

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации  
ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет»

Л.П. Поддубных, Т.В. Ступко

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Курс лекций

*Рекомендовано научно-методическим советом Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Красноярский государственный аграрный университет» для внутривузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 260200.62 «Продукты питания животного происхождения», 260100.62 «Продукты питания из растительного сырья», 111900.62 «Ветеринарно-санитарная экспертиза»*

Красноярск 2014

ББК 24.4  
П 44

*Рецензенты:*

*Г.В. Бурмакина, д-р хим. наук, главный научный сотрудник  
ИХХТ СО РАН*

*Н.А. Булгакова, канд. хим. наук, доцент кафедры химии  
Красноярского государственного педагогического университета  
им. В.П. Астафьева*

*Поддубных, Л.П.*  
П 44 **Аналитическая химия:** курс лекций / *Л.П. Поддубных,  
Т.В. Ступко* / Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2014. – 140 с.

В издании рассмотрены современные представления о реакциях в растворах, системно изложены основные теоретические вопросы аналитической химии, принципы качественного и количественных методов анализа.

Предназначено для внутривузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 260200.62 «Продукты питания животного происхождения», 260100.62 «Продукты питания из растительного сырья», 111900.62. «Ветеринарно-санитарная экспертиза». Может быть использовано студентами всех направлений и специальностей, изучающих аналитическую химию.

ББК 24.4

© Поддубных Л.П., Ступко Т.В., 2014  
© Красноярский государственный  
аграрный университет, 2014

## ВВЕДЕНИЕ

Аналитическую химию студенты Красноярского государственного аграрного университета изучают во втором или третьем семестре. Освоение предмета включает в себя лекции, лабораторные занятия, а также самостоятельную работу студентов и итоговый контроль.

В последние годы книги по аналитической химии хорошо отражают современное состояние науки, ее роль в обществе. Учебники содержат много разнообразных сведений, обусловленных спецификой аналитической химии, находящейся на стыке многих наук.

Аналитическая химия – фундаментальная наука, занимающая видное место в ряду других химических дисциплин. Это не просто наука, накапливающая и систематизирующая знания. Без эффективного использования результатов исследований в этой области невозможно функционирование ведущих отраслей промышленности и сельского хозяйства, систем охраны окружающей среды и здравоохранения, оборонного комплекса, космических исследований, а также развитие многих смежных научных областей.

Курс лекций составлен в соответствии с программой курса «Аналитическая химия». Он содержит разделы, соответствующие рабочей программе, посвященные изучению теоретических основ химических методов анализа (качественного и количественного), на которых в основном базируется современная аналитическая химия.

Изложение учебного материала в изданной книге будет способствовать приобретению студентами основных навыков работы с учебной литературой, формированию у них стремления к самостоятельной деятельности при подготовке к лабораторным работам, а также понятий логической завершенности теоретического и практического циклов аналитической химии.

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ

## 1.1. Предмет аналитической химии

*Аналитическая химия* – это наука об определении химического состава веществ и отчасти их химического строения. Однако это определение не является исчерпывающим. Предметом аналитической химии являются также разработка методов анализа и их практическое выполнение, изучение теоретических основ аналитических методов. Поэтому в более широком понимании аналитическая химия – это наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их химической структуры.

Изучить состав вещества – это значит определить:

- 1) какие химические элементы образуют данное вещество;
- 2) в каких количественных соотношениях элементы входят в состав вещества;
- 3) какие функциональные группы входят в состав вещества;
- 4) каков изотопный состав вещества.

Как любая наука, химия преследует свои цели и задачи:

1. Разработка теоретических основ химического анализа.
2. Разработка методов анализа.
3. Анализ различных объектов.

Таким образом, *аналитическая химия является одновременно и теоретической и прикладной наукой*, так как она создает новые законы и методы анализа, изучает состав и строение многих веществ. С другой стороны, развитие аналитической химии диктуется потребностями практики.

С момента зарождения аналитической химии и по настоящее время стимулами ее развития являются:

1. Человеческая любознательность. *«Ученый изучает природу не потому, что это полезно; он изучает ее потому, что это доставляет ему удовольствие...» (А. Пуанкаре).*

2. Практические потребности общества. *«Если у общества появляется техническая потребность, то она продвигает науку вперед больше, чем десяток университетов» (Ф. Энгельс).*

## 1.2. Краткая история развития аналитической химии

Аналитическая химия прошла длительный путь развития, начало которого относится к III–IV в. до н.э., когда люди впервые научились выделять металлы из руд, получать сплавы и определять в них содержание золота и серебра.

Вот некоторые даты первых открытий в области анализа веществ:

- 310 г. до н.э. – Теофраст (Греция) описал способы проверки чистоты золота (на пробирном камне и с помощью «испытания огнем»);
- 242 г. до н.э. – Архимед (Сиракузы) проанализировал сплав золота и серебра, измерив его плотность;
- 20 г. н.э. – Витрувий (Древний Рим) изложил методику гравиметрического определения минерализации природных вод;
- 70 г. н.э. – Плиний (Рим) описал пробирную плавку (купелирование<sup>1</sup>) и качественные реакции в растворах (проверка качества квасцов).

Приемы обнаружения и определения металлов (обычно драгоценных) в рудах и выявление примесей в изделиях из этих металлов (пробирное искусство) начали формироваться в Античности, полностью сложились в Средневековье, а расцвет их пришелся на XVI век.

Пробирным искусством занимались ремесленники (рудознатцы, кузнецы, ювелиры, специалисты – «пробирщики»), а также торговцы. Знания передавались в устной форме, записываться стали только в XIV–XVII вв.

К началу XIX в. пробирное искусство было вытеснено химическими методами анализа, но отдельные его приемы применяются аналитиками до сих пор.

В 1343 г. впервые по указу короля Франции Филиппа VI Валуа была стандартизована и официально утверждена на национальном

---

<sup>1</sup>Купелирование (фр. coupelle – чашечка) – окислительное плавление сплава с золотом или серебром с целью выделения их в чистом виде. Купелирование основано на том, что свинец и другие неблагородные металлы при высокой температуре легко окисляются кислородом воздуха, тогда как золото и серебро не изменяются.

уровне методика химического анализа. В указе содержался способ определения золота в монетных сплавах с применением купелирования. Были регламентированы масса пробы, количество реагентов, детально описаны все операции и требования к весам. За любое отступление от этой методики полагалось длительное тюремное заключение.

*Алхимия и анализ.* Алхимики не изучали реальный состав веществ, но они создали предпосылки для формирования химических методов анализа. В этот период возникла идея о возможности направленного превращения веществ путем проведения химических реакций. Были разработаны техника и приемы химического эксперимента, накапливались эмпирические (опытные) знания о свойствах веществ и их растворов. Алхимики начали разработку химической терминологии.

Начиная с конца XVII в., развитие химического анализа перестало быть эмпирическим и случайным. Химический анализ стал объектом деятельности ученых.

Новый период развития аналитической химии начинается с середины VIII века, ознаменованной открытием М.В. Ломоносовым закона сохранения массы веществ, Аррениусом – теории электролитической диссоциации и Д.И. Менделеевым – периодического закона.

### ***Ученые, внесшие наибольший вклад в развитие аналитической химии***

*Роберт Бойль* (1627–1691) считается родоначальником аналитической химии как науки. Выдвинул базовые понятия «химический анализ» и «химический элемент». Научно обосновал метод гравиметрии. Развивал технику анализа. Изобрел ряд измерительных приборов. Изучал и систематически применял качественные реакции. Открыл кислотно-основные индикаторы. Указал на зависимость интенсивности окраски растворов от концентрации растворенного вещества. Систематически исследовал химический состав минеральных вод. Ввел понятие «химический анализ».

*Торберн Улаф Бергман* (1735–1784). Профессор Упсальского университета (Швеция). Крупнейший химик-аналитик XVIII века.

Усовершенствовал пробирный анализ с паяльной трубкой и создал газовый анализ. Определил содержание С и Р в чугунах и сталях, что легло в основу теории металлургии. Осознал различие между качественным и количественным анализом, ввел понятие «аналитиче-

ский реагент», сформулировал требования к реагентам. Начал разработку методов качественного анализа с применением групповых реагентов ( $H_2S$ ). Сформулировал общие принципы пробоотбора и пробоподготовки в количественном анализе. Создал гравиметрический метод осаждения и проанализировал ряд минералов.

*Антуан Лоран Лавуазье* (1743–1794). Член Парижской академии наук, директор Управления порохов и селитр. Создатель «новой химии». Автор ряда учебников. Лавуазье сформулировал закон сохранения массы веществ в химических реакциях и доказал его методом гравиметрического анализа, предложил вести расчеты по уравнениям химических реакций, установил качественный и количественный состав воздуха и вод. Он создал гравиметрический метод элементного анализа органических веществ (сожжение в кислороде), разработал способы проверки правильности результатов количественного анализа и повышения их точности.

*Йенс Якоб Берцелиус* (1779–1848). Шведский химик и минералог. Открыл ряд элементов, ввел современную систему записи химических уравнений. Создал электрохимическую теорию химической связи и на ее основе классифицировал вещества и элементы. Крупнейший химик-аналитик XIX века. Развил теорию весового анализа и разработал множество методик. Создал микроанализ и соответствующую технику лабораторных работ. Исследовал источники систематических погрешностей в весовом анализе и разработал способы их снижения. Весьма точно определил атомные массы всех известных в его время элементов (41 элемент). Лично проанализировал свыше 2000 соединений, установив их брутто-формулы, а также исследовал состав многих минералов.

*Карл Ремигий Фрезениус* (1818–1897). Немецкий химик, в 1848 г. он основал в Сельскохозяйственном институте Висбадена собственную частную химическую лабораторию, ставшую одной из лучших аналитических лабораторий Европы. Написал ставшие классическими руководства по качественному и количественному анализу. Разработал четкую схему анализа катионов и разделил металлы по отношению к сероводороду на шесть аналитических групп. Эта система была так целесообразна и хорошо продумана, что сохранила свое значение вплоть до XX века. К.Р. Фрезениус является создателем химической криминалистики. Будучи не только ученым, но и педагогом и популяризатором химических знаний, он основал «Журнал

аналитической химии», впервые разработал методику преподавания аналитической химии в вузах. Автор многих учебников.

*Вильгельм Оствальд* (1853–1932). Один из основоположников физической химии. Автор 77 книг и 300 статей. Философ, общественный деятель, нобелевский лауреат. Создал теорию ионных реакций. Осознал различие между общими и равновесными концентрациями, предложил способы вычисления и измерения равновесных концентраций. Определил сотни констант равновесия реакций в растворах. Выдвинул идею буферных растворов. Создал ионную теорию кислотно-основных индикаторов и способы подбора индикаторов при титровании слабых электролитов.

Аналитическая химия в России развивалась на первом этапе как наука, позволяющая определить состав лекарств и руд. В 1581 г. по указу Ивана Грозного была создана первая аптека, которая выполняла анализ руд. Первая лаборатория, существование которой доказано архивными документами, была создана в 1720 г. при Берг-коллегии в Петербурге по распоряжению Петра I, который сам интересовался «пробирным искусством». Сохранились его собственноручные записи методик анализа руд, найден чертеж «пробирочной печи». Известно, что лаборатории были при крупных заводах, особенно металлургических, они имели аналитическую и технологическую направленность.

Основателем химической науки в нашей стране является Михаил Васильевич Ломоносов. Он основал первую в России химическую научно-исследовательскую лабораторию.

12 октября 1748 г. М.В. Ломоносов сообщил в академическую канцелярию, что *«лаборатория, которая прошедшего августа 3-го числа при Ботаническом саду заложена, приведена со всем внешним и внутренним строением к окончанию и подрядчик Михайло Горбунов по контракту все исполнил»*.

Химические операции, применяемые в анализе, М.В. Ломоносов описал в руководстве по металлургии, в соответствии с традициями своего времени, а в 1744 г. впервые применил микроскоп для изучения химических процессов. По его инициативе и проекту в 1755 г. был основан Московский университет – первый университет России, сыгравший огромную роль в развитии науки и образования в нашей стране.

Большой вклад в развитие аналитической химии внесли и многие другие российские и советские ученые.



*Василий Михайлович Севергин* создал руководства по химическому анализу минералов, руд, минеральных вод, лекарственных препаратов, например, «Способ испытывать минеральные воды» (1800 г.), «Пробирное искусство» (1801 г.). Он предложил колориметрический метод анализа.

*Александр Михайлович Бутлеров* создал теорию строения органических соединений.

*Николай Александрович Меншуткин* организовал Русское химическое общество, которое в 1869 году стало издавать свой журнал, автор книги «Аналитическая химия» (1871 г.), переведенной на немецкий и английский язык и выдержавшей 16 изданий.

*Лев Александрович Чугаев* изучал комплексные соединения металлов с органическими реагентами. В результате этих исследований в 1905 г. был предложен диметилглиоксим как реагент для обнаружения никеля, известный во всем мире как реактив Чугаева.

*Михаил Семенович Цвет* – основатель адсорбционного метода хроматографического анализа, открывшего широчайшие возможности для тонкого химического исследования. Открытие Цвета получило широкое применение и признание с начала 1930-х годов при разделении и идентификации различных пигментов, витаминов, ферментов, гормонов и других органических и неорганических соединений, а также послужило основой для создания ряда новых направлений аналитической химии (газовая хроматография, жидкостная хроматография, тонкослойная хроматография).

*Иван Павлович Алимарин* – советский химик-аналитик, академик АН СССР, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии МГУ. Его основные научные исследования посвящены разработке методов количественного микро- и ультрамикрхимического анализа минералов, руд и металлов. Он развил теоретические представления и разработал практику определения следов примесей в веществах высокой чистоты. Впервые в СССР применил метод нейтроно-активационного определения примесей в полупроводниках. Разработал теоретические основы разделения и определения редких элементов с применением органических реактивов. Опубликовал около 500 научных работ.

*Юрий Александрович Золотов* – заведующий кафедрой аналитической химии МГУ, действительный член РАН, директор Института общей и неорганической химии РАН, Президент Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (1991–1995), главный ре-

дактор «Журнала аналитической химии». Выдающийся ученый в области аналитической химии. Развил теорию жидкость-жидкостной экстракции элементов. Ввел понятие о гибридных методах анализа. Совместно с сотрудниками разработал много методов анализа с использованием концентрирования. Под его руководством и при его активном участии решены практически важные задачи в области анализа высокочистых веществ, объектов окружающей среды, а также специальные задачи. Автор более 800 научных публикаций и 30 патентов, более 30 книг – монографий, справочников, учебных пособий. Книги Ю.А. Зотова изданы на русском, английском, немецком, японском и румынском языках.

В настоящее время аналитическая химия как область науки перестала быть только частью химии, она превратилась в крупную самостоятельную дисциплину. Связано это в основном с мощным расширением арсенала методов анализа, среди которых химические, физические, биологические.

Аналитическая химия, аналитическая служба решают, или должны решать, множество жизненно важных задач в государстве и обществе. Это контроль производственных процессов, диагностика в медицине, мониторинг объектов окружающей среды, обеспечение нужд военных, криминалистов, археологов.

Развивается новая общая теория, включающая, например, метрологию анализа. Резко возросли возможности химического анализа в части чувствительности и быстроты. Многие методы позволяют одновременно определять несколько десятков компонентов.

Обычными становятся анализы без разрушения анализируемого образца, на большом расстоянии, в потоке, в отдельной микроскопической точке или на поверхности. Математизация и компьютеризация значительно расширили возможности известных методов и позволили создать принципиально новые.

### **1.3. Методы аналитической химии**

Исследователь, прежде чем приступить к выполнению какой-либо аналитической задачи, строит ее абстрактную модель.

Обобщенная модель, отражающая основные этапы аналитического исследования, называется аналитическим циклом (рис.1) и состоит из следующих этапов:

1. Общая постановка задачи.
2. Постановка конкретной аналитической задачи.
3. Выбор принципа, метода и методики анализа.
4. Пробоотбор.
5. Пробоподготовка.
6. Проведение анализа.
7. Расчеты.
8. Обработка результатов.

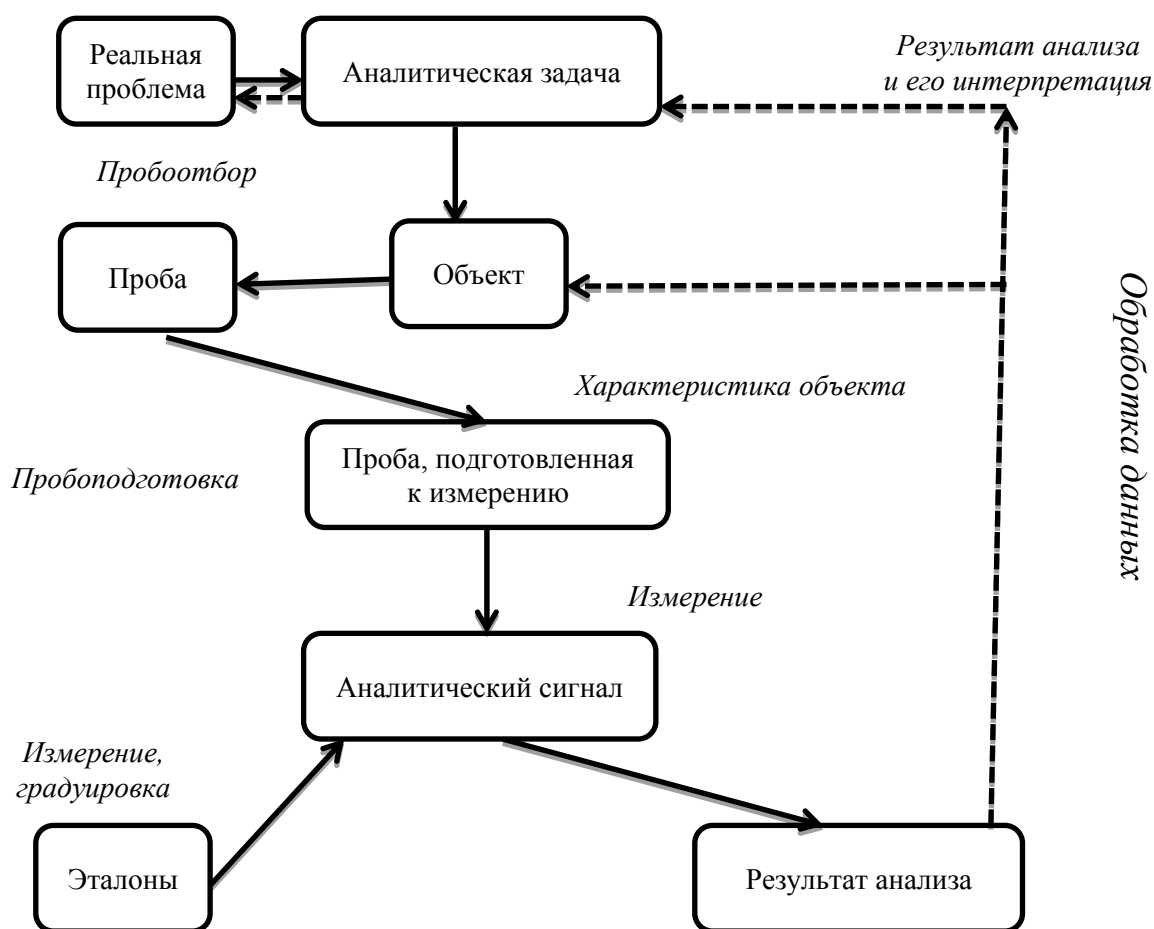


Рис. 1. Аналитический цикл

В аналитической химии используются методы разделения и методы определения. Основной задачей методов разделения является, главным образом, отделение мешающих компонентов или выделение нужного компонента в виде, пригодном для определения. Однако часто определение интересующего компонента производится непосредственно в пробе без предварительного разделения. В некоторых

случаях методы разделения и определения настолько тесно связаны между собой, что составляют единое целое.

### ***Классификация методов определения***

В зависимости от поставленной задачи аналитическую химию делят на *качественный и количественный анализ*.

*Качественный анализ* заключается в обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество.

*Количественный анализ* заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества.

В зависимости от того, какие компоненты следует определить, различают следующие виды анализа (табл. 1).

*Таблица 1*

#### **Классификация методов анализа по объектам определения**

Вид анализа	Объект определения	Объект анализа
Изотопный	Изотопы	Атомная энергетика, экология, медицина, археология
Элементный	Элементы	Повсеместно
Вещественный	Форма элемента (степень окисления и другие)	Химическая технология, экология, геология, металлургия
Молекулярный	Состав и структура молекул в сложном материале	Медицина, химическая технология, экология, криминалистика
Функциональный (структурно-групповой)	Совокупность молекул с близкими свойствами (спирты, моносахариды), функциональные группы	Химическая технология, пищевая промышленность, медицина
Фазовый	Отдельные фазы (графит в стали)	Металлургия, геология, стройматериалы

По массе или объему анализируемого вещества методы анализа подразделяются на пять видов (табл. 2), а по природе объекта на 1) анализ неорганических веществ и 2) анализ органических веществ.

По измеряемому свойству вещества все методы химического анализа делятся на: 1) химические; 2) физические; 3) физико-химические; 4) биологические.

Таблица 2

**Классификация методов анализа по массе  
или объему вещества**

Вид анализа	Масса пробы, г	Объем раствора, мл
Макроанализ	>0,1	10-1000
Полумикроанализ	0,01-0,1	0,1-10
Микроанализ	<0,01	0,01-1
Субмикроанализ	0,0001-0,001	<0,01
Ультрамикроанализ	<0,0001	<0,001

Химические методы анализа основаны на химических реакциях, сопровождающихся наглядным внешним эффектом, – выделением газа, выпадением осадка, изменением окраски. Физические методы анализа используют для изучения физических свойств вещества при помощи приборов. К ним относятся спектральные, ядерно-физические методы анализа, рентгеноструктурный анализ. Физико-химические методы основаны на измерении физико-химических свойств вещества, изменяющихся в результате химической реакции, например, потенциометрия – изменение электродного потенциала, кондуктометрия – изменение электропроводности и др. В отдельную группу следует выделить биологические методы анализа.

**1.4. Химические методы анализа. Качественный анализ.  
Идентификация соединений**

Химические методы анализа основаны на проведении аналитической реакции между определяемым веществом X и каким-либо реагентом R:



Внешние эффекты, по которым можно судить о протекании той или иной реакции, называются аналитическим сигналом. Происходящие изменения называются аналитической реакцией, а вещества, вызвавшие эти изменения, – химическими реагентами.

Химические методы можно применять в растворах («мокрый путь» анализа), или с твердыми веществами без использования растворителя («сухой путь» анализа). «Сухим путем» осуществляют пирохимический анализ: твердое вещество нагревают, летучие соли окрашивают пламя в соответствующий цвет или сплавляют твердые вещества и получают «перлы» разной окраски.

*Качественный анализ* заключается в обнаружении отдельных элементов или ионов, входящих в состав анализируемого вещества, с помощью аналитических реакций.

*Аналитическими* являются только те реакции, которые сопровождаются внешним эффектом. Это может быть:

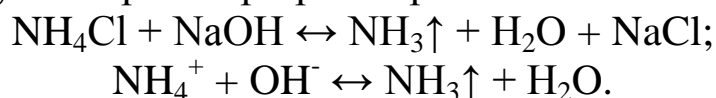
- выделение газа;
- изменение окраски раствора;
- выпадение осадка;
- растворение осадка;
- образование кристаллов характерной формы.

Аналитические реакции должны соответствовать определенным требованиям:

1. *Среда раствора.* Например, AgCl растворяется в NH<sub>3</sub> –  
$$\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O},$$

поэтому он может быть получен преимущественно в кислой среде.

2. *Температура.* Например, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> обнаруживают действием щелочи на исследуемый раствор при нагревании.



3. *Концентрация анализируемого вещества.*

По значению концентрации определяемого вещества различают реакции высокочувствительные и малочувствительные.

Для оценки чувствительности используются две количественные характеристики:

1. Предел обнаружения (открываемый минимум) – наименьшее количество иона, которое теоретически удастся обнаружить с помощью данной реакции.

2. Минимальная определяемая концентрация (предельное разбавление) показывает, при какой концентрации раствора (разбавлении) реакция еще дает положительный результат.

*Аналитические реакции должны:*

- Протекать с большой скоростью.
- Равновесие должно устанавливаться за несколько секунд, или, в крайнем случае, за несколько минут.
- При установившемся равновесии степень превращения реагирующих веществ должна быть высокой, желательно 100 %.
- Реакция должна соответствовать определенному стехиометрическому коэффициенту.

*Аналитические реакции бывают:*

1. *Селективные (избирательные)* – реакции, которые дают сходные эффекты лишь с ограниченным числом ионов.

Например,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и другие образуют с  $\Gamma$  осадки. Чем меньше таких ионов, тем выше избирательность.

2. *Специфические* – реакции, которые позволяют обнаружить ион в присутствии других ионов.

Примером реакции с участием специфического реагента является выделение газообразного  $\text{NH}_3$  при действии сильных оснований (KOH или NaOH) на вещество, содержащее ион  $\text{NH}_4^+$ . Ни один катион не мешает обнаружению иона  $\text{NH}_4^+$ , потому что только он реагирует со щелочами с выделением  $\text{NH}_3$ .

Реакции в растворах бывают преимущественно между ионами, поэтому аналитические реакции позволяют обнаружить не вещество, а ионы.

К реагентам (R) предъявляют специальные требования:

1. Они должны обладать высокой степенью чистоты (содержать минимальное количество примесей). В анализе в основном используют R:

- «Химически чистый» – «х.ч.». Содержание основного компонента более 99 %.
- «Чистый для анализа» – «ч.д.а.». Содержание основного компонента до 99,9 %.
- «Особо чистый» – «о.с.ч.». Такая квалификация установлена для веществ высокой чистоты. «О.с.ч.» содержат примеси в таком незначительном количестве (менее 0,1 %), что они не влияют на основные специфические свойства веществ.

2. Реагенты должны быть максимально доступны, недороги, нелетучи, безопасны.

3. Должны обладать необходимой реакционной способностью.

Реагенты бывают:

1) *Общими*. К общим реагентам относят те, которые взаимодействуют со многими ионами. Например, реакции взаимодействия со щелочами, растворами аммиака, кислотами, растворимыми фосфатами.

2) *Групповыми*. Групповые реагенты служат для отделения одной группы ионов от другой. Групповой реагент должен удовлетворять следующим требованиям:

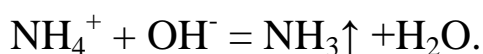
- все ионы, входящие в состав данной группы, под действием группового реагента должны полностью переходить в осадок;
- осадок ионов одной группы не должен даже частично захватывать ионы других групп;
- в составе группового реагента не должно быть ионов, присутствие которых собираются проверять в ходе дальнейшего анализа;
- полученный осадок должен легко растворяться при изменении pH;
- избыток добавленного реагента не должен мешать дальнейшему анализу, или должен легко удаляться из раствора.

Групповыми реагентами являются карбонат аммония, сульфид аммония, сероводород и другие.

3) *Селективными*. Селективными реагентами являются такие реактивы, которые взаимодействуют с небольшим числом ионов. Селективность реагента можно повысить одним из приемов:

- выбрав оптимальное значение pH;
- переведя продукт реакции в другую фазу;
- маскируя мешающий компонент, переведя его в форму, не мешающую основной аналитической реакции.

4) *Специфическими*. Специфическими реагентами являются такие реагенты, которые взаимодействуют с одним ионом. Специфических реактивов очень немного. Примером может служить щелочь, применяемая для обнаружения ионов аммония, а также крахмал, позволяющий открывать иод.





Есть два вида качественного анализа:

1. **Дробный анализ.** Не предполагает предварительного разделения компонентов пробы. В дробном методе используют специфические реагенты, которые позволяют обнаружить любой ион в присутствии других ионов. Ионы обнаруживают в отдельных порциях исследуемого раствора, добавляя соответствующие реагенты.

Для дробного метода характерны следующие особенности:

1) определяемый ион обнаруживают в любой последовательности в отдельных пробах;

2) исключаются процессы выпаривания и прокаливания и промывание осадка, так как обычно анализируют фильтрат.

*Недостатки:*

1) мало специфических реагентов;

2) чем меньше селективность реакций, тем больше ошибка.

2. **Систематический анализ.** При систематическом анализе используют групповые реагенты. Из пробы сложного состава последовательно выделяют более простые по составу группы – фракции. В зависимости от состава смеси применяют разные методы фракционирования – осаждение, экстракцию, сорбцию, возгонку, хроматографическое разделение. Каждый ион обнаруживают после того, как удалены другие ионы, мешающие своим присутствием.

*Недостатки:*

1) громоздкость и длительность выполнения анализа;

2) потери обнаруживаемых ионов, если они находятся в малых количествах.

Реакции обнаружения отдельных ионов чередуются с реакциями отделения их друг от друга. Таким образом, при систематическом методе анализа наряду с реакциями открытия отдельных ионов приходится прибегать также к реакциям отделения их друг от друга. Для разделения пользуются различиями в растворимости аналогичных соединений разделяемых ионов или различиями в летучести соответствующих соединений (выпаривают растворы).

При использовании систематического метода анализа катионы и анионы делят на группы.

В зависимости от того, какой групповой реагент используют для разделения групп ионов, в аналитической химии различают следующие основные *схемы классификации катионов*:

1. *Сероводородная (сульфидная) схема* (рис. 2), основанная на образовании сульфидов. В сероводородном методе катионы объединены в пять аналитических групп (табл. 3). Эта классификация явля-

ется одной из самых удачных и распространенных, так как наиболее полно отражает зависимость между свойством, которое лежит в основе аналитического метода, и положением элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева.

Таблица 3

**Сероводородная (сульфидная) классификация катионов**

Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды нерастворимы в воде		
Карбонаты растворимы в воде	Карбонаты нерастворимы в воде	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах	
I	II	III	IV	V
$K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ и др.  Группового реагента нет	$Ba^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ и др.  Групповой реагент $(NH_4)_2CO_3$	$Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Zn^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Fe^{3+}$ и др.  Групповой реагент $(NH_4)_2S$	$Cu^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Hg^{2+}$ и др.  Групповой реагент $H_2S$ в присутствии $HCl$	$Ag^+$ , $Hg_2^{2+}$ и др.  Групповой реагент $HCl$

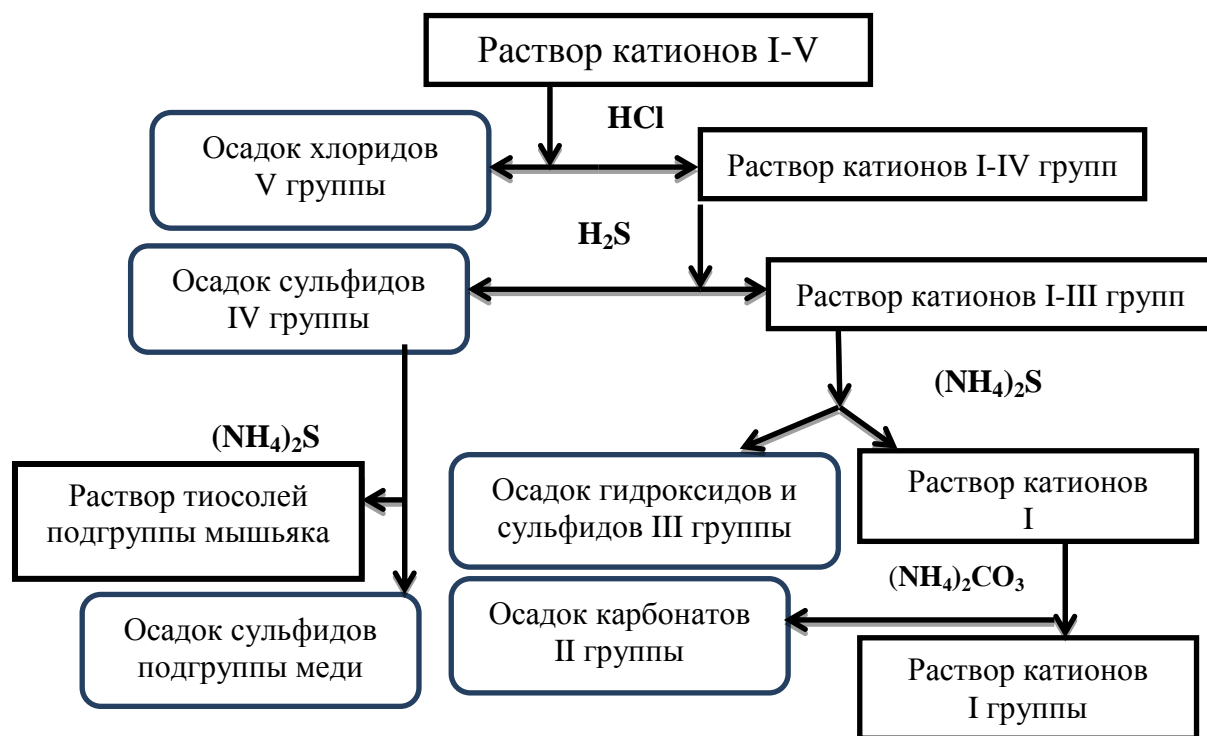


Рис. 2. Сероводородная схема анализа смеси катионов.

