

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра аналитической химии

Е. В. Радион, А. Е. Соколовский

Теоретические основы аналитической химии

**Учебно-методическое пособие по дисциплинам
«Аналитическая химия», «Аналитическая химия
и физико-химические методы анализа»
для студентов химико-технологических специальностей**

Минск 2013

Кафедра аналитической химии

Е. В. Радион, А. Е. Соколовский

Теоретические основы аналитической химии

**Учебно-методическое пособие по дисциплинам
«Аналитическая химия», «Аналитическая химия
и физико-химические методы анализа»
для студентов химико-технологических специальностей**

Минск 2013

УДК 543(072)
ББК 24.4я73
Т33

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии БГУ Т.М. Якименко;

кандидат химических наук, доцент кафедры химии БГПУ им. М. Танка Е.Б. Окаев

Т33 Теоретические основы аналитической химии. Учебно-методическое пособие по дисциплинам «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей / сост.: Е. В. Радион, А. Е. Соколовский. – Минск: БГТУ, 2013. – 78 с.

В пособии рассматриваются общие теоретические основы аналитической химии: основы теории растворов и основные типы химических реакций, используемых в аналитической химии. Показана роль кислотно-основных, окислительно-восстановительных реакций, реакций осаждения и комплексообразования в химическом анализе. Рассмотрены вопросы использования табличных значений констант растворимости, кислотности, основности, устойчивости и стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для решения химико-аналитических задач. Основные теоретические положения сопровождаются большим количеством примеров проведения типовых расчетов.

Предназначается для самостоятельной работы студентов химико-технологических специальностей: подготовка к защите тем, компьютерному тестированию, сдаче зачета и экзамена; выполнение расчетных заданий.

УДК 543(072)
ББК 24.4я73

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2013
© Радион Е. В., Соколовский А. Е., 2013

ВВЕДЕНИЕ

В основе многих методов обнаружения и определения лежат химические реакции, подавляющее большинство которых протекает в растворе. Закономерности, управляющие протеканием этих реакций, являются наиболее важной составной частью теоретических основ химических и некоторых физико-химических методов анализа.

В аналитической химии используются четыре *типа реакций*:

- 1) *кислотно-основные реакции* – реакции с переносом протона H^+ ;
- 2) *окислительно-восстановительные реакции* (ОВР) – реакции с переносом электрона e^- ;
- 3) *реакции комплексообразования* – реакции с переносом электронных пар и образованием связей по донорно-акцепторному механизму;
- 4) *реакции осаждения* – гетерогенные реакции в растворе.

Указанные типы химических равновесий лежат в основе классификации методов количественного химического анализа и являются теоретической базой этих методов.

Знание теоретических основ химических методов анализа и умение проводить расчеты, связанные с различными равновесиями, позволяют выбирать оптимальные условия проведения анализа.

Константы равновесий, используемые в аналитической химии, могут представлять собой очень малые (например, произведения растворимости) или очень большие величины (например, константы устойчивости прочных комплексов), поэтому часто для удобства проведения расчетов вместо значений констант равновесия используют их десятичные логарифмы $\lg K$ или отрицательные десятичные логарифмы (показатели констант pK):

$$pK = -\lg K$$

Во всех расчетах с использованием констант равновесия используются *молярные концентрации* веществ (моль/л). В пособии приняты следующие обозначения:

- $C(X)$ – общая концентрация вещества X в растворе;
- $[X]$ – равновесная концентрация вещества X в растворе.

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

Раствор как среда для проведения аналитических реакций

Большинство аналитических реакций проходит в растворах.

Растворы – это сложные многокомпонентные системы, в которых возможны различные взаимодействия между растворенными веществами и растворителем.

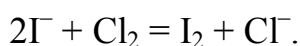
Виды взаимодействий в растворах:

- хаотические столкновения частиц;
- электростатические взаимодействия между ионами и диполями;
- сольватация – взаимодействие молекул растворителя с молекулами или ионами растворенного вещества (в водном растворе – гидратация).

Характер взаимодействия зависит от *природы растворенного вещества* (неэлектролит, сильный или слабый электролит) и *природы растворителя* (растворители различаются по полярности, кислотно-основным и другим свойствам). Например, в растворах сильных электролитов особенно заметно проявляются электростатические взаимодействия.

Под действием разных растворителей меняется химико-аналитическое поведение ионов и молекул аналита, что сильно влияет на протекание аналитических реакций в растворах.

Например, иодид-ионы обнаруживают, окисляя их хлорной водой до иода:



Продукт реакции I_2 плохо растворяется в воде, поэтому аналитический эффект реакции – появление желто-бурой окраски раствора – выражен очень слабо. Однако если добавить в раствор хлороформ или бензол, то слой органического растворителя приобретает характерную для I_2 интенсивную фиолетово-розовую окраску. Причина заключается в том, что неполярное вещество I_2 лучше растворяется в неполярном органическом растворителе, чем в полярном (воде).

Основы теории сильных электролитов. Активность, коэффициент активности, ионная сила растворов

Ионы сильных электролитов в растворе взаимодействуют между собой за счет электростатических сил притяжения или отталкивания

(*межионные взаимодействия*). При концентрации электролита ниже чем 10^{-4} моль/л эти взаимодействия пренебрежимо малы. Чем выше концентрация электролита, тем сильнее проявляются межионные взаимодействия.

При высоких концентрациях может происходить *ассоциация* ионов, в результате чего концентрация иона становится меньше, чем следует из формулы:

$$C_{\text{иона}} < C_0 \cdot \alpha \cdot n \quad (\text{для сильных электролитов } \alpha = 1) \quad (1.1)$$

В этих случаях вместо понятия «концентрация» используют понятие «активность».

Активность иона (a , моль/л) – это эффективная (кажущаяся) концентрация его, согласно которой он действует в химических реакциях.

Например, в растворе хлороводородной кислоты HCl с концентрацией 0,1 моль/л:

$$\begin{aligned} C(\text{H}^+) &= 0,1 \text{ моль/л} \\ a(\text{H}^+) &= 0,083 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

за счет того, что произошла ассоциация ионов, в результате часть ионов H^+ находится в составе *ионных пар* с ионами Cl^- .

Отношение активности иона к его концентрации называется коэффициентом активности (γ или f):

$$\gamma = \frac{a}{C} \quad (1.2)$$

Коэффициент активности – это мера электростатических взаимодействий в растворе. Чем сильнее межионные взаимодействия, тем меньше значение γ .

Величина коэффициента активности зависит от концентрации электролита:

| Раствор | Концентрация | Коэффициент активности | Активность |
|--------------------|---------------------|------------------------|------------|
| очень разбавленный | $C \rightarrow 0$ | $\gamma = 1$ | $a = C$ |
| разбавленный | $C < 0,1 \text{ М}$ | $\gamma < 1$ | $a < C$ |
| концентрированный* | $C > 1 \text{ М}$ | $\gamma > 1$ | $a > C$ |

* – в курсе аналитической химии этот случай не рассматривается

Значение γ для любого иона можно взять из справочника или рассчитать с помощью *эмпирических уравнений*. В обоих случаях необходимо знать две величины:

- z – заряд иона, для которого ведут расчет;

- I (μ), моль/л – ионную силу раствора.

Ионная сила – это величина, которая учитывает электростатическое влияние всех ионов в растворе. Она рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \cdot (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2), \quad (1.3)$$

где C_i и z_i – концентрации и заряды всех ионов в растворе.

Эмпирические уравнения для расчета коэффициентов активности:

1. *Предельный закон Дебая–Хюккеля:*

$$\lg \gamma = -0,5 z^2 \sqrt{I} \quad (\text{применяется при } I \leq 0,01 \text{ моль/л}) \quad (1.4)$$

2. *Расширенное уравнение Дебая–Хюккеля:*

$$\lg \gamma = \frac{-0,5 z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{применяется при } 0,01 < I < 0,1 \text{ моль/л}) \quad (1.5)$$

3. *Уравнение Дэвиса:*

$$\lg \gamma = \frac{-0,5 z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1 z^2 I \quad (\text{при } 0,1 < I < 0,5 \text{ моль/л}) \quad (1.6)$$

Как следует из приведенных уравнений, величина γ зависит от заряда иона z и ионной силы раствора I .

Впервые зависимость γ от I была найдена в 1921 г. американскими учеными Льюисом и Рэндаллом, которые сформулировали закон, названный в их честь *законом ионной силы Льюиса и Рэндалла*:

В достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности большинства одинаково заряженных ионов приблизительно одинаковы.

Следовательно, не надо считать отдельно, к примеру, коэффициенты активности ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} , если они находятся в одном и том же растворе, поскольку эти величины будут практически одинаковы.

Таким образом, если концентрация сильного электролита в растворе превышает 10^{-4} моль/л, то при проведении точных расчетов необходимо вместо концентраций ионов использовать значения активностей, учитывающих электростатические взаимодействия между ионами. Как следует из формулы (1.2), активности ионов пропорциональны концентрациям:

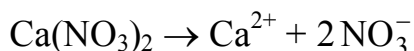
$$a = \gamma \cdot C \quad (1.7)$$

Примеры выполнения расчетов

Расчет ионной силы раствора

Пример 1. Рассчитать ионную силу 0,1 моль/л раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Решение. Запишем уравнение диссоциации нитрата кальция:



Найдем концентрации обоих ионов по формуле (1.1):

$$C(\text{Ca}^{2+}) = C(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,1 \text{ моль/л } (\alpha = 1 \text{ и } n = 1)$$

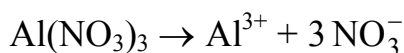
$$C(\text{NO}_3^-) = 2 \cdot C(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем ионную силу, создаваемую ионами кальция и нитрата, по формуле (1.3):

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,03 \text{ моль/л.}$$

Пример 2. Рассчитать ионную силу в растворе, содержащем 0,01 моль экв/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и 0,01 моль экв/л BaCl_2 .

Решение. Запишем уравнения диссоциации солей:



Перейдем от молярных концентраций эквивалента солей к *молярным концентрациям*:

$$C\left(\frac{1}{3}\text{Al}(\text{NO}_3)_3\right) = 0,01 \text{ моль экв/л} \Rightarrow$$

$$C(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = \frac{0,01}{3} = 0,003333 \text{ моль/л}$$

$$C\left(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2\right) = 0,01 \text{ моль экв/л} \Rightarrow$$

$$C(\text{BaCl}_2) = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ моль/л}$$

Найдем молярные концентрации всех ионов по формуле (1.1):

$$C(\text{Al}^{3+}) = C(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,003333 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{NO}_3^-) = 3 \cdot C(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 3 \cdot 0,003333 = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{Ba}^{2+}) = C(\text{BaCl}_2) = 0,005 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{Cl}^-) = 2 \cdot C(\text{BaCl}_2) = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем ионную силу, которую создают все ионы в растворе, по формуле (1.3):

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot \left(C_{\text{Al}^{3+}} \cdot z_{\text{Al}^{3+}}^2 + C_{\text{NO}_3^-} \cdot z_{\text{NO}_3^-}^2 + C_{\text{Ba}^{2+}} \cdot z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2 \right) = \\ &= \frac{1}{2} \cdot (0,003333 \cdot 3^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,005 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,035 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Расчет коэффициентов активности

Пример 3. Рассчитать коэффициенты активности каждого из ионов в растворе, указанном в примере 2.

Решение. Для расчета коэффициентов активности ионов необходимо знать *ионную силу* раствора, поэтому сначала выполним все необходимые действия, как описано в примере 2:

- запишем уравнения диссоциации солей;
- перейдем от молярных концентраций эквивалента солей к молярным концентрациям;
- найдем молярные концентрации всех ионов и рассчитаем ионную силу раствора: $I = 0,035$ моль/л.

Обращаемся к справочнику [1 или 2] и выясняем, что такого значения ионной силы в нем нет. Следовательно, придется рассчитывать коэффициенты активности по *эмпирическим уравнениям*. Выбираем необходимое уравнение. Поскольку $0,01 < 0,035 < 0,1$ моль/л, то надо применить расширенное уравнение Дебая–Хюккеля (1.5).

Воспользуемся им поочередно для каждого из ионов:

$$\lg \gamma_{\text{Al}^{3+}} = \frac{-0,5 z_{\text{Al}^{3+}}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0,5 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,035}}{1 + \sqrt{0,035}} = -0,7092 \Rightarrow \gamma_{\text{Al}^{3+}} = 10^{-0,7092} = 0,20$$

$$\lg \gamma_{\text{NO}_3^-} = \frac{-0,5 z_{\text{NO}_3^-}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,035}}{1 + \sqrt{0,035}} = -0,0788 \Rightarrow \gamma_{\text{NO}_3^-} = 10^{-0,0788} = 0,83$$

$$\lg \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{-0,5 z_{\text{Ba}^{2+}}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,035}}{1 + \sqrt{0,035}} = -0,3152 \Rightarrow \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 10^{-0,3152} = 0,48$$

Рассчитывать коэффициент активности для хлорид-иона нет смысла, т. к. по закону ионной силы Льюиса-Рендалла он будет равен коэффициенту активности нитрат-иона, поскольку оба иона имеют одинаковый заряд:

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{NO}_3^-} = 0,83$$

Расчет активностей ионов

Пример 4. Рассчитать активность каждого из ионов в растворе, указанном в примере 2.

