или отрицательно заряженные ионы. Простые положительно заряженные ионы (катионы) в роли лигандов не выступают. Если внутренняя сфера комплекса несет отрицательный или положительный заряд, то для его компенсации необходимы ионы, образующие внешнюю сферу. Во внешней сфере могут находиться не только ионы, но и нейтральные молекулы (очень часто нейтральные молекулы воды, в том числе и кристаллизационная вода).

**Пример 1.** Рассмотрим комплекс состава  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$  – тригидрат гексацианоферрата (II) калия. В роли металла-комплексобразователя выступает катион  $Fe^{2+}$ , в роли лигандов – цианогруппы  $CN^-$ . Катион железа (II) и шесть цианогрупп образуют внутреннюю координационную сферу комплекса  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Во внешней сфере находятся четыре катиона  $K^+$ , они компенсируют отрицательный заряд внутренней сферы, поскольку в целом молекула должна быть электронейтральна. Во внешней сфере находятся также три молекулы кристаллизационной воды.

**Пример 2.** Комплексы платины (II):  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ;  $K_2[PtCl_4]$ ;  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ . В первом соединении внешняя сфера отсутствует, поскольку внутренняя сфера комплекса нейтральна. Во втором соединении во внешней сфере находятся два катиона  $K^+$ , поскольку внутренняя сфера  $[PtCl_4]^{2-}$  несет отрицательный заряд. В третьем соединении во внешней сфере находятся два хлорид-аниона, поскольку внутренняя сфера  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  заряжена положительно.

Нейтральные молекула (но не ионы), находящиеся во внешней сфере, называют **клатратными молекулами**, а сами соединения – **клатратами** (соединения включения). Эти названия справедливы для любых нейтральных молекул, кроме воды или другого растворителя.

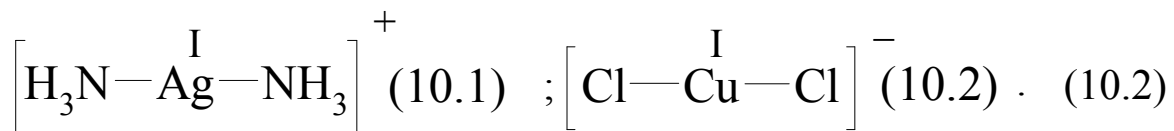
Лиганд  $L$  образует с металлом-комплексобразователем  $M$  **координационную связь различной** природы: ионную, ковалентную полярную (по способу образования донорно-акцепторную). Координационная связь может быть одинарной, двойной, тройной. Связь металл – нейтральный лиганд обычно обозначают стрелкой, направленной от лиганда к металлу:  $M \leftarrow L$ , например:  $Ag \leftarrow NH_3$ ;  $Co \leftarrow H_2O$ . Координационную связь металл – **ацидогруппа** (отрицательно заряженная группа) обозначают чертой:  $M - L$ , например:  $Fe - CN$ ;  $Hg - I$ .

**Координационное число** центрального атома-комплексобразователя – это число координационных связей, образуемых атомом-комплексобразователем с лигандами. Это число может иметь значения 2, 3, 4, 5, 6 и т.д., вплоть до 12. Наиболее часто встречаются координационные числа: 2, 4, 6, реже 8. Как прави-

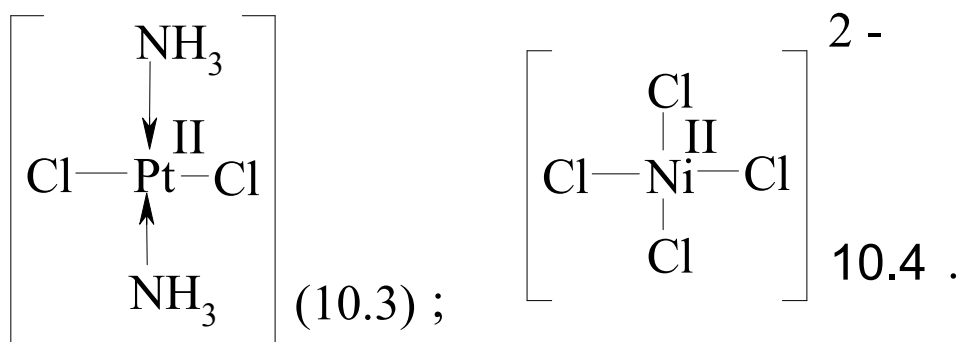
ло, координационное число атома металла не совпадает с его степенью окисления, обычно оно превышает степень окисления.

Примеры комплексов с различными координационными числами.

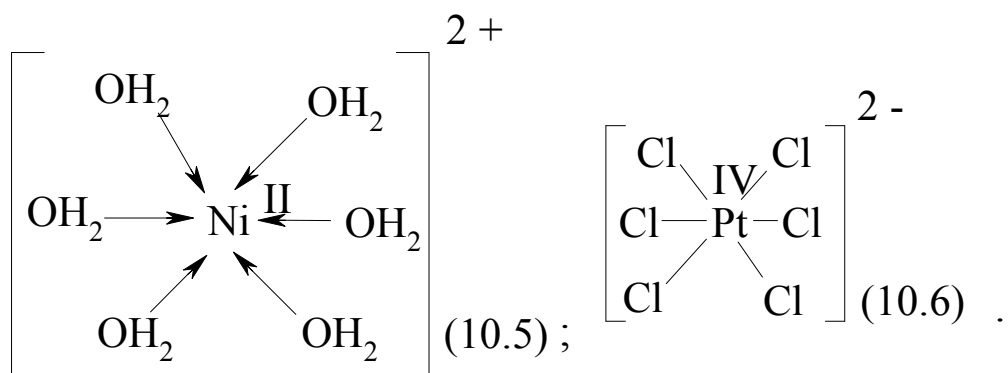
### 1. Координационное число 2:



### 2. Координационное число 4:



### 3. Координационное число 6:

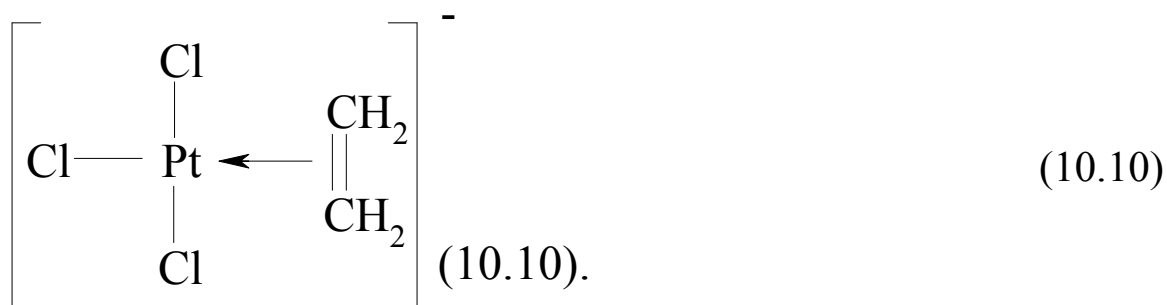


4. Координационное число 8. В комплексном анионе  $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{4-}$  атом циркония (IV) окружен восемью атомами кислорода четырех оксалатогрупп (оксалат – анион щавелевой кислоты):