Анализ основан на широком использовании в качестве реагента сероводорода и сульфидов в качестве осадителей и на разной растворимости сульфидов катионов разных аналитических групп. Для него характерны большая четкость разделения и высокая чувствительность используемых реакций. Недостаток этого метода состоит в том, что  $H_2S$  ядовит и имеет неприятный запах.

2. *Кислотно-основная схема*, основанная на взаимодействии катионов с некоторыми кислотами и основаниями. По этой классификации катионы делятся на шесть групп (табл. 4).

Таблица 4

### Кислотно-щелочная классификация катионов

Номер, название аналитической группы	Катионы, входящие в состав группы	Групповой реагент, характеристика группы
I	$K^+, Na^+, NH_4^+$	Группового реагента нет. Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде
II (хлоридная группа)	$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$	Разбавленная $HCl$ . В осадок выпадают хлориды, нерастворимые в воде
III (сульфатная группа)	$Ba^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}$	Разбавленная $H_2SO_4$ . Выпадают в осадок сульфаты, нерастворимые в воде и кислотах
IV (амфолитная группа)	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}$	Избыток $NaOH$ , или $KOH$ . В фильтрате: $[Al(OH)_4]^-$ , $[Cr(OH)_4]^-$ $[Zn(OH)_4]^{2-}$ , $[Sn(OH)_4]^{2-}$ $[Sn(OH)_6]^{2-}$
V (гидроксидная группа)	$Mg^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, As^{3+}, As^{5+}$	Избыток $NH_4OH$ . В осадок выпадают гидроксиды, $Mg(OH)_2$ , $Bi(OH)_3$ , нерастворимые в растворах щелочей $NH_4OH$
VI (аммиакатная группа)	$Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}$	Избыток $NH_4OH$ . В фильтрате – комплексные аммиакаты: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ , $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ , $[Hg(NH_3)_6]^{2+}$

Кислотно-щелочная схема систематического анализа смеси катионов не требует применения токсичного сероводорода. В основе использование кислотно-основных свойств неорганических соединений (рис. 3).

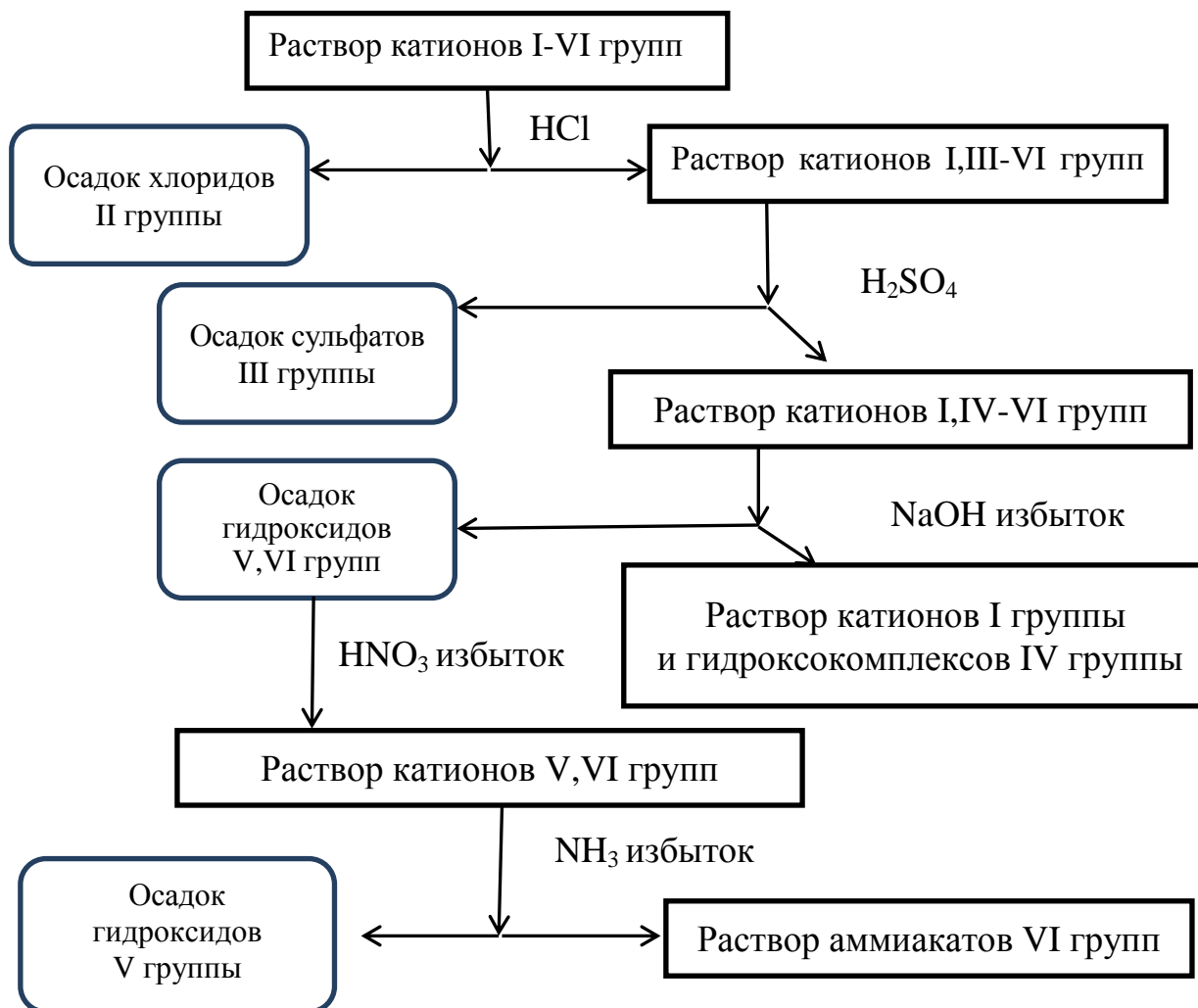


Рис. 3. Кислотно-щелочная схема анализа смеси катионов

Недостаток схемы заключается в том, что определяется меньшее число ионов.

3. Аммиачно-фосфатная схема, основанная на использовании различной растворимости фосфатов в воде, кислотах, щелочах и водном растворе аммиака. Принято разделение катионов на пять аналитических групп.

4. Сульфидно-щелочная схема, основным реагентом в которой является сульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Эта классификация основана по существу для замены сероводорода другими соединениями. Катионы делятся на пять групп.

Общепринятой **классификации анионов** не существует. Наиболее часто используется классификация, основанная на их отношении к двум реагентам – хлориду бария  $\text{BaCl}_2$  и нитрату серебра  $\text{AgNO}_3$ . В этом случае анионы можно разделить на три аналитические группы (табл. 5).

Таблица 5

### Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Наблюдение
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	$\text{BaCl}_2$ (нейтральная или слабощелочная среда)	Осадок
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}^{2-}$	$\text{AgNO}_3$ (азотнокислый раствор)	Осадок
III	$\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$	Нет	Нет осадка с $\text{BaCl}_2$ и $\text{AgNO}_3$

$\text{BaCl}_2$  с анионами I группы образует малорастворимые соединения –  $\text{BaSO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ . Первые три из них легко растворяются в  $\text{HCl}$  и даже в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , поскольку образуются более слабые кислоты, чем  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а  $\text{BaSO}_4$  не растворяется даже в  $\text{HCl}$ , поэтому реакцию нужно проводить только в нейтральной или слабощелочной среде.

Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  с анионами II группы образует малорастворимые соединения. С помощью  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{HNO}_3$  можно отделить анионы II группы от анионов I группы, потому что их соединения с ионом  $\text{Ag}^+$  растворяются в  $\text{HNO}_3$ .

К III группе относятся анионы  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , которые не имеют группового реагента, так как их соли хорошо растворимы в воде.

## 1.5. Основные понятия и законы, используемые в аналитической химии

Основополагающим законом аналитической химии, как и всей химической науки, является *периодический закон*, открытый Д.И. Менделеевым в 1869 году.

Согласно этому закону, атомы и ионы характеризуются рядом свойств, определяющих их химическое поведение, местоположение в

аналитических классификациях и возможности качественного и количественного анализа.

В основе количественных методов анализа лежат:

1. *Закон эквивалентов* – вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

2. *Закон постоянства состава* – каждое вещество имеет одинаковый качественный и количественный состав независимо от способов его получения.

### ***Термины и понятия, употребляющиеся при вычислениях в аналитической химии***

1. *Моль* – количество вещества, содержащее столько структурных единиц (атомов, молекул или ионов), сколько их содержится в 12 г изотопа углерода ( $C^{12}$ ).

2. *Молярная масса вещества* ( $M$ ) – масса одного моля вещества (г/моль), равная отношению массы вещества ( $m$ , г) к его количеству в молях ( $n$ ):

$$M = \frac{m}{n} .$$

3. *Эквивалент* – условная или реальная частица, которая может присоединять или отдавать один электрон в реакциях окисления-восстановления, или присоединять, замещать или отдавать протон, или другой ион со степенью окисления 1 в реакциях ионного обмена.

4. *Фактор эквивалентности* ( $f_{\text{ЭКВ}}$ ) – число, показывающее, какая доля реальной единицы вещества реагирует (эквивалентна) с одним ионом водорода в кислотно-основной реакции или одним электроном в окислительно-восстановительной.

Значения фактора эквивалентности могут меняться от того, в какой конкретной реакции участвует данное вещество.

Например, фактор эквивалентности  $KMnO_4$  в кислой среде:

$$f_{\text{ЭКВ.}} KMnO_4 = 1/5.$$

Фактор эквивалентности серной кислоты  $H_2SO_4$  равен 1/2, если замещаются 2 иона водорода (образуются сульфаты –  $Na_2SO_4$ ), и 1, если замещается 1 ион водорода (образуются гидросульфаты –  $NaHSO_4$ ).

5. *Молярная масса эквивалента* ( $M_{\text{ЭКВ.}}$ ) – масса одного моля эквивалентов вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу  $M$ :

$$M_{\text{экв}} = f_{\text{экв}} \cdot M \text{ (г/моль)}.$$

Например, молярная масса эквивалента серной кислоты равна:  $1 \cdot 98 = 98$  г/моль (образуются сульфаты) и  $1/2 \cdot 98 = 49$  г/моль (образуются гидросульфаты), а хлороводородной –  $1 \cdot 36,5 = 36,5$  г/моль.

### Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность качественного анализа? Приведите примеры химических и физических методов качественного анализа. В чем сущность «сухого» и «мокрого» способов выполнения аналитических реакций?

2. Приведите классификацию методов анализа в зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения операций.

3. Какие реакции называются аналитическими? Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям. Их чувствительность и селективность.

4. В чем заключается сущность дробного метода анализа? Когда он используется? Приведите примеры.

5. В чем заключается сущность систематического анализа? Какие реагенты называют групповыми? Приведите примеры групповых реагентов, используемых в сульфидной классификации катионов. Почему катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  не имеют группового реагента?

6. Какие реакции называются специфическими, а какие селективными? Что такое маскирование ионов и для чего оно используется? Приведите примеры и напишите уравнения реакций.

7. Аналитические классификации катионов и их связь с Периодической системой Д.И. Менделеева. Объясните на примере сульфидной классификации.

8. Почему катионы  $\text{NH}_4^+$  открывают в предварительной пробе? Какие реакции используются для их обнаружения? Опишите методику удаления катионов аммония.

9. В чем особенность классификации анионов? Почему большинство анионов обнаруживают дробным методом? Приведите примеры.

10. Опишите основные операции и последовательность их выполнения при анализе сухого вещества или смеси веществ неизвестного состава.

## 2. РАСТВОРЫ

### 2.1. Основные понятия

С понятием «растворы» мы сталкиваемся тогда, когда рассматриваем вещество, которое распределено в виде частиц внутри другого вещества (растворителя). Такие системы называются *дисперсными*.

*В дисперсных системах различают:*

- 1) *дисперсную фазу* – мелкораздробленное вещество;
- 2) *дисперсионную среду* – однородное вещество, в котором распределена дисперсная фаза (растворитель).

*По числу фаз дисперсные системы делят:*

- 1) на *гомогенные* – системы, состоящие из одной фазы;
- 2) *гетерогенные* – системы, состоящие из 2 фаз и более.

#### *Гетерогенные системы*

1. *Суспензии* – это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой является твердое вещество, дисперсионной средой – жидкость (например, раствор глины в воде).

2. *Эмульсии* – это дисперсные системы, в которых и дисперсная фаза, и дисперсионная среда несмешивающиеся жидкости (молоко, кровь). Эмульсии и суспензии содержат частицы размером более 100 нм ( $10^{-9}$  м).

3. *Коллоидные растворы* – это высокодисперсные системы, в которых размер частиц колеблется от 1 до 100 нм ( $10^{-9}$  –  $10^{-7}$  м), например, клеточные растворы, коллоидный раствор серы).

*Гомогенные системы* состоят из одной фазы. К ним относятся *истинные растворы*.

*Растворы* – это *гомогенные системы, состоящие из двух или более компонентов*.

Раствор состоит из *растворенных веществ и растворителя*, то есть среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов.

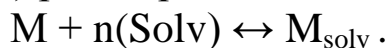
*По агрегатному состоянию* растворы бывают:

- 1) твердые (разнообразные сплавы);
- 2) жидкие;
- 3) газообразные (воздух).



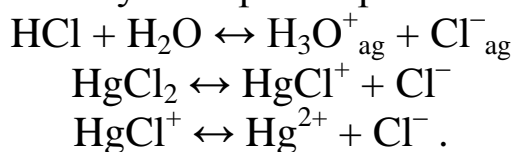
Растворителями являются вода, спирт, органические вещества, газы, металлы и т.д. Образование раствора – сложный физико-химический процесс, включающий сольватацию, диссоциацию, ассоциацию, комплексообразование, гидролиз, изомеризацию, кислотно-основные превращения, окислительно-восстановительные реакции.

*Сольватация* (лат. solvo – растворяю) – диполь – дипольное или ион-дипольное взаимодействие молекул растворителя с частицами (ионами или молекулами) растворенного вещества.



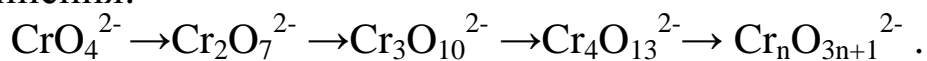
Для водного растворителя сольватация называется гидратацией. В результате сольватации образуются сольваты (гидраты) – соединения определенного или чаще неопределенного состава. Сольватация влияет на термодинамические и другие свойства раствора; ею обусловлены электролитическая диссоциация электролитов в полярных растворителях, растворимость неэлектролитов, многие жидкофазные химические реакции.

*Электролитическая диссоциация* – процесс распада вещества на ионы, происходящий вследствие электростатического взаимодействия его с полярными молекулами растворителя.

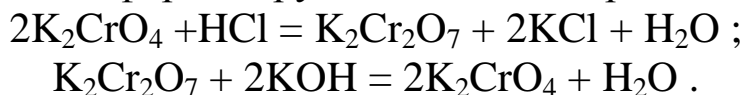


*Ассоциация* (от лат. accosiare – соединять) – объединение простых молекул или ионов в более сложные, не вызывающих изменений химической природы вещества. Степень ассоциации ионов зависит от природы растворителя, электролита, температуры, концентрации раствора.

*Полимеризация.* В растворах часто образуются многочисленные полисоединения:

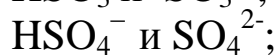
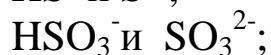
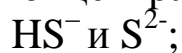


Переход одних форм в другие зависит от среды.

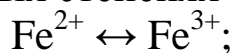


*Изомеризация.* В растворе многие органические вещества и некоторые неорганические вещества могут находиться в виде различных изомеров, легко переходящих друг в друга. Такая изомерия называется таутомерией. При этом устанавливается таутомерное равновесие, и вещество одновременно содержит молекулы всех изомеров (таутомеров) в определенном соотношении.

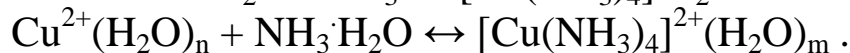
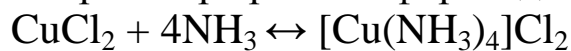
*Кислотно-основные процессы.* При разных значениях рН и разных концентрациях в растворе существуют разные формы ионов:



*Окислительно-восстановительные процессы.* Это обратимые процессы в зависимости от рН, концентрации окислителя или восстановителя, температуры; в растворе могут находиться катионы в разных степенях окисления:

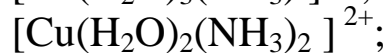
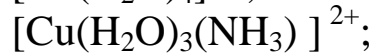
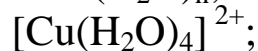
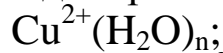


*Комплексообразование.* Этот процесс приводит к одновременному существованию в растворе разных форм одного вещества.



Все эти процессы приводят к одновременному существованию в растворе разных форм одного вещества.

Одновременно в растворе находятся:



### ***Значение растворов в природе, технике и жизни человека***

1. Все химические реакции, как правило, протекают в растворах.
2. Все природные воды – растворы.
3. Воздух, которым мы дышим, – раствор.
4. Усвоение пищи связано с переводом питательных веществ в раствор.
5. Важнейшие физиологические жидкости (кровь, лимфа, клеточный сок, желудочный сок и т.д.) – растворы.

Главной количественной характеристикой жидкого раствора является *концентрация*.

*Концентрация* – это относительное содержание растворенного вещества в определенном количестве раствора или растворителя.

## 2.2. Способы выражения концентрации растворов

1. **Массовая доля растворенного вещества в растворе (процентная концентрация) показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора.**

$$\omega\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%.$$

Например, если в 100 г раствора содержится 15 г хлорида натрия, то такой раствор называется 15 %-м (это значит, что в 100 г раствора данной концентрации содержится, помимо 15 г хлорида натрия, еще 85 г воды).

2. **Молярная концентрация показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 л (1 дм<sup>3</sup>) раствора.**

$$N_M(M) = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

Например, если имеется 2 М (2 моль/л) раствор (двумолярный раствор) серной кислоты, то это значит, что в 1 л данного раствора содержится 2 моля H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98 · 2 = 196 г).

3. **Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) показывает, сколько молей эквивалента растворенного вещества содержится в 1 л (1 дм<sup>3</sup>) раствора.**

$$N_{\text{ЭКВ}}(H) = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{ЭКВ}} \cdot V}.$$

Например, если имеется 1 н раствор (однонормальный раствор) серной кислоты, то это значит, что в 1 л данного раствора содержится 1 моль эквивалента H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98:2 = 49 г). Выражается концентрация в моль(ЭКВ)/л.

4. **Титр – число г (или мг) растворенного вещества в 1 мл (1 см<sup>3</sup>) раствора.** Например, если титр серной кислоты равен 0,0049 г/мл, это означает, что каждый мл этого раствора содержит 0,0049 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Титр и нормальность связаны между собой соотношением:

$$N_{\text{ЭКВ}} = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ}}},$$

то есть нормальность раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с титром 0,0049 г/мл равна

$$N_{\text{ЭКВ}} = \frac{0,0049 \cdot 1000}{49} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Для приблизительного выражения концентрации растворов применяют термины:

1. *Концентрированный* – содержит количество растворенного вещества, сопоставимое с количеством растворителя, например, 20 %-й раствор NaCl.

2. *Разбавленный* – содержит очень малое количество вещества по сравнению с количеством растворителя, например, 0,05 %-й раствор KOH; 0,002 М раствор HCl.

Важным свойством вещества является *растворимость*, то есть способность вещества растворяться в воде или другом растворителе.

Различают вещества:

1) *хорошо растворимые*;

2) *малорастворимые*;

3) *практически нерастворимые*.

Растворимость зависит от *природы растворенного вещества, температуры и давления*. При повышении температуры растворимость возрастает.

Растворимость при определенных условиях величина *постоянная*. Это означает, что *при этих условиях в раствор переходит строго определенное число частиц*, то есть растворение происходит до какого-то предела.

*Раствор, который находится в динамическом равновесии с растворяющимся веществом, называется насыщенным*. То есть, если растворимость вещества равна, например, 20 г/л, то раствор, содержащий в 1 л 20 г этого вещества, называется насыщенным.

### Контрольные вопросы

1. Какие системы называются гомогенными, а какие гетерогенными?
2. Что такое истинный раствор?
3. Что такое концентрация раствора? Как принято ее выражать?
4. Какой раствор называется насыщенным?
5. Что называют растворимостью?
6. Какие физико-химические процессы протекают в растворах?

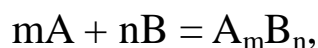
### 3. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Из курса неорганической химии известно, что скорость реакции зависит:

- от природы реагирующих веществ;
- температуры;
- наличия катализатора;
- многих других факторов.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, сформулированная Гульдбергом и Вааге (1867), получила название *закона действия масс, который означает, что скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.*

Для реакции, записанной в общем виде,



скорость реакции в соответствии с законом действия масс выражают уравнением:

$$V = kC_A^m C_B^n,$$

где  $k$  – константа скорости, характеризующая влияние природы реагирующих веществ на скорость их взаимодействия.

В гетерогенных системах скорость реакции зависит от концентрации газообразных и растворенных веществ и не зависит от массы твердого вещества.

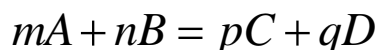
В случае обратимых реакций устанавливается химическое равновесие, при котором в системе присутствуют одновременно исходные и образующиеся вещества.

$$V = k A^m \cdot B^n.$$

В квадратных скобках указывают равновесную концентрацию вещества.

*Химическим равновесием называют такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны.*

Для системы



скорость прямой реакции

$$V_1 = k_1 A^m B^n,$$

скорость обратной реакции

$$V_2 = k_2 C^p D^q.$$

При химическом равновесии  $V_1=V_2$ , поэтому после преобразований можно записать:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C^p D^q}{A^m B^n} = K.$$

Полученное уравнение является математическим выражением закона действия масс применительно к обратимым реакциям данного типа. Оно показывает, что при обратимых реакциях равновесие устанавливается в тот момент, когда отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций исходных веществ становится величиной постоянной.

**K** – постоянная величина, которая называется *константой химического равновесия*.

*Константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции* (при данной температуре и концентрации).

Если **K=1**, то скорости прямой и обратной реакций равны.

**K>1** – преобладает прямая реакция, равновесие смещено вправо.

**K<1** – преобладает обратная реакция, равновесие смещено влево.

*Чтобы сместить равновесие, нужно подействовать избытком реагента, вызывающего это смещение.*

Из сказанного можно сделать вывод об условиях течения реакции до конца: реакции идут до конца в том случае, когда образующиеся вещества удаляются из сферы реакции, выпадают в виде осадка, или выделяются в газообразном состоянии, или если один из продуктов реакции является слабым электролитом.

Закон действия масс применим только к *неэлектролитам и слабым электролитам в разбавленных растворах*.

*Сильные электролиты и слабые электролиты в концентрированных водных растворах закону действия масс не подчиняются.*

## Связь константы равновесия с термодинамическими функциями

Состояние термодинамической системы характеризуется термодинамическими параметрами. На величину константы равновесия влияют энтальпийный и энтропийный факторы.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S,$$

$$\Delta G = -RT \ln K^T,$$

$$\ln K^T = -\Delta G/RT = -\Delta H/RT + \Delta S/R,$$

где  $G$  – энергия Гиббса;  $H$  – энтальпия;  $S$  – энтропия;  $T$  – температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная 8,314 Дж/мольК. Энтальпийный фактор характеризует энергию химических связей. Энтропийный – степень упорядоченности системы. Уравнение изобары:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Для экзотермических реакций ( $\Delta H < 0$ ) с повышением температуры термодинамическая константа равновесия уменьшается. Для эндотермических реакций ( $\Delta H > 0$ ) с повышением температуры константа равновесия растет.

Если  $K \gg 1$ , равновесие сдвинуто вправо, равновесные концентрации продуктов много больше концентрации исходных веществ. Если  $K \ll 1$ , равновесие сдвинуто влево, равновесные концентрации продуктов много меньше концентрации исходных веществ. *В анализе применимы только те реакции, для которых  $K$  достаточно высока.*

## Контрольные вопросы

1. Что называется скоростью химической реакции? Чем она характеризуется и от чего зависит?
2. Какую концентрацию вещества в растворе называют равновесной?
3. Действием каких факторов можно изменить состояние равновесия в растворе?
4. Сформулируйте закон действия масс и приведите его математическое выражение.
5. Какие особенности химической реакции отражают термодинамические характеристики?
6. Как связана энергия Гиббса с энтальпией и энтропией?

## 4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

### 4.1. Теория электролитической диссоциации

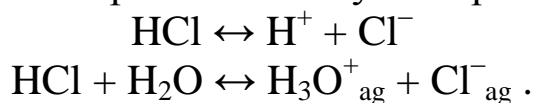
При изучении растворов кислот, оснований и солей было установлено, что многие из них, растворяясь в воде, претерпевают изменения, заключающиеся в образовании большего количества частиц в растворе (увеличивается осмотическое давление), при этом образующиеся частицы заряжены (растворы проводят электрический ток в отличие от твердых веществ). Такими частицами являются ионы. Аналогичные количества других веществ таких изменений не претерпевают.

*Вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на ионы, называются электролитами.* Электролиты хорошо проводят электрический ток. К электролитам относятся практически все основания, кислоты, соли:  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и другие.

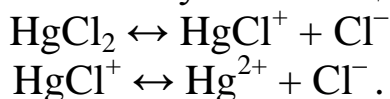
*Вещества, которые в растворах не распадаются на ионы и электрический ток не проводят, называются неэлектролитами.* К неэлектролитам относится большинство органических соединений (сахар, спирт, ПАВ) и некоторые неорганические вещества.

Теория электролитической диссоциации была впервые разработана С. Аррениусом в 1887 г.

*Электролитическая диссоциация* – процесс распада молекул вещества на ионы, происходящий вследствие электростатического взаимодействия его с полярными молекулами растворителя.



Двух- и многоосновные кислоты, основания и соли проявляют способность к постепенной или ступенчатой диссоциации.



#### *Сущность теории электролитической диссоциации*

1. Электролиты при растворении в воде распадаются на ионы (диссоциируют на «+» и «-» заряженные ионы).

2. Под действием электрического тока «+» заряженные ионы движутся к катоду (катионы), «-» заряженные – к аноду (анионы).



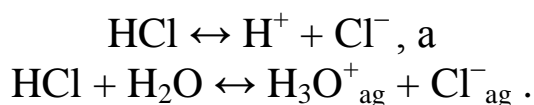
3. Диссоциация – процесс обратимый. Противоположный процесс соединения ионов в молекулу называется ассоциация. Между недиссоциированными молекулами и ионами электролитов устанавливается динамическое равновесие.

### *Механизм диссоциации*

Легче всего диссоциации подвергаются соединения с ионной связью, так как они уже состоят из ионов. Молекулы воды, представляющие собой диполи, ориентируются вокруг «+» и «-» заряженных ионов и как бы «растаскивают» их. Аналогично диссоциируют молекулы с ковалентной связью, при этом электронная пара полностью смещается к более электроотрицательному атому.

Ионы, полученные после диссоциации, окружены молекулами растворителя, то есть *сольватированы*.

Если в качестве растворителя используется вода, то процесс взаимодействия ионов с водой называется гидратацией, а ионы, окруженные молекулами воды, гидратированы. Поэтому уравнение диссоциации правильнее записывать не как



Ион водорода, содержащий одну или несколько молекул воды, называется ионом гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  и т.д.).

С точки зрения теории электролитической диссоциации:

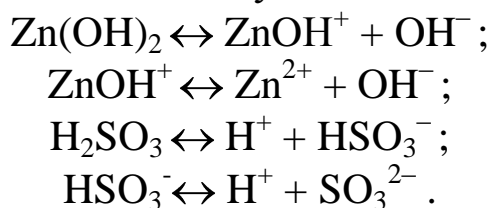
*Кислоты* – это электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве катионов только ионы водорода:



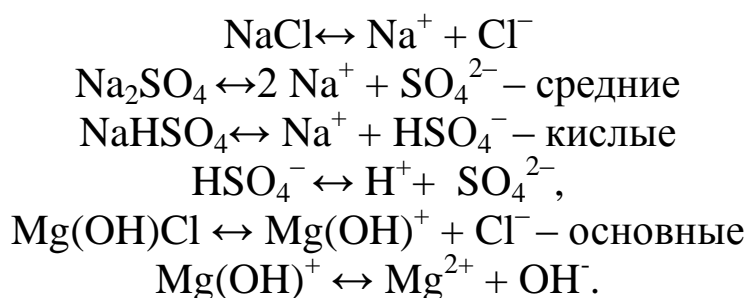
*Основания* – это электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве анионов только гидроксид-ионы:



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Для оснований, содержащих две и более гидроксогруппы, как и в случае многоосновных кислот, наблюдается ступенчатая диссоциация:



*Соли* – это электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков:



### *Количественные характеристики диссоциации*

**Степень диссоциации** – это отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы ( $n$ ), к общему числу молекул в растворе ( $N$ ):

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

Значения  $\alpha$  могут изменяться в пределах:

$$0 < \alpha < 1 \quad (0 < \alpha < 100 \%).$$

Все электролиты по значению  $\alpha$  принято делить на **сильные и слабые** (табл. 6). Это деление условно,  $\alpha$  рассчитывается обычно для 0,1 н растворов.

Таблица 6

### **Классификация электролитов по силе**

Сильные $\alpha > 0,3$	Средней силы	Слабые $\alpha < 0,03$
Некоторые кислоты HCl, HBr, HI, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub>	Некоторые кислоты HNO <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , HF	Некоторые кислоты органические H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S
Щелочи LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH, Ca(OH) <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub> , Sr(OH) <sub>2</sub>	Некоторые основания Mg(OH) <sub>2</sub>	Все остальные основания – Cu(OH) <sub>2</sub>
Соли NaCl, CuSO <sub>4</sub>	-	-

На степень электролитической диссоциации также влияют:

1. *Природа растворителя.* Степень диссоциации ( $\alpha$ ) возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости среды ( $\epsilon$ ).

2. *Полярность и поляризуемость химической связи в соединении.*

Увеличение полярности химической связи ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{HNO}_3$ ) и особенно ее поляризуемость ( $\text{HF}$  и  $\text{HI}$ ) способствует возрастанию степени электролитической диссоциации (табл. 7).

Таблица 7

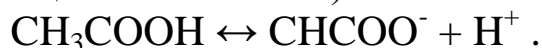
**Зависимость степени электролитической диссоциации  
от полярности молекул**

Кислота 0,1 М	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{HNO}_3$	$\text{HF}$	$\text{HI}$
$\alpha$	0,014	0,90	0,08	0,98

3. *Температура.* Процесс электролитической диссоциации обычно эндотермический, поэтому степень диссоциации у сильных электролитов увеличивается с повышением температуры.

4. *Концентрация раствора.* При увеличении концентрации степень диссоциации уменьшается.

5. *Добавление одноименных ионов.* Добавление к раствору слабого электролита одноименных ионов приводит к уменьшению степени диссоциации (принцип Ле Шателье).



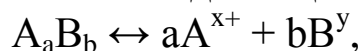
При добавлении раствора  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  концентрация  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  увеличится, равновесие сместится влево,  $\alpha$  уменьшится.

**Константа диссоциации** – это константа химического равновесия. Используется только для слабых электролитов, так как они диссоциируют частично, процесс обратимый и к нему применим закон действия масс.

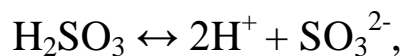
Константа диссоциации для слабых электролитов при определенных условиях – величина *постоянная*.

Для сильных электролитов констант диссоциации нет, так как они диссоциируют полностью.

Слабые электролиты. Константа диссоциации



$$K = \frac{[A^{x+}]^a [B^{y-}]^b}{[A_a B_b]} .$$



$$K = \frac{[H^+]^2 [SO_3^{2-}]}{[H_2SO_3]} .$$

### ***Взаимосвязь константы и степени диссоциации***

Если обозначить концентрацию электролита, распадающегося на 2 иона, через  $C$ , то концентрация каждого из ионов будет  $C\alpha$ , концентрация недиссоциированных молекул ( $C - C\alpha$ ) =  $C(1 - \alpha)$ , то можно получить уравнение, выражающее закон разбавления Оствальда, согласно которому степень диссоциации возрастает при уменьшении концентрации, то есть при разбавлении раствора:

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

Если  $\alpha \ll 1$ , то  $1 - \alpha \approx 1$ . Тогда

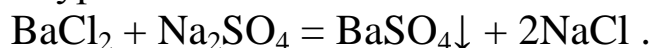
$$K = \alpha^2 C ,$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} .$$

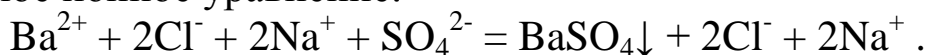
Используя теорию электролитической диссоциации, записывают все уравнения, происходящие в растворах. Все уравнения реакций, происходящих в растворах, записывают в ионной форме.