Решение. Для расчета активности ионов необходимо:

- рассчитать *ионную силу* раствора (см. пример 2);
- для данной ионной силы рассчитать или взять в справочнике *коэффициенты активности* ионов (см. пример 3);
- воспользоваться формулой (1.7).

Активность иона алюминия в растворе, содержащем 0,01 моль экв/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и 0,01 моль экв/л BaCl_2 , равна:

$$a(\text{Al}^{3+}) = \gamma_{\text{Al}^{3+}} \cdot C(\text{Al}^{3+}) = 0,20 \cdot 0,003333 = 0,0006667 \text{ моль/л.}$$

Аналогично рассчитаем активности остальных ионов:

$$a(\text{NO}_3^-) = \gamma_{\text{NO}_3^-} \cdot C(\text{NO}_3^-) = 0,83 \cdot 0,01 = 0,0083 \text{ моль/л}$$

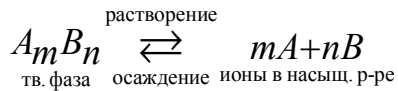
$$a(\text{Ba}^{2+}) = \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot C(\text{Ba}^{2+}) = 0,48 \cdot 0,005 = 0,0024 \text{ моль/л}$$

$$a(\text{Cl}^-) = \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot C(\text{Cl}^-) = 0,83 \cdot 0,01 = 0,0083 \text{ моль/л}$$

Как видно, для всех ионов величина активности меньше концентрации, что объясняется электростатическими взаимодействиями между ионами в растворе.

2. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ОСАДОК–РАСТВОР

Между малорастворимым соединением (МРС) и его ионами в растворе устанавливается равновесие (заряды ионов опущены):



Константа равновесия этой реакции называется *константой растворимости* или *произведением растворимости* (K_S или ПР).

Способы выражения константы растворимости:

- *термодинамическая* константа растворимости K_S^0 записывается через *активности* ионов:

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

Эта величина приводится в справочниках, она является константой при данных температуре, давлении и природе растворителя.

- *реальная* (концентрационная) константа растворимости K_S записывается через *равновесные концентрации* ионов:

$$K_S = [A]^m \cdot [B]^n$$

Связь между термодинамической и реальной константами растворимости:

$$K_S^0 = a_A^m \cdot a_B^n = \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n \cdot [A]^m \cdot [B]^n = \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n \cdot K_S \quad (2.1)$$

Растворимость осадков и факторы, влияющие на нее

Растворимость – это общая концентрация вещества в его насыщенном растворе.

Растворимость МРС вычисляется из табличного значения K_S^0 :

- без учета коэффициентов активности γ , если ионная сила раствора $I \rightarrow 0$. Так рассчитывают, например, растворимость МРС в воде при очень низких значениях K_S^0 (концентрация растворенной части МРС не превышает 10^{-4} моль/л);
- с учетом коэффициентов активности γ , если ионная сила раствора $I > 0$. Это бывает в случае заметной растворимости МРС (высокое значение K_S^0) или присутствия в растворе посторонних сильных электролитов, которые создают ионную силу.

В аналитической химии осаждение считается *практически полным*, если *остаточная* концентрация осаждаемого иона в растворе

$$C_{\text{ост.}} \leq 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Факторы, влияющие на растворимость осадков:

1) *Природа осадка и растворителя.* Осадки, состоящие из неорганических ионов, лучше растворяются в воде, чем в органических растворителях. Осадки, содержащие крупные органические ионы, лучше растворяются в органических растворителях. Поэтому для увеличения или уменьшения растворимости в раствор вводят органические растворители.

2) *Температура.* Чаще всего при увеличении температуры растворимость МРС тоже увеличивается.

3) *Ионная сила раствора.* Чем больше I , тем больше растворимость МРС (см. далее).

4) *Присутствие в растворе одноименных ионов.* Приводит и к уменьшению, и к увеличению растворимости МРС (см. далее).

5) *Протекание конкурирующих реакций.* Всегда увеличивает растворимость осадка (см. далее).

Влияние ионной силы на растворимость МРС

Если увеличивать ионную силу раствора за счет введения постороннего сильного электролита (разноименных ионов) или большого избытка одноименных ионов, то растворимость осадка увеличится.

Эффект увеличения растворимости осадка за счет увеличения ионной силы раствора называется *солевым эффектом*.

Причина солевого эффекта: при увеличении ионной силы раствора коэффициенты активности ионов осадка уменьшаются. Следовательно, реальное произведение растворимости увеличивается:

$$K_S \underset{\text{увеличивается}}{=} \frac{K_S^{\text{const}}}{\underset{\text{уменьшается}}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n}}$$

Растворимость МРС, рассчитанная из этой величины, тоже увеличивается.

Влияние одноименных ионов на растворимость осадка

Одноименные ионы (избыток осадителя) на растворимость осадка влияют *двояко* (рис. 1):

- при их небольшом избытке (до 1,5-кратного по сравнению с эквивалентным) растворимость МРС уменьшается;
- при большом избытке одноименных ионов растворимость МРС увеличивается.

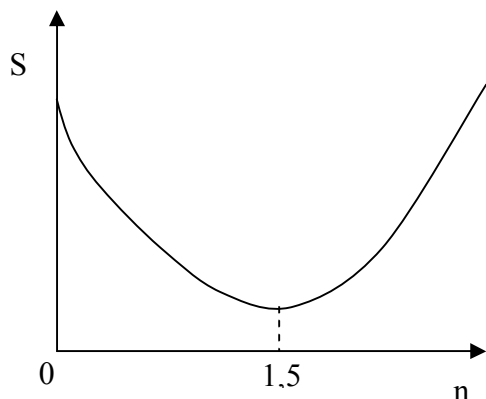
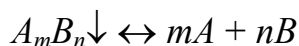


Рис. 1. Влияние избытка одноименных ионов (n) на растворимость МРС (S)

Причины понижения растворимости: концентрации ионов осадка взаимосвязаны через величину константы растворимости. Следовательно, при увеличении концентрации одного иона концентрация другого понижается, поскольку $K_s = \text{const}$:

$$K_s = [A]^m \cdot [B]^n$$

Иначе, одноименные ионы смещают равновесие в сторону процесса осаждения, поэтому растворимость уменьшается. Например, при введении одноименных ионов B равновесие, которое установилось в насыщенном растворе МРС, смещается влево:



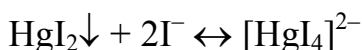
Таким образом, для того, чтобы сделать осаждение более полным, надо брать *1,5-кратный избыток осадителя*.

Причины увеличения растворимости:

1) *Солевой эффект*. При большом избытке одноименных ионов возрастает ионная сила раствора, в результате чего влияние I становится сильнее действия одноименного иона.

2) *Химические взаимодействия осадка с избытком осадителя*:

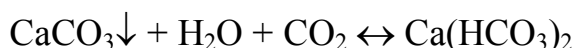
- комплексообразование, например



- растворение амфотерных гидроксидов в избытке щелочи:



- образование более растворимых кислых солей:

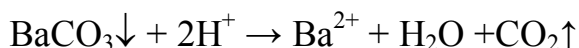


Влияние конкурирующих реакций на растворимость МРС

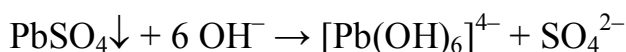
Если катион или анион МРС вступает в конкурирующую реакцию, то растворимость увеличивается вплоть до полного растворения осадка. Для растворения осадков используют реакции всех типов:

1) *Кислотно-основные реакции:*

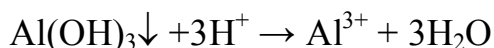
- осадки, которые содержат анионы слабых кислот, растворяются в кислотах, например,



- осадки, которые содержат катионы амфотерных гидроксидов, растворяются в щелочах, например,

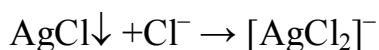


- амфотерные гидроксиды растворяются и в кислотах, и в щелочах:

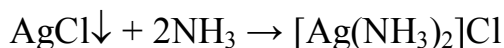


2) *Реакции комплексообразования:*

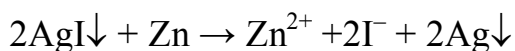
- с участием одноименных ионов, например



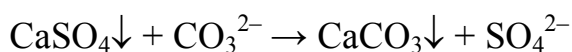
- с участием других лигандов:



3) *Окислительно-восстановительные реакции:* если катион или анион осадка окисляется или восстанавливается, то осадок растворяется. Например, при действии цинковой пыли происходит растворение иодида серебра:



4) *Реакции осаждения:* они приводят к растворению осадка, если один из ионов, входящих в его состав, переходит в менее растворимое соединение:



Реакция протекает, т. к. $K_S^0(\text{CaSO}_4) \approx 10^{-5}$, а $K_S^0(\text{CaCO}_3) \approx 10^{-9}$.

Смещение равновесия осаждения-растворения

Для того чтобы добиться *более полного осаждения*, надо *понижить растворимость* осадка, зная действие различных факторов на нее:

1) Ввести в раствор с осадком другой растворитель. Например, добавление органического растворителя понизит растворимость неорганического МРС.

2) Понизить температуру. Например, аналитический эффект реакции обнаружения ионов Na^+ при действии KH_2SbO_4 проявляется только на холоду, т. к. даже при комнатной температуре продукт реакции – мелкокристаллический белый осадок NaH_2SbO_4 – растворим.

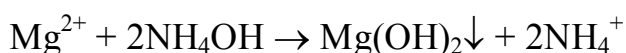
3) Не допускать присутствия посторонних ионов и *большого* избытка одноименных ионов, чтобы ионная сила раствора была мала.

4) Ввести *небольшой* избыток осадителя (одноименных ионов).

5) Не допускать протекания конкурирующих реакций, регулировать значение *pH*.

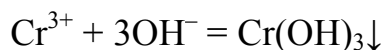
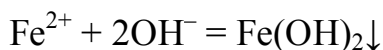
Если стоит задача *увеличить растворимость* МРС или растворить осадок, то надо действовать наоборот.

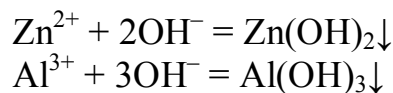
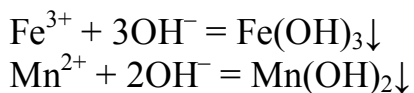
Рассмотрим вопросы смещения равновесия осаждения-растворения на примере создания оптимальных условий осаждения катионов II аналитической группы. Сначала к пробе добавляют NH_4OH (один из компонентов буферного раствора с $\text{pH} = 9,0-9,2$). При этом начинается проходить *побочная реакция* – осаждение катиона I группы Mg^{2+} в виде гидроксида:



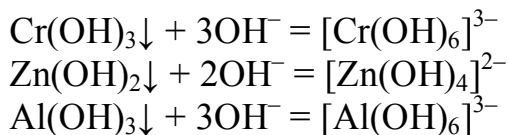
Далее по методике добавляют раствор NH_4Cl (второй компонент буфера). При этом значение *pH* раствора понижается, т. к. вместо слабого основания в растворе появляется буфер. В результате понижения *pH* гидроксид магния растворяется и не мешает осаждению катионов II группы под действием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

При разделении катионов III аналитической группы внутри группы также используют смещение равновесия осаждения-растворения. В ходе разделения сначала все ионы вступают в реакцию со щелочью, образуя нерастворимые гидроксиды:





Затем при добавлении избытка щелочи *амфотерные* гидроксиды растворяются:



В результате часть катионов остается в растворе, а часть находится в осадке в виде малорастворимых гидроксидов.

Использование реакций осаждения в аналитической химии

Реакции осаждения широко используются в аналитической химии с различными целями:

- 1) для *обнаружения* [3];
- 2) для *разделения* [3];
- 3) для *определения*. На использовании реакций осаждения основаны следующие методы количественного химического анализа:

- гравиметрический метод осаждения [4];
- осадительное титрование;
- косвенные методы определения в кислотно-основном, окислительно-восстановительном и комплексометрическом титровании [4].

При выполнении анализа с использованием реакций осаждения возникает необходимость в проведении различного типа расчетов и обоснований с использованием табличной величины K_S^0 . Константа растворимости – одна из основных характеристик осадка, численное значение которой необходимо для решения многих *химико-аналитических задач*:

- 1) расчет растворимости осадков при заданных условиях:
 - в воде (через K_S^0 при $I \rightarrow 0$ или через K_S при $I > 0$);
 - в присутствии одноименных ионов (через K_S^0 при $I \rightarrow 0$ или через K_S при $I > 0$);
 - в присутствии разноименных ионов (через K_S);
- 2) расчет условий растворения и осаждения осадков:
 - условий количественного осаждения малорастворимого соединения [2, с. 24, пример 4];
 - условий начала образования осадка;
 - условий, при которых осадок не выпадает;

3) прогнозирование возможности выпадения осадка при смешении растворов заданной концентрации (путем сравнения K_S^0 и ПС);

4) выбор осадителя и осаждаемой формы для конкретного иона [2, с. 24, пример 5];

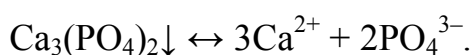
5) оценка возможности обнаружения или количественного определения конкретного иона с использованием реакций осаждения [2, с. 24, пример 6].