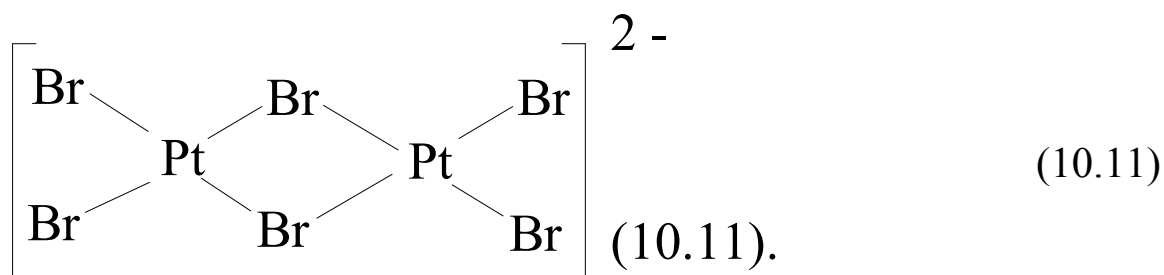


Иногда комплексные соединения могут представлять частный случай  **$\pi$ -комплексов**. К ним относят координационные соединения металлов с лигандами, имеющими кратные связи. Эти связи играют роль донорных центров. Например, соль Цейзе имеет состав  $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$ , внутренняя сфера которой имеет строение

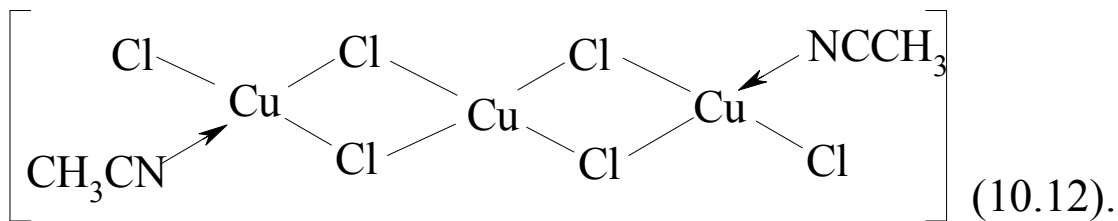


Комплексные соединения могут быть **катионного, анионного** типа и **комплексамии-неэлектролитами** (слабыми электролитами). Внутренняя сфера комплексов катионного типа несет положительный заряд, например:  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ;  $[Cu((NH_3)_4)]^{2+}$ . Внутренняя сфера комплексов анионного типа заряжена отрицательно, например:  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ ;  $[HgI_4]^{2-}$ . Внутренняя сфера комплексов-неэлектролитов не имеет заряда, например:  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ .

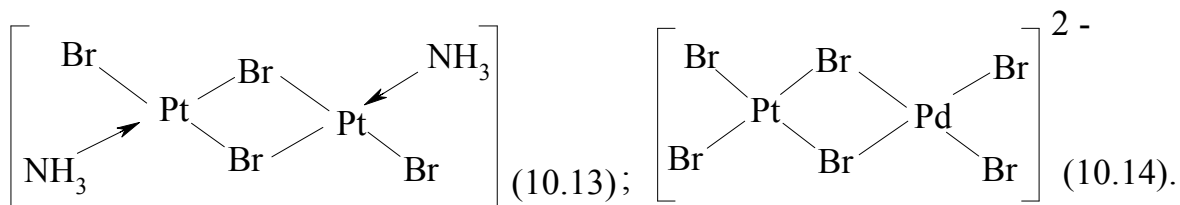
Если комплекс содержит только один атом металла-комплексобразователя, то он называется **однойдерным**. Если он содержит два или более атомов металла-комплексобразователя, то такой комплекс называется **многоядерным** (би-, триядерным и т.д.). Например, биядерный комплекс платины (II):



### Триадерный нейтральный комплекс меди (II):



Если полиядерный комплекс содержит атомы одного металла, то он называется **гомометаллическим** (10.13); если в полиядерном комплексе имеются атомы различных металлов, то комплекс называется **гетерометаллическим** (10.14):



Если лиганд в полиядерном комплексе связан одновременно с двумя или тремя атомами металла, то такой лиганд называют **мостиковым**.

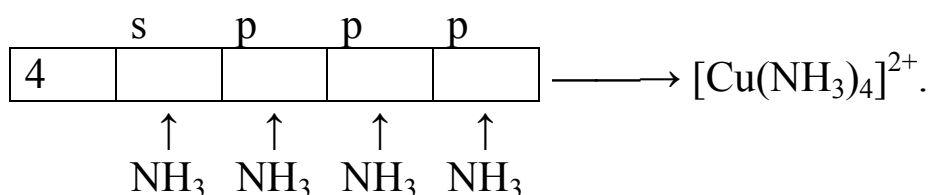
В многоядерных комплексах могут осуществляться связи металл-металл. Если таких связей достаточно много (более трех), то такие комплексы называют **кластерными соединениями**, или **"кластерами"** ("кластер" в переводе – это рой, скопление, гроздь).

**Механизм образования координационной связи** в комплексных соединениях состоит в следующем. В тетрааммиачном комплексе меди (II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  имеются четыре одинарные координационные связи, донорно-акцепторные по происхождению:  $\text{Cu}^{2+} \leftarrow \text{NH}_3$ . Каждая такая связь образуется вследствие "оттягивания" неподеленной пары электронов от атома азота аммиака на пустую атомную орбиталь катиона меди (II). В процессе обобществления электронных пар образуется четыре координационные связи медь (II) – аммиак. Строение внешнего уровня электронной оболочки атома меди выражается электронной формулой  $3d^{10} 4s^1$ , а для катиона  $\text{Cu}^{2+}$   $3d^9$ :



	s	p	p	p	d	d	d	d	d
4									
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

Лиганды – молекулы аммиака – имеют неподеленную пару электронов на атоме азота. Эта неподеленная пара электронов может участвовать в образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному типу:



В комплексных соединениях многозарядные катионы металлов в действительности не существуют, поскольку комплекс состоит не из "чистых" ионов, а из центрального атома металла и лигандов, обобществивших свои электроны. Поэтому правильнее называть металл-комплексобразователь не ионом, а указывать его валентность, например, железо (II), а не  $\text{Fe}^{2+}$ , серебро (I), а не  $\text{Ag}^+$  и т.д. Также предпочтительно называть отрицательно заряженные лиганды во внутренней сфере комплекса не анионами, а ацидогруппами, например, цианогруппа, а не цианид-анион ( $\text{CN}^-$ ), нитрогруппа, а не нитрит-анион ( $\text{NO}_2^-$ ) и т.д.