Малодиссоциирующие вещества, газообразные и выпадающие в осадок записывают в молекулярной форме, все остальные в виде ионов. Например, запишем уравнение реакции взаимодействия  $BaCl_2$  и  $Na_2SO_4$ .

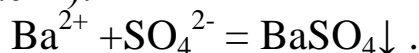
1. Молекулярное уравнение:



2. Полное ионное уравнение:



3. Сокращенное ионное уравнение (исключим ионы, повторяющиеся в левой и правой части):



## 4.2. Протолитическая теория кислот и оснований

Классическая теория электролитической диссоциации внесла большой вклад в развитие учения о растворах, но не смогла объяснить некоторые экспериментальные факты. Понятия «кислота» и «основание» постоянно менялись, водные растворы многих солей проявляли свойства кислот или оснований.

По теории Аррениуса, кислота – это соединение, которое при растворении в воде диссоциирует с образованием ионов водорода, а основание – вещество, которое диссоциирует с образованием гидроксид-ионов. Однако эти представления оказались неприемлемыми ко многим водным и неводным растворам. Например, в бензольных растворах HCl нельзя было обнаружить никаких ионов, в том числе и  $H^+$ , однако металлы в этом растворе растворялись с выделением  $H_2$ , а кислотно-основные индикаторы меняли свой цвет, то есть, несмотря на отсутствие ионов  $H^+$ , растворы проявляли свойства кислот. Недостатки теории Аррениуса сказывались и на применении ее к водным растворам некоторых соединений. Так, например, соли слабых кислот ( $Na_2CO_3$ ,  $KSCN$ ) проявляли свойства оснований, а кислые соли многоосновных кислот ( $KHSO_4$  и др.) выступали как кислоты.

Более общей теорией кислот и оснований явилась **протолитическая теория Бренстеда-Лоури** (1923). Согласно этой теории:

- *кислоты* – вещества, способные отдавать протоны в ходе химической реакции (доноры протонов), а *основания* – вещества, способные присоединять протоны (акцепторы протонов);

- *кислоты и основания – протолиты, амфотерные соединения – амфолиты.*

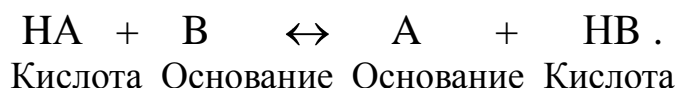
По этому определению круг веществ, называемых кислотами и основаниями, расширился. К кислотам стали относить такие ионы, как  $NH_4^+$ ,  $HSO_3^-$ , а к основаниям –  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ .

*Основной постулат:* проявление кислотных или основных свойств какого-либо вещества требует участия другого вещества с противоположной функцией. Реакция между ними обязательно включает передачу протонов от кислоты к основанию. Следовательно, реакция нейтрализации сводится к переносу протонов от кислот к основанию. Теряя протон, кислота превращается в основание, поскольку в результате обратной реакции образовавшееся вещество может присоединить протон. Аналогично основание, присоединив протон, становится кислотой.

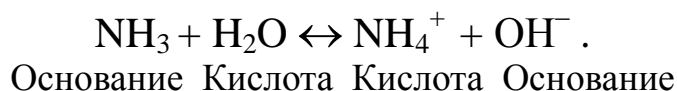
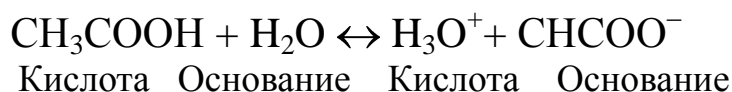
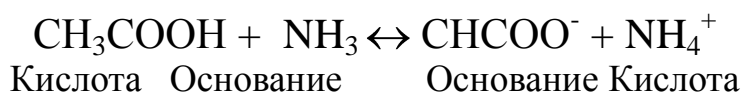
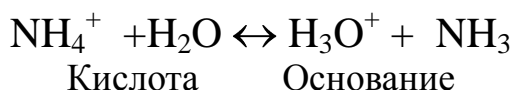
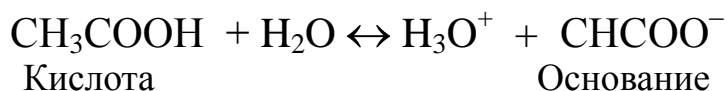
Любая реакция отщепления протона выражается уравнением:  
кислота  $\leftrightarrow$  основание +  $H^+$  .

Свободные протоны в растворе самостоятельно не существуют, они переходят от кислоты к основанию. Поэтому в растворе протекают два процесса, равновесие между которыми записывается как кислота<sub>1</sub> + основание<sub>1</sub>  $\leftrightarrow$  кислота<sub>2</sub> + основание<sub>2</sub> .

Две частицы – кислота НА и основание А, отличающиеся по своему составу на один протон, образуют сопряженную протолитическую пару и могут рассматриваться как две формы одного и того же вещества.



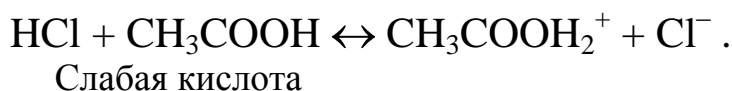
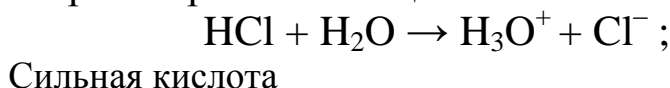
Кислотами и основаниями могут быть нейтральные молекулы или ионы:



В протолитической теории важной характеристикой растворителя является его ионизация (диссоциация), протекающая с отщеплением протона. Частный случай протолитических реакций взаимодействия частиц растворенного вещества с растворителем – протолиз.

Особую роль в реакциях протолиза играют протоны  $H^+$ . Размер  $H^+$  меньше любой другой частицы в растворе, при взаимодействии образуется сильнейшее электрическое поле.  $H^+$  внедряется в молекулу растворителя, образуя  $H_3O^+$  (ион гидроксония).

Свойства растворенного вещества зависят от растворителя:



Никакому веществу нельзя приписывать неизменные кислотно-основные свойства. Чем сильнее выражены кислотные свойства растворителя, тем слабее проявляются в этом растворителе кислотные свойства растворенных веществ и сильнее их основные свойства.

Если одним из компонентов протолитической пары является сильная кислота, то сопряженное с ней основание практически не проявляет основных свойств ( $\text{HCl} - \text{Cl}^-$ ).

Если одним из компонентов протолитической пары является слабая кислота, то сопряженное с ней основание является сильным –  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (метилат);  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_2^-$  (амид).

Чем более сильной кислотой является одна из сопряженных форм, тем более слабым основанием будет в том же растворителе другая. И наоборот.

При классификации по донорно-акцепторным свойствам обычно выделяют протонные и апротонные растворители (табл. 8).

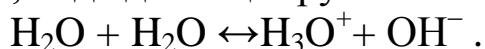
Таблица 8

### Протолитические свойства растворителей

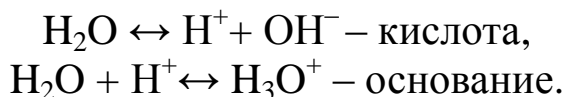
Название	Свойства	Класс
Апротонные	Не содержат подвижных протонов, малополярны, не способны участвовать в протолитических реакциях	Углеводороды $\text{C}_6\text{H}_6$ , их галогенопроизводные $\text{CCl}_4$ , $\text{CS}_2$
Протогенные (кислотные)	Легко отдают протоны, но способны и к их присоединению	Безводные $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{HCOOH}$
Протофильные (основные)	Легко присоединяют протоны, но способны и к их отдаче	Амины, амиды, $\text{N}_2\text{H}_4$ , $\text{NH}_3(\text{ж})$
Амфипротные	Одинаково и отдают и принимают протон	$\text{H}_2\text{O}$ , спирты
Протоноакцепторные	Способны только присоединять протон	Пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
Диполярные апротонные (ДАР)	Более полярные ( $\epsilon > 15$ ). Кислотно-основные свойства выражены слабо	Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , диметилформамид $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ , диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , ацетонитрил $\text{CH}_3\text{CN}$

## *Автопротолиз воды*

Амфипротные растворители в очень небольшой степени диссоциированы. Например, вода диссоциирует по схеме:



Отщепляя протон, вода является кислотой, а присоединяя протон – основанием.



Такие процессы называют реакциями автопротолиза, а константы равновесия этих реакций – константами автопротолиза.

Таким образом, теория Бренстеда-Лоури:

1) расширила круг кислот и оснований. Одно и то же вещество может быть или кислотой или основанием (в зависимости от того, с чем оно реагирует);

2) показала, что продукты взаимодействия кислот и оснований следует рассматривать как новые кислоты и основания;

3) явилась более общей и современной теорией кислот и оснований.

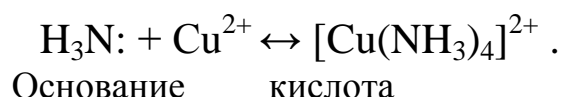
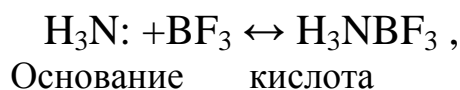
## *Теория кислот и оснований Льюиса (электронная)*

В теории Льюиса (1923 г.) на основе электронных представлений было еще более расширено понятие кислоты и основания.

Кислота Льюиса – молекула или ион, имеющие вакантные электронные орбитали, вследствие чего они способны принимать электронные пары, например, ионы водорода – протоны, ионы металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), оксиды некоторых неметаллов (например,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), ряд солей ( $\text{AlCl}_3$ ), а также такие вещества, как  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кислоты Льюиса, не содержащие ионов водорода, называются апротонными. Протонные кислоты рассматриваются как частный случай класса кислот.

Основание Льюиса – это молекула или ион, способные быть донором электронных пар: все анионы, аммиак и амины, вода, спирты, галогены.

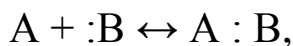
Примеры химических реакций между кислотами и основаниями Льюиса:





## **«Жесткие» и «мягкие» кислоты и основания**

При оценке «жесткости» и «мягкости» кислот и оснований учитывают их химический состав и электронное строение, а также сравнительную устойчивость образуемых ими кислотно-основных комплексов (табл. 9):



где А – кислота Льюиса; :В – основание; А:В – кислотно-основной комплекс.

*Таблица 9*

### **«Жесткие» и «мягкие» кислоты и основания**

«Жесткие»	«Промежуточные»	«Мягкие»
<b>Кислоты</b>		
$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+},$ $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Al^{3+},$ $Zn^{2+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Ln^{3+},$ $Si^{4+}, Ti^{4+}, BF_3, AlCl_3,$ $AlH_3, C_6H_5^+, RCO^+, CO_2,$ $NC^+, HHal$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+},$ $Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Bi^{3+},$ $Rh^{3+}, B(CH_3)_3, SO_2, NO^+,$ $R_3C^+, C_6H_5^+$	$CH_3Hg^+, Cu^+, Ag^+, Au^{2+},$ $Hg^+, Hg^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, BH_3,$ $R^+, RSe^+, RTe^+, I^+, Br^+,$ $RO^+, I_2, Br_2, ICN,$ карбены, тринитробензол, хиноны
<b>Основания</b>		
$H_2O, OH^-, CH_3COO^-,$ $ROH, RO, R_2O, NH_3,$ $RNH_2, F^-, Cl^-, ClO_4^-,$ $CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}$	$C_6H_5NH_2, C_5H_5NH_2, N_3^-,$ $NO_2, SO_3^{2-}, Br^-$	$H, I, CN^-, CO, R_3P, RS,$ $SCN^-, S_2O_3^{2-}, C_2H_4, C_6H_6$

«Жесткие» кислоты – акцепторы электронов с низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью, трудно восстанавливаются, их незаполненные граничные орбитали имеют низкую энергию.

«Мягкие» кислоты – акцепторы электронов с высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, легко восстанавливаются, их свободные граничные орбитали имеют высокую энергию.

«Жесткие» основания – доноры электронов с низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью, трудно окисляются, их занятые граничные орбитали имеют низкую энергию.

«Мягкие» основания – доноры электронов с высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, легко окисляются, их занятые граничные орбитали имеют высокую энергию.

Самая «жесткая» кислота – протон, самая «мягкая»  $CH_3Hg^+$ ; наиболее «жесткие» основания –  $F^-$  и  $OH^-$ , наиболее «мягкие» –  $I^-$  и  $H^-$ .

Сопоставление устойчивости кислотно-основных комплексов для различных оснований по отношению к  $\text{H}^+$  и  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , а также для кислот по отношению к  $\text{F}^-$  и  $\text{I}^-$ , позволило разделить известные кислоты и основания на группы.

Кисотно-основные взаимодействия протекают таким образом, что «жесткие» кислоты предпочтительно связываются с «жесткими» основаниями, а «мягкие» кислоты – с «мягкими» основаниями.

### *Общая теория кислот и оснований Усановича*

Наиболее общая теория кислот и оснований была сформулирована М. Усановичем в 1939 году. В основе теории лежит представление о том, что всякое кислотно-основное взаимодействие – это реакция солеобразования.

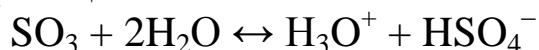
Кислота – это частица, которая может отщеплять катионы, включая протон, или присоединять анионы, включая электрон.

Основание – частица, которая может присоединять протон и другие катионы или отдавать электрон и другие анионы.

В отличие от Льюиса, Усанович в основе понятий «кислота» и «основание» использует знак заряда частицы, а не строение электронной оболочки.

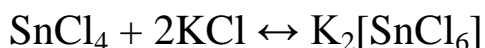
Основание – частица, которая может присоединять протон и другие катионы или отдавать электрон и другие анионы.

По Усановичу, в реакции



вода, отдавая анион  $\text{O}^{2-}$ , является основанием, а оксид серы, присоединяя этот анион, – кислотой

В реакции



тетрахлорид олова, присоединяющий анионы хлора, выступает в роли кислоты.

Таким образом, данная формулировка кислот и оснований позволяет отнести к кислотно-основным взаимодействиям и все окислительно-восстановительные реакции.

Теория Усановича фактически отменяет один из основополагающих принципов классической химии – представление о классах кислот и оснований: «кислоты и основания – это не классы соединений; кислотность и основность – это функции вещества. Будет ли вещество кислотой или основанием, зависит от партнера».

К недостаткам теории Усановича относят ее слишком общий характер и недостаточно четкую определенность формулировки понятий «кислота» и «основание».

### Контрольные вопросы

1. Какой процесс называют электролитической диссоциацией? Какие вещества называют электролитами, а какие – неэлектролитами?
2. Что называют степенью диссоциации электролита? Какие факторы на нее влияют?
3. Приведите примеры сильных и слабых электролитов.
4. Какая зависимость существует между константой и степенью диссоциации слабой кислоты? Выразите ее математически.
5. Какие вещества называют кислотами и основаниями в теории Аррениуса и в теории Бренстеда-Лоури?
6. Какие вещества называют протолитами?
7. Какие теории кислот и оснований вам известны?
8. Запишите уравнение автопротолиза воды.

## 5. СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ В РАСТВОРАХ. ТЕОРИЯ ДЕБАЯ-ХЮККЕЛЯ

Раствор – сложная многокомпонентная система, в которой может происходить большое количество взаимодействий. По этим взаимодействиям растворы можно разделить на *идеальные* и *реальные*.

Раствор *идеальный* – нет взаимодействий между частицами раствора. Раствор *реальный* – есть взаимодействие ионов и молекул, то есть взаимное влияние электрических полей ионов.

Растворы электролитов близки к идеальным только очень разбавленные – «бесконечно разбавленные».

Концентрации ионов в растворах слабых электролитов невелики, ионы находятся на большом расстоянии друг от друга, поэтому действия электростатических сил между ионами, как правило, не учитываются. Для растворов сильных электролитов характерны высокие концентрации при небольших расстояниях между ионами.

Теорию сильных электролитов предложили в 1923 г. немецкий физик и химик, один из основоположников квантовой химии, Петер Дебай и голландский физик Эрих Хюккель.

Согласно этой теории, сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциированы (ионизированы), молекулы в растворах практически отсутствуют, концентрации ионов велики, ионы оказывают влияние друг на друга. В растворе каждый ион окружен противоположно заряженными частицами – так называемой ионной атмосферой. Вследствие электростатических сил уменьшается скорость движения ионов в растворе; она тем меньше, чем меньше расстояние между ионами, то есть чем выше концентрация.

Для оценки способности ионов к химическим взаимодействиям в растворах сильных электролитов ввели понятие *активности*.

*Активность* (эффективная концентрация, согласно которой ион действует в химических реакциях) является мерой отклонения свойств реального раствора от идеального:

$$a_i = f_i \cdot C_i$$
$$a^+ = f^+ \cdot C^+; \quad a^- = f^- \cdot C^-,$$

где  $f$  – коэффициент активности.

*Активность иона равна произведению его концентрации на коэффициент активности.* Следовательно,

$$f_i = a_i / C_i,$$

то есть коэффициент активности – это отношение активности иона к его концентрации.

*Пример.* В 0,1 М растворе HCl активность ионов водорода равна 0,0814. Это означает, что в химических реакциях ион водорода действует так, как-будто его концентрация составляет не 0,1 моль/л, а только 0,0814 моль/л. Тогда коэффициент активности равен 0,814.

Коэффициент активности характеризует влияние электростатических сил на способность иона к химическим взаимодействиям. Если его величина меньше 1, то это означает, что движение иона в растворе замедлено. Если он равен 1, то ион действует в растворе согласно своей действительной концентрации. В этом случае  $a = C$  (раствор идеальный). Однако такое наблюдается лишь в растворах слабых электролитов или в очень разбавленных растворах сильных электролитов, когда расстояния между ионами растворенного вещества достаточно велики.

Обычно для сильных электролитов активность ионов заметно отличается от их концентрации. Поэтому при точных расчетах в уравнения закона действия масс должны входить активности ионов, а не их концентрации.

Уравнение для константы химического равновесия согласно закону действия масс для сильных электролитов выглядит следующим образом:

$$mA + nB = pC + qD$$

$$K_T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{f_c \cdot C^p \cdot f_d \cdot D^q}{f_a \cdot A^m \cdot f_b \cdot B^n}$$

В этом случае константа химического равновесия называется термодинамической константой. Константа равновесия, учитывающая только равновесные концентрации, называется концентрационной (реальной):

$$K_c = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

Константа, учитывающая только общую концентрацию вещества в растворе, называется условной:

$$K_o = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^m \cdot C_B^n}$$

Коэффициенты активности ионов зависят не только от концентрации сильного электролита, но и от концентраций всех посторонних ионов, присутствующих в растворе. Гилберт Ньютон Льюис (1907) ввел понятие *ионной силы* раствора электролита.

**Ионная сила раствора (I)** – величина, являющаяся мерой электростатического взаимодействия всех ионов в растворе, которая равна полусумме произведений молярной концентрации ( $C_i$ ) каждого иона на квадрат его заряда ( $z_i$ ):

$$I = 1/2 \sum C_i z_i^2$$

*Пример.* В растворе содержится 0,1 моль/л  $H_2SO_4$  и 0,1 моль/л  $Al_2(SO_4)_3$ . Рассчитать ионную силу раствора.

С учетом полной диссоциации сильных электролитов 1 л раствора содержит 0,1+0,3 моль  $SO_4^{2-}$ , 0,2 моль  $H^+$  и 0,2 моль  $Al^{3+}$ .

$$I = 1/2 \sum C_i z_i^2$$

$$I = 1/2 \cdot (0,4 \cdot 4 + 0,2 \cdot 1 + 0,2 \cdot 9) = 1,8$$

Зная ионную силу, легко можно вычислить коэффициенты активности ионов:

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

$$\lg f_i = -0,509 \cdot Z_i^2 \cdot I^{\frac{1}{2}},$$

где  $z$  – заряд  $i$ -го иона;  $I$  – ионная сила раствора;  $A$  – коэффициент, рассчитанный теоретически (при 298<sup>0</sup>К и 101325 Па в водном растворе  $A=0,509$ ). Выполняется в разбавленных растворах при  $I \leq 0,01$ .

Более точно для неорганических ионов:

$$\lg f_i = -0,509 \cdot Z_i^2 \cdot \frac{I^{\frac{1}{2}}}{(1 + Z_i \cdot I^{\frac{1}{2}})} .$$

Это уравнение называется уравнением *Дебая-Хюккеля*.

*Пример.* Рассчитайте средний коэффициент активности для 0,1М раствора гидроксида натрия.

*Решение.* Рассчитываем ионную силу по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2 ,$$

$$I = \frac{1}{2} [Na^+] Z_{Na^+}^2 + [OH^-] Z_{OH^-}^2 = \frac{1}{2} 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 = 0,1 .$$

По формуле Дебая-Хюккеля находим коэффициент активности:

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5 Z_{Na^+} Z_{OH^-} \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{0,5 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = 0,120,$$

$$f_{\pm} = 0,757 .$$

### Контрольные вопросы

1. Какой раствор называют идеальным, а какой реальным?
2. Что такое активность, коэффициент активности и ионная сила раствора?
3. Опишите основные положения теории Дебая-Хюккеля.
4. От каких факторов зависит коэффициент активности иона в растворе?
5. От каких факторов зависит концентрационная константа равновесия и от каких – термодинамическая?

## 5.1. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH

Вода является слабым электролитом и в очень малой степени диссоциирует на ионы:



или в упрощенном виде



Вода плохо проводит электрический ток, но по величине электропроводности можно рассчитать концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в чистой воде. Было установлено, что в чистой воде при 25°C  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л.

Константа диссоциации (константа равновесия) воды при 25°C согласно закону действия масс

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} .$$

Так как вода слабо диссоциирует на ионы, то

$$[\text{H}_2\text{O}] = C_M = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ моль/л, тогда}$$

$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_W$  – ионное произведение воды.

Подставив значения концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , получим

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} .$$

***Для воды и разбавленных водных растворов при постоянной температуре произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная.***

$K_W$  зависит от температуры и возрастает с ее увеличением.

Растворы, в которых концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  одинаковы, называются ***нейтральными***.

Если концентрация  $\text{H}^+$  больше, чем  $\text{OH}^-$ , – раствор ***кислый***, то есть  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л.

Если концентрация  $\text{H}^+$  меньше, чем  $\text{OH}^-$ , – раствор ***щелочной***, то есть  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л.

Если к нейтральному раствору добавить кислоты столько, чтобы ее концентрация стала, например,  $10^{-5}$  моль/л, то

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Аналогично можно определить концентрацию ионов водорода в растворе, если известна концентрация гидроксид-ионов. Например, если добавить к воде щелочи, чтобы ее концентрация стала  $10^{-3}$  моль/л, то

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Кислотность раствора можно измерять с помощью *водородного показателя рН*.

$$pH = -\lg[H^+],$$

рН изменяется от 0 до 14.

Если рН = 7 – раствор нейтральный;

рН < 7 – раствор кислый;

рН > 7 – раствор щелочной.

Для растворов щелочей может применяться гидроксидный показатель рОН.

$$pOH = -\lg[OH^-];$$

$$pH + pOH = 14.$$

### *Расчет рН растворов сильных протолитов*

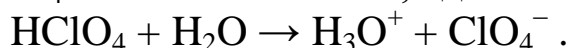
При расчете значения рН сильных кислот и щелочей используют следующие допущения:

1. Только одно вещество в растворе способно к протолиту.
2. Частица такого вещества присоединяет или отдает только один протон.
3. Протолит идет необратимо и на 100 %.
4. Влиянием ионной силы можно пренебречь.
5. Концентрация протолита высока по сравнению с концентрацией продуктов автопротолита.

Только при соблюдении всех этих условий:

$$pH = -\lg C_{\text{кисл}} = pC_{\text{кисл}}.$$

Например:  $HClO_4$  – сильная кислота, одноосновная:



Если протолит (диссоциация) идет на 100 %:

$$[H_3O^+] = C_{\text{к-ты}}; \quad pH = -\lg C_{\text{к-ты}}.$$

В водном растворе сильного основания:

$$[OH^-] = C_{\text{осн}}$$
$$[H_3O^+] = K_W / [OH^-] = K_W / C_{\text{осн}} = 10^{-14} / C_{\text{осн}}.$$

$$pH = 14 - pC_{\text{осн}}$$

$$pH = 14 - pOH.$$

*Например:*

1. Рассчитаем рН 0,01 М раствора КОН.

$$pH = 14 - pC_{\text{КОН}} = 14 + \lg 0,01 = 14 - 2 = 12.$$



2. Рассчитаем рН 0,01 М раствора НСl.

Так как НСl является сильной кислотой, для расчета рН воспользуемся формулой

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+] = C_{\text{к-ты}} = 0,01\text{M},$$

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

### ***Расчет рН растворов слабых протолитов***

Для слабой одноосновной кислоты, диссоциирующей по схеме



константа диссоциации равна:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} .$$

Поскольку  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ , а  $[\text{HA}] = C_{\text{кисл}}$ , так как кислота диссоциирует слабо, получаем:

$$\text{pH} = -\lg\sqrt{K_a C_k} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_k .$$

*Пример.* Рассчитайте рН 0,1 М раствора уксусной кислоты.

Поскольку степень диссоциации 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  мала, то можно считать, что  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кисл}} = 0,1$  моль/л, то

$$\text{pH} = -\lg\sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-1}} = 2,88 .$$

Слабые многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



Каждой ступени отвечает своя константа диссоциации:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}, \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} .$$

Эти кислоты соответственно имеют несколько значений  $K_{\text{дисс}}$ . Обычно  $K_1 \gg K_2$  в 100 и более раз, поэтому основная диссоциация протекает по первой ступени, и рН вычисляют по формуле, приведенной выше. Для слабого основания, диссоциирующего по схеме



константа диссоциации равна:

$$K_b = \frac{[Kt^+][OH^-]}{[KtOH]}.$$

Поскольку  $[Kt^+] = [OH^-]$ ; а  $[KOH] = C_{осн}$ , так как основание диссоциирует слабо, получаем:

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\lg\sqrt{K_b C_{осн}}),$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_{осн}.$$

*Пример.* Рассчитайте pH 0,1 М раствора гидроксида аммония.

Степень диссоциации 0,1 М раствора  $\alpha < 5\%$ , следовательно,  $[NH_4OH] = C_{осн} = 0,1$  моль/л, тогда

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{NH_4OH} + \frac{1}{2} \lg C_{NH_4OH}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \cdot (-1) = 11,12.$$

Слабые основания, содержащие несколько гидроксо-групп, диссоциируют ступенчато:



Так же как и многоосновные кислоты, они имеют несколько значений  $K_{дисс}$  и для расчета pH их растворов используются те же допущения, что и для расчета pH кислот.

Для амфолитов расчет pH производят по формуле:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}).$$

*Пример.* Рассчитайте pH 0,1 М водного раствора  $NH_4NO_2$ .

$NH_4^+$  – кислота;  $NO_2^-$  – основание

$$pK_a(HNO_2) = 3,16$$

$$pK_a(NH_4^+) = 14 - pK_b(NH_3) = 14 - 4,76 = 9,24$$

$$pH = 0,5 \cdot (3,16 + 9,24) = 6,20.$$

Для определения pH растворов используют **кислотно-основные индикаторы** – вещества, изменяющие окраску в зависимости от pH растворов. Индикаторы бывают:

1) щелочные – фенолфталеин (в кислой и нейтральной среде бесцветный, в щелочной – малиновый);

2) кислотные – лакмус (в кислой среде красный, в щелочной и нейтральной – синий); метиловый оранжевый (в кислой среде красный, в щелочной – желтый).

Сами индикаторы являются слабыми кислотами, их окраска обусловлена диссоциацией их молекул, то есть наличием аниона.

*Теория действия индикаторов связана с теорией электролитической диссоциации.*

Кисотно-основные индикаторы сами являются слабыми кислотами или основаниями и в растворах диссоциируют:



Молекулярная и ионная форма индикатора имеют разную окраску. При добавлении щелочи равновесие смещается вправо, а при добавлении кислоты – влево (принцип Ле Шателье):



### ***Значение рН в природе, производстве и жизни человека***

1. Все технологические процессы протекают при строго определенном значении рН.

2. Почвы имеют определенное значение рН. Отклонение рН от нормы губительно для растений.

3. рН крови имеет строго определенное значение рН (7,36) и отклонение его на 0,5 губительно для человека и животных.

4. Процессы пищеварения и обмена в живых организмах осуществляются при определенном значении рН.

5. рН широко используют при биохимических исследованиях, в клинической и фармакологической практике для характеристики кислотно-щелочных свойств биологических сред и препаратов; рН физиологических жидкостей варьирует в широких пределах (табл. 10).

*Таблица 10*

### **Значения рН для физиологических жидкостей человека**

Жидкость	Возможные колебания рН
Желудочный сок	0,9-2,0
Моча	5,0-6,5
Слюна	5,6-7,9
Желчь печеночная	6,2-8,5
Кровь (плазма)	7,25-7,44
Пот	4,2-7,8
Спинно-мозговая жидкость	7,4-7,8
Слезная жидкость	7,6-7,8
Панкреатический сок	8,6-9,0

## Контрольные вопросы

1. Запишите выражение для ионного произведения воды.
2. Что характеризует водородный показатель рН?
3. Как рассчитывается рН разбавленных растворов сильных и слабых кислот и оснований?
4. Какие вещества называются кислотно-основными индикаторами? Для чего они используются?
5. Чем объясняется изменение окраски кислотно-основных индикаторов?

## 6. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Во многих случаях аналитические реакции проводятся при определенном значении рН раствора. Для создания среды с определенным значением рН и для поддержания его неизменным во время прохождения реакции используют буферные растворы.

**Буферными растворами** называются такие растворы, в которых концентрация ионов водорода (рН) не изменяется при их разбавлении, а также при добавлении к ним небольших количеств кислоты или щелочи.

*Буферная система*, как правило, представляет собой сопряженную пару.

*Кисотно-основные (протолитические) буферные системы:*

- 1) слабая кислота и ее соль ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) – кислотная;
- 2) слабое основание и его соль ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ) – основная;
- 3) индивидуальные химические соединения ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$ ) – кислотная;
- 4) индивидуальная соль, в водном растворе которой образуется сопряженная пара  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура).

Буферные растворы называют по названию катиона или аниона: ацетатный, боратный и т.д.

В *протолитических буферных системах* в общем случае компонентами являются донор протона и акцептор протона, представляющие собой сопряженную кислотно-основную пару. В качестве *донора протонов* выступает слабая кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) или сопряженная кислота слабого основания ( $\text{NH}_4^+$ ).

*Акцептором протона* в первом случае является анион слабой кислоты ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), а во втором – слабое основание ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Состав протолитической буферной системы выражают формулами ее компонентов, причем вначале указывают формулу акцептора протона, а затем донора протона, разделяя их запятой.

Ацетатная буферная система:  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

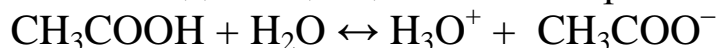
Гидрокарбонатная буферная система:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Аммиачная буферная система:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

*Кислотная буферная система*, содержащая слабую кислоту (донор протона) и соль этой кислоты (акцептор протона):  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

В системе происходят два процесса:

- один обратимый – диссоциация слабого протолита:

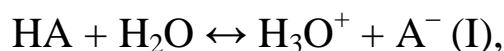


- другой необратимый – диссоциация соли:



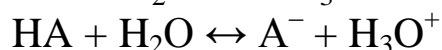
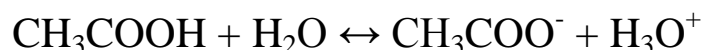
С точки зрения теории Бренстеда-Лоури, между компонентами буферной системы и растворителем возможны взаимодействия, в результате которых образуются исходные компоненты буферной системы.

Таким образом, поддерживается относительное постоянство их концентраций:



В результате этих процессов образуется *акцептор* протона ацетат-ион ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), концентрация которого в растворе определяется в основном концентрацией соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , так как образование аниона за счет диссоциации слабой кислоты в присутствии ее соли очень незначительно.

pH буферного раствора легко рассчитать, если известна концентрация обоих компонентов. Это легко сделать из выражения для константы диссоциации уксусной кислоты.



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

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{HA}]} .$$

### *Уравнение Гендерсона-Хассельбаха*

Присутствие в растворе соли уксусной кислоты подавляет протониз (диссоциацию) уксусной кислоты.

$$[\text{HA}] \approx C_{\text{кисл}}, \quad [\text{A}] \approx C_{\text{осн}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}} .$$

Так как  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – слабая кислота, то  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кисл}}$ , а  $\text{CH}_3\text{COONa}$  – сильный электролит, то  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$ . Тогда

$$[\text{H}^+] \approx K_a \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} ,$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} .$$

*Пример 1.* Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0,10 М уксусной кислоты и 0,10 М ацетата натрия.