Примеры выполнения расчетов

Расчет значения реальной константы растворимости

Пример 5. Рассчитать значение K_S для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в растворе с ионной силой, равной 0,1 моль/л.

Решение. Запишем равновесие между осадком и раствором, которое устанавливается в насыщенном растворе малорастворимой соли $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:



Это равновесие описывается термодинамической константой растворимости K_S^0 . Ее численное значение приведено в таблице [1; 2, табл. 6] и составляет $2,0 \cdot 10^{-29}$. Оно пригодно для расчета растворимости соли, если ионная сила $I = 0$.

Для расчета растворимости при $I > 0$ необходимо воспользоваться реальной константой K_S , которая вычисляется на основании табличных величин – значения K_S^0 и значений коэффициентов активности ионов осадка при данной ионной силе.

В таблице [1; 2, табл. 1] находим значения коэффициентов активности ионов кальция (II) и фосфат-ионов при $I = 0,1$ моль/л:

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,405, \quad \gamma_{\text{PO}_4^{3-}} = 0,095.$$

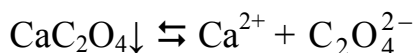
Выражаем из формулы (2.1) реальную константу и рассчитываем ее значение:

$$K_S = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = \frac{K_S^0}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot \gamma_{\text{PO}_4^{3-}}^2} = \frac{2,0 \cdot 10^{-29}}{(0,405)^3 \cdot (0,095)^2} = 1,4 \cdot 10^{-25}$$

Расчет растворимости МРС в его насыщенном водном растворе

Пример 6. Вычислить растворимость (моль/л, г/л) оксалата кальция CaC_2O_4 в его насыщенном водном растворе, массовую концентрацию ионов Ca^{2+} и массу кальция в 100 мл этого раствора.

Решение. Химическое равновесие в насыщенном растворе CaC_2O_4 описывается уравнением:



Запишем выражение для константы растворимости. Поскольку ионная сила $I \rightarrow 0$, то можно использовать концентрации, а не активности:

$$K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Находим в справочнике [1; 2, табл. 6] значение константы, равное $2,57 \cdot 10^{-9}$.

Обозначим растворимость CaC_2O_4 через x моль/л. При диссоциации x молей CaC_2O_4 образуется x молей Ca^{2+} и x молей $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Подставляя эти значения в выражение для константы растворимости, получим:

$$K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x \cdot x = 2,57 \cdot 10^{-9}$$

Отсюда

$$x^2 = 2,57 \cdot 10^{-9}$$

$$x = \sqrt{2,57 \cdot 10^{-9}} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, растворимость CaC_2O_4 в его насыщенном водном растворе составляет $5,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Для перехода к другим единицам измерения (г/л) необходимо молярную растворимость (моль/л) умножить на молярную массу CaC_2O_4 (г/моль):

$$\rho^*(\text{CaC}_2\text{O}_4) = C(\text{CaC}_2\text{O}_4) \cdot M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 5,1 \cdot 10^{-5} \cdot 128,10 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$

Молярная концентрация ионов Ca^{2+} в насыщенном водном растворе соли CaC_2O_4 такая же, как молярная концентрация соли:

$$C(\text{CaC}_2\text{O}_4) = C(\text{Ca}^{2+})$$

Следовательно массовая концентрация ионов Ca^{2+} равна:

$$\rho^*(\text{Ca}^{2+}) = C(\text{Ca}^{2+}) \cdot M(\text{Ca}^{2+}) = 5,1 \cdot 10^{-5} \cdot 40,08 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$

Найдем массу кальция в 100 мл насыщенного раствора соли CaC_2O_4 :

$$m(\text{Ca}^{2+}) = C(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+}) \cdot M(\text{Ca}^{2+}) = 5,1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \cdot 40,08 = 0,0002 \text{ г}$$

Иначе:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \rho^*(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 0,0002 \text{ г}$$

или из пропорции:

в 1000 мл раствора – $2,0 \cdot 10^{-3}$ г кальция;

в 100 мл раствора – x г кальция;

$$x = 2,0 \cdot 10^{-3} \cdot 100 / 1000 = 0,0002 \text{ г.}$$

Расчет растворимости МРС в присутствии разноименных ионов (солевой эффект)

Алгоритм решения задач:

1) Рассчитать *ионную силу* раствора I , которую создает посторонний сильный электролит (разноименные ионы).

2) Для данной ионной силы взять в справочнике [1; 2, табл. 1, 2] или рассчитать по формулам (1.4), (1.5), (1.6) *коэффициенты активности ионов, входящих в состав осадка*.

3) Записать *равновесие*, которое устанавливается в насыщенном растворе МРС, и *выражение для термодинамической константы растворимости* этого соединения. Взять в справочнике [1; 2, табл. 6] численное значение константы.

4) *Выразить растворимость МРС* из выражения для термодинамической константы растворимости и провести расчет.

Пример 7. Вычислить растворимость хлорида серебра в 0,01 М растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Решение. Рассчитаем ионную силу в 0,1 моль/л растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, как описано в примере 1:

$$I = 0,03 \text{ моль/л.}$$

Далее найдем коэффициенты активности ионов Ag^+ и Cl^- . Поскольку в таблицах [1; 2, табл. 1, 2] отсутствует значение ионной силы 0,03 моль/л, то рассчитаем коэффициент активности однозарядного

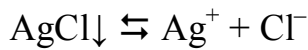
иона Ag^+ по расширенному уравнению Дебая–Хюккеля (1.5), которое применяется при ионной силе $0,01 < I < 0,1$ моль/л:

$$\lg \gamma_{\text{Ag}^+} = \frac{-0,5z_{\text{Ag}^+}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = -0,0738 \Rightarrow \gamma_{\text{Ag}^+} = 10^{-0,0738} = 0,84$$

По закону ионной силы Льюиса-Рендалла коэффициент активности иона Cl^- будет равен коэффициенту активности иона Ag^+ , поскольку оба иона имеют одинаковый заряд:

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Ag}^+} = 0,84$$

Запишем равновесие, которое устанавливается в насыщенном растворе AgCl , и выражение для термодинамической константы растворимости AgCl :



$$K_S^0(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Ag}^+} \cdot [\text{Ag}^+] \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-]$$

Обозначим концентрацию растворенной части хлорида серебра через x моль/л и возьмем из справочника [1; 2, табл. 6] значение константы растворимости AgCl :

$$K_S^0(\text{AgCl}) = \gamma_{\text{Ag}^+} \cdot [\text{Ag}^+] \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] = \gamma_{\text{Ag}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot x^2 = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Следовательно, искомая растворимость AgCl :

$$x = \sqrt{\frac{K_S^0(\text{AgCl})}{\gamma_{\text{Ag}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}}} = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,84^2}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Пример 8. Вычислить растворимость арсената бария $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ в 0,05 М растворе KNO_3 .

Решение.

1. Рассчитаем ионную силу в 0,05 М растворе KNO_3 :



$$C(\text{K}^+) = C(\text{KNO}_3) = 0,05 \text{ моль/л } (\alpha = 1 \text{ и } n = 1)$$

$$C(\text{NO}_3^-) = C(\text{KNO}_3) = 0,05 \text{ моль/л } (\alpha = 1 \text{ и } n = 1)$$

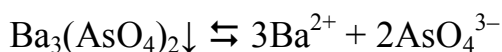
$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2) = \frac{1}{2} \cdot (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05 \text{ моль/л.}$$

2. Возьмем в таблице [1; 2, табл. 2] коэффициенты активности ионов Ba^{2+} и AsO_4^{3-} при $I = 0,05$ моль/л:

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0,50$$

$$\gamma_{\text{AsO}_4^{3-}} = 0,21$$

3. Запишем равновесие, которое устанавливается в насыщенном растворе $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$, и выражение для термодинамической константы растворимости $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$. Возьмем в таблице [1; 2, табл. 6] численное значение термодинамической константы растворимости $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$, равное $7,8 \cdot 10^{-51}$:



$$\begin{aligned} K_S^0(\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2) &= a_{\text{Ba}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{AsO}_4^{3-}}^2 = (\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}])^3 \cdot (\gamma_{\text{AsO}_4^{3-}} \cdot [\text{AsO}_4^{3-}])^2 = \\ &= \gamma_{\text{Ba}^{2+}}^3 \cdot \gamma_{\text{AsO}_4^{3-}}^2 \cdot [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{AsO}_4^{3-}]^2 = 7,8 \cdot 10^{-51} \end{aligned}$$

Обозначим концентрацию растворенной части $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ через x моль/л. Тогда:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 3x \text{ моль/л}$$

$$[\text{AsO}_4^{3-}] = 2x \text{ моль/л}$$

Подставим эти значения в выражение для термодинамической константы растворимости $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$:

$$\begin{aligned} K_S^0(\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2) &= \gamma_{\text{Ba}^{2+}}^3 \cdot \gamma_{\text{AsO}_4^{3-}}^2 \cdot [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{AsO}_4^{3-}]^2 = \\ &= 0,50^3 \cdot 0,21^2 \cdot (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 7,8 \cdot 10^{-51} \end{aligned}$$

Проведем необходимые вычисления, выразим и рассчитаем x :

$$0,125 \cdot 0,0441 \cdot 27x^3 \cdot 4x^2 = 7,8 \cdot 10^{-51} \Rightarrow$$

$$x^5 = 1,31 \cdot 10^{-50} \Rightarrow$$

$$x = \sqrt[5]{1,31 \cdot 10^{-50}} = \sqrt[5]{1,31} \cdot 10^{-10} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

Таким образом, молярная растворимость арсената бария $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ в 0,05 М растворе KNO_3 равна $1,1 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Расчеты с применением критерия практически полного осаждения

При решении таких задач используют 2 величины:

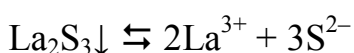
- табличное значение константы растворимости МРС;
- значение остаточной концентрации *осаждаемого иона* в растворе, при котором осаждение считается практически полным, т. е.

$$C_{\text{ост.}} \leq 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Расчет проводят *без учета* коэффициентов активности ионов.

Пример 9. При какой концентрации сульфид-ионов S^{2-} (осадитель) осаждение ионов лантана La^{3+} в виде сульфида лантана La_2S_3 станет практически полным?

Решение. Запишем равновесие, которое устанавливается в насыщенном растворе La_2S_3 , и выражение для константы растворимости La_2S_3 . Возьмем в таблице [1; 2, табл. 6] численное значение константы растворимости La_2S_3 , равное $2,0 \cdot 10^{-13}$:



$$K_s(La_2S_3) = [La^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3 = 2,0 \cdot 10^{-13}$$

По условию практически полного осаждения:

$$[La^{3+}] \leq 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Тогда

$$[La^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3 = (10^{-6})^2 \cdot [S^{2-}]^3 = 2,0 \cdot 10^{-13}$$

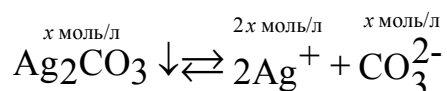
Отсюда рассчитываем концентрацию осадителя, необходимую для практически полного осаждения ионов лантана La^{3+} в виде сульфида лантана La_2S_3 :

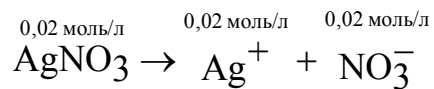
$$[S^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{2,0 \cdot 10^{-13}}{10^{-12}}} = \sqrt[3]{0,2} = 0,58 \text{ моль/л}$$

Расчет растворимости МРС в присутствии одноименных ионов

Пример 10. Вычислить растворимость карбоната серебра Ag_2CO_3 в 0,02 М растворе $AgNO_3$.

Решение. Запишем равновесия, которые имеют место в указанной системе, и укажем концентрации веществ:





Запишем выражение для константы растворимости Ag_2CO_3 . Возьмем в таблице [1; 2, табл. 6] численное значение константы растворимости Ag_2CO_3 , равное $1,2 \cdot 10^{-12}$:

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-12}$$

Подставим в это выражение концентрации ионов, учитывая, что ионы Ag^+ поступают в раствор за счет растворимости Ag_2CO_3 ($2x$) и за счет полной диссоциации сильного электролита AgNO_3 (0,02 моль/л):

$$(2x + 0,02)^2 \cdot x = 1,2 \cdot 10^{-12}$$

Поскольку $2x \ll 0,02$ моль/л, то этим значением можно пренебречь. Тогда растворимость Ag_2CO_3 в 0,02 М растворе AgNO_3 составит:

$$(0,02)^2 \cdot x = 1,2 \cdot 10^{-12}$$

$$4 \cdot 10^{-4} \cdot x = 1,2 \cdot 10^{-12}$$

$$x = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Кисотно-основные реакции – это реакции с переносом протона H^+ , поэтому иначе их называют *протолитическими* реакциями.