Как правило, **эффективный положительный заряд на центральном атоме металла-комплексобразователя во внутренней сфере меньше его степени окисления. Во внешней сфере присутствуют катионы и анионы с зарядами, соответствующими их ионному состоянию.**

## **10.2. Номенклатура комплексных соединений**

Существует три основных подхода к номенклатуре комплексных соединений:

**1. Традиционные специфические вненоменклатурные названия**, согласно которым различные комплексные соединения имеют специальные наименования. В данном виде номенклатуры отсутствует какая-либо логическая схема. Координационным соединениям присваивают исторически сложившиеся названия. Например:  $K_4[Fe(CN)_6]$  – желтая кровяная соль;  $K_3[Fe(CN)_6]$  – красная кровяная соль;  $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$  – основание Рейзе;  $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$  – соль Эрдмана;  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  – "турнбулева синь";  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  – "берлинская лазурь".

**2. Номенклатура, предложенная основателем координационной теории Альфредом Вернером** (1866 – 1919 гг.) и несколько измененная его последователями.

**а). Комплексные катионы.** Вначале называют отрицательно заряженные лиганды внутренней сферы с окончанием **–о** (хлоро-, бромо-, нитро-, родано- и др.). Если их количество более одного, то перед названием лиганда добавляют числительные: **ди-, три-, тетра-, пента-** и др.

Затем называют нейтральные лиганды, причем молекулы воды называют **акво**, молекулы аммиака – **аммин**.

После лигандов, заряженных нейтрально, называют атом металла-комплексобразователя и в последнюю очередь внешне-сферные ионы. При этом название атома металла составляют из корня его латинского названия с характерным окончанием в зависимости от степени окисления (см. табл. 10.1).

Таблица 10.1

***Зависимость окончания названия атома металла-комплексобразователя от его степени окисления***

Степень окисления (валентность)	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Окончание названия металла	-а	-о	-и	-е	-ан	-он	-ин	-ен

Примеры:  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  – тетраамминплатохлорид;  
 $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$  – дихлоротетраамминплатехлорид;  
 $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$  – карбонатотетраамминкобальтихлорид;  
 $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$  – хлоропентамминхромихлорид.

**б). Комплексные анионы.** Вначале называют отрицательно заряженные лиганды с соответствующими числительными (ди-, три-, тетра- и др.). Затем называют нейтральные молекулы, после чего идет название металла с соответствующим степени окисления окончанием, к которому добавляют суффикс –**ат**. Затем в родительном падеже называют внешнесферный катион. Примеры:  $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$  – тетранитродиаминокобальтиат калия;  $K_2[PtCl_4]$  – тетрахлороплатоат калия;  $K[Ag(CN)_2]$  дицианоаргентаат калия;  $K_4[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферроат калия.

**в). Нейтральные комплексы.** Название строят аналогично предыдущему (б), за исключением того, что к названию металла-комплексобразователя не прибавляют окончаний. Например:  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  – дихлородиаминоплатина;  $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$  – тринитротриамминкобальт;  $[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]$  – хлородинитротриамминкобальт.

**3. Номенклатура, рекомендованная в 1960 г. Международным союзом чистой и прикладной химии (номенклатура ИЮПАК).** Это наиболее употребительная номенклатура, и ее можно рассматривать как усовершенствованную номенклатуру А. Вернера.

Лиганды называют также, как и в номенклатуре Вернера, т.е. названия отрицательно заряженных лигандов оканчиваются на **-о**, а нейтральные лиганды имеют обычные названия.

**а). Одноядерные комплексы.** Вначале называют катион, затем – анион. При перечислении лигандов сначала называют отрицательно заряженные, затем – нейтральные с соответствующими числительными (ди-, три-, тетра- и т.д.). После этого называют атом металла-комплексобразователя с указанием его степени окисления (валентности) в скобках, не отделяя обозначение степени окисления от основы названия. Символ (0) используют для обозначения нулевой степени окисления.

Если комплекс представляет собой анион, то к названию центрального атома добавляют суффикс –**ат**.

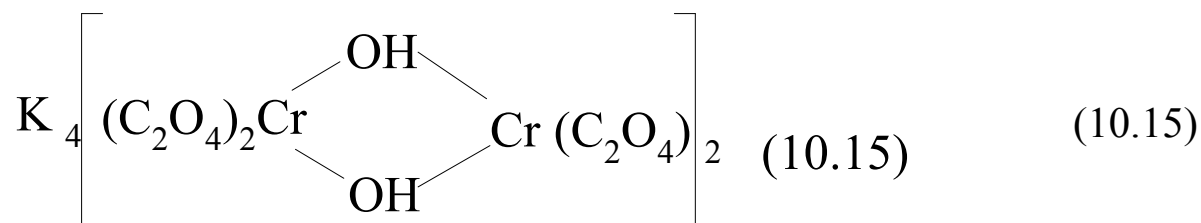
Если лиганды – сложные многоатомные молекулы, то вместо числительных ди-, три-, тетра- и др. используют следующие числительные: **бис-, трис-, тетракис-, пентакис-** и др.

Примеры:  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  – тетраамминплатина(II)хлорид;  
 $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$  – хлоропентаамминкобальт(III)сульфат;

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}_3$  – трис(этилендиамин)кобальт(III)хлорид.

Если катион называют в родительном падеже, то названия катиона и аниона пишут отдельно:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  – гексаамминкобальта (III) хлорид, или хлорид гексаамминкобальта (III);  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  – калия тетрахлороплатинат (II), или тетрахлороплатинат (II) калия.

**б). Многоядерные комплексы.** В многоядерных комплексах мостиковые лиганды обозначают символом  $\mu$  (мю) перед их названием:

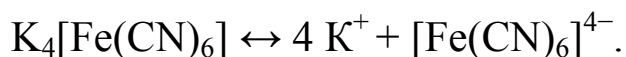


калия бисоксалатохромат(III)- $\mu$ -дигидробисоксалатохромат(III), или тетраоксалато- $\mu$ -дигидрохромат(III).