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} ;$$

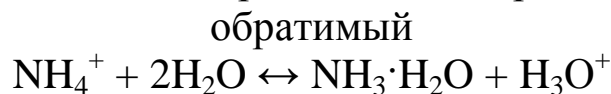
$$\text{pH} = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} + \lg(0,1/0,1) = -(-5+0,24) + 0 = 4,76.$$

*Пример 2.* Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0,10 М уксусной кислоты и 0,01 М ацетата натрия.

$$\text{pH} = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} + \lg(0,01/0,1) = 4,76 + \lg 0,1 = 4,76 - 1 = 3,76.$$

*Основными буферными растворами* называют растворы, содержащие слабое основание (акцептор протона) и соль этого основания (донор протона). Например, аммиачный буферный раствор –  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

В данной системе также протекают два процесса:



необратимый



Концентрация катионов  $\text{NH}_4^+$  (доноров протонов – кислоты) в аммиачном буфере определяется в основном концентрацией соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Величина pH основного буферного раствора, согласно уравнению Гендерсона-Хассельбаха, зависит от величины  $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+)$ , сопряженной кислоты основания  $\text{NH}_3$ .

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Или в общем виде:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \lg \frac{[\text{основания}]}{[\text{соли}]}$$

*Пример 3.* Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0,10 М аммиака и 0,20 М хлорида аммония.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{pK}_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \\ \text{pH} &= 14 + \lg 1,76 \cdot 10^{-5} + \lg(0,1/0,2) = 14 + (-5 + 0,245) - 0,301 = 8,95. \end{aligned}$$

### ***Механизм действия буферных растворов***

При разбавлении буферных растворов концентрации всех компонентов уменьшаются. Но так как они изменяются одинаково, то их отношение остается неизменным.

Величина константы диссоциации слабого электролита не изменяется при уменьшении концентрации раствора. Поэтому pH буферного раствора, согласно уравнению Гендерсона-Хассельбаха, при разбавлении раствора не меняется.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}}$$

Если известна концентрация кислоты и соли (например, 0,1 М), то можно рассчитать pH.

Для  $\text{CH}_3\text{COOH}$  константа диссоциации равна  $1,86 \cdot 10^{-5}$ .

$$[\text{H}^+] \approx K_a \frac{0,1}{0,1}$$

$$\text{pH} = 4,73.$$

Если буфер разбавить в 10 раз, то pH не изменится.

$$[\text{H}^+] \approx K_a \frac{0,01}{0,01}$$

$$\text{pH} = 4,73.$$

То же будет, если разбавить в 100 раз.

В действительности это наблюдается до тех пор, пока концентрация компонентов буферных растворов *не станет меньше 0,01 моль/л.*

Добавления небольших количеств сильной кислоты или щелочи в буферный раствор моментально вызывает *защитную реакцию* протолитической буферной системы по поддержанию постоянного значения рН среды.

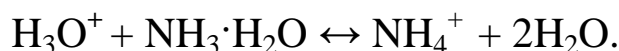
Это происходит за счет *связывания добавляемых ионов  $H^+$  или  $OH^-$*  соответствующими компонентами буферной системы с образованием малодиссоциирующих соединений.

$H_3O^+$  связываются акцептором протона буферной системы:

- *ацетатная система:*



- *аммиачная система:*



При добавлении сильных протолитов с ними реагирует один из компонентов буферного раствора, в результате вместо сильной кислоты в растворе образуется эквивалентное количество слабой кислоты, вместо сильного основания – слабое. рН меняется, но незначительно. При добавлении  $n$  моль сильной кислоты величина рН раствора изменится.

Было:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{осн}}{C_{кисл}} \quad \text{или} \quad pH = pK_a + \lg \frac{n_{осн}}{n_{кисл}},$$

стало

$$pH = pK_a + \lg \frac{n_{осн} - n_{H_3O^+}}{n_{кисл} + n_{H_3O^+}}.$$

При добавлении  $n$  моль сильного основания величина рН раствора изменится:

$$pH = pK_a + \lg \frac{n_{осн} + n_{OH^-}}{n_{кисл} - n_{OH^-}}.$$

Диапазон рН буферирования ( $\Delta$  рН) зависит от соотношения  $C_{осн} : C_{кисл}$ , которое обычно находится в интервале 0,1–10.

Тогда

$$\Delta pH = pK_a \pm 1 \text{ (кислотная система);}$$

$$\Delta pH = pK_b \pm 1 \text{ (основная система).}$$

*Буферная емкость ( $\pi$ )* – число моль-эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которые нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить величину рН на единицу.



$$\Pi = dC_{\text{осн}}/dpH$$

(при добавлении сильного основания);

$$\pi = -dC_{\text{кисл}}/dpH$$

(при добавлении сильной кислоты).

Расчет буферной емкости проводят по формуле:

$$\pi = 2,3C_{\text{кисл}}C_{\text{осн}}/(C_{\text{кисл}} + C_{\text{осн}}).$$

Буферная емкость тем больше, чем больше концентрация кислоты и соли или щелочи и соли, она максимальна, когда концентрации компонентов равны, тогда

$$\lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} = 0, \quad \text{а } pH = pK.$$

В этом случае pH изменится на 1 при изменении концентрации кислоты или соли в 10 раз. То же происходит и с основными буферными растворами. Чаще всего для приготовления буферных растворов используют концентрации компонентов 0,1 М. Буферное действие прекращается, когда один из компонентов израсходован более чем на 90 %.

*Пример.* Найти pH раствора, полученного при смешивании равных объемов 1 М раствора аммиака и 0,75 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Как изменится pH при добавлении к 1 л такого раствора 50 мл 0,2 М раствора HCl.

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}};$$

$$pK_a(\text{NH}_4^+) = 14 - pK_b(\text{NH}_3) = 14 - 4,76 = 9,24.$$

Смешали растворы, объем увеличился вдвое, а концентрации уменьшились вдвое:  $C_{\text{осн}} = 0,5$  моль/л;

$$C_{\text{кисл}} = C(\text{NH}_4^+) = 2C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,75/2 = 0,75 \text{ моль /л};$$

$$pH = 9,24 + \lg(0,5/0,75) = 9,07.$$

После добавления кислоты:

$$pH = 9,24 + \lg(0,5-0,01)/(0,75+0,01) = 9,05.$$

### ***Значение буферных растворов***

1. Все технологические процессы протекают при строго определенном значении pH, которое контролируется при помощи буферных растворов.

2. Буферными свойствами обладают почвы. Почвы имеют определенное значение pH, которое можно контролировать внесением со-

ответствующих удобрений. Отклонение рН от нормы губительно для растений.

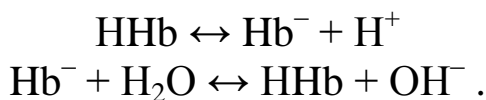
3. Буферными свойствами обладают все физиологические растворы. рН крови регулируется содержанием в ней ацетатных, фосфатных, карбонатных буферных систем, а также систем из белков и аминокислот, обладающих таким же действием.

*Кисотно-щелочное равновесие и главные буферные системы в организме человека:*

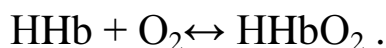
1. Гидрокарбонатная буферная система – характеризует равновесие молекул слабой угольной кислоты  $H_2CO_3$  и гидрокарбонат-иона  $HCO_3^-$ . В организме  $H_2CO_3$  образуется в результате гидратации (взаимодействия с  $H_2O$ )  $CO_2$  – продукта окисления углеводов, белков и жиров.

2. Фосфатная буферная система (фосфорная кислота и ее соль) характеризует равновесие между гидрофосфат- ( $HPO_4^{2-}$ ) и дигидрофосфат-ионами ( $H_2PO_4^-$ ).

3. Буферная система оксигемоглобин – гемоглобин, на долю которой приходится около 75 % буферной емкости крови, характеризует равновесие между ионами гемоглобина  $Hb^-$  и самим гемоглобином  $HНb$ , являющимся очень слабой кислотой.



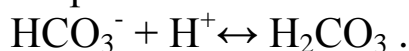
Оксигемоглобин  $HНbO_2$  получается при взаимодействии гемоглобина с кислородом.



Это тоже слабая кислота.



Ионы  $HCO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $Hb^-$  и  $HbO_2^-$  будучи анионами слабых кислот являются по теории Брестеда-Лоури основаниями, то есть активно присоединяют  $H^+$ . Поэтому, если в кровь, например, поступают сильные кислоты, то часть ионов  $H^+$  связывается с этими анионами, рН не изменяется. Например:



Таким образом, благодаря буферному действию вышеуказанных систем, рН крови практически не изменяется, несмотря на поступление в нее значительного количества сильных кислот.

## Контрольные вопросы

1. Какие растворы называют буферными?
2. Какие буферные системы вам известны?
3. Опишите механизм действия буферных растворов.
4. По каким формулам рассчитывают рН буферных растворов?
5. Что такое буферная емкость? Чем она характеризуется?
6. В чем заключается значение буферных растворов?

## 7. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

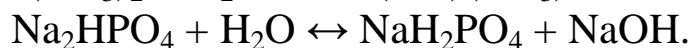
Опыт показывает, что растворы солей имеют кислую, щелочную или нейтральную среду, хотя в своем составе соли не содержат ни водородных, ни гидроксид-ионов. Объясняется это взаимодействием солей с водой.

*Реакции взаимодействия солей с водой, приводящие к образованию слабого электролита и изменению рН раствора, называют реакциями гидролиза.*

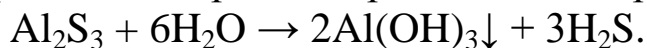
**Гидролиз** – это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом с образованием слабого электролита.

В общем случае обменное взаимодействие растворенного вещества с растворителем носит название *сольволиза*.

В большинстве случаев гидролиз сопровождается изменением рН раствора. Большинство реакций гидролиза обратимые:



Некоторые реакции гидролиза протекают необратимо:



Причиной гидролиза является взаимодействие ионов соли с молекулами воды из гидратной оболочки с образованием малодиссоциированных соединений или ионов.

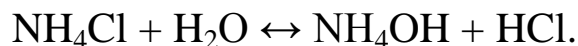
Способность солей подвергаться гидролизу зависит от двух факторов:

- 1) свойств ионов, образующих соль;
- 2) внешних факторов.

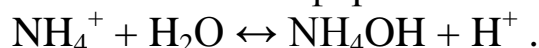
Все соли по способности к гидролизу можно разделить на четыре типа.

1. **Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты.** Например, LiBr, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> гидролизу не подвергаются (pH = 7).

2. **Соли слабого основания и сильной кислоты** гидролизуются по катиону:



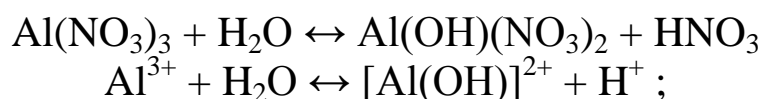
В ионной форме:



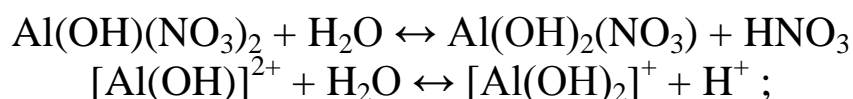
При гидролизе по катиону реакция раствора кислая pH < 7.

Гидролиз солей, образованных многовалентным катионом, протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

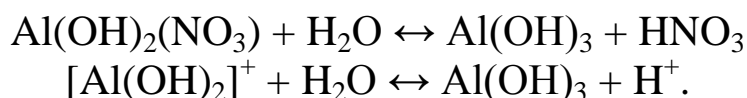
1-я ступень:



2-я ступень:



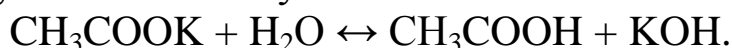
3-я ступень:



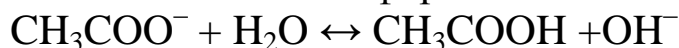
Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо – по второй, совсем слабо – по третьей ступени.

Более полному гидролизу способствует разбавление раствора и повышение температуры.

3. **Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой,** гидролизуются по аниону:



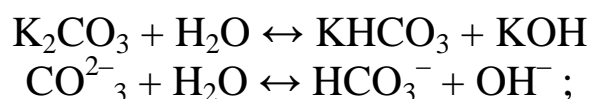
В ионной форме:



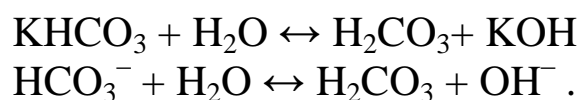
pH > 7.

Соли многоосновных кислот гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

1-я ступень:

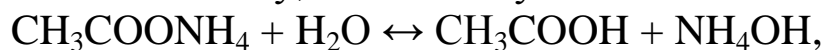


2-я ступень:

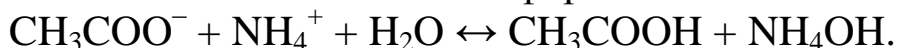


Первая ступень гидролиза протекает достаточно сильно, а вторая слабо, о чем свидетельствует рН раствора карбоната и гидрокарбоната калия (лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образующейся кислой соли).

4. *Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой*, гидролизуются и по катиону, и по аниону:

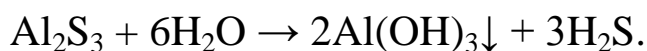


или в ионной форме:



Гидролиз таких солей протекает очень сильно. Среда раствора в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты. Если  $K_b$  (основания)  $>$   $K_a$  (кислоты), то  $\text{pH} > 7$ ; если  $K_b < K_a$ , то  $\text{pH} < 7$ .

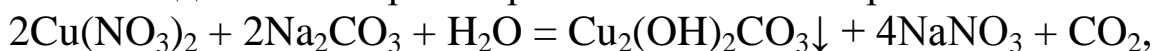
В случае гидролиза  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :  $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ , поэтому среда водного раствора этой соли будет слабощелочной, почти нейтральной ( $\text{pH} = 7-8$ ). Если основание и кислота, образующие соль, являются не только слабыми электролитами, но и малорастворимы или неустойчивы, а также разлагаются с образованием летучих продуктов, то в этом случае гидролиз соли протекает необратимо:



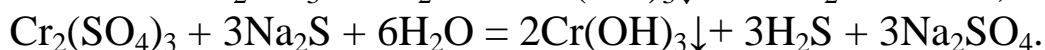
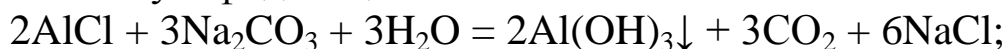
Поэтому сульфид алюминия не может существовать в виде водных растворов, а может быть получен только «сухим способом», например, из элементов при высокой температуре  $2\text{Al} + 3\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3$  и должен храниться в герметических сосудах, исключающих попадание влаги. Практически не гидролизуются труднорастворимые соли ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ) из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

### *Реакции обмена, сопровождаемые гидролизом*

К числу таких реакций относится взаимодействие солей катионов со степенью окисления «2+» (кроме  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) с водными растворами карбонатов натрия или калия, сопровождающееся образованием осадков менее растворимых основных карбонатов:



реакции взаимодействия солей  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов:



## ***Количественные характеристики реакции гидролиза***

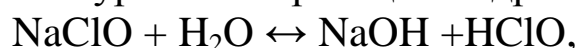
*Степень гидролиза* ( $\alpha_{\text{гидр}}$ ) – отношение числа гидролизированных молекул (концентрации гидролизованной части) к общему числу растворенных молекул (к общей концентрации соли):

$$\alpha_{\text{гидр}} = (C_{\text{гидр}} / C_{\text{раств}}) \cdot 100 \% .$$

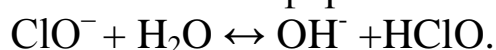
$\alpha_{\text{гидр}}$  зависит от природы растворенного вещества, от концентрации (чем меньше концентрация, тем больше  $\alpha$ ), от температуры (с повышением температуры степень гидролиза возрастает).

### ***Константа гидролиза***

Соль гипохлорит натрия образована сильным основанием и слабой кислотой. Запишем уравнение реакции гидролиза:



в ионной форме:



Константа равновесия данной обратимой реакции равна:

$$K_p = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{O}]} .$$

Поскольку вода очень слабый электролит, ее равновесную концентрацию можно считать константой. В результате перемножения двух констант получается новая константа – константа гидролиза соли.

$$K_p[\text{H}_2\text{O}] = K_{\Gamma} .$$

Если применить выражение константы диссоциации воды

$$K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] \text{ и } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w ,$$

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

Константа диссоциации HClO равна:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HClO}]} .$$

Запишем выражение для константы гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HClO}]K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}$$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{дисHClO}}} .$$

В общем случае:

- при гидролизе по аниону:  $K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_a}$  ;
- при гидролизе по катиону:  $K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_b}$  ;
- при гидролизе по катиону и аниону:  $K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_a K_b}$

Степень и константа гидролиза связаны между собой соотношением:

$$\alpha_{\text{гидр.}} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} .$$

### ***Расчет pH гидролизующихся солей***

1. Гидролиз по аниону:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} .$$

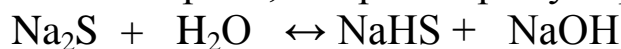
2. Гидролиз по катиону:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} .$$

3. Гидролиз по катиону и аниону:

$$\text{pH} \approx 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{а(кисл)}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{б(осн)}} .$$

*Пример 1.* Рассчитать pH 0,1 М раствора сульфида натрия.

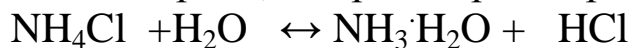


$$K_a^{\text{I}} = 1,1 \cdot 10^{-7}; \text{p}K^{\text{I}} = 6,96$$

$$K_a^{\text{II}} = 1 \cdot 10^{-14}; \text{p}K^{\text{II}} = 14$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + 7 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 13,5.$$

*Пример 2.* Рассчитать pH 0,1 М раствора хлорида аммония.



$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}; \text{p}K = 4,75$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 - 2,38 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 5,12.$$

*Пример 3.* Рассчитать pH 0,01 М водного раствора  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

$$\text{pH} \approx 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{а(кисл)}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{б(осн)}}$$

$$\text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76; \quad \text{p}K(\text{NH}_3) = 4,75.$$

*Решение:*

$$\text{pH} = 7 + 2,38 - 2,38 = 7,0.$$

## ***Значение гидролиза***

В широком смысле слова *гидролиз* – это процесс обменного разложения между различными веществами и водой.

Гидролизу подвергаются не только соли, но и различные вещества:

1. В живых организмах происходит гидролиз белков, полисахаридов и других органических веществ.

2. Состав и функция крови обусловлены гидролизом солей, растворенных в плазме.

3. На процессе гидролиза основаны важные химические производства – гидролиз древесины, осахаривание крахмала, получение мыла и т.д.

4. Гидролиз древесины и другого непищевого сырья (хлопковая шелуха, солома, подсолнечная лузга) приводит к образованию ряда ценных продуктов (этилового спирта, глюкозы, дрожжей).

5. Гидролиз солей применяют для очистки воды и уменьшения ее жесткости.

6. Гидролиз минералов – алюмосиликатов – приводит к разрушению горных пород.

Устранить гидролиз можно подкислением или подщелачиванием раствора.

Для того чтобы растворы не подвергались гидролизу, их нужно хранить более концентрированными и при низких температурах.

## **Контрольные вопросы**

1. Какие реакции называют реакциями гидролиза?
2. Что такое степень гидролиза и константа гидролиза солей?
3. Напишите уравнения гидролиза солей: сульфата аммония, хлорида меди, карбоната натрия. Покажите ступенчатый характер гидролиза.
4. Какие факторы оказывают влияние на гидролиз солей?
5. По каким формулам рассчитывают рН гидролизующихся солей?
6. В чем заключается положительное и отрицательное значение гидролиза?



## 8. РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Равновесие, в котором находится система, состоящая более чем из одной фазы, называется *гетерогенным равновесием*.

Система приходит в *состояние термодинамического равновесия* при установлении термического, механического и химического равновесий между фазами, входящими в состав данной системы (*Гиббс*).

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i,$$

где  $V$  – объем;  $S$  – энтропия;  $n_i$  – число молей компонента  $i$ ;  $T$  – температура;  $P$  – давление;  $\mu_i$  – химический потенциал.

Химический потенциал вещества  $\mu$  – это мольное изменение энергии Гиббса  $G_i$  при постоянном давлении и температуре:

$$\mu_i = (dG/dv)_{PT} = G_i.$$

При *химическом равновесии*  $\mu_i$  для любого компонента одинаков во всех фазах и перенос вещества через фазовые границы отсутствует.

*Правило фаз Гиббса*: число степеней свободы ( $F$ ) равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только  $T$  и  $P$ , равно числу независимых компонентов системы ( $K$ ) минус число фаз ( $N$ ), плюс 2:

$$F = K - N + 2.$$

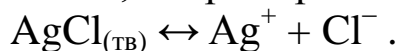
*Число степеней свободы* ( $F$ ) – число независимых интенсивных переменных (не зависящих от количества вещества), которые можно варьировать, не изменяя фазового состояния системы.

Как и для гомогенной системы, константу равновесия процесса можно рассчитать по данным термодинамических функций:

$$\Delta G = -RT \ln K^T.$$

### 8.1. Произведение растворимости

Если малорастворимое вещество погрузить в воду, то между твердой фазой и насыщенным раствором этого вещества устанавливается динамическое равновесие, например:



Применяя к этому уравнению закон действия масс, получим выражение для константы равновесия:

$$K_{\text{равн}}^T = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \cdot \frac{f_{\text{Ag}^+} f_{\text{Cl}^-}}{f_{\text{AgCl}}},$$

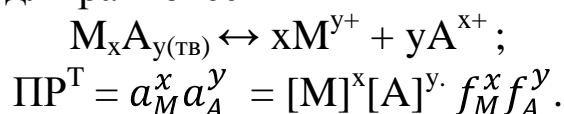
где  $[Ag^+]$  и  $[Cl^-]$  – равновесные концентрации ионов в момент наступления равновесия между раствором и осадком нерастворенной соли, то есть в насыщенном растворе.

Концентрация твердого вещества в константе не учитывается. Тогда

$$K_{равн}^T a_{AgCl} = a_{Ag^+} a_{Cl^-} .$$

$K_s^T$  – константа, которая носит название термодинамического произведения растворимости (ПР).

В общем виде для равновесия



Таким образом, произведение активности ионов в насыщенном растворе, возведенных в соответствующие степени, представляет собой величину постоянную при данной температуре.

**Произведением растворимости (ПР) называется произведение концентрации (активности) ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе.**

ПР зависит от температуры, с повышением температуры оно возрастает.

Концентрационное значение произведения растворимости:

$$ПР^C = [M]^x [A]^y = ПР^T / f_M^x f_A^y .$$

Если растворимость осадка мала, концентрация ионов незначительна,  $f \rightarrow 1$ , тогда:

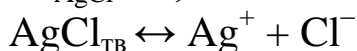
$$ПР^C \approx ПР^T \approx [M]^x [A]^y .$$

Зная ПР, можно определить растворимость осадка и наоборот.

**Растворимость  $S$**  – концентрация компонента в насыщенном растворе при определенной температуре и давлении.

**Насыщенный раствор** – раствор, находящийся в динамическом равновесии с растворенным веществом.

*Пример 1.* При  $25^\circ$   $СПР_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ . Найти растворимость  $AgCl$ .



$$ПР_{AgCl} = [Ag^+] [Cl^-] .$$

При растворении  $AgCl$  в раствор переходит равное количество ионов  $Ag^+$  и  $Cl^-$ , следовательно,  $[Ag^+] = [Cl^-] = S \cdot ПР_{AgCl} = S^2$ .

$$S = \sqrt[2]{ПР} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

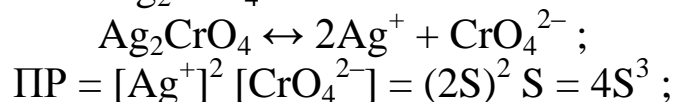
В тех случаях, когда электролит содержит 2 или более одинаковых ионов, при вычислении ПР их концентрации должны быть возве-

дены в соответствующие степени. Например, для  $PbI_2$  ПР =  $[Pb] \cdot [I]^2$ . В этом случае в раствор переходит один ион  $Pb^{2+}$  и 2 иона  $I^-$ , концентрация  $I^-$  в 2 раза больше. ПР =  $S (2S)^2$ .

В общем виде:

$$S = \left[ M^{n+} \right]_{x+y} \sqrt{\frac{ПР_{M_x R_e}}{X^x Y^y}}.$$

*Пример 2.* При 25°C ПР хромата серебра составляет  $1,1 \cdot 10^{-12}$ . Найти растворимость  $Ag_2CrO_4$ .



$$S = \sqrt[3]{ПР / (2^2 \cdot 1)} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

*Пример 3.* Растворимость  $Mg(OH)_2$  при 18°C равна  $1,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Найти ПР  $Mg(OH)_2$  при этой температуре.

*Решение.* При растворении каждого моля  $Mg(OH)_2$  в раствор переходит один моль ионов  $Mg^{2+}$  и два моля ионов  $OH^-$ . Следовательно, в насыщенном растворе гидроксида магния

$$[Mg^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$[OH^-] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

$$ПР = [Mg^{2+}] [OH^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot (3,4 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}.$$

***Зная ПР, можно предвидеть возможность перехода того или иного вещества в осадок и, наоборот, возможность растворения осадка.***

Например, в общем виде произведение концентраций ионов в растворе для  $AgCl$  можно записать как

$$ПК = C_M(Ag^+) C_M(Cl^-).$$

Когда  $ПК = ПР$  – раствор насыщенный;

$ПК < ПР$  – раствор ненасыщенный, осадок не образуется;

$ПК > ПР$  – раствор пересыщенный, осадок образуется.

### ***Условие образования осадка – $ПК > ПР$***

Достижение ПР осуществляется увеличением концентрации одного из ионов (или обоих). Для этого в раствор добавляют электролит, содержащий эти ионы.

*Пример.* Образуется ли осадок  $AgCl$ , если: а)  $C_M(Ag^+) = C_M(Cl^-) = 10^{-6}$  моль/л; б)  $C_M(Ag^+) = 10^{-6}$  моль/л,  $C_M(Cl^-) = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л?

- а)  $PK_{AgCl} = 10^{-6} \cdot 10^{-6} = 10^{-12}$ ;  
 $PR_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ;  
 $PK < PR$  – осадок не образуется;  
 б)  $PK_{AgCl} = 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-10}$ ;  
 $PK > PR$  – осадок образуется.

## ***Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков***

### *1. Растворимость осаждаемого соединения.*

Например, необходимо отделить ионы  $Ca^{2+}$  от анализируемого раствора. Для этого используют осаждение его в виде  $CaSO_4$ ,  $CaCrO_4$ ,  $CaCO_3$ ,  $CaC_2O_4$ .

PR этих соединений таковы:

$$PR_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}; \quad PR_{CaCrO_4} = 2,3 \cdot 10^{-2};$$

$$PR_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}; \quad PR_{CaC_2O_4} = 2,6 \cdot 10^{-9}.$$

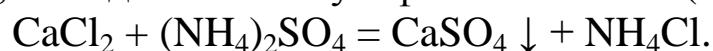
Чем меньше PR, тем более полным будет осаждение иона, поэтому удаление  $Ca^{2+}$  лучше проводить в виде оксалата кальция ( $CaC_2O_4$ ), так как уже при малых концентрациях достигается PR, и растворимость этого осадка очень мала.

### *2. Количество осадителя.*

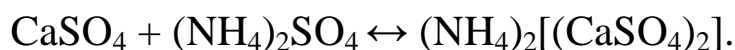
Казалось бы, чтобы достичь PR, надо взять в эквивалентных количествах осадитель и осаждаемый ион. Однако на практике для более полного осаждения берут избыток осадителя (обычно *1,5-кратный*). Это связано со многими факторами: диссоциацией, гидролизом и другими. Кроме того, если брать компоненты в эквивалентных количествах, то образуется насыщенный раствор, а значит над осадком всегда находится некоторое количество неосажденных ионов.

Добавление большого избытка осадителя часто не только не способствует полноте осаждения, но и вызывает растворение осадка вследствие образования комплексных соединений.

Например, осаждение  $Ca^{2+}$  сульфатом аммония  $(NH_4)_2SO_4$ .



Большой избыток  $(NH_4)_2SO_4$  приводит к растворению осадка вследствие образования комплекса:



### *3. Диссоциация осадителя.*

Малодиссоциирующий осадитель осаждает ион менее полно, так как в растворе недостаточно ионов осадителя. Например, KOH в 1 М растворе диссоциирует на 100 %, а  $NH_4OH$  – на 1 %, поэтому для осаждения гидроксидов KOH предпочтительнее.

#### 4. pH раствора.

Каждый ион осаждается и существует в растворе в определенной форме только при определенном значении pH, которое регулируют обычно с помощью буферов, однако их буферной емкости может быть недостаточно для установления нужного значения pH. Поэтому сильнокислые и сильнощелочные растворы нейтрализуют предварительно добавлением соответственно щелочи или кислоты.

#### *Дробное осаждение*

Если в растворе существуют несколько ионов, образующих осадки с осадителем, то в первую очередь будут осаждаться ионы, ПР которых меньше. Например:

$$\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 1,05 \cdot 10^{-5};$$

$$\text{ПР}(\text{SrSO}_4) = 5,3 \cdot 10^{-4};$$

$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = 7,8 \cdot 10^{-3}.$$

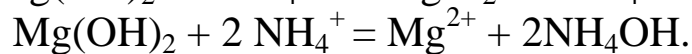
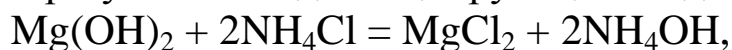
Осаждение будет идти в следующей последовательности:



#### *Условия растворения осадка*

Для растворения осадка необходимо:

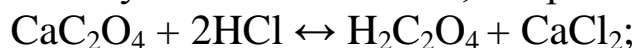
1. Связать один из его ионов другим ионом, который бы образовывал с ним малодиссоциирующее вещество. Например, растворение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Ионы  $\text{OH}^-$  можно связать путем введения в раствор ионов  $\text{NH}_4^+$  при этом образуется малодиссоциирующее соединение  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



По этой причине ряд гидроксидов растворяется в аммонийных солях.

2. Изменить кислотность раствора.

Малорастворимые соли слабых кислот растворяются в сильных кислотах именно потому, что анионы солей связываются с  $\text{H}^+$  в малодиссоциирующие молекулы слабых кислот, например:



3. Добавить избыток осадителя или другого реагента, образующего с одним из ионов осадка комплексное соединение (рассмотрено выше).

Величина растворимости характеризует равновесие между двумя фазами, поэтому на нее влияют все факторы, смещающие это равновесие: температура, давление, присутствие других веществ.

### ***Влияние одноименного иона на растворимость. Солевой эффект***

ПР – это произведение концентраций ионов в насыщенном растворе. Если раствор ненасыщен, то концентрации ионов небольшие и осадок не образуется. При переизбытке ионов осадителя раствор становится пересыщенным, и осадок образуется, поэтому *растворимость малорастворимого электролита уменьшается при введении в его раствор сильных электролитов, содержащих одноименные ионы.*

*Пример.* Сравнить растворимость  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  в воде и 0,1 М растворе  $\text{NaIO}_3$ .

Растворимость  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  в воде:

$$\text{ПР} = [\text{La}^{3+}] [\text{IO}_3^-]^3 = S \cdot (3S)^3 = 27S^4$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{\text{ПР}}{27}} = \sqrt[4]{\frac{7,4 \cdot 10^{-11}}{27}} = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Растворимость  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  в 0,1 М растворе  $\text{NaIO}_3$ :

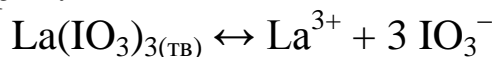
$$[\text{La}^{3+}] = S; \quad [\text{IO}_3^-] = S + 0,1 \approx 0,1 \text{ М.}$$

$$[\text{La}^{3+}] [\text{IO}_3^-]^3 = \text{ПР}$$

$$S = \text{ПР} / [\text{IO}_3^-]^3 = 7,4 \cdot 10^{-11} / (0,1)^3 = 7,4 \cdot 10^{-8} \text{ М; } S \text{ в воде} = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Растворимость осадка уменьшилась в 10000 раз. Однако растворимость может меняться и от присутствия в растворе солей, не имеющих общих ионов. При введении в раствор сильного электролита общая концентрация ионов возрастает, следовательно, возрастают и силы межионного взаимодействия. Растворимость при этом увеличивается тем сильнее, чем больше концентрация прибавленной соли. Это явление получило название *солевого эффекта*.

*Пример.* Сравнить растворимость иодата лантана в воде и в 0,1 М растворе нитрата натрия.



В воде  $S = 6,9 \cdot 10^{-4}$  М (предыдущий пример).