В аналитической химии чаще всего используют две *теории кислот и оснований*:

- теория электролитической диссоциации (теория Аррениуса);
- протолитическая (протонная) теория Бренстеда и Лоури.

Согласно теории Бренстеда и Лоури, вещества, которые участвуют в протолитических реакциях, называются *протолитами*. Протолиты могут быть *молекулярными*, *катионными* и *анионными*. Типы протолитов приведены в таблице 1.

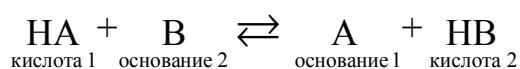
Таблица 1

Типы протолитов по Бренстеду и Лоури

| Тип протолита, определение | Примеры протолитов: | | |
|---|---------------------|-------------------------|--------------|
| | молекулярных | катионных | анионных |
| <i>Кислота</i> – донор H^+ | HCl | NH_4^+ | HSO_4^- |
| <i>Основание</i> – акцептор H^+ | NH_3 | $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ | HPO_4^{2-} |
| <i>Амфолит</i> – вещество, которое может быть и донором, и акцептором H^+ | H_2O | $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ | $H_2PO_4^-$ |

Протолитическое равновесие – это взаимодействие кислоты и основания с образованием новой кислоты и нового основания. В нем может принимать участие растворитель-амфолит, например вода.

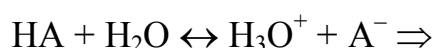
Сущность протолитического равновесия заключается в *обратном переносе протона H^+* от кислоты к основанию:



В протолитическом равновесии всегда участвуют две *сопряженные кислотно-основные пары*. В приведенном примере пара 1 состоит из кислоты HA и сопряженного с ней основания A, пара 2 – из кислоты HB и основания B.

Силу кислотных и основных свойств отдельных компонентов сопряженной пары оценивают с помощью константы кислотности K_a и константы основности K_b .

Константа кислотности – это константа равновесия:



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

Константа основности – это константа равновесия:



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

В водном растворе константы кислотности и основности сопряженной кислотно-основной пары связаны между собой через константу автопротолиза воды K_W :

$$K_a \cdot K_b = K_W \quad (3.1)$$

Константа автопротолиза воды $K_W = 10^{-14}$, она характеризует равновесие автопротолиза воды:



Если прологарифмировать формулу (3.1) с обратным знаком, то получим удобное для использования выражение:

$$pK_a + pK_b = 14, \quad (3.2)$$

где $pK_a = -\lg K_a$, $pK_b = -\lg K_b$

Таким образом, чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное с ней основание и наоборот. Например, HCl – сильная кислота, значит, ион Cl⁻ является чрезвычайно слабым основанием.

Для водных растворов численные значения констант кислотности и основности (теория Бренстеда и Лоури) совпадают со значениями *констант диссоциации (ионизации)* (теория Аррениуса), поэтому можно пользоваться справочной литературой, составленной на основе классической теории. Для молекулярных кислот и оснований константы K_a и K_b , а также их отрицательные логарифмы pK_a и pK_b приведены в таблицах, для катионных и анионных протолитов эти значения рассчитываются по формулам (3.1) или (3.2).

Равновесия в водных растворах кислот, оснований и амфолитов. Расчет pH протолитических систем

Водородный показатель pH – это отрицательный логарифм активности или концентрации ионов H⁺ (ионов гидроксония H₃O⁺):

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

или

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

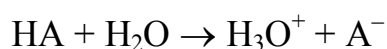
Расчет численного значения pH проводят с *точностью* до сотых долей единицы pH , например $pH = 6,15$.

Рассмотрим наиболее распространенные случаи расчета pH .

Равновесия и расчет pH в растворах кислот

1. Раствор сильной кислоты

В растворе сильной кислоты равновесие диссоциации полностью смещено вправо:



При $C_{\text{кисл}} > 10^{-6}$ М автопротолизом воды можно пренебречь. Тогда равновесная концентрация ионов гидроксония будет равна общей концентрации *одноосновной* кислоты:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= C_{\text{кисл.}} \Rightarrow \\ pH &= -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg C_{\text{кисл.}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Если $C_{\text{кисл}} \leq 10^{-6}$ М, то надо учесть автопротолиз воды, за счет которого в растворе тоже появляются ионы гидроксония. В этом случае расчет равновесной концентрации ионов гидроксония проводят по формуле:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{кисл.}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (3.4)$$

Необходимость учета автопротолиза воды можно продемонстрировать на следующем примере. Рассчитаем значение pH в растворе хлороводородной кислоты при $C(\text{HCl}) = 10^{-8}$ моль/л по формуле (3.3), которая используется в теории Аррениуса независимо от концентрации кислоты:

$$pH = -\lg 10^{-8} = 8$$

Ответ является абсурдным (щелочная среда в растворе кислоты!).

Если провести расчет по теории Бренстеда-Лоури, т. е. учесть автопротолиз растворителя-амфолита H_2O , то по формуле (3.4) получим ответ

$$pH = 6,98$$

2. Раствор слабой кислоты

В растворе слабой кислоты происходит *неполная* диссоциация:



Равновесие характеризуется константой ионизации:

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

Если выполняются условия:

$$C_{\text{кисл.}} > 10^{-4} \text{ М}$$

$$\frac{C_{\text{кисл.}}}{K_a} \geq 10^3$$

$$\alpha < 5 \%,$$

то можно пользоваться *приближенными формулами* для расчета pH , сделав допущение, что при указанных условиях равновесная концентрация недиссоциированной кислоты примерно равна ее общей концентрации в растворе:

$$[\text{HA}] \approx C_{\text{кисл.}}$$

Из уравнения реакции видно, что

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \Rightarrow$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{кисл.}}}$$

Отсюда выражаем равновесную концентрацию ионов гидроксония в растворе слабой кислоты:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{кисл.}}}$$

После логарифмирования с обратным знаком получаем:

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}} \quad (3.5)$$

Если степень диссоциации кислоты $\alpha > 5 \%$, то расчетная формула получается более громоздкой:

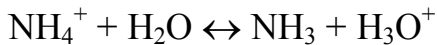
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C_{\text{кисл.}}}}{2} \quad (3.6)$$

3. Раствор катионной слабой кислоты

Согласно протолитической теории, катионы слабых оснований являются катионными слабыми кислотами. Рассмотрим расчет значения pH на примере водного раствора хлорида аммония NH_4Cl . Эта соль в растворе полностью диссоциирует:



Ион аммония вступает в протолитическую реакцию с растворителем-амфолитом водой:



В этой реакции аммиак NH_3 является молекулярным основанием, а ион NH_4^+ – сопряженной катионной кислотой. Следовательно, для расчета pH в растворе NH_4Cl выбираем формулу (3.5). В нее входит величина pK_a , в нашем случае $pK_a(NH_4^+)$, которой в таблицах нет. Для ее расчета используем табличное значение $pK_b(NH_3)$ и формулу (3.2):

$$pK_a(NH_4^+) = 14 - pK_b(NH_3)$$

Подставив это выражение в формулу (3.5), получим

$$\begin{aligned} pH &= \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}} = \frac{1}{2} \cdot (14 - pK_b) - \frac{1}{2} \lg C_{NH_4^+} = \\ &= 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Пример расчета

Задание: рассчитать pH в 0,01 М растворе хлорида метиламмония.

Решение: хлорид метиламмония – это соль слабого основания метиламина CH_3NH_2 . В водном растворе метиламина образуется гидроксид метиламмония:



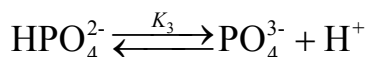
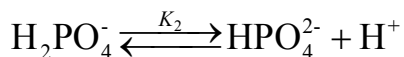
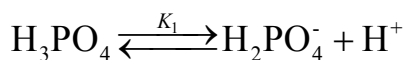
Хлорид метиламмония имеет формулу $CH_3NH_3^+Cl^-$, его катион $CH_3NH_3^+$ является катионной слабой кислотой, сопряженной с основанием CH_3NH_3OH .

Рассчитаем pH в 0,01 М растворе хлорида метиламмония по формуле (3.7), подставив имеющиеся данные:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 3,34 - \frac{1}{2} \lg 0,01 = 6,33$$

4. Раствор многоосновной кислоты

В растворе многоосновной кислоты происходит *ступенчатая* диссоциация, например, в растворе фосфорной кислоты:



В результате образуется сложная многокомпонентная система, и расчет *pH* сильно усложняется. Так, даже для двухосновной кислоты получается уравнение третьей степени. Поэтому полагают, то при выполнении *условия*

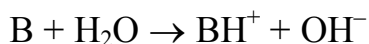
$$\frac{K_1}{K_2} > 10^4 \text{ или в логарифмическом виде } pK_2 - pK_1 > 4$$

диссоциация кислоты по второй и третьей ступени подавляется, и рассчитывают значение *pH* как в растворе слабой одноосновной кислоты, используя формулы (3.5) или (3.6).

Равновесия и расчет pH в растворах оснований

1. Раствор сильного основания

В растворе сильного основания протолитическое равновесие полностью смещено вправо:



При $C_{\text{осн.}} > 10^{-6}$ М автопротолизом воды можно пренебречь. Тогда равновесная концентрация гидроксид-ионов будет равна общей концентрации *однокислотного* основания:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн.}} \Rightarrow$$

$$pOH = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{осн.}} \Rightarrow$$

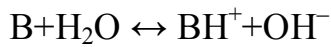
$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg C_{\text{осн.}} \quad (3.8)$$

Если $C_{\text{кисл}} \leq 10^{-6}$ М, то надо учесть автопротолиз воды, за счет которого в растворе тоже появляются гидроксид-ионы. В этом случае расчет равновесной концентрации ионов OH^- проводят по формуле:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн.}} + \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} \quad (3.9)$$

2. Раствор слабого основания

В растворе слабого основания устанавливается равновесие, которое смещено влево и характеризуется константой основности:



$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

Если выполняются условия:

$$C_{\text{осн.}} > 10^{-4} \text{ М}$$

$$\frac{C_{\text{осн.}}}{K_b} \geq 10^3$$

$$\alpha < 5 \%,$$

то можно пользоваться *приближенными формулами* для расчета pH , сделав допущение, что при указанных условиях равновесная концентрация недиссоциированного основания примерно равна его общей концентрации в растворе:

$$[B] \approx C_{\text{осн.}}$$

Из уравнения реакции видно, что

$$[BH^+] = [OH^-] \Rightarrow$$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_{\text{осн.}}}$$

Отсюда выражаем равновесную концентрацию гидроксид-ионов в растворе слабого основания:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_{\text{осн.}}}$$

После логарифмирования с обратным знаком получаем:

$$pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн.}} \Rightarrow$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн.}} = \quad (3.10)$$

Если степень диссоциации основания $\alpha > 5 \%$, то расчетная формула получается более громоздкой:

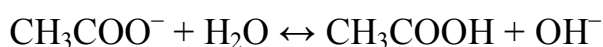
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2K_w}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot C_{\text{осн}}}} \quad (3.11)$$

3. Раствор анионного слабого основания

Согласно протолитической теории, анионы слабых кислот являются анионными слабыми основаниями. Рассмотрим расчет значения pH на примере водного раствора ацетата натрия CH_3COONa . Эта соль в растворе полностью диссоциирует:



Ацетат-ион вступает в протолитическую реакцию с растворителем-амфолитом водой:



В этой реакции уксусная кислота CH_3COOH является молекулярной кислотой, а ион CH_3COO^- – сопряженным анионным основанием. Следовательно, для расчета pH в растворе CH_3COONa выбираем формулу (3.10). В нее входит величина pK_b , в нашем случае $pK_b(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, которой в таблицах нет. Для ее расчета используем табличное значение $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ и формулу (3.2):

$$pK_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 14 - pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Подставив это выражение в формулу (3.10), получим

$$\begin{aligned} pH &= 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}} = \\ &= 14 - \frac{1}{2} \cdot (14 - pK_a) + \frac{1}{2} \lg C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Пример расчета

Задание: рассчитать pH в 0,1 М растворе формиата калия НСООК .

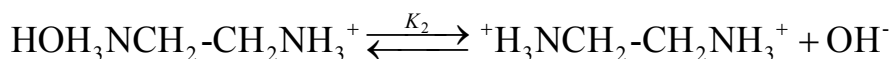
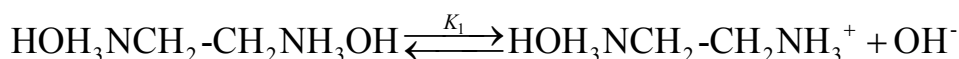
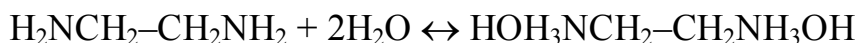
Решение: рассчитаем pH в 0,1 М растворе формиата калия НСООК по формуле (3.12), подставив табличное значение константы ионизации муравьиной кислоты $pK_a(\text{НСООН}) = 3,75$ и концентрацию соли в растворе:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 3,75 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 8,38$$

4. Раствор многокислотного основания

В растворе многокислотного основания происходит *ступенчатая* диссоциация.