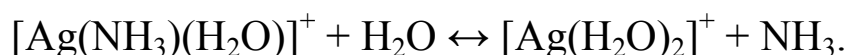
### 10.3. Равновесие в растворах комплексных соединений

Комплексные соединения катионного и анионного типов чаще всего растворимы в воде. В их водных растворах устанавливается химическое равновесие. Комплексы-неэлектролиты мало растворимы; растворившаяся часть их ведет себя как слабый электролит.

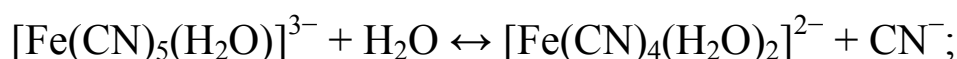
При растворении аммиачного комплекса серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  или ферроцианида калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  вначале происходит **первичная электролитическая диссоциация**:



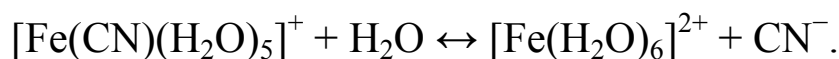
При первичной диссоциации комплекса, где есть ионы во внешней сфере, соединение ведет себя как сильный электролит. Затем происходит **вторичная диссоциация** комплекса по типу слабого электролита – диссоциирует внутренняя сфера:



Аналогично диссоциирует ферроцианид-ион:

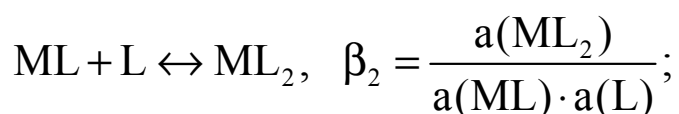
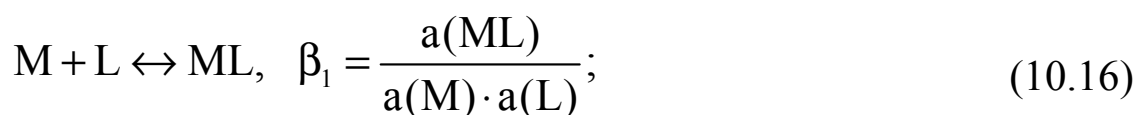


и т.д. ....

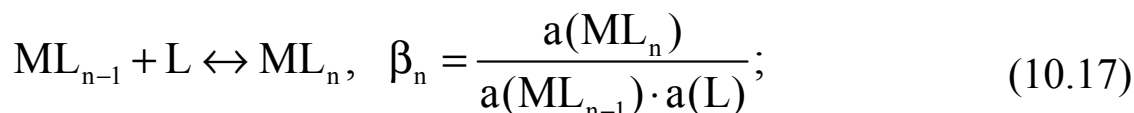


Каждая ступень диссоциации внутренней сферы комплекса характеризуется своей константой химического равновесия (диссоциации).

Рассмотрим равновесие в общем виде. Пусть при взаимодействии ионов металла М с лигандами L протекают реакции комплексообразования:



и т.д. ....



где все активности (a) – равновесные;  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  – истинные термодинамические константы равновесия, которые для образо-

вания комплексных соединений имеют названия **константы ступенчатого комплексообразования**. Произведение данных констант равно **полной константе образования комплекса (полной константе устойчивости)  $\beta$** :



$$\beta = \frac{a(ML_n)}{a(M) \cdot a(L)^n}; \quad (10.19)$$

$$\beta = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_n. \quad (10.20)$$

Если коэффициенты активности реагентов равны единице (условие, справедливое для сильно разбавленных растворов), то равновесные активности в уравнении можно заменить равновесными концентрациями. Тогда концентрационная константа устойчивости комплекса будет иметь вид

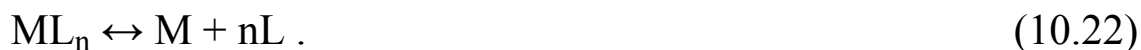
$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}, \quad (10.21)$$

где все концентрации равновесные.

При постоянной и достаточно большой ионной силе раствора ( $I_c = 1 - 4$ ) концентрационная константа устойчивости также постоянна, даже если коэффициенты активности сильно отличны от единицы, а растворы не являются сильно разбавленными.

**Чем больше константа устойчивости комплекса, тем он прочнее и тем полнее ионы металла  $M$  связаны с лигандами  $L$ .**

Рассмотрим реакцию диссоциации комплекса в общем виде:

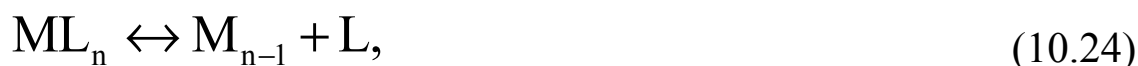


Данная реакция характеризуется полной истинной термодинамической **константой равновесия** (синонимы: **константа нестойкости, константа неустойчивости, константа диссоциации комплекса**). Обозначают ее  $K_H$ .

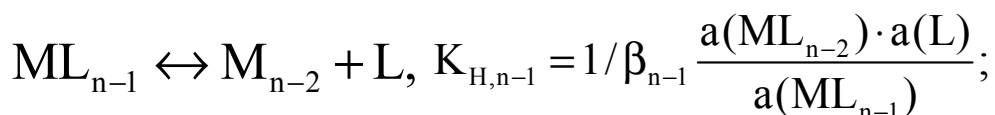


$$K_H = \frac{a(M) \cdot a(L)^n}{a(ML_n)}. \quad (10.23)$$

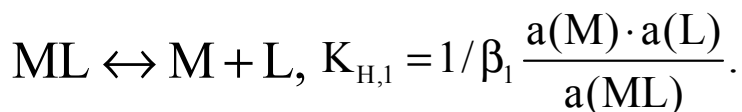
Аналогично для ступенчатых констант нестойкости  $K_{H,i}$  можно написать



$$K_{H,n} = 1/\beta_n \frac{a(ML_{n-1}) \cdot a(L)}{a(ML_n)}; \quad (10.25)$$



и т.д. ...