В 0,1 М  $\text{NaNO}_3$  концентрация  $\text{Na}^+ = 0,1$  М;  $\text{NO}_3^- = 0,1$  М.

$$I = 0,5(0,1 \cdot (+1)^2 + 0,1 \cdot (-1)^2) = 0,1$$

В справочнике  $f_{\text{La}^{3+}} = 0,18$ ;  $f_{\text{IO}_3^-} = 0,775$ .

$$\begin{aligned}
 \text{ПР}^C &= \text{ПР}^T / f_{\text{La}^{3+}} \cdot f_{\text{IO}_3^-} \\
 \text{ПР}^C &= 6,2 \cdot 10^{-12} / (0,18 \cdot (0,775)^3) = 7,4 \cdot 10^{-11} \\
 S &= \sqrt[4]{\text{ПР} / 1^1 \cdot 3^3} = \sqrt[4]{7,4 \cdot 10^{-11} / 9} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ М.}
 \end{aligned}$$

Растворимость в воде  $S = 6,9 \cdot 10^{-4}$  М, растворимость в 0,1 М растворе  $\text{NaNO}_3 = 1,3 \cdot 10^{-3}$  М. Растворимость увеличилась – солевой эффект. Чем более сложный электролит, тем больше солевой эффект.

### ***Влияние температуры на растворимость осадков***

При  $\Delta H < 0$  (*экзотермические процессы*) величина  $K_S^0$  с ростом  $T^0$  уменьшается; при  $\Delta H > 0$  (*эндотермические процессы*) величина  $K_S^0$  с ростом  $T^0$  увеличивается. Растворение твердого вещества в растворе может быть как эндотермическим процессом ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ), так и экзотермическим ( $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ ). В подавляющем большинстве случаев процессы растворения твердых веществ *эндотермические* (табл. 11):

$$\ln K_S^0 = - \frac{\Delta G^0}{RT} = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}.$$

*Таблица 11*

### **Влияние температуры на растворение веществ**

Этап растворения	$\Delta H$
Разрушение кристаллической решетки	+
Разрушение «структуры» растворителя	+
Сольватация ионов (или молекул) растворенного вещества	-
Диффузия	+

При растворении в воде большинства неорганических солей процесс растворения эндотермический ( $\Delta H > 0$ ). Согласно принципу Ле Шателье, при повышении  $T^0$  равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, то есть ПР повышается и растворимость осадка возрастает. Чем больше энергия сольватации (по абсолютной величине), тем энергетически выгоднее процесс растворения. Если растворение сопровождается высокими энергиями сольватации (кислоты, гидроксиды, некоторые соли), то растворение – процесс экзотермический, тогда повышение температуры уменьшает значение ПР, растворимость уменьшается.

## *Использование процессов осаждения и растворения в анализе*

- Обнаружение ионов.
- Отделение мешающего иона ( $C_A \leq 10^{-6}$  М).
- Превращение одних малорастворимых соединений в другие.
- Растворение осадков (протолитические конкурирующие реакции, конкурирующие реакции комплексообразования и окисления-восстановления).
- Очистка препаратов и выделение веществ в чистом виде.
- Количественное определение компонентов (гравиметрия).

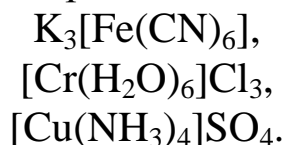
### **Контрольные вопросы**

1. Приведите вывод произведения растворимости.
2. Что называется термодинамическим произведением растворимости? От каких факторов оно зависит?
3. Что называется условным произведением растворимости? От каких факторов зависит его величина?
4. Сформулируйте условия образования и растворения осадков.
5. Как влияет температура на растворимость осадка?
6. Как влияет одноименный ион на растворимость осадка?
7. Почему при выделении осадка следует избегать большого избытка осадителя?
8. Как влияют электролиты на растворимость осадка?
9. Как влияют конкурирующие реакции на растворимость осадка?
10. Как рассчитать константу равновесия реакции растворения малорастворимого соединения?
11. Как влияет природа растворителя на растворимость малорастворимых соединений?
12. Как влияет комплексообразование на растворимость?
13. Что называют адсорбцией, окклюзией, изоморфным соосаждением?
14. Что называют коллоидным раствором, коагуляцией, пептизацией?



## 9. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**Комплексными** (координационными) соединениями называют соединения, полученные путем сочетания отдельных, способных к самостоятельному существованию простых соединений, ионов или молекулярных групп. Например:



Несмотря на то что комплексные соединения были известны более двух столетий, понять причину их образования стало возможным благодаря исследованиям швейцарского ученого Вернера, предложившего в 1893 году теорию, которая получила название **координационной теории Вернера**.

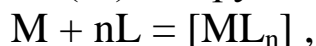
### **Основные положения теории Вернера**

1. Атомы элементов могут проявлять два типа валентности – *главную и побочную*.

Главная валентность – обычная валентность атомов в соединении ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CdSO}_4$  и др.). За счет главной валентности образуются соединения I порядка. Валентность атомов насыщается неполностью.

Побочная валентность – это дополнительная валентность, за счет которой возможно взаимное сочетание отдельных частиц, способных к самостоятельному существованию, приводящее к образованию соединений высшего порядка (комплексных).

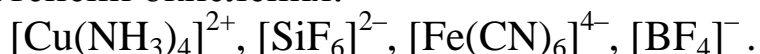
2. Комплексные соединения состоят из **центрального атома** (иона) – **комплексообразователя** (M) и окружающих его **лигандов** (L).



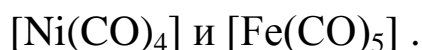
где M – комплексообразователь или центральный атом;

L – лиганд.

Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента в положительной степени окисления:



Атом-комплексообразователь может обладать нулевой степенью окисления:



Атомы в отрицательной степени окисления играют роль комплексообразователей редко.

В комплексном ионе или нейтральном комплексе вокруг комплексообразователя координируются ионы, атомы или простые молекулы (L) – лиганды.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  – лиганд  $\text{NH}_3$ ;

$[\text{SiF}_6]^{2-}$  – лиганд  $\text{F}^-$ ;

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  – лиганд  $\text{CN}^-$ .

Важнейшие лиганды:

ионы –  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ;

молекулы –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , этилендиамин (en)  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\alpha$ -аминоуксусная кислота  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ .

**Координационное число** показывает число атомов или групп, непосредственно связанных с центральным атомом.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{IBr}_2]^-$  К.Ч. = 2;

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  К.Ч. = 4;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ ,  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  К.Ч. = 6.

**Дентантность** – способность лигандов занимать определенное число координационных мест около центрального атома (образовывать определенное число связей с центральным атомом).

**Монодентантные лиганды** – все галогенид-ионы, цианид-ион, аммиак, вода и другие ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ) – занимают одно координационное место.

Преимущественно монодентатны, хотя в отдельных случаях становятся бидентатными,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Полидентантные** лиганды занимают несколько координационных мест, при этом часто образуют цикл.

3. Комплексообразователь и лиганды образуют **внутреннюю сферу** комплексного соединения (указывается в квадратных скобках):

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

Внутренняя сфера может иметь:

- положительный заряд –  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ;

- отрицательный заряд –  $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$ ;

- не иметь заряда –  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$ .

4. Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют **внешнюю сферу** комплекса. Внутренняя сфера отделяется от внешней квадратными скобками:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  К.Ч. = 4;

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  К.Ч. = 4;

$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$	К.Ч. = 6;
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	К.Ч. = 6;
$\text{NH}_4[\text{BF}_4]$	К.Ч. = 4;
$\text{Li}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$	К.Ч. = 6;
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Br})_2]\text{Cl}$	К.Ч. = 6 (en).

Таким образом, для написания формулы комплексного соединения надо знать:

- 1) заряд (степень окисления комплексообразователя);
- 2) заряд лигандов;
- 3) координационное число;
- 4) ионы внешней сферы.

Необходимо помнить, что комплексное соединение электронейтрально. Комплексный ион обладает большой устойчивостью, при диссоциации в растворе существует самостоятельно.

Комплексообразователями могут быть как непереходные, так и переходные металлы. Последние встречаются чаще, поэтому химию комплексных соединений чаще всего отождествляют с химией переходных металлов (d-элементов).

### ***Номенклатура комплексных соединений***

Названия анионных лигандов (ацидолигандов) получают конечную гласную *-о*, которой сопровождается название соответствующего аниона:  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  – ацетато,  $\text{CO}_3^{2-}$  – карбонато,  $\text{Cl}^-$  – хлоро.

Нейтральные лиганды называют без изменений ( $\text{N}_2$  – диазот,  $\text{N}_2\text{H}_4$  – гидразин,  $\text{C}_2\text{H}_4$  – этилен), кроме:

$\text{H}_2\text{O}$  – *аква*;  $\text{NH}_3$  – *аммин*;  $\text{NO}$  – *нитрозил*;  
 $\text{CO}$  – *карбонил*;  $\text{SO}_2$  – *диоксосера*,  $\text{PF}_3$  – *трифторофосфор*.

Громоздкие по написанию формулы органических лигандов заменяют полностью буквенными обозначениями, например:

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (этилендиамин) – *en*;  
 $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (триэтилфосфин) – *PEt*<sub>3</sub>;  
 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (карбамид) – *ur*,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (пиридин) – *py*.

Для катионных лигандов применяют следующие названия:

$\text{N}_2\text{H}_5^+$  – *гидразиний*;  
 $\text{NO}_2^+$  – *нитроиллий*;  
 $\text{NO}^+$  – *нитрозиллий*.

**Порядок перечисления лигандов. Правила изображения формул комплексных соединений.** Слева ставят символ центрального атома,

а затем перечисляют лиганды в порядке уменьшения их зарядов от положительных значений к отрицательным:  $[ML_1^+L_2^0L_3^-]$ .

Названия комплексных веществ строят из названий лигандов с предшествующей числовой приставкой (греческое числительное), указывающей число лигандов каждого типа в формуле и названия комплексообразователя в определенной форме. Перечисляют лиганды от отрицательного заряда лиганда к нейтральному и затем положительному справа налево по формуле соединения, например:



Названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова. Вначале указывается число и названия лигандов (для лигандов каждого вида отдельно), затем название центрального атома в именительном падеже (в случае многоядерных комплексов с указанием числа центральных атомов):

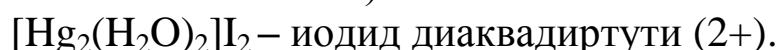


Названия соединений с комплексными катионами:



Обозначение степени окисления центрального атома дают римскими цифрами в скобках после названия (способ Штока):

$[Cr_2(NH_3)_9(OH)_2]Cl_4$  – хлорид дигидроксононаамминдихрома (III) или указывают заряд всего катиона в скобках арабскими цифрами (способ Эвенса-Бассетта):

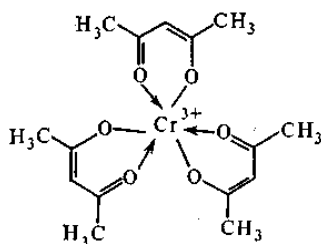


### *Классификация комплексных соединений*

Аквакомплексы –  $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ ;

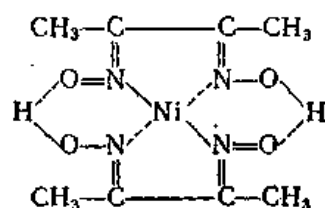
ацидокомплексы –  $K_3[Tl(SO_4)_3]$ ,  $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ ,  $H_2[PtCl_6]$ ,  $H_3[AuF_6]$ ;

циклические (хелатные) комплексы –  $[Cr(acac)_3]$  – триацетил-ацетонхром (III).



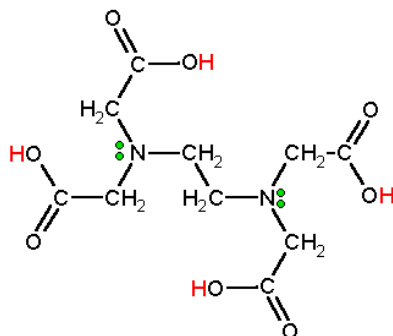
Внутрикомплексные соединения – полидентатные лиганды, обладающие как нейтральными, так и отрицательно заряженными электронодонорными группами. Если такие лиганды насыщают внутреннюю координационную сферу и полностью нейтрализуют заряд иона металла, то получающиеся соединения называют *внутрикомплексными соединениями*.

Например, качественная реакция на никель. При взаимодействии солей никеля с диметилглиоксимом получается ярко-красное труднорастворимое в воде внутрикомплексное соединение:

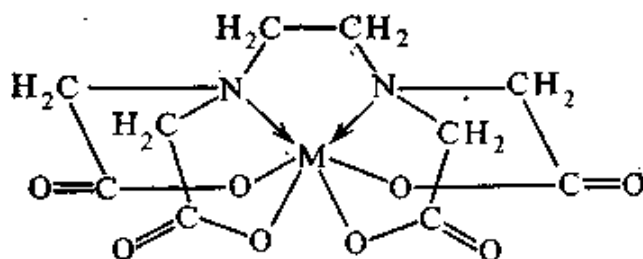


Комплексоны металлов. Лиганд содержит несколько функциональных групп с электронодонорными свойствами.

Например, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и ее натриевая соль (Трилон Б):



Образуются прочные соединения с замыканием нескольких хелатных циклов:

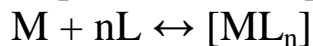


В настоящее время все большую популярность находят комплексы с макроциклическими лигандами (добензо-15-краун-5, серо-, азотсодержащие макроциклические соединения и другие).

## Устойчивость комплексных соединений

Кинетическая устойчивость характеризуется скоростью образования и разрушения комплексного соединения.

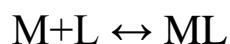
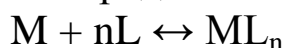
Если время достижения равновесия в реакции



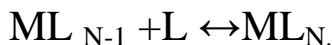
меньше 1 мин (при  $C_M$  0,1 моль/л), то комплекс называется *лабильным*, если время установления равновесия больше 1 мин – *инертным*.

Термодинамическая устойчивость комплексных соединений характеризуется константами равновесий комплексообразования – константами устойчивости (образования) и нестойкости (диссоциации).

*Устойчивость* комплексных соединений зависит от *прочности химической связи* между комплексообразователем и лигандами, поэтому в зависимости от природы последних значение константы образования меняется в широких пределах.



.....



Ступенчатые константы устойчивости:

$$K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L},$$

$$K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} \cdot a_L} \text{ и т.д.}$$

Общие константы устойчивости равны произведению ступенчатых:

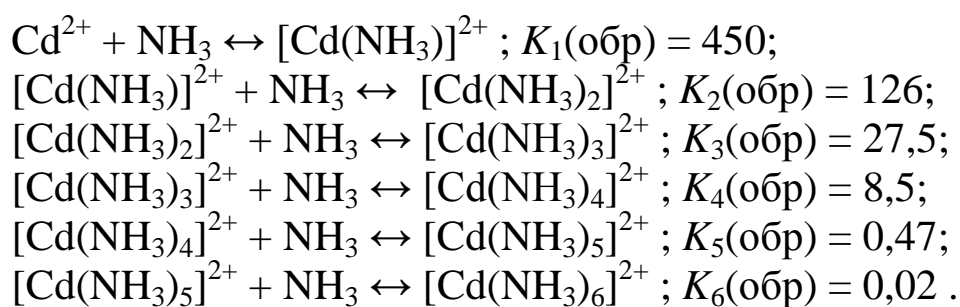
$$\beta_1 = K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L},$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_M \cdot a_L^2} \text{ и т.д.}$$

Ступенчатые и общие константы образования и нестойкости комплексов соотносятся друг с другом как обратные величины:

$$\beta_n(\text{обр}) = 1 / \beta_n(\text{нест});$$

$$K_n(\text{обр}) = 1 / K_n(\text{нест});$$



Для большинства комплексных соединений  $K_1 > K_2 > \dots > K_n$ .

Причины уменьшения значений ступенчатых констант образования с увеличением числа лигандов:

- 1) возрастание пространственных затруднений в размещении вокруг комплексообразователя все большего числа лигандов;
- 2) электростатическое отталкивание одноименно заряженных лигандов.

Равновесие комплексообразования может осложняться другими реакциями в растворе: протолитическими и окислительно-восстановительными. Тогда используют условные константы устойчивости

$$\beta_i^{\text{усл}} = \frac{[ML_i]}{c_M c_L^i} = \beta_i \alpha_M \alpha_L^i,$$

где  $\alpha_M$  и  $\alpha_L$  – мольные доли комплексообразователя и лиганда.

Так как из-за протекания побочных реакций мольные доли компонентов  $< 1$ , то  $\beta^{\text{усл}} < \beta$ .

### ***Факторы, влияющие на устойчивость комплексных соединений***

1. Природа комплексообразователя и лигандов.

M – акцептор электронной пары – кислота Льюиса;

L – донор электронной пары – основание Льюиса.

Наиболее устойчивые комплексы образуются при взаимодействии кислот и оснований одинаковой (или близкой) степени жесткости: «жесткое – с жестким, мягкое – с мягким».

Устойчивость комплексных соединений в ряду комплексообразователей Mn(II) – Fe(II) – Co(II) – Ni(II) – Cu(II) увеличивается независимо от природы лиганда и координационного числа. Это так называемый «естественный порядок устойчивости».

2. Хелатный эффект. Изучая циклические комплексы, Л.А. Чугаев показал, что комплексные соединения, содержащие циклические группировки, при прочих равных условиях обыкновенно отличаются

большой степенью прочности, чем соединения, не содержащие циклов. При этом наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы.

3. Стерические (пространственные) эффекты.

*Введение заместителей* в положения, близкие к донорным атомам, может затруднить образование комплекса.

### ***Значение и применение комплексных соединений в химическом анализе***

1. Исключительно большое значение комплексные соединения имеют в живой и неживой природе.

Гемоглобин – комплексное соединение железа, благодаря которому осуществляется перенос кислорода из легких к клеткам ткани, обуславливает красный цвет крови.

Хлорофилл – комплексное соединение магния, ответственное за фотосинтез в растениях, придает зеленый цвет листьям растений.

Ферменты – биологические катализаторы, в состав которых входят комплексообразующие ионы  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др. Это комплексные металлосодержащие соединения.  $\text{Co}^{3+}$ -содержащие ферменты активируют белковый обмен и регулируют состав крови;  $\text{Cu}^{2+}$ -содержащие ферменты способствуют процессам биологического окисления.

2. В медицине и сельском хозяйстве, благодаря способности некоторых соединений образовывать комплексы с металлами, они используются для выведения из организма токсичных металлов (Hg, Pb, Cd), радиоактивных изотопов и продуктов их распада.

Некоторые элементы вводятся в организм в виде комплексонов (т.е. комплексных соединений металлов и комплексонов).

Антибиотики в большинстве своем комплексоны, то есть вещества, способные образовывать комплексные соединения.

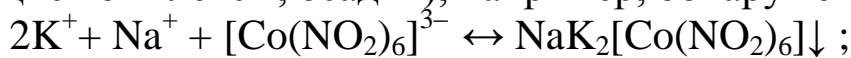
3. Велико значение комплексных соединений в промышленности, где они используются:

- как селективные катализаторы;
- для производства моющих средств, лаков, красок;
- в борьбе с коррозией;
- в технологии редких, драгоценных и радиоактивных металлов;
- в приготовлении композиций, не замерзающих при низких температурах.

4. В химии комплексные соединения используются:

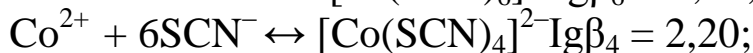
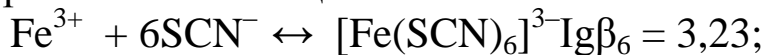


- для получения о.с.ч. реактивов;
- разработки селективных методов анализа;
- обнаружения ионов (образуются окрашенные, люминесцирующие комплексы, осадки); например, обнаружение ионов калия:



желтый осадок

- маскирования мешающих ионов:



- изменения величин окислительно-восстановительных потенциалов:

Реакция	$E^0, В$	$\beta_{Fe(II)}/\beta_{Fe(III)}$
$Fe(H_2O)_6^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe(H_2O)_6^{2+}$	0,77	—
$FeHPO_4^+ + \bar{e} \rightarrow Fe(H_2O)_6^{2+} + HPO_4^{2-}$	0,22	$4,5 \cdot 10^{-10}$
$Fe(CN)_6^{3-} + \bar{e} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0,36	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$Fe(ЭДТА)^- + \bar{e} \rightarrow Fe(ЭДТА)^{2-}$	0,14	$1,7 \cdot 10^{-11}$
$Fe(phen)_3^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe(phen)_3^{2+}$	1,19	$1,6 \cdot 10^7$

- изменения силы кислот и оснований;
- разделения ионов; например, в растворе  $Bi^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . При добавлении раствора аммиака в воде образуются соединения:  $Bi(OH)_3 \downarrow$ ;  $MnCO_3 \downarrow$ ;  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ;  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ;  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ . Таким образом, возможно разделение ионов.

## Контрольные вопросы

1. Какие соединения называют комплексными?
2. Приведите основные положения теории Вернера.
3. Какие соединения называют комплексами? К какому классу соединений они относятся и каковы их свойства?
4. Какие соединения называют внутриккомплексными? Приведите примеры.
5. Какие факторы влияют на устойчивость комплексных соединений?
6. Как соотносятся между собой константы устойчивости и нестойкости комплексных соединений?
7. В каких случаях используют условные константы устойчивости комплексных соединений?

8. Запишите выражения для констант устойчивости комплексных ионов  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ .

9. Определите величину и знак заряда центральных ионов в соединениях  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ .

10. Назовите комплексные соединения  $\text{H}_3[\text{AuF}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ .

## 10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Реакции, идущие с изменением степени окисления атомов или ионов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными или редокс-реакциями.

Количественно степень окисления характеризуется числом отданных (смещенных) от атома или присоединенных к атому электронов. Поэтому степень окисления бывает положительной «+», отрицательной «-» или нейтральной «0».

Степень окисления равна 0, если смещения электронов не происходит, например, в молекулах простых веществ S, P, Al, Cu,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$  и т. д.

Степень окисления «-», если атомы принимают электроны, «+», – если атомы отдают электроны.

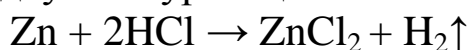
Степень окисления в простых ионных соединениях равна заряду иона, например,  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ .

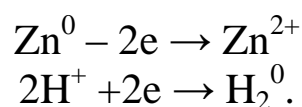
В молекулах с ковалентной связью степень окисления более электроотрицательного атома обозначается знаком «-», а менее электроотрицательного – с знаком «+». Например,  $\text{S}^{4+}\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{H}_2^+\text{O}^{2-}$ .

Следует различать понятия «степень окисления» и «валентность». Степень окисления определяется числом отданных, присоединенных или смещенных электронов (условный заряд атома в соединении). Валентность определяется числом химических связей, которые образует атом.

### 10.1. Основные положения теории окислительно-восстановительных реакций

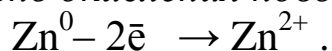
Окислительно-восстановительная реакция (ОВР) может быть представлена суммой двух полуреакций:





### 1. Процесс отдачи электронов – окисление.

При окислении степень окисления повышается.

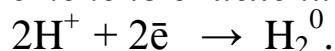


Атом, молекула или ион, отдающие электроны, являются *восстановителем* ( $\text{Zn}^0 - \text{Red}$ ).

Восстановитель в процессе реакции окисляется.

### 2. Процесс присоединения электронов – восстановление.

При восстановлении степень окисления понижается.



Атом, молекула или ион, принимающие электроны, являются *окислителем* ( $\text{H}^+ - \text{Ox}$ ).

Окислитель в процессе реакции восстанавливается. Атомы элемента, находящиеся в высшей степени окисления, не могут отдавать электроны, а только присоединяют их и проявляют окислительные свойства.

Атомы элемента в низшей степени окисления способны только отдавать электроны, проявляя восстановительные свойства.

Атомы элемента, имеющие промежуточную степень окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{S}^{6+}$ ) проявляет только окислительные свойства,  $\text{SO}_2$  ( $\text{S}^{4+}$ ) – окислительные и восстановительные свойства,  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{S}^{2-}$ ) – только восстановительные свойства.

Окислительно-восстановительные свойства элементов определяются величиной энергии ионизации и сродства к электрону.

*Энергией ионизации* называется количество энергии, затрачиваемой при превращении атома в положительно заряженный ион (энергия, необходимая для отрыва одного электрона).

Величина энергии ионизации может служить мерой восстановительных свойств элемента. Чем меньше энергия ионизации элемента, тем легче он отдает электроны, следовательно, тем сильнее выражены его восстановительные свойства.

*Сродством к электрону* называется количество энергии, выделяющееся при превращении атома в отрицательно заряженный ион. Величина сродства к электрону служит мерой окислительной способности атома. Чем больше сродство к электрону, тем сильнее выражены окислительные свойства элемента.

Наиболее полную оценку окислительно-восстановительных свойств элемента дает величина, которая называется *электроотрицательностью*. Чем больше величина электроотрицательности, тем сильнее у элемента выражены окислительные свойства.

Окислителями и восстановителями могут быть как нейтральные атомы, так ионы и молекулы. Наиболее часто применяют окислители: хлорную воду ( $\text{Cl}_2$ ), бромную воду ( $\text{Br}_2$ ),  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{KClO}$ ,  $\text{KBrO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

В качестве восстановителей обычно используют  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}$ , ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Общий вид полуреакции восстановления:

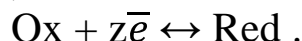
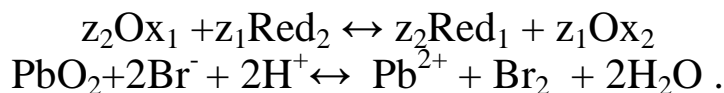
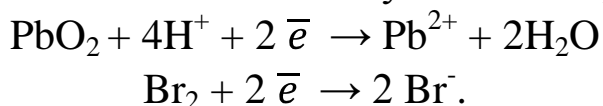


Схема реакции:



Принято записывать равновесие между формами редокс-пары как процесс восстановления: сначала пишут окисленную форму:



ОВР может протекать в растворе при столкновении частиц  $\text{Ox}_1$  и  $\text{Red}_2$ . Полуреакции могут быть пространственно разделены, тогда перенос электрона идет через границу фаз, то есть осуществляется на электроде: на катоде – восстановление, на аноде – окисление (электролиз, гальванические элементы, электрохимическая коррозия).

В любом случае условие протекания окислительно-восстановительной реакции, как и любой реакции,  $\Delta G < 0$ .

Мерой окислительно-восстановительной способности вещества служит окислительно-восстановительный потенциал, выражаемый в вольтах. Чем больше величина потенциала, тем большей окислительной способностью обладает данный окислитель и наоборот.

Величина окислительно-восстановительного потенциала зависит от природы реагирующих веществ, количественного соотношения равновесных концентраций окислителя и восстановителя, рН среды и температуры.

Система из двух электродов с разными потенциалами, соединенных электролитом, называется *гальваническим элементом*.

Вспомним работу гальванического элемента. Цинковые и медные пластинки (рис. 4) помещают в растворы их солей, разделенные диафрагмой. Электроды соединяют металлическим проводником.

Появление в цепи электрического тока обуславливается окислительно-восстановительными процессами, происходящими на электродах. Цинковая пластинка окисляется и катионы  $Zn^{2+}$  переходят в раствор, пластинка заряжается «-» (анод). Медная пластинка заряжается «+» (катод), так как находящиеся в растворе катионы  $Cu^{2+}$  принимают электроны и осаждаются на катоде.

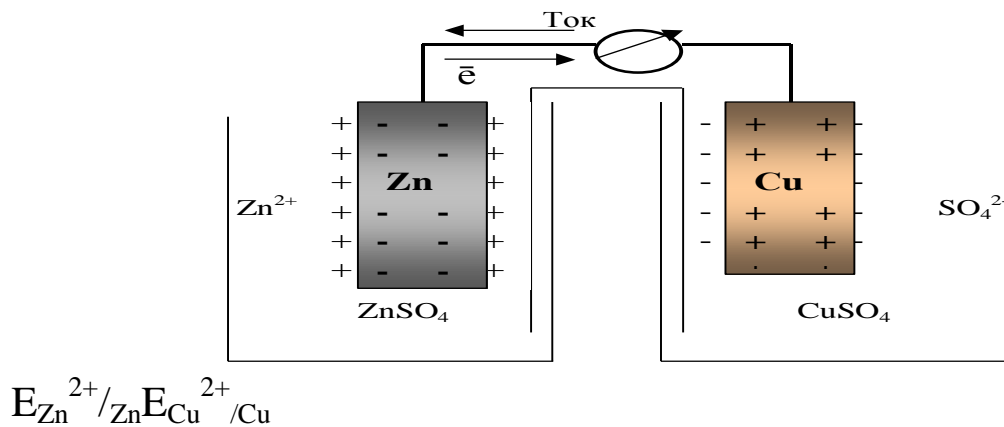
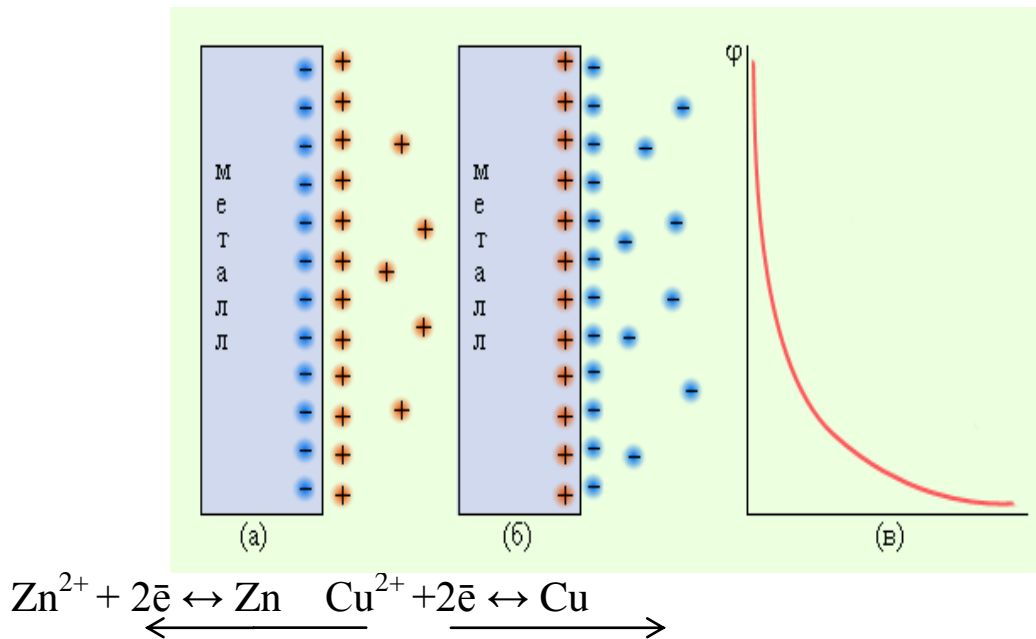


Рис. 4. Схема гальванического элемента

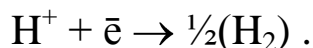
Можно измерить разность потенциалов двух различных электродов:

$$\Delta E = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} .$$

$$\Delta E \equiv \text{ЭДС} .$$

Абсолютные потенциалы на электродах измерить не удастся, поэтому значения электродных потенциалов определяются относи-

тельно некоторого электрода, потенциал которого условно принят за нулевой. Таким эталонным электродом выбран газовый водородный электрод в стандартных условиях. Потенциал электрода при таких условиях называется стандартным и обозначается  $E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$ .



Стандартный водородный потенциал условно принят равным нулю:  $E^{\circ}_{\text{H/H}^+} = 0$ .

Собрав гальванический элемент, состоящий из стандартного водородного электрода и любого другого электрода и измерив разность потенциалов, можно вычислить стандартный потенциал любого электрода (рис. 5).

Например, ЭДС = 0,76 В.

Рассчитаем значение стандартного электродного потенциала для полуреакции:

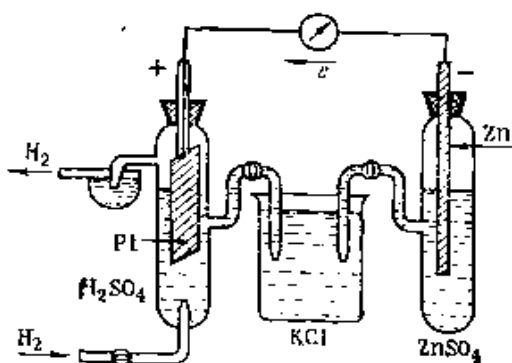
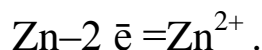
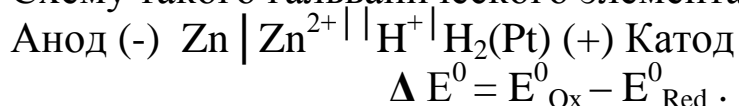


Рис. 5. Гальванический элемент, состоящий из стандартного водородного электрода и цинкового электрода

Схему такого гальванического элемента запишем как:



В нашем примере Zn является восстановленной формой, в результате электрохимической реакции он отдает электроны, переходит в раствор в виде иона  $\text{Zn}^{2+}$ , а избыток электронов по проводнику переходит на платиновую пластинку водородного электрода, где окисленная форма  $\text{H}^+$ , принимая электроны, восстанавливается до  $\text{H}^0$ . Тогда

$$E^{\circ} = E_{\text{H/H}^+} - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$$

$$0,76 = 0 - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} \quad E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ В.}$$

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют *ряд стандартных электродных потенциалов металлов*:

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

*ОВР идет самопроизвольно, если у предполагаемого окислителя  $E^0$  больше, чем у предполагаемого восстановителя.*

Для вычисления потенциала окислительно-восстановительной пары используют уравнение Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где  $E$  – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары Ox /Red;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;

$T$  – абсолютная температура;

$F$  – постоянная Фарадея.