Например, в водном растворе этилендиамина $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2$ образуется гидроксид этилендиаммония, который является двухкислотным основанием и диссоциирует по ступеням:



В результате образуется сложная многокомпонентная система, и расчет *pH* сильно усложняется. Поэтому полагают, то при выполнении условия

$$\frac{K_1}{K_2} > 10^4 \text{ или в логарифмическом виде } pK_2 - pK_1 > 4$$

диссоциация основания по второй ступени подавляется, и рассчитывают значение *pH* как в растворе слабого однокислотного основания, используя формулы (3.10) или (3.11).

Равновесия и расчет pH в растворах амфолитов

Амфолиты могут и *отдавать*, и *принимать* протон H^+ . К ним относятся вода, аминокислоты, амфотерные гидроксиды, основные соли и т. п. В аналитической химии наиболее часто приходится рассчитывать значение *pH* в водных растворах *солей-амфолитов* двух видов:

- кислых солей, например, HCO_3^- , HS^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HSO_3^- и др.;
- солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, например, NH_4CN , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и др.

При соблюдении условий:

$$K_{a_1} \ll C$$

$$C \cdot K_{a_2} \gg K_w$$

можно пользоваться приближенной формулой для расчета *pH* в растворах амфолитов, используя величины *констант кислотности* двух сопряженных кислотно-основных пар K_{a_1} и K_{a_2} :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \Rightarrow$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_1} + \frac{1}{2} pK_{a_2} = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} \quad (3.13)$$

Из приведенной формулы видно, что в растворах, содержащих амфолит в средней или высокой концентрации, значение pH не зависит от концентрации амфолита.

1. Раствор кислой соли

Задание 1: рассчитать pH в 0,15 М растворе гидрооксалата натрия $NaHC_2O_4$.

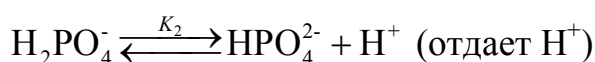
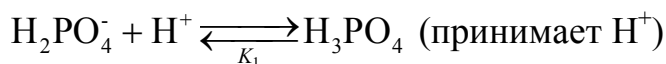
Решение: раствор имеет среднюю концентрацию, поэтому проведем расчет pH по формуле (3.13), подставив табличные значения констант ионизации щавелевой кислоты:

$$pK_{a_1} = 1,25; \quad pK_{a_2} = 4,27 \Rightarrow$$

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{1,25 + 4,27}{2} = 2,76$$

Задание 2: рассчитать pH в 0,1 М растворе дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 .

Решение: раствор имеет среднюю концентрацию, поэтому проведем расчет pH по формуле (3.13), подставив табличные значения констант ионизации фосфорной кислоты. Поскольку кислота является трехосновной, то надо правильно выбрать две необходимые константы ионизации. Для этого рассмотрим равновесия в растворе дигидрофосфат-иона:



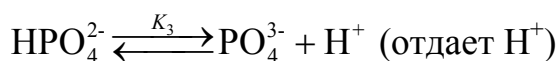
Видно, что в первом случае обратная реакция представляет собой диссоциацию H_3PO_4 по первой ступени, а вторая реакция – это равновесие диссоциации H_3PO_4 по второй ступени. Следовательно, для расчета берем табличные значения

$$pK_{a_1} = 2,15; \quad pK_{a_2} = 7,21 \Rightarrow$$

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{2,15 + 7,21}{2} = 4,68$$

Задание 3: рассчитать pH в 0,1 М растворе гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 .

Решение: раствор имеет среднюю концентрацию, поэтому проведем расчет pH по формуле (3.13), подставив табличные значения констант ионизации фосфорной кислоты. Поскольку кислота является трехосновной, то надо правильно выбрать две необходимые константы ионизации. Для этого рассмотрим равновесия в растворе гидрофосфат-иона:



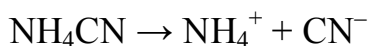
Видно, что в первом случае обратная реакция представляет собой диссоциацию H_3PO_4 по второй ступени, а вторая реакция – это равновесие диссоциации H_3PO_4 по третьей ступени. Следовательно, для расчета берем табличные значения

$$pK_{a_2} = 7,21; \quad pK_{a_3} = 12,30 \Rightarrow$$

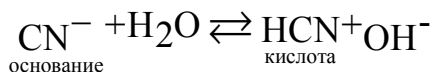
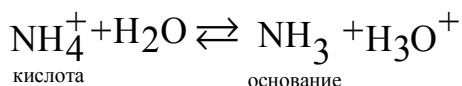
$$pH = \frac{pK_{a_2} + pK_{a_3}}{2} = \frac{7,21 + 12,30}{2} = 9,76$$

2. Раствор соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой

Рассмотрим расчет значения pH в растворах таких солей на примере цианида аммония NH_4CN . Эта соль в водном растворе полностью диссоциирована:



Оба иона вступают в протолитические реакции с растворителем-амфолитом:



В каждой сопряженной паре есть кислота. Для использования формулы (3.13) необходимо знать константы кислотности HCN и NH_4^+ . Первую из них можно найти в справочнике, а вторую – рассчитать по формуле (3.2), используя табличное значение $pK_b(\text{NH}_3)$:

$$pK_a(\text{NH}_4^+) = 14 - pK_b(\text{NH}_3)$$

Подставив это выражение в формулу (3.13), получим

$$\begin{aligned}
 pH &= \frac{1}{2} pK_{a_1} + \frac{1}{2} pK_{a_2} = \frac{1}{2} pK_a(\text{HCN}) + \frac{1}{2} pK_a(\text{NH}_4^+) = \\
 &= \frac{1}{2} pK_a(\text{HCN}) + \frac{1}{2} (14 - pK_b(\text{NH}_3)) = \\
 &= 7 + \frac{1}{2} pK_a(\text{HCN}) - \frac{1}{2} pK_b(\text{NH}_3)
 \end{aligned}$$

Буферные растворы

Буферные растворы – это системы, которые поддерживают постоянное значение pH при добавлении небольших количеств сильных кислот, сильных оснований или при разбавлении.

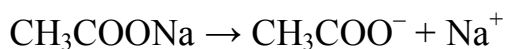
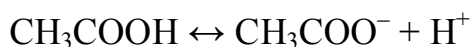
В *состав буферного раствора* входит сопряженная кислотно-основная пара, оба компонента которой присутствуют в соизмеримых концентрациях. В аналитической химии чаще всего используют pH-буферы следующего состава:

- слабая кислота и ее соль, например, CH_3COOH и CH_3COONa ;
- слабое основание и его соль, например, NH_4OH и NH_4Cl ;
- две соли многоосновной кислоты разной степени замещенности, например, NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 .

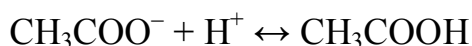
Механизм буферного действия

Причины буферного действия заключаются в следующем. Ионы H^+ или OH^- , которые добавляются к буферу, не остаются свободными, а связываются в молекулы слабого электролита.

Проиллюстрируем механизм буферного действия на примере *ацетатного буфера*, который состоит из CH_3COOH и CH_3COONa . В растворе ацетатного буфера имеют место равновесия:



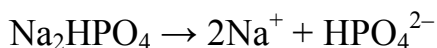
При добавлении к нему небольшого количества сильной кислоты ионы H^+ связываются с ацетат-ионами в молекулы слабой уксусной кислоты, в результате чего значение *pH* практически не меняется:



При добавлении небольшого количества щелочи ионы OH^- связываются с ионами H^+ , образуя молекулы воды, поэтому значение pH тоже практически не меняется:



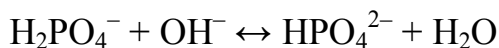
В *фосфатном буфере*, состоящем из двух солей NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 , оба компонента диссоциированы на ионы:



При добавлении H^+ гидрофосфат переходит в дигидрофосфат, связывая поступившие протоны:



При добавлении OH^- происходит кислотно-основная реакция с участием дигидрофосфата, в ходе которой ионы OH^- связываются в молекулы H_2O :



Использование буферных растворов

Буферные растворы используют во всех случаях проведения химических реакций и технологических процессов, когда требуется поддерживать постоянное значение pH в ходе их проведения.

Ход многих аналитических химических реакций, которые используются для *обнаружения* и *разделения*, зависит от pH среды, поэтому для поддержания необходимого значения pH используют буферные растворы. В особенности это касается следующих реакций:

1) С участием анионов слабых кислот или катионов слабых оснований. Например, групповые разделения – осаждение катионов II аналитической группы, III аналитической группы с помощью групповых реактивов – проводятся только в аммиачном буфере [3]. Реакции обнаружения ионов Mg^{2+} с Na_2HPO_4 , PO_4^{3-} с Mg^{2+} , Ba^{2+} с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и многие другие также проводятся в среде pH -буферов [3].

2) Цветных качественных реакций с органическими реагентами. Например, при обнаружении ионов Al^{3+} капельной реакцией с ализарином необходимо, помимо анализируемого раствора и реактива, нанести на полоску фильтровальной бумаги HCl и поместить ее над емкостью с конц. NH_4OH (первый компонент аммиачного буфера). При взаимодействии кислоты и слабого основания образуется второй ком-

понент буфера – NH_4Cl , и тем самым создаются необходимые условия для протекания цветной реакции [3].

При проведении *определения* с использованием метода комплексонометрического титрования важнейшим условием также является присутствие буфера в титруемом растворе.

Буферные растворы образуются в ходе кислотно-основного титрования слабых протолитов и их смесей до точки эквивалентности или между двумя точками эквивалентности.

Примеры использования буферов в *химической технологии* и *полиграфии*:

- в офсетной печати используется фосфатный буфер с $pH = 6,8$;
- в гальванопроцессах используется борный буфер с $pH \approx 5$ и т. д.

В крови человека тоже есть pH -буфер с $pH = 7,3-7,5$, состоящий из H_2CO_3 и HCO_3^- . Если значение pH крови по каким-либо причинам не укладывается в данный интервал, то это приводит к летальному исходу.

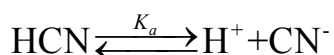
Расчет pH буферных смесей

1. Буферный раствор на основе слабой кислоты и ее соли

Рассмотрим расчет значения pH на примере цианидного буфера, состоящего из HCN и NaCN . В растворе оба компонента диссоциируют, причем соль полностью:



а кислота – обратимо:



Запишем выражение для константы равновесия:

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

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} \quad (3.14)$$

Поскольку степень диссоциации (α) слабой кислоты мала, то можно сделать допущение, что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты равна ее общей концентрации в растворе:

$$[\text{HCN}] \approx C_{\text{кисл.}}$$

Кроме того, равновесную концентрацию цианид-ионов можно принять практически равной общей концентрации соли

$$[\text{CN}^-] \approx C_{\text{соли}},$$

поскольку NaCN, как сильный электролит, диссоциирует полностью. При этом диссоциация слабой кислоты подавляется за счет поступления ионов CN^- из соли.

Подставим эти выражения в формулу (3.14) и получим:

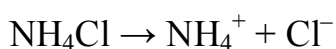
$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} \Rightarrow$$
$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} \quad (3.15)$$

Используя эту расчетную формулу, можно объяснить также *свойства буферных растворов*:

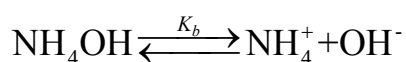
- «Значение pH буферного раствора не меняется при разбавлении». Как видно из формулы (3.15), если раствор разбавить в n раз, то концентрация обоих компонентов буфера тоже уменьшится в n раз, однако отношение концентраций останется постоянным \Rightarrow значение pH не изменится. Однако, при очень сильном разбавлении ($\geq 10^4$ раз) значение pH меняется на 0,5–1,0 ед. pH .
- «Значение pH буферного раствора мало меняется при добавлении небольших количеств H^+ или OH^- ». При добавлении небольшого количества H^+ концентрация слабой кислоты несколько увеличивается, а концентрация соли – уменьшается. При этом отношение концентраций компонентов буфера немного меняется, но логарифм этого отношения меняется очень незначительно \Rightarrow значение pH практически не изменяется. Если же добавить к буферу небольшое количество OH^- , то концентрация слабой кислоты несколько уменьшится, а концентрация соли – увеличивается, но логарифм этого отношения меняется очень незначительно \Rightarrow значение pH также практически не изменяется.