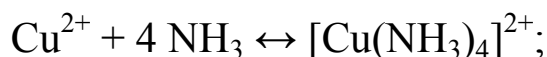


Константа устойчивости (как полная, так и ступенчатая) есть величина обратная константе нестойкости:  $\beta = 1 / K_H$ . Произведение всех ступенчатых констант нестойкости равно полной константе нестойкости комплексного соединения:

$$K_{H,1} \cdot K_{H,2} \cdot \dots \cdot K_{H,n} = K_H. \quad (10.26)$$

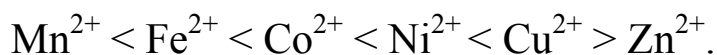
Константы устойчивости комплексов часто имеют большие числовые значения, поэтому обычно приводят не величины самих констант, а их десятичные логарифмы  $\lg \beta$ . Для констант нестойкости принято приводить их показатели:  $pK_H = -\lg K_H$ . Истинные термодинамические константы устойчивости и нестойкости комплексных соединений (выраженные через равновесные активности) зависят только от природы реагентов, природы растворителя и температуры и не зависят от концентрации. Концентрационные константы устойчивости и нестойкости зависят дополнительно от концентраций реагентов и ионной силы раствора.

Например, при 25 °С протекает реакция



для нее  $\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}$  ;  $\lg \beta = 12,03$  при  $I_C = 0$ .

Установлено, что константы устойчивости комплексов различных металлов однотипного состава и строения с лигандами, образующими координационные связи с помощью электронодонорных атомов кислорода и азота, изменяются в последовательности

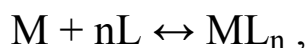


Эта последовательность называется рядом Ирвинга-Уильямса.

#### **10.4. Условные константы устойчивости и нестойкости комплексных соединений**

Лиганды в растворе могут находиться в различных формах и участвовать в побочных равновесиях (помимо реакции комплексообразования). Таких побочных равновесий может быть несколько. Чтобы учесть все формы нахождения лиганда в растворе, вводится понятие **условной концентрационной константы устойчивости комплекса**, или **условной концентрационной константы его нестойкости**. По форме написания они аналогичны соответствующим формулам для концентрационных констант устойчивости и нестойкости комплекса.

Пусть в растворе протекает равновесная реакция (10.18):



для которой концентрационная константа устойчивости будет равна:

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}.$$

Тогда за условную концентрационную константу устойчивости комплексного соединения можно принять величину  $\beta'$ , которая описывается соотношением:

$$\beta' = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [C_L]^n}, \quad (10.27)$$

где  $[ML_n]$  и  $[M]$  – равновесные концентрации комплексного соединения и ионов металла соответственно;  $[C_L]$  – сумма равновесных концентраций всех форм лиганда, присутствующих в растворе, за исключением лигандов, связанных во внутренней сфере комплекса. Аналогичное выражение можно записать и для условной концентрационной константы нестойкости комплекса  $K'_H$ :

$$K'_H = \frac{[M] \cdot [C_L]^n}{[ML_n]}. \quad (10.28)$$

Отношение  $[L] / [C_L]$  называется активной долей лиганда ( $\alpha$  – доля, или **коэффициент конкурирующих побочных реакций**). Данное отношение характеризует мольную долю лигандов в растворе, находящихся в свободном состоянии:

$$\alpha = \frac{[L]}{[C_L]}; \quad [L] = \alpha \cdot [C_L]. \quad (10.29)$$

Эту величину обозначают также  $\alpha_L$ . Связь между концентрационной константой устойчивости комплекса  $\beta$  и его условной константой устойчивости следующая:

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [C_L]^n} \cdot \frac{1}{\alpha^n} = \frac{\beta'}{\alpha^n}. \quad (10.30)$$

Условные константы устойчивости и нестойкости комплексов не являются истинными термодинамическими константами

какого-либо химического равновесия. Их числовые значения изменяются с изменением **условий** проведения реакций, но они используются в практических расчетах, т.к. позволяют формально учитывать побочные реакции с участием лигандов.

Например, лиганд L является основанием Бренстеда-Лоури и участвует, кроме реакции комплексообразования, в побочных реакциях:



Соответствующие концентрационные константы кислотной диссоциации  $K_1$  и  $K_2$  кислот  $HL^+$  и  $H_2L^{2+}$  будут равны:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [L]}{[HL^+]} \text{ и } K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HL^+]}{[H_2L^{2+}]}.$$

Можно рассчитать равновесные концентрации  $[HL^+]$  и  $[H_2L^{2+}]$ :

$$[HL^+] = \frac{[H^+] \cdot [L]}{K_1}; \quad [H_2L^{2+}] = \frac{[H^+] \cdot [HL^+]}{K_2} = \frac{[H^+]^2 \cdot [L]}{K_1 \cdot K_2}.$$

Сумма равновесных концентраций всех форм лиганда в растворе  $[C_L]$  будет равна

$$\begin{aligned} [C_L] &= [L] + [HL^+] + [H_2L^{2+}] = \\ &= L + \frac{[H^+] \cdot [L]}{K_1} + \frac{[H^+]^2 \cdot [L]}{K_1 \cdot K_2} = \\ &= [L] \cdot \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right). \end{aligned}$$

Введя  $\alpha$  – долю лиганда, которую в данном случае можно обозначить как  $\alpha_L$ , можно записать

$$[L] / [C_L] = 1 / (1 + [H^+] / K_1 + [H^+]^2 / K_1 \cdot K_2) = \alpha_L.$$

Тогда:  $1 / \alpha_L = [C_L] / [L] = 1 + [H^+] / K_1 + [H^+]^2 / K_1 \cdot K_2$ .

$$\beta' = \frac{[ML_n] \cdot \alpha_L^n}{[M] \cdot [L]^n} = \beta \cdot \alpha_L^n = \frac{\beta}{1 + [H^+] / K_1 + [H^+]^2 / K_1 \cdot K_2}$$

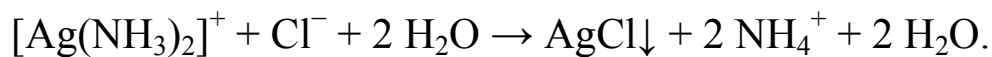
В данном случае условная константа устойчивости комплекса  $\beta'$  зависит от концентрации катионов водорода, т.е. от численного значения pH раствора. Аналогично можно ввести условную константу устойчивости комплекса при наличии иных побочных равновесий (реакций).

Общим условием для введения условной константы устойчивости является то, что в выражении для концентрационной константы равновесия вместо равновесной концентрации одного или нескольких реагентов используют суммарные концентрации всех форм данного реагента-участника реакции в растворе.