Перейдя от натурального логарифма к десятичному и подставив численные значения  $F$ ,  $R$  и  $T = 298^0$  К, получим удобную для расчетов форму уравнения Нернста при этой температуре:

$$E_{Ox/Red} = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Для металлического электрода:

$$E_{Ox/Red} = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg a_{M^+}.$$

### ***Константы равновесия редокс-реакций***

Между окислителем и восстановителем в результате реакции может установиться равновесное состояние. Константу равновесия ( $K$ ) тогда можно рассчитать по формуле, зная стандартные редокс-потенциалы пар.



$$K = \frac{[Red_1]^{z_2} [Ox_2]^{z_1}}{[Ox_1]^{z_2} [Red_2]^{z_1}}.$$

В состоянии равновесия  $E_1 = E_2$ .

$$\frac{(E_1^0 - E_2^0)z_1z_2}{0,059} = \frac{[Red_1]^{z_2} [Ox_2]^{z_1}}{[Ox_1]^{z_2} [Red_2]^{z_1}};$$

$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0) z}{0,059},$$

где  $Z$  – общее число электронов в ОВР, равное  $z_1z_2$ , или наименьшему общему кратному.

Константа равновесия будет тем больше, чем больше разность нормальных редокс-потенциалов пар.

Состояние равновесной системы может быть смещено в том или ином направлении путем снижения или повышения этих параметров. Этого можно достигнуть повышением концентрации окислителя или понижением концентрации восстановителя.

Следовательно, чем выше числовое значение константы редокс-реакции и больше разность нормальных редокс-потенциалов обеих пар, тем полнее реакция протекает до конца.

### Контрольные вопросы

1. Какие реакции называют окислительно-восстановительными?
2. Как изменяется степень окисления элементов при окислении и восстановлении?
3. Приведите примеры типичных окислителей и восстановителей.
4. Какое значение имеют редокс-потенциалы для управления реакциями окисления-восстановления?
5. Каков смысл величин, входящих в уравнение Нернста?
6. Какая система называется гальваническим элементом?

## 11. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества, то есть определении масс или концентраций компонентов, входящих в состав вещества.

В основе количественного анализа лежит зависимость какого-либо свойства от состава образца.



Все методы количественного анализа делятся:

- 1) на химические;
- 2) физико-химические;
- 3) физические;
- 4) биологические.

Целесообразно выделить три главных этапа в любом аналитическом определении:

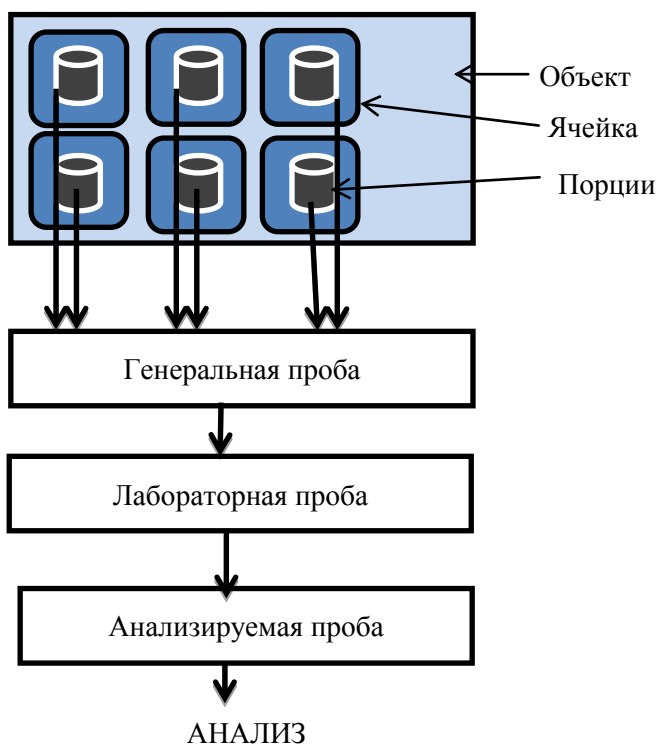
- 1) отбор пробы;
- 2) проведение анализа;
- 3) статистическая обработка результатов анализа.

### ***Пробоотбор***

*Пробоотбор* – это процедура (определенная последовательность операций), призванная обеспечить следующие требования к анализируемой форме:

- проба должна быть представительской (репрезентативной), то есть ее свойства и состав должны совпадать со свойствами и составом исследуемого материала в целом;
- размер пробы (масса или объем) должен быть удобным для анализа.

На рисунке 6 показана общая схема пробоотбора, отражающая все его этапы.



*Рис. 6. Общая схема пробоотбора*

Для каждого рода материала существуют специальные правила отбора проб для анализа. *Ошибки и неточности на стадии пробоотбора и пробоподготовки могут сделать результаты химического анализа бессмысленными.*

Качество результатов анализа не может быть выше, чем то, которое обусловлено пробоотбором.

### ***Применение статистики в пробоотборе***

*Общая дисперсия результатов анализа  $S^2_{\text{общ}}$  складывается из дисперсий, связанных с пробоотбором и прочими аналитическими операциями:*

$$S^2_{\text{общ}} = S^2_{\text{проб}} + S^2_{\text{проч}}$$

( $S_{\text{проб}}$  характеризует разброс состава отдельных проб).

$K_S$ -константа пробоотбора, численно равная массе пробы, для которой погрешность пробоотбора составляет 1 % при доверительной вероятности 68 %. Зная  $K_S$ , можно рассчитать оптимальную массу пробы;

$$M \cdot S_r^2 = K_S,$$

где  $M$  – масса пробы, г;

$S_r$  – относительное стандартное отклонение состава пробы, %.

Число точечных проб  $N$  для формирования генеральной пробы можно определить по уравнению:

$$N = \frac{t^2 S_{\text{проб}}^2}{\Delta x_{\text{max}}^2},$$

где  $\Delta x_{\text{max}}^2$  – наибольшее допустимое различие между результатом анализа и истинным значением;  $t$  – коэффициент Стьюдента.

Достаточно несложно отобрать представительную пробу в случае газообразных или однородных жидких веществ, поскольку эти вещества обычно гомогенны. Гораздо труднее сделать это в случае твердых проб, так как часто исследуемый материал неоднороден и представляет собой крупные куски разного размера. Для правильного отбора представительной пробы от больших партий такого анализируемого материала разработаны специальные методики, позволяющие свести к минимуму ошибки этой операции. Одним из распространенных приемов является равномерный отбор вещества из разных зон по всему объему анализируемого материала.

## ***Пробоподготовка***

Пробоподготовка – это все операции, которым в лаборатории подвергают пробу перед измерением аналитического сигнала.

Стадии:

- высушивание;
- разложение (часто с переводением пробы в раствор);
- устранение влияния мешающих компонентов;
- перевод пробы в форму, требующуюся для метода определения.

Неорганический анализ часто осложняется имеющимися в пробе органическими веществами, поэтому проведение анализа требует полного разложения органической части пробы. Разложение проводят сухим и мокрым методом (табл. 12).

*Таблица 12*

### **Способы разложения проб**

«Сухие»	«Мокрые»
1. Термическое разложение	1. Растворение
1.1. Пиролиз	1.1. Растворение в кислотах
1.2. Сухое озоление	1.2. Растворение в щелочах
2. Сплавление	1.3. Растворение в органических растворителях
3. Спекание	1.4. Растворение в автоклавах

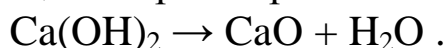
### ***Способы пробоподготовки***

- Непосредственный ввод пробы в прибор без специальной подготовки.
- Превращение газа в жидкость – конденсация или экстракция из газовой фазы.
- Превращение газа в твердое тело – конденсация.
- Превращение жидкости в газ – испарение.
- Непосредственный ввод пробы в прибор или жидкостная экстракция.
- Превращение жидкости в твердое тело – осаждение, выпаривание растворителя, лиофильное высушивание.
- Превращение твердого в газ – испарение.
- Превращение твердого в жидкость – растворение, мокрое разложение.

Многие образцы содержат воду, которую перед выполнением анализа нужно удалить, а сам материал высушить. Это может быть:

- *химически несвязанная вода* (адсорбированная на поверхности твердого образца; сорбированная в капиллярах аморфных веществ; окклюдированная полостями минералов, руд, горных пород);

- *химически связанная вода* (кристаллизационная):  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; конституционная, выделяющаяся в результате разложения веществ при нагревании:



В анализируемой пробе, как правило, наряду с определяемым компонентом присутствуют посторонние или мешающие вещества, которые затрудняют определение интересующего компонента. В этом случае для выделения анализируемого компонента из сложной смеси используют различные методы разделения.

### ***Проведение анализа***

Задача химического анализа – определить наличие (качественный анализ) и содержание (количественный анализ) компонентов в анализируемом материале. Химический анализ сложных материалов обычно включает много самых разнообразных операций. Часть из них имеет чисто механический характер, другие сопряжены с разнообразными химическими реакциями. Четкое и подробное описание того, как следует выполнять анализ для решения конкретной аналитической задачи, отражается в аналитической методике.

### ***Методики анализа***

Методика может быть известной, проверенной, аттестованной, официально зарегистрированной. Может быть новой, вновь разработанной. Требования, предъявляемые к методикам анализа:

1. Точность.
2. Чувствительность анализа.

*Коэффициент чувствительности* – мера степени изменения аналитического сигнала  $Y$  при изменении концентрации:

$$S = dY/dC \quad (y_x = S c_x).$$

*Предел обнаружения* ( $C_{\min,P}$ ) – наименьшее содержание компонента, определяемое данным методом с вероятностью  $P$ :

$$C_{\min,P} = 3S_{\text{фон}} / S.$$

*Диапазон определяемых содержаний* – область значений содержаний ( $C_H - C_B$ ), ограниченная измерением аналитического сигнала с заданной точностью.

*Правильность* – характеристика близости среднего результата измеренной величины к постулируемому истинному значению.

*Воспроизводимость* – характеристика разброса результатов измерений относительно среднего значения ( $S$  – стандартное отклонение;  $S_r$  – относительное стандартное отклонение).

3. Селективность (избирательность) анализа – возможность определять или обнаруживать искомый компонент (молекулы, ионы, функциональные группы и т. д.) в присутствии других сопутствующих компонентов.

Реагенты и химические реакции, обеспечивающие высокую избирательность анализа, называются высокоизбирательными.

Если мешающих компонентов нет, то методику называют специфической.

Избирательность анализа характеризуют числом сопутствующих компонентов, которые не мешают определению искомого компонента, и максимальными отношениями содержаний каждого из сопутствующих и искомого компонентов, при которых еще возможно надежное определение или обнаружение последнего факторами селективности.

Наиболее высокой избирательностью анализа характеризуются методы *многокомпонентного* анализа – масс-спектрометрия, нейтронно-активационный анализ, газожидкостная хроматография и другие.

4. Рабочий диапазон определяемых содержаний.

5. Экспрессность.

6. Стоимость.

7. Безопасность.

8. Автоматизация.

Для наиболее распространенных и часто употребляемых анализов методики изложены в нормативных документах (ГОСТах).

Главное требование, предъявляемое к анализу, – отразить истинное содержание компонентов в пробе. Результаты анализа будут удовлетворять этому требованию только в том случае, если все операции выполнены правильно. Правильные результаты можно получить только при тщательном и внимательном выполнении всех операций. Но даже в этом случае неизбежны отдельные погрешности, то есть отклонения от истинного значения измеряемой величины.

## ***Ошибки в количественном анализе. Классификация погрешностей (ошибок)***

1. По способу вычисления:

а) *абсолютные* – разность среднего результата измерения и истинного значения величины;

б) *относительные* – выражаются в долях или в процентах абсолютной ошибки от истинного значения.

2. По влиянию на результат анализа:

а) *положительные* – приводят к завышенным значениям результатов определяемых содержаний компонентов;

б) *отрицательные* – приводят к заниженным значениям результатов определяемых содержаний компонентов.

3. По характеру причин, вызывающих ошибки:

а) *систематические* – остаются постоянными или закономерно изменяются при повторных изменениях одной и той же величины. Их источник может быть обнаружен и устранен. Систематические ошибки делятся:

- на индивидуальные (ошибки аналитика);
- инструментальные (приборы, неправильная калибровка посуды);
- методические.

б) *случайные* – их невозможно обнаружить и устранить.

Они приводят к тому, что при повторных определениях какого-либо компонента результаты в точности не совпадают друг с другом. В качестве наиболее вероятного значения обычно берут среднее значение из нескольких параллельных определений. Случайные погрешности составляют предмет статистической обработки результатов определений;

в) *промахи* (грубые ошибки).

Это явные огрехи анализа, допущенные из-за небрежности или некомпетентности аналитика. Этот результат явно отличается от других параллельных определений, его обычно отбрасывают.

## ***Обработка результатов эксперимента методами математической статистики***

Оценка достоверности получаемых результатов имеет первостепенное значение, особенно при работе с малыми количествами ве-

ществ. Поэтому результаты экспериментальных данных обрабатывают, используя методы математической статистики. Методы математической статистики применяются для оценки случайных ошибок измерения.

### **Обработка результатов эксперимента по среднему значению**

В процессе эксперимента может быть получено «n» измеренных значений: показаний прибора, значений массы, веса, объема и т.п. Путем проведения измерения и всех последующих расчетов могут быть получены конечные значения измеренных величин – результаты.

Статистической обработке могут подвергаться как измеренные значения, так и результаты. Численные значения, используемые в статистической обработке, называются вариантами и обозначаются символом «x». Если обрабатывается «n» вариант, то можно вычислить:

$\bar{x}$  – среднее для «n» обрабатываемых вариант:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n};$$

Y – дисперсию для «n» вариант

$$Y = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}^2,$$

или S – стандартное отклонение

$$S = \sqrt{Y} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}^2}.$$

Дисперсия и стандартное отклонение характеризуют воспроизводимость метода, то есть рассеяние отдельных вариант (измеренных значений или результатов) относительно среднего  $\bar{x}$ .

При условии отсутствия систематических ошибок оценка правильности определения производится путем вычисления доверитель-

ного интервала, внутри которого с заданной степенью надежности «α» лежит истинное значение определяемой величины:

$$\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha,k} \cdot S}{\sqrt{n}},$$

где  $t_{\alpha,k}$  – табличная величина (коэффициент распределения Стьюдента), которая табулирована для определяемого значения степени надежности «α» и числа степеней свободы  $k$  ( $k = n-1$ ). Степень надежности задается самим экспериментатором. Обычно  $\alpha$  принимают равным 0,95 или 0,90. Для трех измерений ( $k=2$ ) и  $\alpha=0,95$  коэффициент Стьюдента равен 4,3.

Таким образом, полученные экспериментальные данные сводят в табл. 13.

Таблица 13

### Представление экспериментальных данных

$x_i$	$n$	$\bar{x}$	$S$	$\frac{t_{\alpha,k} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha,k} \cdot S}{\sqrt{n}}$

### Контрольные вопросы

1. В чем состоит задача количественного анализа?
2. Какую пробу называют представительной? Каковы требования, предъявляемые к ней?
3. Что такое средняя и лабораторная пробы? Как их получают?
4. Почему отбор пробы для анализа иногда более важен, чем сам анализ?
5. Какие причины вызывают систематические и случайные ошибки анализа, а также грубые ошибки?
6. Чем характеризуется случайная ошибка анализа?
7. Как вычислить стандартное отклонение среднего результата?
8. Что характеризует коэффициент Стьюдента?
9. Чему равен доверительный интервал и что он характеризует?



## 12. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Гравиметрия является простым и точным, хотя довольно продолжительным методом анализа. Сущность гравиметрии заключается в том, что определяемую часть анализируемого вещества изолируют либо в чистом виде, либо в виде соединения определенного состава, которое затем взвешивают.

Гравиметрический анализ широко используют при количественных определениях. С его помощью определяют содержание микроэлементов в удобрениях, почвах, кормах, минеральном сырье. Этим методом определяют кристаллизационную воду в солях, гигроскопическую воду в почве, удобрениях, растительном материале. Гравиметрически определяют содержание сухого вещества в плодах и овощах, клетчатке, а также сырой воды в растительном материале и влажности пищевых продуктов.

### *История метода*

До середины XX века метод называли *весовым анализом*. Роберт Бойль первым стал разделять исследуемые вещества до неразложимых составных частей и взвешивать их (*метод выделения*). Торберн Улаф Бергман разработал *метод осаждения*, Антуан Лоран Лавуазье – *метод отгонки*. Исследуемое вещество выделяли в чистом виде или виде соединения известного состава и взвешивали.

В период становления химии как науки гравиметрия была основным способом количественного анализа. Основателем метода считается Йенс Якоб Берцелиус, который провел огромное множество анализов и определил атомные массы 46 элементов и установил процентный состав более 2000 соединений.

В первой половине XIX века начали развиваться теоретические основы метода и значительно возросла его точность.

В настоящее время гравиметрия – это один из самых точных методов количественного анализа.

### *Сущность метода, его преимущества и недостатки*

**Гравиметрия** – абсолютный (безэталонный) метод анализа, заключающийся в выделении вещества и его взвешивании. Аналитическим сигналом в гравиметрии является *масса вещества*.

*Достоинства метода:* высокая воспроизводимость (ошибка составляет 0,05–0,2 %), универсальность, простота.

*Недостатки метода:* длительность определения, малая селективность, чувствительность, деструктивность.

Гравиметрические методы подразделяются на методы отгонки, выделения и осаждения.

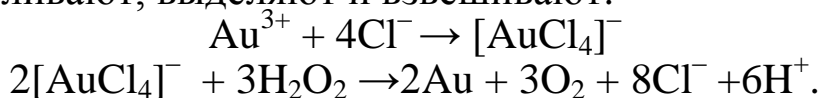
### *Метод отгонки*

Пробу нагревают или обрабатывают кислотами. Определяемый компонент выделяют из анализируемой пробы в виде газообразного вещества. Измеряют либо массу отогнанного вещества (прямой метод), либо массу остатка (косвенный метод). В прямых методах образующееся газообразное вещество пропускают через сосуд, содержащий поглотитель. По привесу сосуда находят массу поглощенного вещества. Косвенные методы основаны на измерении убыли массы пробы после отгонки летучего компонента.

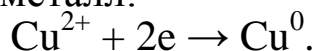
### *Метод выделения*

Пробу переводят в раствор, из которого выделяют определяемый элемент в свободном виде или в виде осадка простого вещества, который промывают, высушивают и взвешивают.

*Пример 1.* При определении золота в горных породах растворяют пробу в смеси азотной и соляной кислот («царской водке») и золото восстанавливают, выделяют и взвешивают:



*Пример 2.* При электролизе растворов солей Ag, Cu, Hg, Au на катоде восстанавливается металл:



Этот вариант осадительного метода называется *электрогравиметрией*. Но наибольшее значение имеют *методы осаждения*. В них определяемый компонент выделяют в осадок в виде малорастворимого соединения, которое после соответствующей обработки взвешивают. В ходе гравиметрического определения различают следующие операции:

1. Отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу.
2. Взятие навески. Навеской называют массу вещества, необходимую для выполнения анализа. При слишком малой навеске мала точность анализа. При слишком большой навеске много времени уходит на промывку и фильтрацию.

Аналитической практикой установлено, что наиболее удобны в работе кристаллические осадки массой около 0,5 г и аморфные осадки массой 0,1–0,3 г.

3. Растворение навески в воде или другом растворителе. При подборе растворителя учитывается объем раствора в ходе осаждения, диапазон концентраций определяемого компонента, наличие мешающих примесей, температура и рН раствора.

4. Осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения). Осадитель выбирают исходя из ряда требований, предъявляемых к осадку.

### ***Выбор осадителя. Требования к осаждаемой форме***

1) Селективность действия осадителя. В осадок должна выделяться только *осаждаемая форма*. Селективность осаждения достигается выбором адекватного осадителя, регулированием рН, маскированием примесей.

2) Полнота осаждения. Определяемый компонент должен выделяться в осадок количественно: его концентрация в растворе после осаждения должна быть  $\leq 10^{-6}$  М, а остаточное количество находится за пределами точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г).

Осадок должен быть практически нерастворим: для бинарного осадка  $ПР < 10^{-8}$ , а для более сложного осадка еще меньше.

3) Быстрое отделение осадка от раствора, при котором лучше фильтруются крупнокристаллические осадки.

4) Осадок должен быть чистым. Основной примесью часто бывает лишний осадитель, поэтому он при прокаливании должен разлагаться и удаляться.

5) Осадок должен количественно, без потерь, превращаться в гравиметрическую форму постоянного состава.

Получающийся осадок (осаждаемая форма) должен, прежде всего, обладать как можно меньшей растворимостью в используемом растворителе. Например, ион  $Ba^{2+}$  образует несколько малорастворимых солей, произведения растворимости (ПР) которых равны:

карбонат бария ( $BaCO_3$ )	–	$ПР = 8,0 \cdot 10^{-9}$ ;
оксалат бария ( $BaC_2O_4$ )	–	$ПР = 1,6 \cdot 10^{-7}$ ;
хромат бария ( $BaCrO_4$ )	–	$ПР = 2,4 \cdot 10^{-10}$ ;
сульфат бария ( $BaSO_4$ )	–	$ПР = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

Очевидно, что при гравиметрическом определении ионы  $Ba^{2+}$  следует осаждать в виде сульфата  $BaSO_4$ , имеющего наименьшую величину произведения растворимости.

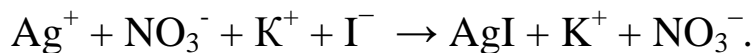
При осаждении нужно всегда брать некоторый избыток осадителя, обычно 1,5-кратный. Это связано со многими факторами: диссоциацией, гидролизом и т.д. Кроме того, если брать компоненты в эквивалентных количествах, то образуется насыщенный раствор, а значит, над осадком всегда будет находиться некоторое количество неосажденных ионов. Добавление большего объема осадителя может повысить растворимость осадка вследствие образования комплексных соединений, кислых солей и т.д.

В гравиметрии для получения *крупнокристаллических осадков* осаждение проводят, как правило, из горячих разбавленных растворов медленным добавлением раствора осадителя при непрерывном перемешивании. Если ПР осадка очень мало, то получить крупнокристаллические осадки трудно. Немалый вклад в улучшение структуры кристаллических осадков вносит старение осадка, то есть настаивание осадка под маточным раствором. При этом уменьшается общая поверхность осадка за счет укрупнения кристаллов и совершенствуется форма кристаллов.

В аморфном состоянии осаждаются вещества с очень низким значением ПР (гидроксиды, сульфиды). Для получения *аморфных осадков* быстро смешивают концентрированные горячие растворы и отфильтровывают осадки. Образование аморфных осадков происходит через стадию образования коллоидных растворов и их коагуляции.

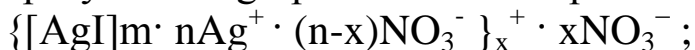
Коллоидный раствор образуется, если при добавлении осадителя возникает очень много центров кристаллизации. Коллоидные частицы – мицеллы – имеют размер 1–100 нм, проходят через поры фильтра, осадок теряется.

Устойчивость коллоидного раствора зависит от заряда мицелл. Например:

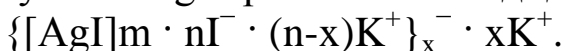


Образуются мицеллы следующего строения:

а) мицеллы, образуемые Ag при избытке нитрата серебра:



б) мицеллы, образуемые AgI при избытке иодида калия:



Коллоидные частицы, несущие одноименные электрические заряды, отталкиваются друг от друга. Силы взаимного отталкивания мешают частичкам сблизиться настолько, чтобы произошло взаимное притяжение.

Заряженные частички обладают высокой адсорбционной способностью, они притягивают к себе частицы, несущие обратные по знаку электрические заряды, и образуют с ними малорастворимые соединения.

В первую очередь на поверхности заряженных коллоидных частиц адсорбируются те ионы, которые дают наименее растворимые осадки с ионами, входящими в состав этих частиц. Кроме того, адсорбируются те ионы, концентрация которых наибольшая.

Коагуляция коллоидов требует наличия в растворе электролитов. Заряд мицелл тогда нейтрализуется, они слипаются, и образуется осадок.

Действие электролита тем сильнее, чем выше заряды его ионов и больше концентрация.

Аморфные осадки имеют большую удельную поверхность и сильно загрязняются.

Проба на полноту осаждения. Как только раствор над осадком становится совершенно прозрачным, делают пробу на полноту осаждения. Для этого добавляют еще 2–3 капли осадителя. Если при этом в месте смешения растворов появляется легкая муть, то полнота осаждения не достигнута. В таком случае добавляют еще несколько капель осадителя и повторяют процесс осаждения.

5. Фильтрование. Фильтрованием отделяют полученный осадок от раствора, содержащего посторонние примеси. Перед началом фильтрования выбирают фильтр необходимой плотности (в зависимости от размера частиц осадка) и наиболее подходящего размера (в зависимости от массы осадка).

6. Промывание осадка (с пробой на полноту промывания).

### ***Загрязнение осадка и борьба с ним***

Образующийся в растворе осадок всегда содержит примеси, что завышает массу гравиметрической формы.

Причины:

- 1) совместное осаждение;
- 2) последующее осаждение;

3) соосаждение:

- адсорбция;
- окклюзия;
- изоморфная сокристаллизация.

### *Совместное осаждение*

В растворе находятся определяемый компонент X и постороннее вещество Y. Вводимый осадитель R образует осадки XR и YR с близкими значениями ПР. При условии, если

$$[X][R] > \text{ПР}_{XR} \text{ и } [Y][R] > \text{ПР}_{YR},$$

в осадок будут выпадать оба вещества совместно.

### *Последующее осаждение*

Условия те же:  $[X][R] > \text{ПР}_{XR}$  и  $[Y][R] > \text{ПР}_{YR}$ , но примесь склонна образовывать пересыщенные растворы, ее осаждение более медленное, чем основного компонента.

Например: в растворе  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , осадитель  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

Осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  образуется быстрее, а  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  осаждается на этот осадок.

*Соосаждение* – это загрязнение осадка примесями, которые в данных условиях сами не образовали бы осадка, для них  $[Y][R] < \text{ПР}_{YR}$ , то есть раствор ненасыщен ионами примесей.

*Соосаждение* – захват примесей из ненасыщенного раствора.

Может быть трех видов: адсорбция, окклюзия, изоморфное соосаждение (сокристаллизация).

*Адсорбция* – это поглощение ионов и молекул поверхностью осадка. Она характерна больше для аморфных осадков

Сильнее всего притягиваются собственные ионы осадка. В результате поверхность частиц заряжается (положительно или отрицательно) и затем из раствора адсорбируются противоионы. Если в растворе присутствуют разные противоионы, то преимущественно сорбируются высокозарядные ионы, особенно если их концентрация больше.

Из двух одинаково заряженных ионов равной концентрации преимущественно адсорбируется тот, который образует с ионом осадка менее растворимое соединение или связь с большей долей ковалентности.

Сильнее адсорбируются близкие по размерам ионы. Количественно адсорбция *зависит*:

- от общей площади поверхности осадка;
- концентрации загрязняющих веществ;
- температуры (при повышении  $T^0$  адсорбция уменьшается).

Загрязнение осадка адсорбированными примесями можно снизить при его промывании. Промывать водой нельзя – кристаллические осадки растворяются, а аморфные подвергаются пептизации, т.е. переходу в коллоидный раствор.

Кристаллические осадки промывают раствором, содержащим ион-осадитель, а аморфные – растворами электролитов.

*Окклюзия* – загрязнение осадка примесями в процессе роста и объединения кристаллов.

Причины:

- 1) адсорбция ионов на поверхности растущего кристалла;
- 2) механический захват маточного раствора в полости и трещины осадка.

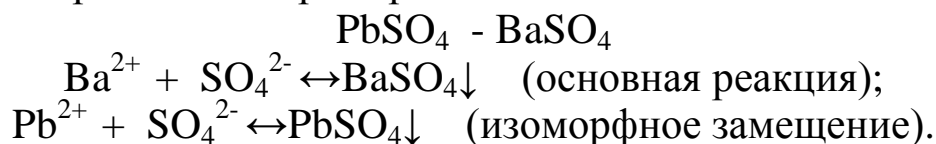
Примеси, окклюдируемые осадком, не удаляются при промывании.

Уменьшить их можно:

- 1) состарив осадок. При старении осадка значительная часть примесей с маленьких кристаллов переходит в раствор;
- 2) перекристаллизацией осадка.

*Изоморфная сокристаллизация* – образование смешанных кристаллов (твердых растворов) за счет замещения ионов кристаллической решетки.

Причины – одинаковые заряды и близкие радиусы иона осадителя и иона примеси. Например:



При изоморфной сокристаллизации примесь распределена по всему объему осадка, поэтому промывание или перекристаллизация неэффективны.

При промывании необходимо исключить потери осажденного вещества. Поэтому выбор промывной жидкости определяется свойствами осадка. Чтобы исключить потери, осадки промывают разбавленным раствором осадителя, растворами электролитов-коагуляторов, дистиллированной водой. Повторив промывание 4–5 раз, делают пробу на полноту удаления примесей.

### 7. Высушивание и прокаливание осадка.

При разработке методик исследуют влияние температуры на массу осадка на приборах термовесах или дериватографах, строят *термографические кривые* и оценивают содержание той или иной формы при разных температурах.

8. Взвешивание осадка. Состав вещества, подлежащего взвешиванию (гравиметрическая форма), должен строго отвечать химической формуле.

### 9. Вычисление результатов анализа.

Результаты гравиметрических определений чаще всего выражают в абсолютных величинах или в процентах к навеске вещества. Например, если в силикате определяют содержание  $\text{SiO}_2$ , то для вычисления пользуются формулой:

$$\text{SiO}_2, \% = \frac{m}{g} \cdot 100,$$

где  $m$  – масса осадка  $\text{SiO}_2$ , г;  $g$  – масса навески силиката, г, так как гравиметрической формой является определяемое вещество –  $\text{SiO}_2$ .

Однако чаще массу определяемого компонента непосредственно не взвешивают. Например, при определении сульфат-ионов взвешивают осадок сульфата бария. Поэтому для пересчета массы осадка в массу определяемого компонента вводят гравиметрический фактор  $F$ , который равен:

$$F = \frac{a}{b} \cdot \frac{M_{\text{опред-ва}}}{M_{\text{гравформы}}},$$

где  $a$  и  $b$  – целые числа, на которые умножают молярные массы, чтобы число молей в числителе и знаменателе было химически эквивалентно.

Например, если гравиметрической формой является  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , то для пересчета в  $\text{MgO}$  следует использовать  $F = 2\text{MgO}/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Пользуясь гравиметрическими факторами (которые также можно найти в специальных химических справочниках), можно вычислить процентное содержание определяемого компонента в анализируемом объекте или рассчитать массу навески, необходимую для выполнения одного определения. Для этого используют формулу:

$$P, \% = \frac{mF}{g} \cdot 100,$$



где  $m$  – масса гравиметрической формы;  $F$  – гравиметрический фактор;  $g$  – навеска исследуемого вещества;  $P$  – содержание определяемого компонента, %.

*Пример 1.* Рассчитайте гравиметрические факторы при определении  $Ag$  и  $P_2O_5$ , если гравиметрическими формами являются соответственно  $AgCl$  и  $Mg_2P_2O_7$ .

*Решение.* Гравиметрический фактор определяется по формуле:

$$F = \frac{a \cdot M_{\text{опредкомпонента}}}{b \cdot M_{\text{гравформы}}},$$

где  $a$  и  $b$  – стехиометрические коэффициенты при определяемом элементе в гравиметрической форме и определяемом компоненте соответственно. При определении серебра в виде  $AgCl$  гравиметрический фактор равен

$$F = \frac{1 \cdot 107,8682}{1 \cdot 143,3213} = 0,7526.$$

При определении  $P_2O_5$  в виде  $Mg_2P_2O_7$

$$F = \frac{2 \cdot 141,9461}{2 \cdot 222,5378} = 0,6379.$$

*Пример 2.* Определить массовую долю (%) бария в образце хлорида бария  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  (х.ч.). Навеска чистого  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  равна 0,4872 г. Масса осадка сульфата бария после прокаливания равна 0,4644 г.

*Решение.* Содержание определяемого компонента  $x$  (%) в анализируемом образце рассчитывают по формуле:

$$X\% = \frac{m_{\text{грав.формы}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{навески}}}.$$

Гравиметрический фактор  $F$  рассчитывают по формуле или находят в справочнике, он составляет 0,5887. Рассчитывают содержание  $Ba$  в  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ :

$$x,(\%) = \frac{0,4644 \cdot 0,5887 \cdot 100}{0,4872} = 56,09\%.$$

## Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность гравиметрического анализа? Какова область его применения?
2. Перечислите основные операции, используемые в гравиметрическом методе анализа.
3. По каким формулам проводятся вычисления в гравиметрическом анализе?
4. Каким требованиям должны удовлетворять осадки в гравиметрическом анализе?
5. Перечислите условия осаждения кристаллических и аморфных осадков.
6. Что такое навеска?
7. Что такое гравиметрическая форма?
8. Что такое гравиметрический фактор? По какой формуле он рассчитывается?
9. Какие виды загрязнения осадков вы знаете? Как с ними бороться?