2. Буферный раствор на основе слабого основания и его соли

Рассмотрим расчет значения pH на примере аммиачного буфера, состоящего из NH_4OH и NH_4Cl . В растворе оба компонента диссоциируют, причем соль полностью:



а основание – обратимо:



Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \Rightarrow$$
$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (3.16)$$

Поскольку степень диссоциации (α) слабого основания мала, то можно сделать допущение, что равновесная концентрация недиссоциированного основания равна его общей концентрации в растворе:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] \approx C_{\text{осн.}}$$

Кроме того, равновесную концентрацию ионов NH_4^+ можно принять практически равной общей концентрации соли

$$[\text{NH}_4^+] \approx C_{\text{соли}},$$

поскольку NH_4Cl , как сильный электролит, диссоциирует полностью. При этом диссоциация слабого основания подавляется за счет поступления ионов NH_4^+ из соли.

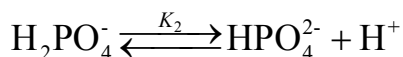
Подставим эти выражения в формулу (3.16) и получим:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}} \Rightarrow$$
$$pOH = pK_b - \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}} \Rightarrow$$
$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}} \quad (3.17)$$

3. Буферный раствор на основе двух солей многоосновной кислоты

Рассмотрим расчет значения pH на примере фосфатного буфера, состоящего из NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . В этой системе дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 , имеющий *больше ионов H^+* , выступает в роли *кислоты* по отношению к своей соли – гидрофосфату натрия Na_2HPO_4 (меньше ионов H^+).

Следовательно, для расчета значения pH необходимо воспользоваться формулой (3.15). Для выяснения вопроса, какое значение pK_a фосфорной кислоты надо подставить в формулу, запишем равновесие между компонентами буфера:



Следовательно, необходимо подставить $pK_{a,2}$. Тогда расчетная формула примет вид:

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = pK_{a_2} - \lg \frac{C(H_2PO_4^-)}{C(HPO_4^{2-})}$$

Буферная емкость

Способность буферных растворов поддерживать значение pH постоянным не безгранична. Любой буферный раствор обладает определенной буферной емкостью.

Буферная емкость – это такое количество моль эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое нужно добавить к 1 л буферной раствора, чтобы изменить его значение pH на 1 ед.:

$$\pi = \frac{n \left(\frac{1}{z} X \right)}{\Delta pH \cdot V},$$

где $n \left(\frac{1}{z} X \right)$ – количество моль экв. кислоты или щелочи; ΔpH – изменение pH после добавления кислоты или щелочи; V – объем буферного раствора, л.

Чем больше буферная емкость, тем лучше буфер удерживает постоянным значение pH .

Факторы, влияющие на буферную емкость:

- *суммарная концентрация компонентов смеси*: чем она больше, тем больше буферная емкость;
- *соотношение концентраций компонентов буфера*: чем ближе к 1 значение

$$\frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} \text{ или } \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}},$$

тем больше буферная емкость, поэтому максимальная буферная емкость достигается при одинаковых концентрациях компонентов:

$$C_{\text{кисл.}} = C_{\text{соли}} \text{ или } C_{\text{осн.}} = C_{\text{соли}}$$

В этих случаях, согласно формулам (3.15) и (3.17) значения pH буферных растворов равны:

$$pH = pK_a \text{ или } pH = 14 - pK_b$$

На практике обычно готовят буферы со значениями pH

$$pH = pK_a \pm 1 \text{ или } pH = (14 - pK_b) \pm 1$$

Для этого задают отношения концентраций компонентов буферной смеси

$$\frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} \text{ или } \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}$$

в интервале от 10 : 1 до 1 : 10. *Рецептуры* для приготовления буферных растворов с различными значениями pH приводятся в справочнике [1]. Методики определения буферной емкости изложены в [5].

Расчеты при приготовлении буферных растворов

Рассмотрим расчет значений объемов исходных растворов, необходимых для приготовления заданного объема буферного раствора с заданным значением pH , на примере лабораторной работы № 12 [5].

Вариант 1. Приготовление ацетатного буферного раствора

Алгоритм действий:

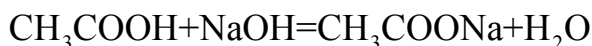
1. Рассчитать отношение концентраций компонентов ацетатного буфера, зная необходимое значение pH буферного раствора и табличное значение pK_a уксусной кислоты. В результате получим численное значение:

$$\frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = a$$

2. В буферном растворе отношение концентраций компонентов всегда равно отношению количества молей компонентов, поскольку они находятся в одном и том же объеме раствора:

$$\frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{кисл.}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot n_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{кисл.}}}{n_{\text{соли}}} = a$$

3. При сливании растворов уксусной кислоты и гидроксида натрия протекает реакция:



Для того, чтобы получился буфер, состоящий из CH_3COOH и CH_3COONa , кислоту надо взять в избытке по отношению к щелочи \Rightarrow при одинаковых концентрациях исходных растворов (0,1 моль/л) всегда $V_{\text{кисл.}} > V_{\text{щел.}}$.

4. Рассчитаем, сколько моль эквивалентов CH_3COOH и NaOH надо взять:

$$n_{\text{кисл.}} = C_{\text{кисл.}} \cdot V_{\text{кисл.}} = 0,1 \cdot V_{\text{кисл.}}$$

$$n_{\text{щел.}} = C_{\text{щел.}} \cdot V_{\text{щел.}} = 0,1 \cdot V_{\text{щел.}}$$

5. После протекания реакции в растворе останется непрореагировавшей уксусной кислоты:

$$n_{\text{кисл. (ост.)}} = 0,1 \cdot V_{\text{кисл.}} - 0,1 \cdot V_{\text{щел.}} = 0,1 \cdot (V_{\text{кисл.}} - V_{\text{щел.}}),$$

а соли образуется столько же моль эквивалентов, сколько было взято щелочи, т. е.

$$n_{\text{соли}} = 0,1 \cdot V_{\text{щел.}}$$

Следовательно,

$$\frac{n_{\text{кисл. (ост.)}}}{n_{\text{соли}}} = \frac{0,1 \cdot (V_{\text{кисл.}} - V_{\text{щел.}})}{0,1 \cdot V_{\text{щел.}}} = \frac{V_{\text{кисл.}} - V_{\text{щел.}}}{V_{\text{щел.}}} = a$$

6. Для окончательного расчета составим систему из двух уравнений с двумя неизвестными объемами. Для удобства записи введем обозначения:

$$V_{\text{кисл.}}, \text{ мл} = x$$

$$V_{\text{щел.}}, \text{ мл} = y$$

Учтем, что согласно методике проведения лабораторной работы

$$x + y = 50 \text{ мл (или } x + y = 100 \text{ мл)}$$

Тогда получим:

$$\begin{cases} \frac{x - y}{y} = a \\ x + y = 50 \text{ (или } 100) \end{cases}$$

В результате решения системы уравнений получаем два искоемых объема исходных растворов уксусной кислоты и гидроксида натрия.

Вариант 2. Приготовление аммиачного буферного раствора

Алгоритм действий:

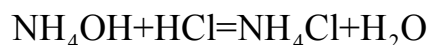
1. Рассчитать отношение концентраций компонентов аммиачного буфера, зная необходимое значение pH буферного раствора и табличное значение pK_b аммиака. В результате получим численное значение:

$$\frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}} = a$$

2. В буферном растворе отношение концентраций компонентов всегда равно отношению количества молей компонентов, поскольку они находятся в одном и том же объеме раствора:

$$\frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{осн.}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot n_{\text{соли}}} = \frac{n_{\text{осн.}}}{n_{\text{соли}}} = a$$

3. При сливании растворов гидроксида аммония и соляной кислоты протекает реакция:



Для того чтобы получился буфер, состоящий из NH_4OH и NH_4Cl , основание надо взять в избытке по отношению к кислоте \Rightarrow при одинаковых концентрациях исходных растворов (0,2 моль/л) всегда $V_{\text{осн.}} > V_{\text{кисл.}}$.

4. Рассчитаем, сколько моль эквивалентов NH_4OH и HCl надо взять:

$$n_{\text{осн.}} = C_{\text{осн.}} \cdot V_{\text{осн.}} = 0,2 \cdot V_{\text{осн.}}$$

$$n_{\text{кисл.}} = C_{\text{кисл.}} \cdot V_{\text{кисл.}} = 0,2 \cdot V_{\text{кисл.}}$$

5. После протекания реакции в растворе останется непрореагировавшего NH_4OH :

$$n_{\text{осн. (ост.)}} = 0,2 \cdot V_{\text{осн.}} - 0,2 \cdot V_{\text{кисл.}} = 0,2 \cdot (V_{\text{осн.}} - V_{\text{кисл.}}),$$

а соли образуется столько же моль эквивалентов, сколько было взято кислоты, т. е.

$$n_{\text{соли}} = 0,2 \cdot V_{\text{кисл.}}$$

Следовательно,

$$\frac{n_{\text{осн. (ост.)}}}{n_{\text{соли}}} = \frac{0,2 \cdot (V_{\text{осн.}} - V_{\text{кисл.}})}{0,2 \cdot V_{\text{кисл.}}} = \frac{V_{\text{осн.}} - V_{\text{кисл.}}}{V_{\text{кисл.}}} = a$$

6. Для окончательного расчета составим систему из двух уравнений с двумя неизвестными объемами. Для удобства записи введем обозначения:

$$V_{\text{осн.}}, \text{ мл} = x$$

$$V_{\text{кисл.}}, \text{ мл} = y$$

Учтем, что согласно методике проведения лабораторной работы

$$x + y = 50 \text{ мл (или } x + y = 100 \text{ мл)}$$

Тогда получим:

$$\begin{cases} \frac{x - y}{y} = a \\ x + y = 50 \text{ (или } 100) \end{cases}$$

В результате решения системы уравнений получаем два искомых объема исходных растворов гидроксида аммония и соляной кислоты.

Распределительные диаграммы для кислотно-основных систем

Кроме сведений о значении pH раствора в некоторых случаях требуется также информация о содержании в растворе той или иной формы протолита при определенном значении pH , поскольку в ходе проведения анализа кислотность раствора нередко приходится изменять.

Зависимость молярных долей различных форм протолита (протонированных и депротонированных частиц) от pH раствора называется *диаграммой распределения* (рис. 2).

Диаграмма распределения – это один из видов *графического описания равновесий*. Каждая кривая на распределительной диаграмме описывает *определенную химическую форму*.

Точки пересечения двух соседних кривых на диаграмме распределения соответствуют значениям pH , численно равным значениям констант ионизации: $pH = pK_a$ (для кислот). Для оснований pH в точках пересечения:

$$pH = 14 - pK_b$$

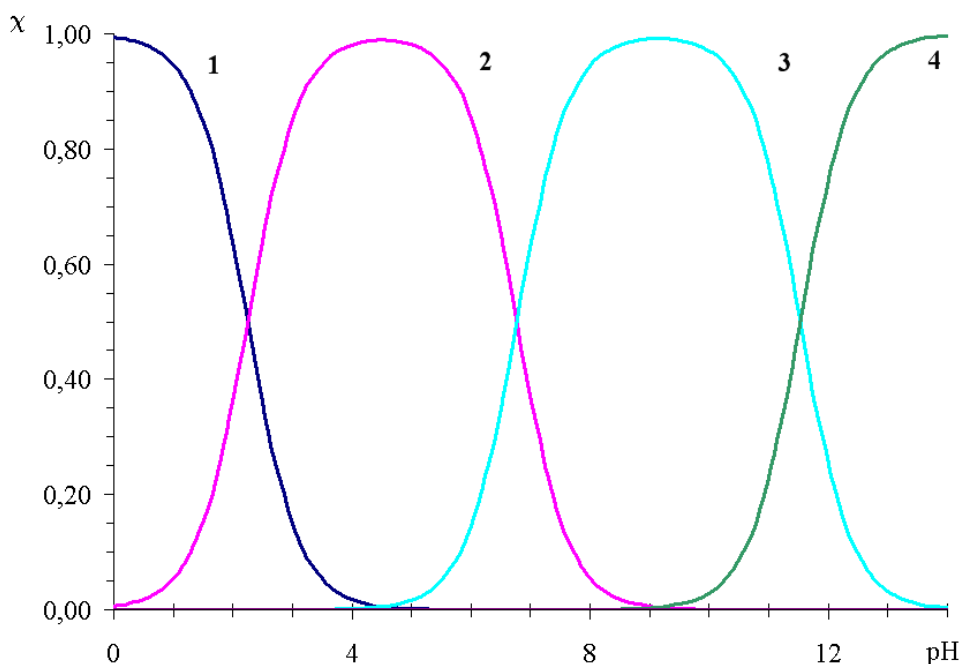


Рис. 2. Диаграмма распределения различных форм ионов и молекул в водном растворе мышьяковой кислоты H_3AsO_4 :
 1 – H_3AsO_4 ; 2 – H_2AsO_4^- ; 3 – HAsO_4^{2-} ; 4 – AsO_4^{3-}

Если значения pK_a для многоосновной кислоты отличаются друг от друга на 4 и более единиц, то можно считать, что при любом значении pH внутри интервала $pK_a \pm 2$ в равновесной смеси будут присутствовать только два вида частиц, а концентрация остальных пренебрежимо мала. За пределами этого интервала равновесная концентрация одной из форм практически равна нулю, а другой 100 %. Это хорошо видно на рис. 2, где приведена распределительная диаграмма для мышьяковой кислоты, у которой последовательные константы диссоциации сильно различаются: $pK_{a,1} = 2,25$; $pK_{a,2} = 6,77$; $pK_{a,3} = 11,53$.