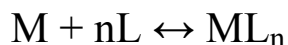
## **10.5. Влияние различных факторов на процессы комплексообразования в растворе**

**1. Влияние pH среды.** Изменение численного значения pH раствора влияет на процессы комплексообразования, особенно если в реакции образования комплекса или в побочных реакциях участвуют катионы водорода.

Например, аммиачный комплекс серебра  $[Ag(NH_3)_2]^+$  может существовать в нейтральных или слабощелочных растворах. В кислой среде он разрушается с выделением осадка:



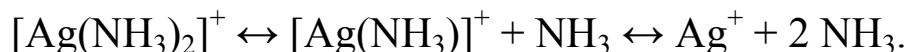
**2. Влияние концентрации лиганда.** Чем больше концентрация лиганда, тем полнее металл связывается в комплекс. При увеличении концентрации лиганда L равновесие реакции



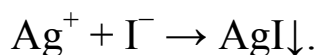
смещается вправо и концентрация ионов металла уменьшается.

**3. Влияние посторонних ионов, образующих малорастворимые соединения с металлом-комплексобразователем.** Введение в раствор посторонних ионов иногда может привести к разрушению комплекса.

Рассмотрим равновесие в растворе комплекса серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ :



Поскольку комплекс довольно устойчив ( $\lg \beta = 7,21$ ), то в обычных условиях равновесие реакции сдвинуто влево. При введении в раствор иодид-ионов  $\text{I}^-$  возможно выпадение осадка иодида серебра:



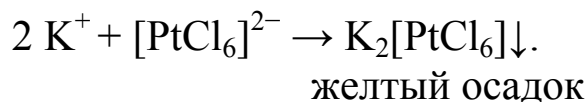
Это происходит постольку, поскольку произведение растворимости иодида серебра  $K_s^\circ (\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$  на несколько порядков меньше, чем произведение растворимости хлорида серебра  $K_s^\circ (\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$ .

**4. Влиянием ионной силы раствора.** С изменением ионной силы раствора изменяются равновесные активности ионов – участников реакции. Следовательно, меняется соотношение между равновесными концентрациями реагентов.

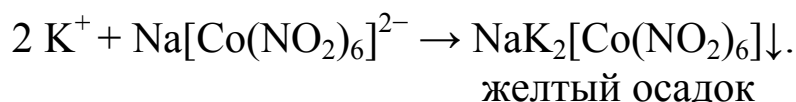
**5. Влияние температуры.** Константы устойчивости и нестойкости комплексов, как и любые константы химического равновесия, зависят от температуры. Поэтому с ее изменением равновесие комплексообразования смещается.

## **10.6. Применение комплексных соединений в химическом анализе**

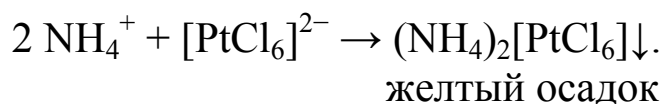
**1. Осаждение катионов и анионов из раствора.** Катионы калия  $K^+$  осаждают с помощью гексахлорплатината натрия  $Na_2[PtCl_6]$ :



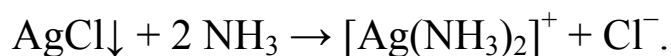
Осаждение катионов калия можно также проводить с помощью гексанитрокобальтата (III)натрия  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ :



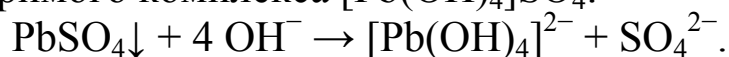
Осаждение катионов аммония  $NH_4^+$  можно провести с помощью растворов гексахлорплатината натрия  $Na_2[PtCl_6]$  или платинохлористоводородной кислоты  $H_2[PtCl_6]$ :



**2. Растворение осадков.** Для растворения осадка хлорида серебра  $AgCl$  используют реакцию образования растворимого комплекса  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ :

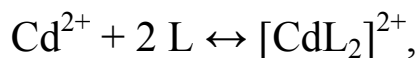


Обработка щелочами при нагревании осадка сульфата свинца  $PbSO_4$  приводит к его растворению вследствие образования растворимого комплекса  $[Pb(OH)_4]SO_4$ :

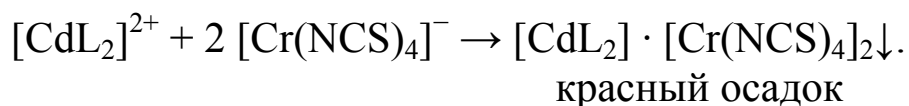


**3. Разделение ионов путем дробного осаждения или дробного растворения.** Ионы кадмия  $Cd^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , обладающие близкими свойствами, можно разделить с помощью дробного осаждения с последующим их определением. Для этого в раствор, со-

держащий смесь катионов, вносят тиокарбамид  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , а затем комплекс хрома (III)  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4]^-$ . Образуется растворимый тиокарбамидный комплекс кадмия:

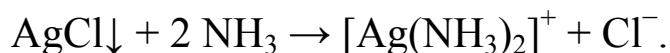


где L – молекула тиокарбамида. Образуемый комплекс осаждается в форме малорастворимого осадка красного цвета – комплекса состава  $[\text{CdL}_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4]_2$ :

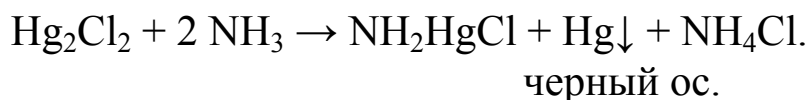


Осадок кадмиевого комплекса можно отделить от раствора. После отделения в растворе остаются катионы цинка  $\text{Zn}^{2+}$ .

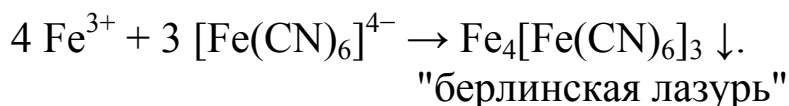
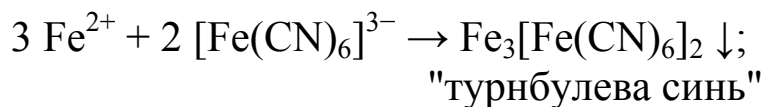
Другой пример – выделение хлорида серебра из смеси хлоридов:  $\text{AgCl}$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Оба хлорида являются осадками белого цвета. Смесь данных осадков обрабатывают раствором аммиака. Катион серебра переходит в раствор вследствие протекания реакции



Хлорид ртути (I) остается в осадке, который постепенно темнеет вследствие образования металлической ртути:

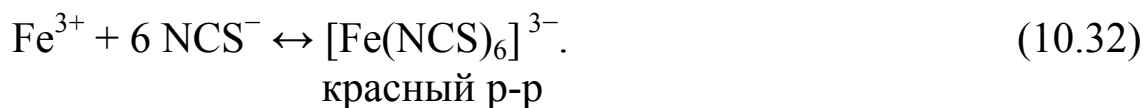


**4. Открытие ионов по изменению окраски раствора вследствие образования окрашенных комплексов.** Многие комплексные соединения обладают характерной окраской, что позволяет использовать их для открытия ионов в растворе. Например, для открытия катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  используют реакции:



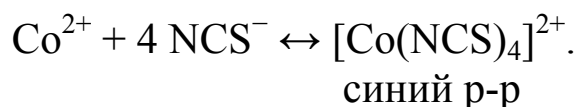


Катионы  $\text{Fe}^{3+}$  можно открыть также с помощью роданид-аниона по образованию в растворе окрашенных в красный цвет тиоцианатных комплексов железа (III):

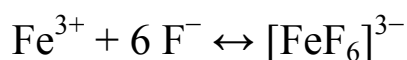


**5. Маскирование ионов в растворе (устранение их мешающего действия).** Ионы, мешающие открытию других ионов в растворе, можно связать в прочные комплексы с помощью подходящих для этого лигандов. Данный способ понижает их концентрацию в растворе и устраняет их мешающее действие.

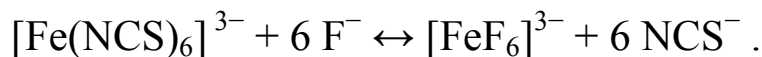
С помощью данного способа можно открыть катионы  $\text{Co}^{2+}$  в присутствии катионов  $\text{Fe}^{3+}$  реакцией с роданид-ионами  $\text{NCS}^-$ . Катионы  $\text{Co}^{2+}$  при взаимодействии с роданид-анионами образуют комплекс синего цвета:



Полученный комплекс не является устойчивым, и в разбавленном растворе равновесие смещено влево (константа устойчивости комплекса кобальта  $\beta = 1,6 \cdot 10^2$ ). Катионы железа  $\text{Fe}^{3+}$  также образуют с роданид-ионами комплекс, окрашенный в красный цвет (уравнение 10.32). Константа устойчивости комплекса железа  $\beta = 1,7 \cdot 10^3$ , т.е. он более устойчив, чем соответствующий комплекс кобальта (II). На фоне окрашенного комплекса железа (III) окраску соединения кобальта (II) заметить практически невозможно, т.е. катионы  $\text{Fe}^{3+}$  мешают открытию катионов  $\text{Co}^{2+}$  с помощью данной реакции. Мешающее действие катионов железа (III) можно устранить введением в раствор фторид-ионов  $\text{F}^-$ . В присутствии этих анионов железо (III) связывается в очень прочный бесцветный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ :



с константой устойчивости  $\beta = 7,0 \cdot 10^{11}$ . Этот комплекс намного устойчивее, чем комплекс железа  $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ , поэтому последний комплекс в присутствии фторид-ионов разрушается и переходит во фторидный комплекс железа (III):



Концентрационная константа этого равновесия

$$K = \frac{[[\text{FeF}_6]^{3-}] \cdot [\text{NCS}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}] \cdot [\text{F}^-]^6}. \quad (10.33)$$

Если числитель и знаменатель уравнения (10.33) умножить на концентрацию катионов железа  $[\text{Fe}^{3+}]$ , то можно получить следующее равенство:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[[\text{FeF}_6]^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^6} \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{NCS}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}]} = \\ &= \frac{\beta([\text{FeF}_6]^{3-})}{\beta([\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-})} = \frac{7,0 \cdot 10^{11}}{1,7 \cdot 10^3} = 4,1 \cdot 10^8. \end{aligned}$$

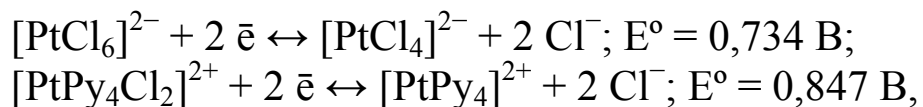
Значение константы равновесия  $4,1 \cdot 10^8$  достаточно большое, поэтому равновесие практически сдвинуто вправо, в сторону образования фторидного комплекса железа (III), т.е. роданидный (тиоцианатный) комплекс практически разрушается.

Катион  $\text{Co}^{2+}$  в этих условиях не образует прочных фторидных комплексов.

Для маскирования ионов металлов используют их связывание в хлоридные, тиосульфатные, аммиачные комплексы. Основное условие, которое должно при этом выполняться следующее: образующийся комплекс, в который связываются мешающие ионы, должен обладать высокой устойчивостью, а определяемый ион не должен образовывать устойчивые комплексы с маскирующим реагентом.

**6. Изменение окислительно-восстановительных потенциалов редокс-пар.** Образование различных комплексов влияет

на величину окислительно-восстановительного потенциала редокс-пар. Рассмотрим редокс-пару  $\text{Pt}^{4+} \mid \text{Pt}^{2+}$ , которой соответствует полуреакция  $\text{Pt}^{4+} + 2 \bar{e} \leftrightarrow \text{Pt}^{2+}$ . Катионы  $\text{Pt}^{4+}$  и  $\text{Pt}^{2+}$  в растворе не существуют. Они всегда присутствуют в форме комплексов, причем природа лигандов и состав комплексов влияют на величину окислительно-восстановительного потенциала:



где Py – остаток пиридина.

Кроме приведенных примеров, комплексные соединения используют для концентрирования веществ, для определения катионов металлов люминесцентным методом, для фиксирования точки эквивалентности в титриметрическом анализе.

## **Заключение**

Учебное пособие охватывает общие теоретические основы аналитической химии, предусмотренные программой, предназначенной для студентов II курса университетского колледжа, обучающихся по специальности «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». Этим обусловлены последовательность и объем материала, расположение глав и их название.

Анализ различных объектов окружающей среды базируется на использовании методов качественного и количественного анализа. Знание данных методов и их применение на практике невозможно без усвоения теоретических основ всех реакций и химических процессов, которые являются основой указанных методов. Теоретические вопросы аналитической химии основываются на закономерностях протекания химических реакций, которые изучает общая и неорганическая химия. В данном учебном пособии эти вопросы раскрыты применительно к анализу различных неорганических веществ (солей, кислот, оснований, комплексных соединений, окислителей, восстановителей и других), которые могут являться потенциальными загрязнителями окружающей среды.