## 13. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

*Титриметрия* (фр. *titre* – качество, характеристика; греч. *metreo* – измеряю) – совокупность методов количественного анализа, основанных на проведении стехиометрических химических реакций в растворе, реже в газовой фазе.

### *История метода*

*Титриметрический анализ* возник в XVIII веке. Название «*титриметрический анализ*» предложено Ж. Гей-Люссаком. Он ввел основные термины – *титрование*, *титр*, *титрант* – и внес большой вклад в развитие этого метода.

На рубеже XVIII–XIX веков один из основоположников объемного анализа Франсуа Антуан Анри Декруазиль ввел в аналитическую практику набор специальных приспособлений для титрования – мерные цилиндры, бюретки и пипетки (1795), а также мерную колбу (1809).

В XX в. голландский и американский химик-аналитик И.М. Кольтгоф (1894–1997) предложил ряд *методов измерений pH* растворов с использованием цветных кислотно-основных индикаторов.

*Монография И.М. Кольтгофа «Объемный анализ»*, впервые вышедшая в 1929 г., в дальнейшем многократно переиздавалась и на протяжении десятков лет служила замечательным учебником для многих поколений химиков во всем мире.

### ***Принцип метода***

*Титриметрический метод анализа* основан на точном измерении объема реагента, израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом.

К раствору пробы, содержащей определяемый компонент X (*титруемое вещество*), прибавляют последовательно и контролируют раствор с точно известной концентрацией реагента R (*титрант*). Этот процесс называют *титрование*.

Растворы реагента с точной концентрацией (*титранта*) называют *рабочими (титрованными)*. Однако эти вещества часто имеют непостоянный состав вследствие загрязнения, поглощения из воздуха воды и других примесей. Поэтому приготовить их растворы точных концентраций невозможно.

Для установления концентрации рабочих растворов используют *стандартные растворы*.

*Стандартные растворы* – это растворы, полученные из точной навески стандартного вещества.

### ***Требования, предъявляемые к стандартным веществам***

1. Должны быть химически чистыми (х.ч.).
2. Устойчивы в твердом виде и растворе.
3. Состав их строго соответствует определенной формуле.
4. Должны иметь большую молярную массу эквивалента.

Стандартные растворы готовят по точной навеске. Этим раствором титруют рабочий раствор и определяют его концентрацию. Рабочий раствор используют для титрования определяемого вещества.

Когда число молей эквивалентов R точно сравняется с числом молей эквивалентов X, достигается *точка эквивалентности* (т.э.) –

момент завершения реакции. В точке эквивалентности титрование прекращают и измеряют объем затраченного титранта.

Точку эквивалентности определяют по изменению *индикатора* – специального вспомогательного вещества, которое вводят в титруемый раствор. В области т.э. индикатор меняет свой цвет, образует осадок или вызывает какой-то другой наблюдаемый эффект. Момент титрования, когда наблюдается изменение индикатора, называется *точкой конца титрования* (т.к.т.).

Точно известный объем анализируемого раствора с помощью пипетки помещают в коническую колбу, к нему добавляют небольшими порциями титрант из бюретки, тщательно перемешивая раствор в колбе (рис. 7).

В процессе титрования в качестве аналитического сигнала измеряют объем титранта, израсходованного для достижения конечной точки титрования (к.т.т.).

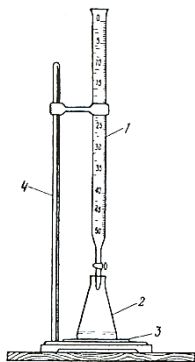


Рис. 7. Прибор для титрования:

1 – бюретка с раствором титранта; 2 – коническая колба с анализируемым раствором; 3 – лист белой бумаги под колбой; 4 – штатив

В идеале точка эквивалентности и точка конца титрования совпадают и  $V_{\text{к.т.т.}} = V_{\text{т.э.кв.}}$ .

На практике между ними наблюдается некоторая разница. Чем больше эта разница, тем больше погрешность титрования, поэтому следует подбирать такой индикатор, чтобы разность между точкой эквивалентности и точкой конца титрования была минимальной и  $V_{\text{к.т.т.}} \rightarrow V_{\text{т.э.кв.}}$ .

Не все химические реакции можно использовать для проведения титрования.

## ***Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям***

1. Реакции между растворами должны протекать быстро.
2. Точка эквивалентности должна хорошо фиксироваться.
3. Посторонние примеси не должны мешать определению.
4. Один из растворов должен иметь точную концентрацию.

## ***Посуда, используемая в титриметрии***

1. Бюретки для измерения объема реагента, пошедшего на титрование.
2. Пипетки (в том числе пипетки Мора) для измерения объемов растворов, взятых для титрования.
3. Мерные колбы для приготовления растворов точных концентраций.
4. Мерные цилиндры и мензурки для приблизительного измерения объема жидкостей.
5. Конические колбы для титрования.

## ***Классификация титриметрических методов***

### *I. По характеру химической реакции, лежащей в основе метода:*

1. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации):
  - а) ацидиметрия; б) алкалиметрия.
2. Осадительное.
3. Окислительно-восстановительное (редоксметрия).
4. Комплексометрическое (комплексометрия).

### *II. По способу титрования:*

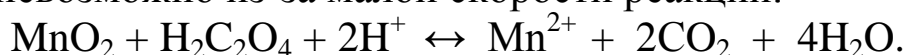
1. Прямое, когда анализируемый раствор титруют раствором реагента или наоборот.

В основе титриметрических методов титрования лежит закон эквивалентов. При прямом титровании в точке эквивалентности  $v_{\text{ЭКВ}} f(X) = v_{\text{ЭКВ}} f(R)$ .

Прямое титрование – самый распространенный и удобный вариант титриметрии, но не всегда возможный.

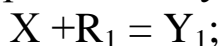
2. Обратное (титрование по остатку). Его используют, когда основная реакция протекает медленно.

Например, прямое титрование диоксида марганца щавелевой кислотой невозможно из-за малой скорости реакции:



Для этого добавляют к определяемому веществу заведомый избыток титранта, доводят реакцию до конца, а затем находят количество непрореагировавшего титранта титрованием его другим реагентом.

Обратное титрование: проводят двухстадийное титрование:



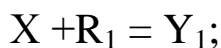
Вспомогательный реагент  $\text{R}_1$  вводят в точно известном количестве так, чтобы после реакции с определяемым веществом  $\text{X}$  он остался в избытке. Затем непрореагировавшую часть  $\text{R}_1$  оттитровывают титрантом  $\text{R}_2$ .

Расчет проводят по разности:

$$v_{\text{ЭКВ}} f(\text{X}) = v_{\text{ЭКВ}} f(\text{R}_1) - v_{\text{ЭКВ}} f(\text{R}_2).$$

3. Заместительное титрование (титрование по замещению). В этом методе к определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов взаимодействия оттитровывается рабочим раствором.

При заместительном титровании проводят двухстадийное титрование:



Сначала к пробе добавляют избыток раствора вспомогательного реагента  $\text{R}_1$  (точную концентрацию и объем реагента  $\text{R}_1$  знать необязательно). Продукт реакции  $\text{Y}_1$  (он эквивалентен  $\text{X}$ ) оттитровывают раствором  $\text{R}_2$ . Расход титранта  $\text{R}_2$  пропорционален количеству  $\text{X}$  в пробе:

$$v_{\text{ЭКВ}} f(\text{X}) = v_{\text{ЭКВ}} f(\text{Y}) = v_{\text{ЭКВ}} f(\text{R}_2).$$

*III. По способу фиксирования точки эквивалентности:*

1. Безиндикаторное титрование используют в том случае, если окраска различных форм реагента существенно отличается.

2. Индикаторное титрование. К титруемой пробе заранее прибавляют небольшое количество специального реагента – *индикатора*. После достижения точки эквивалентности индикатор взаимодействует с титрантом, переходит в новую форму и изменяет окраску. Важно, чтобы переход окраски происходил скачкообразно, от 1 «лишней» капли титранта.

## *Требования, предъявляемые к индикаторам*

1. Хорошая растворимость, растворы должны быть устойчивы при хранении.

2. Должны существовать в растворах в нескольких формах, различных по структуре молекул. Между формами должно устанавливаться химическое равновесие.

3. Цветной индикатор должен интенсивно поглощать свет в видимой области спектра. Окраска должна быть различима даже при очень низкой концентрации индикатора. Изменение окраски – процесс обратимый.

4. Разные формы индикатора должны быть различны по своей окраске, а переход окраски быстрым и контрастным.

Переход индикатора из одной формы в другую при изменении состава раствора должен происходить очень быстро, до доли секунды. Он должен вызываться единственным фактором, одним и тем же для всех индикаторов данного типа.

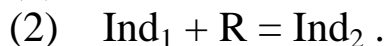
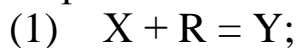
Так, кислотно-основные индикаторы должны изменять окраску только в зависимости от рН, а окислитель или восстановитель на них не должны влиять. Окислительно-восстановительные индикаторы, наоборот, не должны изменяться в зависимости от рН.

При индикаторном титровании конечная точка титрования может не совпадать с точкой эквивалентности (систематическая ошибка титрования).

Причины систематических ошибок:

1. На превращение Ind в новую форму в ходе титрования расходуется какое-то количество «лишнего» титранта (больше, чем  $V_{\text{т.экв.}}$ ). Чем больше взяли Ind, тем больше ошибка.

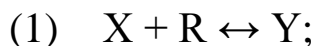
2. Кинетический фактор:

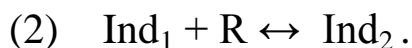


Если (2) идет медленно, а реакция (1) быстро, то окраска изменится позднее точки эквивалентности и  $V_{\text{к.т.т.}} > V_{\text{т.экв.}}$ .

Можно снизить ошибку, ускорив реакцию (2): повысить температуру, взять другой растворитель, использовать катализатор, изменить рН, провести «холостой» опыт.

Термодинамический фактор – несовпадение констант равновесий (2) и (1):





В этих случаях необходимо сменить индикатор.

3. Инструментальное титрование. За протеканием реакции между X и R следят при помощи приборов, измеряющих какое-либо свойство вещества (электропроводность раствора, сила предельного диффузионного тока, поглощение, рассеяние, преломление или испускание света и т.д.).

### *Расчеты в титриметрии*

По результатам титрования строят *кривую титрования*, которая отражает зависимость какого-либо свойства раствора от объема титранта.

1. Линейная кривая титрования – зависимость равновесной концентрации одного из веществ от объема добавляемого титранта ( $V_T$ ) или от степени оттитрованности ( $f$ ).

На оси абсцисс вместо объема титранта можно отложить пропорциональную ему величину  $f$ , которую называют степень оттитрованности.

*Степень оттитрованности* ( $f$ ) – отношение числа молей эквивалентов введенного R ( $v_{\text{эквT}}$ ) к числу молей эквивалентов X в исходной – титруемой – пробе ( $v_{\text{экв0}}$ ):

$$f = v_{\text{эквT}}/v_{\text{экв0}} ,$$

где ( $f$ ) – отношение количества оттитрованного в данный момент вещества  $v_T$  к исходному количеству вещества  $v_0$ .

Поскольку  $C_T V_T = v_T$ ,  $v_0 = C_0 V_0 = C_T V_{\text{т.э.}}$ , получаем:

$$f = \frac{n_T}{n_0} = \frac{C_T V_T}{C_0 V_0} = \frac{C_T V_T}{C_T V_{\text{т.э.}}} = \frac{V_T}{V_{\text{т.э.}}} .$$

При  $C_0 = C_T$  имеем:

$$f = \frac{V_T}{V_0} ,$$

где  $V_T$  – объем титранта, добавленный в  $i$ -момент времени;  $V_0$  – исходный объем раствора определяемого вещества;  $V_{\text{т.э.}}$  – объем титранта в точке эквивалентности;  $C_0$ ,  $C_T$  – молярные концентрации эквивалентов определяемого вещества и титранта соответственно.

Вид кривых титрования может быть разным (рис. 8).



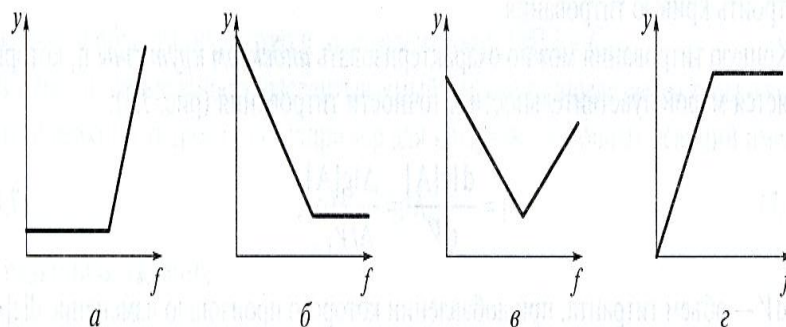


Рис. 8. Виды кривых титрования

2. Логарифмические кривые титрования (рис. 9). В некоторых случаях продукты реакции титрования *практически не влияют* на равновесные концентрации определяемого вещества [A] или титранта [T]. Например, при кислотно-основном, комплексометрическом, осадительном титровании (молекулы воды, комплексы или малорастворимые соединения) *выводятся из реакции*.

В этих случаях при построении кривых титрования по оси ординат можно отложить *логарифм равновесной концентрации* [A] или [T], (pH, pA) или логарифмы тех физико-химических показателей, которые линейно зависят от равновесной концентрации (E). По оси абсцисс откладывают объем добавляемого титранта. Такие кривые называют *логарифмическими*.

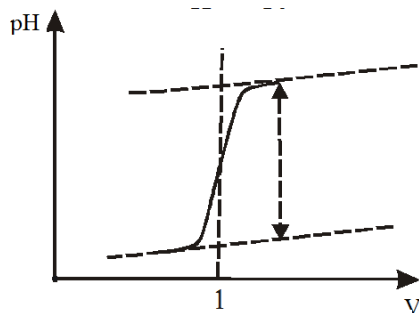


Рис. 9. Логарифмическая кривая кислотно-основного титрования

Если в растворе содержится только одно вещество, реагирующее с титрантом, реакция описывается одним стехиометрическим уравнением (идет в одну стадию), а начальные концентрации реагентов и константа равновесия достаточно велики, то на логарифмической кривой наблюдается почти вертикальный участок. Этот участок называется скачок титрования.

Результаты титриметрического анализа рассчитывают по одной из готовых алгебраических формул, выведенных на основе закона эквивалентов.

Исходные данные для расчета:

- объем затраченного титранта, мл –  $V(R)$ ;

- концентрация титранта, моль/л.

Способ расчета зависит от способа титрования (прямое, обратное, заместительное).

В основе расчетов прямого титрования лежит *закон эквивалентов*, согласно которому вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах.

Расчеты проводят по формуле:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

где  $C_1$  – молярная концентрация эквивалента (нормальность) определяемого компонента, моль/л;  $V_1$  – объем раствора, взятый для анализа, мл;  $C_2$  – молярная концентрация эквивалента (нормальность) рабочего раствора, моль/л;  $V_2$  – объем рабочего раствора, пошедший на титрование, мл.

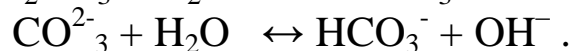
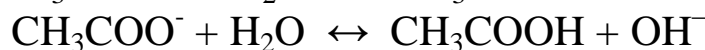
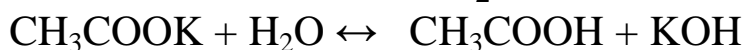
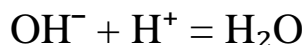
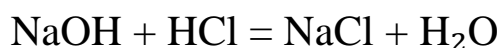
### 13.1. Кислотно-основное титрование

В основе метода кислотно-основного титрования лежит реакция взаимодействия ионов водорода  $H^+$  (гидроксония) с гидроксид-ионами  $OH^-$ , сопровождающаяся образованием слабодиссоциированных молекул воды.

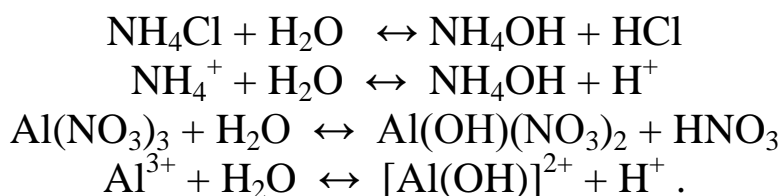
Определяемыми веществами являются кислоты (алкалиметрия), основания (ацидиметрия) и соли, подвергающиеся гидролизу.

#### *Рабочие растворы*

1. *Сильные кислоты* ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) для определения концентрации оснований и солей, гидролизующихся по аниону:



2. *Сильные основания* ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) для определения концентрации кислот и солей, гидролизующихся по катиону:



Наиболее часто используются рабочие растворы с молярной концентрацией эквивалента (нормальностью) от 0,01 до 1,0 моль/л.

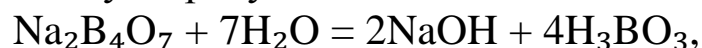
Концентрацию рабочих растворов устанавливают титриметрически с использованием стандартных растворов.

*Стандартными веществами* для приготовления стандартных растворов являются:

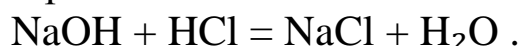
– тетраборат натрия (бура) –  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – для установки титра рабочих растворов кислот;

– щавелевая кислота –  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – для установки концентрации (титра) рабочих растворов щелочей.

Например, водный раствор тетрабората натрия вследствие гидролиза имеет щелочную среду:



поэтому его можно титровать кислотами:



В ходе титрования равновесие смещается вправо, реакция продолжается до тех пор, пока тетраборат полностью не прореагирует с HCl.

В процессе титрования накапливается слабая ортоборная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{pH} < 7$ .



Так как реакция не сопровождается внешним эффектом, для фиксирования точки эквивалентности используют индикаторы.

*Кислотно-основные индикаторы* – это вещества, которые изменяют свою окраску при изменении pH раствора.

### ***Требования, предъявляемые к индикаторам***

1. Окраска должна отличаться при близких pH.
2. Изменение цвета происходит быстро.
3. Окраска должна быть интенсивной.
4. Изменение окраски – процесс обратимый.

Теория действия индикаторов связана с теорией *электролитической диссоциации*.

Кислотно-основные индикаторы сами являются слабыми кислотами (HInd) или основаниями и в растворах диссоциируют:



Молекулярная и ионная форма индикатора имеют разную окраску. При добавлении щелочи равновесие смещается вправо:



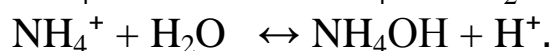
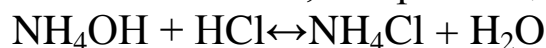
при добавлении кислоты – влево (принцип Ле Шателье).

Все индикаторы изменяют свою окраску не скачкообразно, а плавно, то есть в определенном интервале рН, называемом интервалом перехода.

Так как все индикаторы отличаются по силе, то они имеют разные интервалы перехода.

Для того чтобы правильно выбрать индикатор, необходимо рассчитать рН раствора в точке эквивалентности и сравнить его с интервалом перехода индикатора, значения которого находятся в справочнике.

*Пример.* На титрование  $\text{NH}_4\text{OH}$  затрачено 0,1 моль/л  $\text{HCl}$ . Вычислить рН в точке эквивалентности, выбрать индикатор.



Среда кислая,  $\text{pH} < 7$

$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}, \text{p}K = 4,75$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}^-} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 - 0,5 \cdot 4,75 + 0,5 = 5,13.$$

Используют индикаторы метиловый красный или метилрот (интервал перехода 4,2–6,3).

Кислотно-основные индикаторы бывают *одноцветные и двухцветные*.

Одноцветный – фенолфталеин: в кислых растворах – бесцветный, в щелочных – малиновый.

Двухцветные:

- лакмус: в кислых растворах – красный, в нейтральных и щелочных – синий;

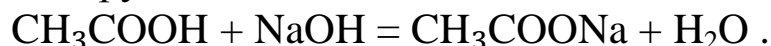
- метиловый оранжевый: в кислых растворах розовый, в щелочных – желтый.

По результатам титрования строят **кривую титрования**, которая отражает зависимость рН раствора от объема титранта.

*Пример.* Построить кривую кислотно-основного титрования 100,0 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,1 М раство-

ром гидроксида натрия (NaOH). Подобрать индикатор для титрования.

*Решение.* Титруется слабая кислота



### *До начала титрования*

Концентрация ионов водорода равна

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K^a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_0} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1000} = 1,32 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,88.$$

### *До точки эквивалентности*

В любой момент титрования в растворе существует буферная смесь, состоящая из неоттитрованной уксусной кислоты и образовавшегося при титровании ацетата натрия. Расчет проводим по формуле расчета pH для буферных растворов. В данном случае эта формула имеет вид:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_k}{C_c}.$$

При добавлении 9 мл гидроксида натрия концентрация кислоты станет равной 0,091 М, а концентрация соли 0,009 М,  $\text{pH} = 4,76 - 1,0045 = 3,76$ .

При добавлении 50 мл гидроксида натрия  $C_k = 0,05$  М,  $C_c = 0,05$  М,  $\text{pH} = 4,76$ .

При добавлении 90 мл гидроксида натрия  $C_k = 0,01$  М,  $C_c = 0,09$  М,  $\text{pH} = 5,71$ .

При добавлении 99 мл гидроксида натрия  $C_k = 0,001$  М,  $C_c = 0,099$  М,  $\text{pH} = 6,76$ .

### *В точке эквивалентности*

В растворе находится слабое основание (ацетат-ион). Константа основности ацетат-иона:

$$K^b_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{\text{CH}_3\text{COOH} \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K^a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10} .$$

По формуле  $[\text{OH}^-] = \sqrt{K^b \cdot C_0}$  находим:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Отсюда  $[\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,6 \cdot 10^{-6}} = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ М.}$

$$\text{pH} = 8,88.$$

### *После точки эквивалентности*

Величина pH определяется только избытком добавленного титранта (гидроксида натрия), так как ацетат-ион слабое основание. Избыток щелочи в 0,1 мл создает в растворе концентрацию ионов:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 9,7.$$

При избытке щелочи в 1,0 мл концентрация ионов в растворе равна:  $\frac{0,1 \cdot 1,0}{201} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}; \text{pH} = 10,7.$

Построенная по этим данным кривая титрования уксусной кислоты раствором гидроксида натрия представлена на рис. 10. График отражает зависимость pH от  $C_{\text{NaOH}}$ .

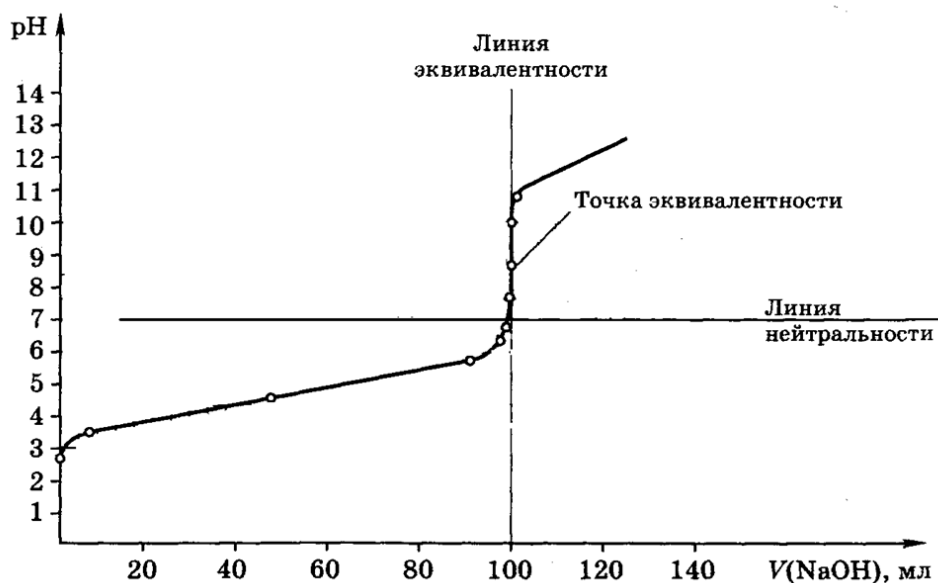


Рис. 10. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М раствора уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,1М раствором гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ )

Для титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия пригоден индикатор фенолфталеин. Его показатель титрования ( $pT = 9,0$ ) входит в пределы скачка  $pH$  на кривой титрования и почти совпадает с точкой эквивалентности.

Как видно,  $pH$  раствора до точки эквивалентности изменяется плавно. Линия нейтральности пересекается с кривой титрования еще до точки эквивалентности, которая находится в щелочной области (характерная особенность титрования слабых одноосновных кислот).

В области точки эквивалентности наблюдается скачок титрования от  $pH 7,76$  до  $pH 10,0$ , а точка эквивалентности находится при  $pH 8,88$ . Скачок при титровании уменьшается с увеличением температуры, а также с уменьшением концентрации кислоты и ее константы диссоциации.

### ***Расчеты***

Расчеты производят по формуле:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

где  $C_1$  – молярная концентрация эквивалента (нормальность) кислоты или щелочи, концентрацию которых нужно определить, моль/л;  
 $V_1$  – объем раствора кислоты или щелочи, взятый для анализа, мл;  
 $C_2$  – молярная концентрация эквивалента (нормальность) рабочего раствора щелочи или кислоты соответственно, моль/л;  
 $V_2$  – объем рабочего раствора щелочи или кислоты, пошедший на титрование, мл.

*Пример.* На титрование 15,0 мл раствора NaOH затрачено 14,2 мл 0,090 н раствора HCl. Определить молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора NaOH.

Расчет проводят по формуле  $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ ,  
где  $C_1$  – концентрация NaOH, которую нужно определить.

$$C_1 = C_2 \cdot V_2 / V_1$$

$$C_1 = 14,2 \cdot 0,090 / 15,0 = 0,058 \text{ моль/л.}$$

Нормальность раствора NaOH (молярная концентрация эквивалента) равна 0,058 моль/л.

## 13.2. Осадительное титрование

Метод основан на использовании реакций осаждения.

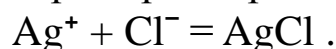
### *Требования, предъявляемые к реакциям*

1. Малая растворимость осадка.
2. Быстрое образование осадка при добавлении титранта.
3. Минимальное соосаждение примесей.
4. Наличие индикатора, позволяющего фиксировать точку эквивалентности.

Наибольшее практическое применение имеют методы, основанные на осаждении нитратом серебра (аргентометрия) и нитратом ртути (II) (меркуриметрия).

### *Аргентометрия*

Аргентометрические методы применяют для определения, главным образом, галогенидов, например, хлорида:



Рабочим раствором обычно является раствор нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), точную концентрацию которого устанавливают титрованием этого раствора раствором  $\text{NaCl}$ . Наиболее часто используется *метод Мора*.

*Сущность метода.* Анализируемый раствор титруют раствором  $\text{AgNO}_3$  с индикатором хроматом калия ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) до образования кирпично-красного осадка в точке конца титрования. При этом  $\text{AgNO}_3$  всегда берут в избытке (1–2 капли), так как растворимость осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , больше, чем  $\text{AgCl}$ .

Кривые титрования в аргентометрии обычно строят в координатах  $\text{pAg}-V$ , где  $\text{pAg}$  – взятый с обратным знаком логарифм концентрации ионов  $\text{Ag}^+$ ;  $V$  – объем титранта.

## 13.3. Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия)

В основе метода редоксметрии лежат окислительно-восстановительные реакции.



Названия методов обычно происходят от названия рабочих титрованных растворов.

Наиболее часто применяют следующие методы:

1. Перманганатометрия.
2. Йодометрия.
3. Хроматометрия.
4. Броматометрия.

### ***Окислительно-восстановительные (редокс-) потенциалы и направление реакции***

Химическая активность окислителей и восстановителей с количественной стороны характеризуется величиной редокс-потенциала.

Зная величины стандартных редокс-потенциалов различных пар, можно судить о направлении окислительно-восстановительного процесса: пара с большим стандартным редокс-потенциалом будет играть роль окислителя по отношению к паре с меньшим потенциалом.

Редокс-потенциал какой-либо пары зависит от концентрации редокс-форм и среды раствора. Эта зависимость определяется уравнением Нернста.

Между окислителем и восстановителем в результате реакции может установиться равновесное состояние. Константа равновесия будет тем больше, чем больше разность нормальных редокс-потенциалов пар.

Состояние равновесной системы может быть смещено в том или ином направлении путем снижения или повышения этих параметров. Этого можно достигнуть повышением концентрации окислителя или понижением концентрации восстановителя.

Следовательно, чем выше числовое значение константы редокс-реакции и больше разность нормальных редокс-потенциалов обеих пар, тем полнее реакция протекает до конца.

Кривые титрования окислительно-восстановительных реакций обычно строят в координатах: окислительно-восстановительный потенциал – объем добавленного рабочего раствора (титранта). Обычно резкий скачок потенциала позволяет использовать для обнаружения точки эквивалентности непосредственно потенциометрические измерения или окислительно-восстановительные индикаторы. Чем больше разность стандартных потенциалов, тем больше константа равновесия и тем больше скачок титрования.

## ***Индикаторы методов редоксметрии (редокс-индикаторы)***

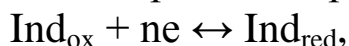
*Редокс-индикаторами* называются такие индикаторы, у которых окраска меняется при достижении определенного значения редокс-потенциала.

Окисленные и восстановленные формы индикаторов должны иметь различную окраску. Индикатор применяется в том случае, если изменение его окраски совпадает с точкой эквивалентности.

### ***Требования, предъявляемые к редокс-индикаторам***

1. Окраска окисленной и восстановленной формы должна быть различна.
2. Изменение цвета должно быть заметно при небольшом количестве индикатора.
3. Индикатор должен реагировать в точке эквивалентности с небольшим избытком восстановителя или окислителя.
4. Интервал действия его должен быть возможно мал.
5. Индикатор должен быть устойчив к воздействию окружающей среды: кислороду воздуха, оксиду углерода (IV) (CO<sub>2</sub>), свету.

Индикаторы представляют собой редокс-пару



к которой применимо уравнение Нернста:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\text{Ind}_{\text{ox}}}{\text{Ind}_{\text{red}}} .$$

Потенциалы этих индикаторов зависят от величины pH и ионной силы раствора. Это ограничивает их применение в лабораторной практике.

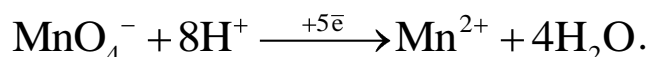
Иногда применяют и «необратимые» индикаторы (метилоранжевый, метилоранжевый, метилоранжевый красный и др.), которые окисляются избытком окислителя и меняют (теряют) свою окраску. В ряде случаев применяют специфические индикаторы, например, в иодометрии применяют крахмал, который в присутствии свободного иода окрашивается в интенсивно-синий цвет.

Фиксирование точки эквивалентности можно производить и без индикаторов, когда окраска титранта заметно изменяется, например, при перманганатометрии.

## Перманганатометрия

Метод основан на окислительном действии рабочего раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . Титрование ведется без индикаторов.

В титриметрическом анализе используют чаще всего реакции окисления перманганатом в кислой среде, так как образующиеся ионы  $\text{Mn}^{2+}$  бесцветны, что облегчает фиксирование точки эквивалентности по окраске небольшого избытка  $\text{KMnO}_4$  при титровании. Восстановление перманганат-иона в кислой среде протекает по уравнению



Молярная масса эквивалента  $\text{KMnO}_4$  равна:

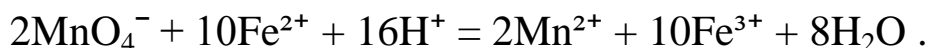
$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4); f_{\text{ЭКВ}} = 1/5.$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г/моль}.$$

Для использования в титриметрии готовят рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$ , точную концентрацию которого устанавливают титрованием с использованием в качестве стандартного раствора щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$  используют для определения восстановителей, например, содержания железа в соли Мора –  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Определение основано на реакции:



Раствор соли Мора титруют раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления не исчезающего бледно-розового окрашивания от одной капли  $\text{KMnO}_4$ .

В основе расчетов лежит закон эквивалентов, согласно которому вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах. Расчеты проводят по формуле:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

где  $C_1$  – молярная концентрация эквивалента (нормальность) определяемого компонента (соли Мора), моль/л;  $V_1$  – объем раствора соли Мора, взятый для анализа, мл;  $C_2$  – молярная концентрация эквивалента (нормальность) рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ , моль/л;  $V_2$  – объем рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедший на титрование, мл.

*Пример.* На титрование 20 мл раствора соли Мора затрачено 12,5 мл 0,05 н раствора перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ). Рассчитать нормальность раствора соли Мора.