То же самое касается многокислотных оснований при разности в значениях отрицательных логарифмов ступенчатых констант $\Delta pK_b \geq 4$. При этом интервал значений pH , в котором существуют только два вида частиц, равен

$$\Delta pH = (14 - pK_b) \pm 2.$$

На рис. 3 приведена кривая распределения для такого основания этилендиамина ($pK_{b,1} = 3,92$; $pK_{b,2} = 7,01$).

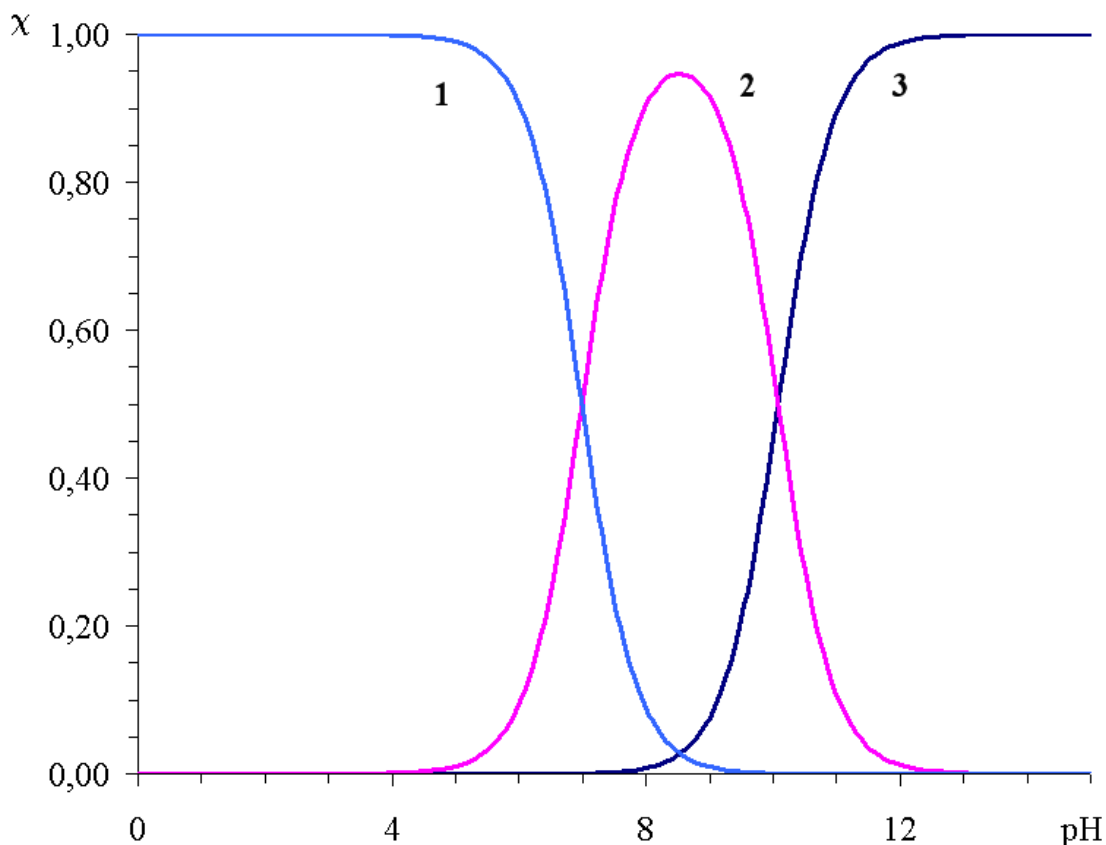


Рис. 3. Диаграмма распределения различных форм ионов и молекул в водном растворе этилендиамина $\text{HOH}_3\text{NCH}_2\text{--CH}_2\text{NH}_3\text{OH}$:
 1 – $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{--CH}_2\text{NH}_3^+$; 2 – $\text{HOH}_3\text{NCH}_2\text{--CH}_2\text{NH}_3^+$; 3 – $\text{HOH}_3\text{NCH}_2\text{--CH}_2\text{NH}_3\text{OH}$

Если же последовательные константы различаются менее чем на 4 порядка, то в растворе возможно сосуществование более чем двух форм. Например, из распределительной диаграммы для янтарной кислоты ($pK_{a,1} = 4,21$; $pK_{a,2} = 5,63$) видно, что в интервале значений $4 < pH < 6$ в растворе существуют три формы – H_2An , HAn^- и An^{2-} (рис. 4).

То же самое касается многокислотных оснований и смесей протолитов. На рис. 5 приведена распределительная диаграмма для смеси кислот с сильно различающимися значениями констант – дихлоруксусной кислоты ($pK_a = 1,30$) и фенола ($pK_a = 10,0$). При этом концентрации обеих кислот равны 0,5 моль/л. Видно, что при значениях pH от 0 до 4 в растворе существуют две формы дихлоруксусной кислоты и фенол, при $pH = 4 - 8$ в растворе есть фенол и дихлорацетат-ион, а при $pH > 8$ – две формы фенола и дихлорацетат-ион.

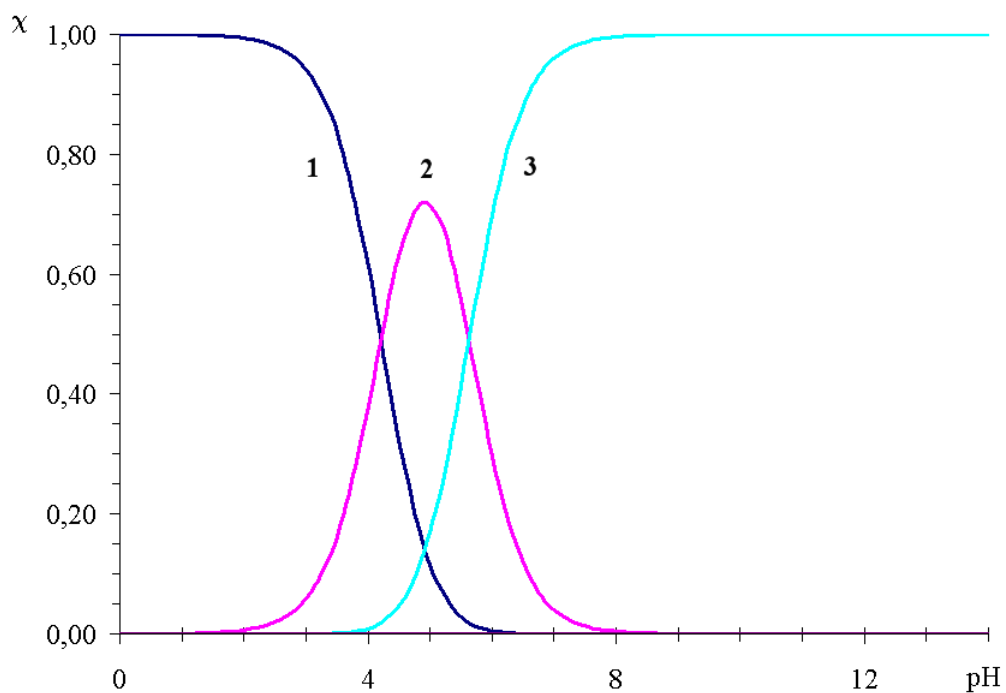


Рис. 4. Диаграмма распределения различных форм ионов и молекул в водном растворе янтарной кислоты $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (H_2An):
 1 – H_2An ; 2 – HAn^- ; 3 – An^{2-}

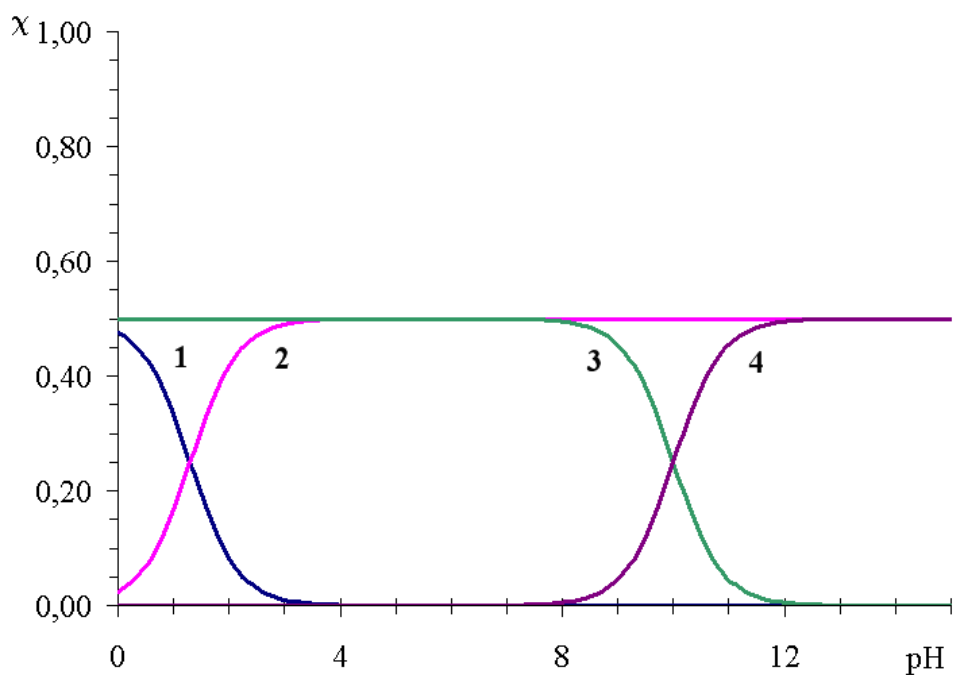


Рис. 5. Диаграмма распределения различных форм ионов и молекул в водном растворе смеси дихлоруксусной кислоты CHCl_2COOH и фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ при концентрации каждой кислоты, равной 0,5 моль/л:
 1 – CHCl_2COOH ; 2 – $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$; 3 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; 4 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$

На рис. 6 приведена распределительная диаграмма для смеси тех же кислот, при этом концентрации их различны: $C(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = 0,8$ моль/л, $C(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,2$ моль/л. Видно, что качественный состав раствора в различных интервалах значений pH не изменился по сравнению с предыдущим случаем, но изменились молярные доли различных форм веществ.

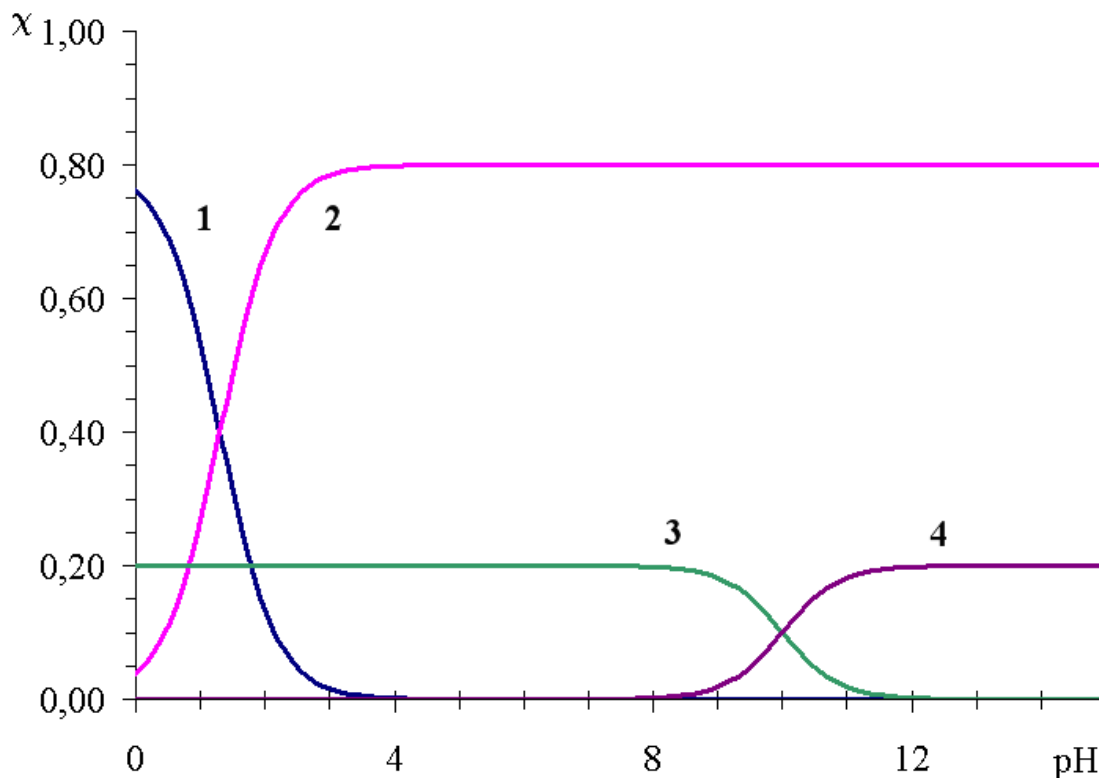


Рис. 6. Диаграмма распределения различных форм ионов и молекул в водном растворе смеси дихлоруксусной кислоты CHCl_2COOH (0,8 моль/л) и фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (0,2 моль/л):
1 – CHCl_2COOH ; 2 – $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$; 3 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; 4 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$

На рис. 7 приведена распределительная диаграмма для смеси кислот с близкими значениями констант – молочной ($pK_a = 3,83$) и уксусной ($pK_a = 4,76$). Видно, что при значении pH , например, равном 4, раствор имеет сложный состав, в нем существуют четыре различных формы частиц.