Поскольку основным растворителем веществ в природных условиях является вода, подробно рассмотрена теория растворов электролитов. Некоторые вещества плохо растворяются в воде (или практически не растворяются), следовательно, в пособии присутствует глава о гетерогенном равновесии в системе осадок-раствор. Большинство веществ, попадающих в природные воды, проявляют кислотно-основные свойства. Кислотно-основное равновесие в растворах и его роль в анализе также рассмотрены. В природных условиях могут протекать окислительно-восстановительные реакции и процессы образования комплексных соединений. В пособии подробно рассмотрены данные процессы и их аналитическое значение.

Учебное пособие содержит большое количество уравнений, которые описывают закономерности протекания химических процессов, оно содержит также большое количество химических формул и уравнений, которые иллюстрируют данные законы. Все это вместе взятое позволяет глубже и правильнее понять изложенный материал. Приведенный в конце пособия список рекомендуемой литературы поможет студентам колледжа самостоятельно получить дополнительные знания по аналитической химии или более подробно изучить интересующие их вопросы.

## **Рекомендуемая литература**

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия : в 2 кн. : учеб. для вузов / Ю.Я. Харитонов. – М.: ВШ, 2001 – 2003.

Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: – 2001. – 615 с.

Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – 2003. – 559 с.

2. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии: в 2 кн. / Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. / под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высшая школа, 1996.

3. Пономарев, В.Д. Аналитическая химия: в 2 ч. / В.Д. Пономарев. – М.: Высшая школа, 1982.

4. Крешков А.П. Основы аналитической химии: в 3 ч. / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1977.

5. Ляликов, Ю.С. Теоретические основы современного качественного анализа / Ю.С. Ляликов, Ю.А. Клячко. – М.: Химия, 1978.

6. Янсон, Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э.Ю. Янсон. – М.: Высшая школа, 1987.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1. Введение .....</b>	<b>3</b>
1.1 Основные понятия аналитической химии.....	3
1.2 Аналитические признаки веществ и аналитические реакции .....	5
1.3 Типы аналитических реакций и реагентов .....	8
1.4 Характеристика чувствительности аналитических реакций .....	9
<b>2. Растворы .....</b>	<b>11</b>
2.1. Вода как растворитель.....	11
2.2. Виды растворителей.....	13
2.3. Состав растворов .....	15
2.4. Процесс растворения твердого вещества .....	16
2.5. Процесс растворения жидкого вещества .....	18
2.6. Процесс растворения газообразного вещества .....	19
2.7. Перенасыщенные растворы .....	19
2.8. Концентрация растворов и способы ее выражения .....	20
<b>3. Химическое равновесие .....</b>	<b>22</b>
3.1. Скорость химической реакции .....	22
3.2. Факторы, влияющие на скорость реакции.....	23
3.3. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие.....	27
3.4. Условная константа равновесия .....	31
3.5. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.....	33
<b>4. Теория электролитической диссоциации.....</b>	<b>36</b>
4.1. Электролиты и неэлектролиты .....	36
4.2. Степень диссоциации .....	39
4.3. Причины электролитической диссоциации .....	40
4.4. Процесс диссоциации.....	42
4.5. Слабые электролиты .....	44
4.6. Сильные электролиты .....	46
<b>5. Производство растворимости .....</b>	<b>52</b>
5.1. Производство растворимости малорастворимого сильного электролита.....	52
5.2. Условия образования осадков малорастворимых сильных электролитов .....	57
5.3. Дробное осаждение ионов .....	59
5.4. Дробное растворение осадков.....	60
5.5. Перевод одних малорастворимых соединений в другие .....	61

5.6 Влияние добавок посторонних электролитов на растворимость малорастворимых сильных электролитов .....	63
5.7. Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение .....	66
<b>6. Кислотно-основное равновесие в растворах.....</b>	<b>67</b>
6.1. Протолитическая теория кислот и оснований .....	67
6.2. Протолитическое равновесие в воде.....	70
6.3. Характеристика силы слабых кислот .....	72
6.4. Характеристика силы слабых оснований .....	77
<b>7. Гидролиз солей.....</b>	<b>80</b>
7.1. Общее понятие о гидролизе.....	80
7.2. Гидролиз аниона слабой кислоты .....	82
7.3. Гидролиз катиона слабого основания.....	84
7.4. Гидролиз соли, содержащий катион слабого основания и анион слабой кислоты .....	86
<b>8. Буферные растворы.....</b>	<b>89</b>
8.1. Буферная система, содержащая слабую кислоту и ее соль.....	89
8.2. Буферная система, содержащая слабое основание и его соль ....	91
8.3. Буферная емкость. Использование буферных систем в анализе	93
<b>9. Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии .....</b>	<b>94</b>
9.1. Сущность окислительно-восстановительных реакций. Составление уравнений.....	94
9.2. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций. Классификация окислительно-восстановительных реакций.....	99
9.3. Окислительно-восстановительные системы и потенциалы ....	102
9.4. Потенциал, или электродвижущая сила реакции.....	106
9.5. Направление протекания окислительно-восстановительной реакции.....	111
9.6. Влияние различных факторов на значения потенциалов и направление протекания окислительно-восстановительных реакций.....	113
9.7. Глубина протекания окислительно-восстановительных реакций.....	115
<b>10. Комплексные соединения в аналитической химии .....</b>	<b>117</b>
10.1. Строение комплексных соединений.....	117
10.2. Номенклатура комплексных соединений .....	123
10.3. Равновесие в растворах комплексных соединений.....	126
10.4. Условные константы устойчивости и нестойкости комплексных соединений.....	130

10.5. Влияние различных факторов на процессы комплексообразования в растворе.....	133
10.6. Применение комплексных соединений в химическом анализе .....	135
<b>Рекомендуемая литература .....</b>	<b>141</b>

---

Учебное издание

**Сибриков Сергей Георгиевич**

# **ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Редактор, корректор Л.Н. Селиванова  
Компьютерная верстка И.Н. Ивановой

Подписано в печать 10.07.2006 г. Формат 60×84/16.  
Бумага тип. Усл. печ. л. 8,37. Уч.-изд. л. 5,22.  
Тираж 100 экз. Заказ .

Оригинал-макет подготовлен  
в редакционно-издательском отделе ЯрГУ.

Ярославский государственный университет.  
150 000 Ярославль, ул. Советская, 14.

Отпечатано  
ООО «Ремдер» ЛР ИД № 06515 от 26.10.2001  
г. Ярославль, пр. Октября, 94, оф. 37 тел. (0852) 73-35-03