Для расчета используем формулу:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

$$C_1 = C_2 \cdot V_2 / V_1,$$

$$C_1 = 12,5 \cdot 0,05 / 20 = 0,03 \text{ н.}$$

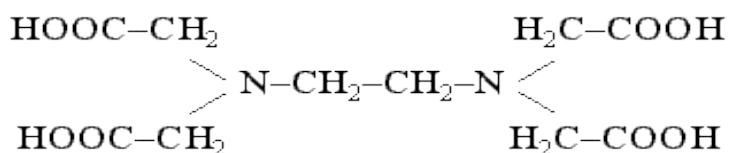
Содержание железа в 1 л раствора можно рассчитать, умножив эту концентрацию на молярную массу железа  $0,03 \cdot 55,85 = 1,68 \text{ г}$ .

### 13.4. Комплексометрическое титрование

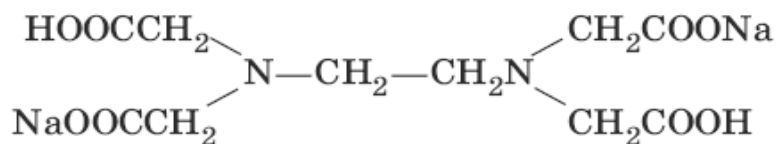
**Комплексометрия** – титриметрический метод анализа, основанный на взаимодействии металлов с моно- или полидентантными лигандами с образованием комплексных соединений.

В качестве титрантов в аналитической химии чаще применяют *полидентантные* реагенты (*комплексоны*), так как в этом случае можно получить более четкий скачок на кривой титрования и фиксировать точку эквивалентности. Метод титрования с применением полидентантных органических реагентов называется **комплексометрией**. Термин «комплексоны» был предложен швейцарским химиком Г. Шварценбахом, основоположником исследований этих соединений.

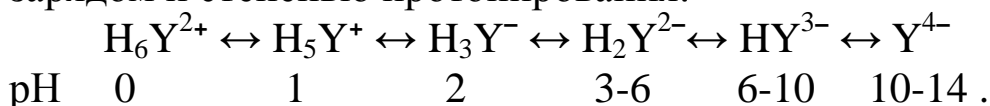
Он использовал их в качестве титрантов для экспрессного определения большинства катионов металлов и многих анионов, что привело к развитию нового направления в аналитической химии. Наибольшее распространение и применение в анализе среди комплексонов получили *комплексон II – этилендиаминтетрауксусная кислота*:



и ее хорошо растворимая в воде динатриевая соль – *комплексон III (трилон Б)*:



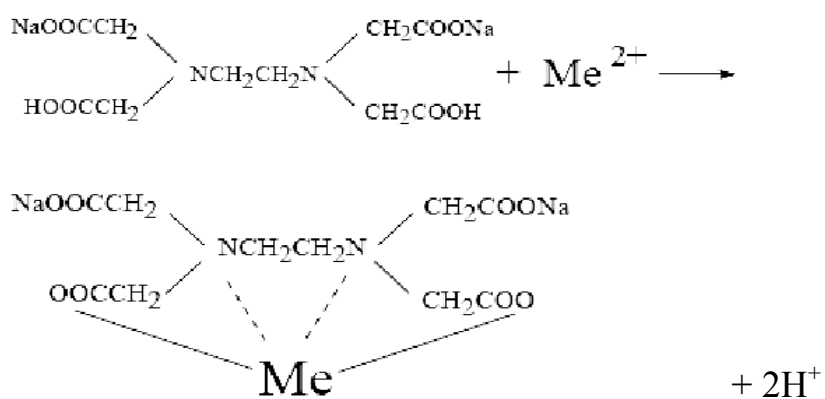
Лиганд комплексона обычно обозначают Y с соответствующим зарядом и степенью протонирования:



Комплексон III взаимодействует с катионами металлов в соотношении 1 моль комплексона III – 1 моль иона металла независимо от природы и заряда катиона.

Реакция образования комплексонатов протекает мгновенно, практически необратимо.

Функциональные группы с донорными атомами азота и кислорода позволяют комплексонам реагировать со всеми металлами (кроме  $M^+$ ), образуя комплексонаты:



В разнообразных условиях образуются комплексонаты строго определенного состава, в которых отношение металла к лиганду равно 1:1.

Реакция сопровождается изменением pH вследствие накопления протонов:

Свойства комплексонатов:

- Это прочные соединения, слабые электролиты. Прочность обусловлена наличием в молекулах двух видов связи – валентной и координационной.
- Чем выше степень окисления металла, тем устойчивее комплекс.
- Состав их одинаков – 1:1 независимо от степени окисления металла. Ступенчатое комплексообразование отсутствует.
- Хорошо растворимы в воде, их растворы бесцветны.

Условия комплексометрического титрования:

- В одной пробе без предварительного разделения можно отдельно определять катионы различных металлов, варьируя условия с помощью буферных растворов.

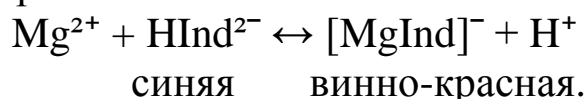
- Растворы, содержащие  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , титруют при рН 9–10 в присутствии аммонийного буферного раствора.
- Растворы, содержащие  $M^{3+}$  и  $M^{4+}$  титруют в кислой среде.

Фиксирование точки эквивалентности проводят визуально или при помощи физико-химических методов.

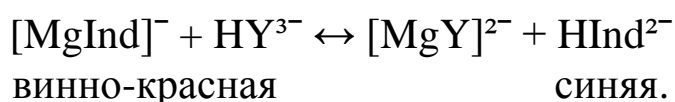
Для визуального фиксирования точки эквивалентности в комплексометрии применяются *металлоиндикаторы* – органические соединения, изменение окраски которых зависит от концентрации иона металла в растворе.Metalлоиндикаторы являются, как правило, многоосновными кислотами и в зависимости от рН существуют в различных формах, имеющих разную окраску.

Наибольшее применение в анализе получил *эриохромовый черный Т*. Механизм изменения окраски эриохромового черного Т в слабощелочной среде состоит в следующем.

К анализируемой пробе, содержащей ионы металла (например,  $Mg^{2+}$ ), добавляют индикатор. Раствор приобретает винно-красную окраску вследствие образования комплекса металла с индикатором:



Окрашенный раствор титруют раствором комплексона III до изменения окраски раствора в синюю в точке эквивалентности вследствие разрушения комплекса  $[MgInd]^{-}$  и выделения индикатора в свободном состоянии.



Кривые титрования строят в координатах рМ – объем титранта. Скачок титрования зависит от констант устойчивости образующихся комплексов и концентрации реагентов.

Расчеты производят по формуле:

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2} ,$$

где  $C_2$  – молярная концентрация раствора иона металла ( $Mg^{2+}$ ), моль/л;  $V_2$  – объем раствора иона металла ( $Mg^{2+}$ ), взятый для титрования, мл;  $C_1$  – концентрация рабочего раствора трилона Б, моль/л;  $V_1$  – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование.

Методы комплексонометрического титрования применяют для определения общей жесткости природных вод, которую характеризуют суммарным содержанием солей кальция и магния.

*Пример.* На титрование 20,0 мл водопроводной воды израсходовано 5,8 мл 0,020 н раствора комплексона III. Рассчитать общую жесткость воды.

*Решение.* Общую жесткость воды вычисляют в тысячных долях молярной массы эквивалента (ммоль/л) по формуле:

$$Ж = C_2 \cdot V_2 / V_1 \cdot 1000,$$

где  $C_2$  – молярная концентрация эквивалента (нормальность) раствора комплексона III;  $V_1$  – объем рабочего раствора комплексона, пошедший на титрование (мл);  $V_2$  – объем воды, взятый для определения (мл).

В данном случае жесткость воды равна:

$$Ж = (0,020 \cdot 5,8 / 20,0) \cdot 1000 = 5,8 \text{ ммоль/л.}$$

В настоящее время комплексонометрические методики разработаны для анализа очень многих объектов. Устойчивые координационные соединения с комплексонами образуют почти все катионы, поэтому методы комплексонометрии универсальны и применимы к анализу широкого круга разнообразных объектов. Методы комплексонометрического титрования непрерывно совершенствуются. Синтезируются новые типы комплексонов, обладающих повышенной селективностью, и новые индикаторы. Расширяются области применения комплексонометрии.

### Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность титриметрического метода анализа? Его достоинства и недостатки.
2. Классификация методов титриметрического анализа.
3. Что такое точка эквивалентности? Как ее определяют?
4. Что такое титр раствора?
5. Что такое стандартные и стандартизированные растворы?
6. Какие растворы называются стандартными, рабочими, титрованными? Требования, предъявляемые к стандартным веществам.
7. На применении какого закона основаны вычисления в титриметрическом анализе?

8. В чем заключается сущность кислотно-основного титрования? Какие реакции лежат в основе этого метода? Стандартные вещества, используемые в этом методе. Кривые титрования. Применение кислотно-основного титрования.

9. Какие вещества называют кислотно-основными индикаторами? Какие соединения используют в качестве кислотно-основных индикаторов? Чем объясняется выбор индикатора?

10. Опишите сущность и классификацию методов осадительного титрования. Реакции, лежащие в основе методов. Кривые титрования.

11. В чем сущность метода Мора? Каковы условия его применения?

12. На чем основано применение хромата калия в качестве индикатора при титровании хлоридов по методу Мора?

13. В чем заключается сущность комплексонометрического титрования? Индикаторы, применяемые в комплексонометрии. Области применения.

14. В чем заключаются теоретические основы методов окислительно-восстановительного титрования? Классификация методов, индикаторы, стандартизация растворов, применение. Реакции, лежащие в основе методов. Кривые титрования.

15. В чем сущность перманганатометрического титрования? Почему не нужен индикатор при перманганатометрических определениях?



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В книге «Аналитическая химия. Курс лекций» рассмотрены основные проблемы и методы современной аналитической химии. По характеру измеряемого свойства или по способу регистрации соответствующего сигнала методы определения делятся на химические, физические (физико-химические) и биологические. В курсе лекций изложены химические методы анализа, наибольшее значение среди которых имеют гравиметрический и титриметрический. Эти аналитические методы называют классическими.

Классические методы постепенно уступают место инструментальным. Однако они остаются непревзойденными по точности: относительная погрешность определения редко превышает 0,1–0,2 %, тогда как погрешность многих инструментальных методов 2–5 %. Классические методы по-прежнему являются стандартными для оценки правильности определений.

Не секрет, что аналитическая химия является междисциплинарной наукой и использует закономерности и принципы других дисциплин, она тесно связана с физикой, биологией и математикой. Изучение аналитической химии представляет собой важный этап профессиональной подготовки студентов.

Технолог пищевых производств должен обладать знаниями в области аналитической химии, быть знаком с аналитической службой, обеспечивающей анализ определенных объектов с использованием методов, рекомендуемых аналитической химией.

В процессе изучения теоретических основ аналитической химии, новых методов анализа студенты глубже могут осознать смысл этой науки, научиться правильно понимать конкретный материал и задачи, которые перед ними ставятся. В результате изучающий аналитическую химию студент, став специалистом, будет владеть не только основами производства, но и отвечать за качество выпускаемой продукции, осознавать социальную значимость своей будущей профессии, обладать высокой мотивацией к выполнению профессиональной деятельности.

## ЛИТЕРАТУРА

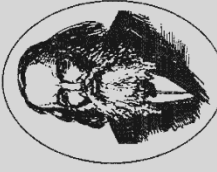
1. *Васильев, В.П.* Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа / *В.П. Васильев.* – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.
2. *Васильев, В.П.* Практикум по аналитической химии: учеб. пособие / *В.П. Васильев.* – М.: Химия, 2000. – 328 с.
3. *Васильев, В.П.* Аналитическая химия: сб. вопросов, упражнений и задач / *В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова.* – М.: Дрофа, 2006. – 320 с.
4. *Лурье, Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии / *Ю.Ю. Лурье.* – М.: Химия, 1989. – 448 с.
5. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / под ред. *Ю.А. Золотова.* – Изд. 2-е, перераб., доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 361 с.
6. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа / под ред. *Ю.А. Золотова.* – Изд. 2-е, перераб., доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 503 с.
7. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. шк., 2002. – 412 с.
8. Основы аналитической химии: в 2 т. / под ред. *Ю.А. Золотова.* – М.: Академия, 2010. – Т. 1. – 384 с.
9. *Харитонов, Ю.Я.* Аналитическая химия (Аналитика): в 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учеб. для вузов / *Ю.Я. Харитонов.* – М.: Высш. шк., 2003. – 615 с.
10. *Харитонов, Ю.Я.* Аналитическая химия (Аналитика): в 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: учеб. для вузов / *Ю.Я. Харитонов.* – М.: Высш. шк., 2010. – 560 с.
11. *Харитонов, Ю.Я.* Примеры и задачи по аналитической химии: учеб. пособие / *Ю.Я. Харитонов, В.Ю. Григорьева.* – М.: Гэотар-Медиа, 2009. – 304 с.
12. *Цитович, И.К.* Курс аналитической химии / *И.К. Цитович.* – СПб.: Лань, 2007. – 384 с.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев  
1834–1907

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА →  
ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР ЭЛЕМЕНТА →

**Rb** 37  
РУБИДИЙ  
85,468

НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА  
ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

Периоды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	1 H Водород 1,008	2 He Гелий 4,003								
2	3 Li Литий 6,941	4 Be Бериллий 9,012	5 B Бор 10,811	6 C Углерод 12,011	7 N Азот 14,007	8 O Кислород 15,999	9 F Фтор 18,998	10 Ne Неон 20,179		
3	11 Na Натрий 22,99	12 Mg Магний 24,312	13 Al Алюминий 26,98	14 Si Кремний 28,086	15 P Фосфор 30,974	16 S Сера 32,064	17 Cl Хлор 35,453	18 Ar Аргон 39,948		
4	19 K Калий 39,102	20 Ca Кальций 40,08	21 Sc Скандий 44,956	22 Ti Титан 47,88	23 V Ванадий 50,941	24 Cr Хром 51,996	25 Mn Марганец 54,938	26 Fe Железо 55,849	27 Co Кобальт 58,933	28 Ni Никель 58,7
5	29 Cu Медь 63,546	30 Zn Цинк 65,37	31 Ga Галлий 69,72	32 Ge Германий 72,59	33 As Мышьяк 74,922	34 Se Селен 78,96	35 Br Бром 79,904	36 Kr Криптон 83,8		
6	37 Rb Рубидий 85,468	38 Sr Стронций 87,62	39 Y Иттрий 88,906	40 Zr Цирконий 91,224	41 Nb Нобий 92,906	42 Mo Молибден 95,94	43 Tc Технеций [99]	44 Ru Рутений 101,072	45 Rh Родий 102,906	46 Pd Палладий 106,4
7	47 Ag Серебро 107,868	48 Cd Кадмий 112,41	49 In Индий 114,82	50 Sn Олово 118,69	51 Sb Сурьма 121,75	52 Te Теллур 127,6	53 I Иод 126,905	54 Xe Ксенон 131,3		
8	55 Cs Цезий 132,905	56 Ba Барий 137,34	57-71 Лантаноиды	72 Hf Гафний 178,49	73 Ta Тантал 180,948	74 W Вольфрам 183,85	75 Re Рений 186,207	76 Os Осний 190,2	77 Ir Иридий 192,22	78 Pt Платина 195,09
9	79 Au Золото 196,967	80 Hg Ртуть 200,59	81 Tl Таллий 204,37	82 Pb Свинец 207,19	83 Bi Висмут 208,98	84 Po Полоний [210]	85 At Астат [210]	86 Rn Радон [222]		
10	87 Fr Франций [223]	88 Ra Радий [226]	89-103 Актинοиды	104 Rf Резерфордий [261]	105 Db Дубний [262]	106 Sg Сиборгий [263]	107 Bh Борий [262]	108 Hn Ханний [265]	109 Mt Мейтнерий [265]	110
Высшие оксиды	R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RO <sub>4</sub>		
Летучие водородные соединения				RH <sub>4</sub>	RH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> R	HR			

### Л А Н Т А Н О И Д Ы

57 La Лантан 138,906	58 Ce Церий 140,12	59 Pr Празеодим 140,908	60 Nd Неодим 144,24	61 Pm Прометий [145]	62 Sm Самарий 150,4	63 Eu Европий 151,96	64 Gd Гадолиний 157,25	65 Tb Тербий 158,926	66 Dy Диспрозий 162,5	67 Ho Гольмий 164,93	68 Er Эрбий 167,26	69 Tm Тулий 168,934	70 Yb Иттербий 173,04	71 Lu Лютеций 174,97
----------------------------	--------------------------	-------------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	------------------------------	----------------------------	-----------------------------	----------------------------	--------------------------	---------------------------	-----------------------------	----------------------------

### А К Т И Н О И Д Ы

89 Ac Актиний [227]	90 Th Торий 232,036	91 Pa Протактиний [231]	92 U Уран 238,029	93 Np Нептуний [237]	94 Pu Плутоний [244]	95 Am Америций [243]	96 Cm Кюрий [247]	97 Bk Берклий [247]	98 Cf Калифорний [251]	99 Es Эйнштейний [254]	100 Fm Фермий [257]	101 Md Менделеевий [258]	102 No Нобелий [259]	103 Lr Лоуренсий [260]
---------------------------	---------------------------	-------------------------------	-------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------	---------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	--------------------------------	----------------------------	------------------------------

**ШКАЛА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ (ПО ПОЛИНГУ)**

Cs	K	Na	Ca	Mg	Al	B	P	H	C	S	I	Br	Cl	N	O	F
0,8	0,8	0,9	1,0	1,2	1,6	2,0	2,1	2,1	2,5	2,5	2,6	2,8	3,0	3,0	3,5	4,0

**РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ**

ИОНЫ	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
OH <sup>-</sup>		P	P	P	-	P	M	M	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H	H
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P
F <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	M	H	M	P	M	P	P	M	P	-	M	M	H	M	M
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	H	-	H	H	P	-	P	P
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	M	M	M	H	M	H	-	H	-	-	-	M	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	-	-	H	-	-	H	H	-	-	-
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H	-	P	P	H	H	H	H	H	H	H	-	H	-	-	-	H	-	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH <sub>3</sub> COO	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P

**РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ**

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

↑ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ УМЕНЬШАЕТСЯ

**КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ  
НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ**

Название	Формула	Константа диссоциации, $K$ (25°C)	$pK$ (25°C)
Бензойная	$C_6H_5COOH$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Уксусная	$CH_3COOH$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Хлоруксусная	$CH_2ClCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Трихлоруксусная	$CCl_3COOH$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Азотистая	$HN0_2$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Пропионовая	$CH_3CH_2COOH$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Валериановая (норм)	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Мышьяковая ( $K_1, pK_1^{-4}$ )	$H_3AsO_4$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22
Мышьяковая ( $K_2, pK_2$ )	$H_3AsO_4$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
Мышьяковая ( $K_3, pK_3$ )	$H_3AsO_4$	$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Сернистая ( $K_1, pK_1$ )	$H_2SO_3$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,76
Сернистая ( $K_2, pK_2$ )	$H_2SO_3$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Угольная ( $K_1, pK_1$ )	$H_2CO_3 (CO_2 + H_2O)$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
Угольная ( $K_2, pK_2$ )	$H_2CO_3 (CO_2 + H_2O)$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Фосфорная ( $K_1, pK_1$ )	$H_3PO_4(орто)$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
Фосфорная ( $K_2, pK_2$ )	$H_3PO_4(орто)$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Фосфорная ( $K_3, pK_3$ )	$H_3PO_4(орто)$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,0
ЭДТА ( $K_1, pK_1$ )	-	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00
ЭДТА ( $K_2, pK_2$ )		$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
ЭДТА ( $K_3, pK_3$ )		$6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
ЭДТА ( $K_4, pK_4$ )		$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Аммиак	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Мочевина	$CO(NH_2)_2 + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82

**ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ  
МАЛОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ 25<sup>0</sup>С**

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-16}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8,2 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-38}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	FePO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ag <sub>2</sub> S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	MgCO <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-12}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-13}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^{-33}$	MnCO <sub>3</sub>	$1,8 \cdot 10^{-11}$
AlPO <sub>4</sub>	$5,7 \cdot 10^{-19}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-14}$
BaCO <sub>3</sub>	$5,1 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-6}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbBr <sub>2</sub>	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-39}$	PbCO <sub>3</sub>	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BeCO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,56 \cdot 10^{-5}$
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbF <sub>2</sub>	$2,7 \cdot 10^{-8}$
CaF <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbI <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaHPO <sub>4</sub>	$2,7 \cdot 10^{-7}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$	PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaSO <sub>4</sub>	$9,1 \cdot 10^{-8}$	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$7,9 \cdot 10^{-43}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29}$	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-93}$
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	SrCO <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CoCO <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-13}$	SrCrO <sub>4</sub>	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Co(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-16}$	SrF <sub>2</sub>	$2,5 \cdot 10^{-9}$
α-CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$
β-CoS	$2,0 \cdot 10^{-25}$	ZnCO <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-14}$
CrPO <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-17}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-17}$
CuCO <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-19}$	α-ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-19}$	β-ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$9,1 \cdot 10^{-33}$

СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ  
ПОТЕНЦИАЛЫ ПРИ 25<sup>0</sup>С

Полуреакции: Окисл. форма → Восстановл. форма	E <sup>0</sup> , В
$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$	2,87
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,52
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb + 2H_2O$	1,46
$ClO_3^- + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3H_2O$	1,45
$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1,42
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,35
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow N_2 + 6H_2O$	1,24
$Pt^{2+} + 2e \rightarrow Pt$	1,20
$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	1,07
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$	0,96
$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
$Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg$	0,86
$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,80
$NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O$	0,78
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	0,77
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,57
$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$	0,54
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	0,54
$Cu^+ + e \rightarrow Cu$	0,52
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,34
$Bi^{3+} + 3e \rightarrow Bi$	0,23
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	0,20
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	0,15
$2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2$	0
$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb^0$	-0,13
$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,14
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,25
$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	-0,28
$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0,40
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,44
$S + 2e \rightarrow S^{2-}$	-0,45
$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr^0$	-0,71
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,76
$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	-1,05
$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,67
$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,34
$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,71
$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,87
$Sr^{2+} + 2e \rightarrow Sr$	-2,89
$Ba^{2+} + 2e \rightarrow Ba$	-2,90
$K^+ + e \rightarrow K$	-2,92
$Rb^+ + e \rightarrow Rb$	-2,99
$Li^+ + e \rightarrow Li$	-3,02

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Название индикатора	Интервал pH		Изменение окраски	
	в воде	в ацетоне	Кислая форма	Щелочная форма
Метиловый фиолетовый	0,13-0,5	-	Желтая	Зеленая
Метиловый зеленый	0,1-2,0	-	Желтая	Зеленая
Метиловый фиолетовый	1,0-1,5	-	Зеленая	Синяя
Тимоловый синий	1,2-2,8	2,4—4,0	Красная	Желтая
Тропеолин 00	1,4-3,2	-	Красная	Желтая
Метиловый фиолетовый	2,0-3,0	-	Синяя	Фиолетовая
$\beta$ -Динитрофенол	2,4-4,0	-	Бесцветная	Желтая
$\alpha$ -Динитрофенол	2,8-4,4	-	Бесцветная	Желтая
Метиловый оранжевый	3,0-4,4	1,0-2,7	Красная	Желтая
Бромфеноловый синий	3,0-4,6	6,5-8,3	Желтая	Синяя
Конго-красный	3,0-5,2	-	Сине-фиолетовая	Красная
Ализариновый красный	3,7-5,2	-	Желтая	Фиолетовая
$\gamma$ -Динитрофенол	4,0-5,4	-	Бесцветная	Желтая
Метиловый красный	4,4-6,2	1,7-3,7	Красная	Желтая
<i>n</i> -Нитрофенол	5,6-7,6	-	Бесцветная	Желтая
Бромтимоловый синий	6,0-7,6	11,4-12,8	Желтая	Синяя
Нейтральный красный	6,8-8,0	-	Красная	Желтая
Тропеолин 000	7,6-9,0	-	Коричнево-желтая	Малиново-красная
Тимоловый синий	8,0-9,6	-	Желтая	Синяя
Фенолфталеин	8,2-10,0	-	Бесцветная	Красная
Тимолфталеин	9,4-10,5	-	Бесцветная	Синяя
Тропеолин 0	11,0-13,0	-	Желтая	Оранжево-коричневая
Индигокармин	11,6-14,0	-	Синяя	Желтая
1, 3, 5-Тринитробензол	12,2-14,0	-	Бесцветная	Оранжевая



**ЗНАЧЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ**

Величина	Обозначение	Значение
Скорость света в вакууме	$c$	$299792458 \text{ м} \times \text{с}^{-1}$
Элементарный заряд	$e$	$1,6021892 \times 10^{-19} \text{ К}$
Постоянная Планка	$h$	$6,626176 \times 10^{-34} \text{ Дж} \times \text{с}$
Постоянная Авогадро	$N_A$	$6,022045 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Масса покоя электрона	$m_e$	$0,9109534 \times 10^{-30} \text{ кг}$ $5,4858026 \times 10^{-4} \text{ а. е. м.}$
Отношение заряда электрона к его массе	$e/m_e$	$1,7588047 \times 10^{11} \text{ К/кг}^{-1}$
Масса покоя протона	$m_p$	$1,6726485 \times 10^{-27} \text{ кг}$ $1,007276470 \text{ а. е. м.}$
Масса покоя нейтрона	$m_n$	$1,6749543 \times 10^{-27} \text{ кг}$ $1,008665012 \text{ а. е. м.}$
Постоянная Фарадея	$F = N_A e$	$9,648456 \times 10^4 \text{ К/моль}$
Постоянная Ридберга	$R_{\text{Р}}$	$1,097373177 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$
Радиус Бора	$a_0 = a/4 \pi R_{\text{Р}}$	$0,52917706 \times 10^{-10} \text{ м}$
Универсальная газовая постоянная	$R$	$8,314441 \text{ Дж/(К} \times \text{моль)}$
Постоянная Больцмана	$k = R/N_A$	$1,380662 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Гравитационная постоянная	$G$	$6,6720 \times 10^{-11} \text{ Н} \times \text{м}^2/\text{кг}^2$

**СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЗНАЧЕНИЯМИ  
ФИЗИЧЕСКИХ ЕДИНИЦ ЭНЕРГИИ**

Единица измерения	Сокращенное обозначение	Эрг	Джоуль	Килограмм-метр	Ватт-час	Калория	Электрон-вольт
Эрг	<i>эрг</i>	1	$10^{-7}$	$1.02 \cdot 10^{-8}$	$2.778 \cdot 10^{-11}$	$2.388 \cdot 10^{-8}$	$6.242 \cdot 10^{11}$
Джоуль	<i>Дж (Вт·с)</i>	$10^7$	1	0.10197	$2.778 \cdot 10^{-4}$	0.23889	$6.242 \cdot 10^{18}$
Килограмм-метр	<i>кГм</i>	$9.807 \cdot 10^7$	9.8066	1	$2.724 \cdot 10^{-3}$	2.3427	$6.121 \cdot 10^{19}$
Ватт-час	<i>Вт·ч</i>	$3.60 \cdot 10^{10}$	$3.60 \cdot 10^3$	$3.671 \cdot 10^2$	1	$8.60 \cdot 10^2$	$2.25 \cdot 10^{22}$
Калория	<i>кал</i>	$4.187 \cdot 10^7$	4.1868	0.42685	$1.163 \cdot 10^{-3}$	1	$2.613 \cdot 10^{19}$
Электрон-вольт	<i>эВ</i>	$1.61 \cdot 10^{-12}$	$1.602 \cdot 10^{-19}$	$1.634 \cdot 10^{-20}$	$4.450 \cdot 10^{-23}$	$3.828 \cdot 10^{-20}$	1

**СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЗНАЧЕНИЯМИ  
ФИЗИЧЕСКИХ ЕДИНИЦ ДЛИНЫ**

Единица измерения	Сокращенное обозначение	Ангстрем	Нанометр	Микрометр	Миллиметр	Сантиметр
Ангстрем	<i>Å</i>	1	$10^{-1}$	$10^{-4}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$
Нанометр	<i>нм</i>	10	1	$10^{-3}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$
Микрометр (микрон)	<i>мкм</i>	$10^4$	$10^3$	1	$10^{-3}$	$10^{-4}$
Миллиметр	<i>мм</i>	$10^7$	$10^6$	$10^3$	1	$10^{-1}$
Сантиметр	<i>см</i>	$10^8$	$10^7$	$10^4$	10	1
Метр	<i>м</i>	$10^{10}$	10	$10^6$	$10^3$	$10^2$
Километр	<i>км</i>	$10^{13}$	$10^{12}$	$10^9$	$10^6$	$10^5$

**ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА СТЬЮДЕНТА  
ДЛЯ РАСЧЕТА ДОВЕРИТЕЛЬНЫХ ИНТЕРВАЛОВ**

Число измерений, n	Число степеней свободы, k = n-1	Доверительная вероятность, %				
		80	90	95	99	99,9
2	1	3,08	6,31	12,70	63,7	637
3	2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
4	3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
5	4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
6	5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
7	6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
8	7	1,42	1,90	2,56	3,50	5,40
9	8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
10	9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Теоретические основы аналитической химии. Идентификация соединений.....	4
1.1. Предмет аналитической химии.....	4
1.2. Краткая история развития аналитической химии.....	5
1.3. Методы аналитической химии.....	10
1.4. Химические методы анализа. Качественный анализ. Идентификация соединений.....	13
1.5. Основные понятия и законы, используемые в аналитической химии.....	21
2. Растворы.....	24
2.1. Основные понятия.....	24
2.2. Способы выражения концентрации растворов.....	27
3. Закон действия масс. Химическое равновесие.....	29
4. Химическое равновесие в гомогенных системах.....	32
4.1. Теория электролитической диссоциации.....	32
4.2. Протолитическая теория кислот и оснований.....	37
5. Сильные электролиты в растворах. Теория Дебая-Хюккеля.....	43
5.1. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH.....	47
6. Буферные растворы.....	52
7. Гидролиз солей.....	59
8. Равновесие в гетерогенных системах.....	65
8.1. Произведение растворимости.....	65
9. Комплексные соединения в аналитической химии.....	73
10. Окислительно-восстановительные реакции в химическом анализе.....	82
10.1. Основные положения теории окислительно-восстановительных реакций... ..	82
11. Количественный анализ.....	88
12. Гравиметрический метод анализа.....	97
13. Титриметрический метод анализа.....	106
13.1. Кислотно-основное титрование.....	114
13.2. Осадительное титрование.....	120
13.3. Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия).....	120
13.4. Комплексометрическое титрование.....	124
Заключение.....	129
Литература.....	130
Приложения.....	131

*Редактор Н.А. Семенкова*

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.

Подписано в печать 20.01.2014 г. Формат 60x84/16. Бумага тип №1.

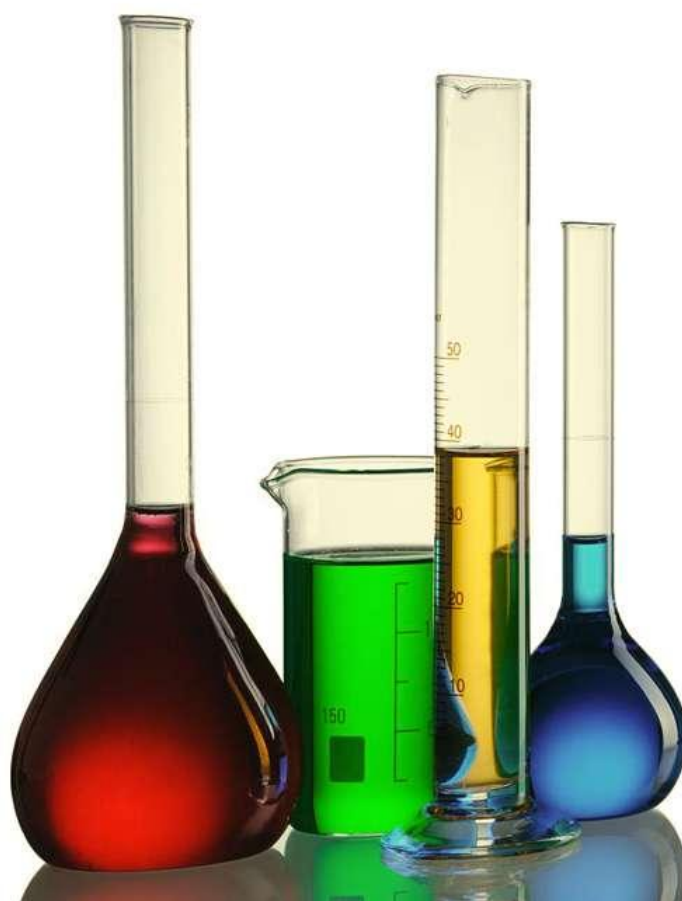
Печать – ризограф. Усл. печ. л. 8,75 Тираж 150 экз. Заказ № 10

Издательство Красноярского государственного аграрного университета  
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117

**Л.П. Поддубных, Т.В. Ступко**

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Курс лекций**



**КРАСНОЯРСК 2014**