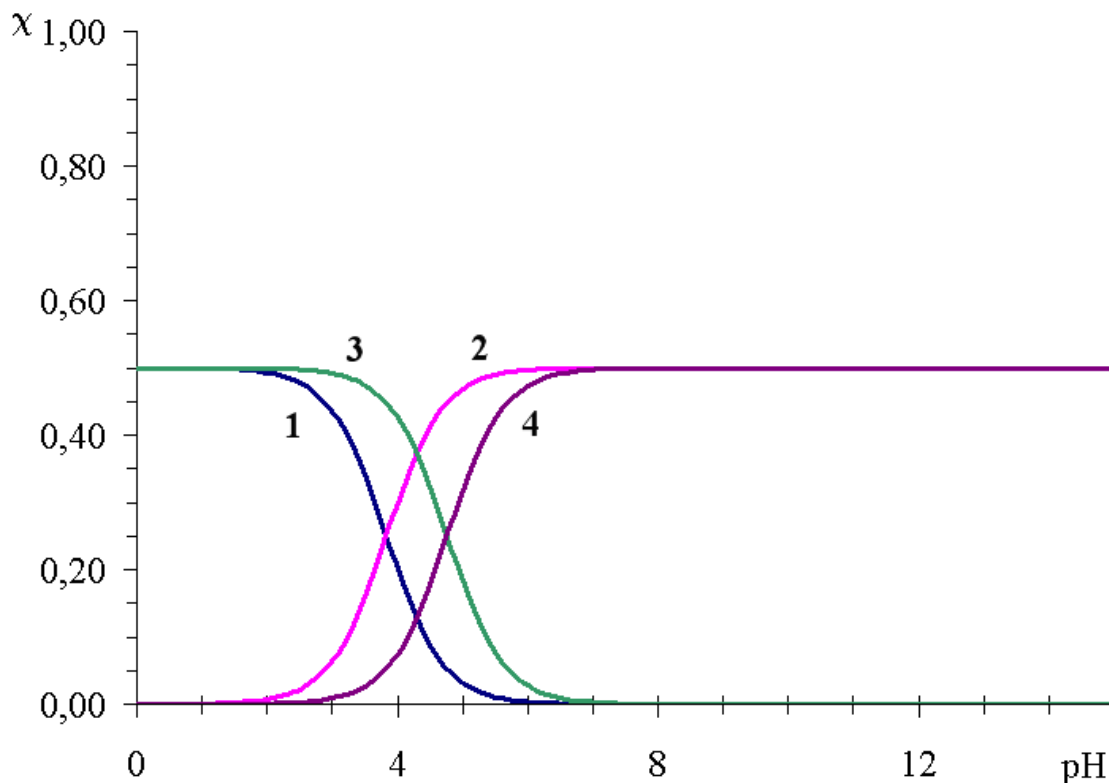


Рис. 7. Диаграмма распределения различных форм ионов и молекул в водном растворе смеси молочной $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ и уксусной CH_3COOH кислот: 1 – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$; 2 – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$; 3 – CH_3COOH ; 4 – CH_3COO^-

Таким образом, используя распределительные диаграммы, можно легко определить *состав раствора* при заданном значении *pH*.

При построении диаграмм распределения пользуются системой уравнений, выражающих состояние равновесий, устанавливающихся в растворах протолитов. Такого рода уравнениями являются уравнения электронейтральности, выражения для термодинамических констант автопротолиза растворителя, констант кислотности и основности протолитов и уравнения материального баланса.

Решение подобных систем уравнений представляет значительную сложность, поэтому на практике для расчета диаграмм распределения используются приближенные формулы либо расчет осуществляется на компьютере. На кафедре аналитической химии БГТУ создано прикладное программное обеспечение для расчета кривых кислотно-основного титрования и диаграмм распределения для кислотно-основных систем [6]. В пособии [7] рассматриваются приемы работы с программой и примеры выполнения расчетных заданий.

Использование реакций кислотно-основного взаимодействия в аналитической химии

Реакции кислотно-основного взаимодействия широко используются в аналитической химии с различными целями:

- 1) для *обнаружения* [3, с. 11];
- 2) для *разделения* [3, с. 11];
- 3) для *определения* – кислотно-основное титрование [4];
- 4) для регулирования значения *pH* [см. выше, с. 39–40];
- 5) для растворения проб и перевода осадков в раствор [3, с. 12–13, 67].

Константы ионизации – это основные характеристики кислот и оснований (слабых или средней силы), численное значение которых необходимо для решения многих химико-аналитических задач (табл. 2).

Таблица 2

Типы химико-аналитических задач, решаемых с использованием констант ионизации

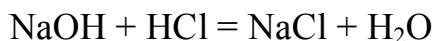
| Расчеты с использованием K_a | Расчеты с использованием K_b |
|---|---|
| <i>Расчет pH в растворах:</i> | |
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ слабых кислот и их солей; ▪ кислот средней силы и их солей; ▪ многоосновных кислот и их солей; ▪ буферных смесей на основе слабых кислот и их солей, кислот средней силы и их солей, многоосновных кислот и их солей; ▪ амфолитов | <ul style="list-style-type: none"> ▪ слабых оснований и их солей; ▪ оснований средней силы и их солей; ▪ многокислотных оснований и их солей; ▪ буферных смесей на основе слабых оснований и их солей, оснований средней силы и их солей, многокислотных оснований и их солей |
| <i>Расчет кривых кислотно-основного титрования:</i> | |
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ слабых и многоосновных кислот сильными основаниями; ▪ солей слабых и многоосновных кислот сильными кислотами; ▪ смесей кислот и смесей кислота + соль слабого основания | <ul style="list-style-type: none"> ▪ слабых и многокислотных оснований сильными кислотами; ▪ солей слабых и многокислотных оснований сильными основаниями; ▪ смесей оснований и смесей основание + соль слабой кислоты |
| <i>Прогнозирование возможности титрования:</i> | |
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ слабых кислот и их солей; ▪ смесей кислот и смесей кислота + соль слабого основания | <ul style="list-style-type: none"> ▪ слабых оснований и их солей; ▪ смесей оснований и смесей основание + соль слабой кислоты |
| <i>Прогнозирование числа точек эквивалентности и числа скачков на кривых титрования:</i> | |
| многоосновных кислот и их солей | многокислотных оснований и их солей |
| <i>Расчет ошибок титрования</i> | |
| кислотной и солевой | основной и солевой |

Примеры выполнения расчетов

Расчет значения pH после сливания двух растворов

Пример 10. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 20,0 мл 0,1 М раствора NaOH и 16,0 мл 0,08 М раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции, которая протекает после сливания двух растворов:



С целью *выяснения состава раствора*, образовавшегося после сливания, рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(\text{NaOH}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\text{HCl}) = 16,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,08 = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как $n_0(\text{NaOH}) > n_0(\text{HCl})$, то NaOH находится в избытке, следовательно, в образовавшемся после сливания растворе будут находиться NaOH и NaCl в следующих количествах:

$$\begin{aligned} n_1(\text{NaOH}) &= n_0(\text{NaOH}) - n_0(\text{HCl}) = 2,0 \cdot 10^{-3} - 1,28 \cdot 10^{-3} = \\ &= 0,72 \cdot 10^{-3} \text{ моль}. \end{aligned}$$

$$n_1(\text{NaCl}) = n_0(\text{HCl}) = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

NaCl является солью сильной кислоты и сильного основания и на pH не влияет.

Объем раствора после сливания (V) составит $20,0 + 16,0 = 36,0$ мл.

Рассчитаем концентрацию NaOH в растворе:

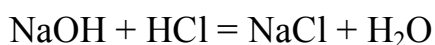
$$C(\text{NaOH}) = 0,72 \cdot 10^{-3} / 36 \cdot 10^{-3} = 0,02 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (3.8) для расчета pH в растворе сильного основания:

$$pH = 14 + \lg C(\text{NaOH}) = 14 + \lg(0,02) = 12,3$$

Пример 11. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 20,0 мл 0,1 М раствора NaOH и 36,0 мл 0,08 М раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции, которая протекает после сливания двух растворов:



С целью *выяснения состава раствора*, образовавшегося после сливания, рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(\text{NaOH}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\text{HCl}) = 36,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,08 = 2,88 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как $n_0(\text{NaOH}) < n_0(\text{HCl})$, то HCl находится в избытке, следовательно, в образовавшемся после сливания растворе будут присутствовать HCl и NaCl в следующих количествах:

$$n_1(\text{HCl}) = n_0(\text{HCl}) - n_0(\text{NaOH}) = 2,88 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 0,88 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n_1(\text{NaCl}) = n_0(\text{NaOH}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

NaCl является солью сильной кислоты и сильного основания и на pH не влияет.

Объем раствора (V) составит $20,0 + 36,0 = 56,0$ мл.

Рассчитаем концентрацию HCl в растворе:

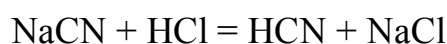
$$C(\text{HCl}) = 0,88 \cdot 10^{-3} / 56 \cdot 10^{-3} = 0,0157 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (3.3) для расчета pH в растворе сильной кислоты:

$$pH = \lg C(\text{HCl}) = \lg(0,0157) = 1,8.$$

Пример 12. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 20,0 мл 0,12 М раствора NaCN и 15,0 мл 0,09 М раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции, которая протекает после сливания двух растворов:



С целью *выяснения состава раствора*, образовавшегося после сливания, рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(\text{NaCN}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\text{HCl}) = 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как $n_0(\text{NaCN}) > n_0(\text{HCl})$, то NaCN находится в избытке, следовательно, в образовавшемся после сливания растворе будут присутствовать NaCN и HCN в следующих количествах:

$$n_1(\text{NaCN}) = n_0(\text{NaCN}) - n_0(\text{HCl}) = 2,4 \cdot 10^{-3} - 1,35 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_1(\text{HCN}) = n_0(\text{HCl}) = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Объем раствора после сливания (V) составит $20 + 15 = 35$ мл.

Рассчитаем концентрации веществ в растворе:

$$C(\text{NaCN}) = 1,05 \cdot 10^{-3} / 35 \cdot 10^{-3} = 0,03 \text{ моль/л;}$$

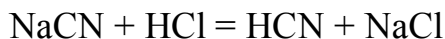
$$C(\text{HCN}) = 1,35 \cdot 10^{-3} / 35 \cdot 10^{-3} = 0,039 \text{ моль/л.}$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (3.15) для расчета pH буферных растворов:

$$pH = pK_{\text{HCN}} - \lg[C(\text{HCN}) / C(\text{NaCN})] = 9,3 - \lg(0,039 / 0,03) = 9,18$$

Пример 13. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 11,25 мл 0,12 моль/л раствора NaCN и 15,0 мл 0,09 моль/л раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции, которая протекает после сливания двух растворов, и рассчитаем количества веществ:



$$n(\text{NaCN}) = 11,25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль;}$$

$$n(\text{HCl}) = 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Так как $n(\text{NaCN}) = n(\text{HCl})$, то в образовавшемся после сливания растворе будет находиться только $1,35 \cdot 10^{-3}$ моль HCN.

Объем раствора (V) составит $11,25 + 15,0 = 26,25$ мл.

Рассчитаем концентрацию HCN в растворе:

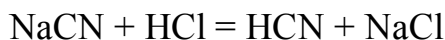
$$C(\text{HCN}) = 1,35 \cdot 10^{-3} / 26,25 \cdot 10^{-3} = 0,051 \text{ моль/л.}$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (3.5) для расчета pH в растворе слабой кислоты:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{HCN}} - \frac{1}{2} \lg[C(\text{HCN})] = \frac{1}{2} \cdot 9,3 - \frac{1}{2} \cdot \lg(0,051) = 5,3$$

Пример 14. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 20,0 мл 0,12 моль/л раствора NaCN и 35,0 мл 0,09 моль/л раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции, которая протекает после сливания двух растворов, и рассчитаем количества веществ:



$$n_0(\text{NaCN}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль;}$$

$$n_0(\text{HCl}) = 35,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Так как $n_0(\text{HCl}) > n_0(\text{NaCN})$, то в образовавшемся после сливания растворе будут находиться HCl и HCN в следующих количествах:

$$n_1(\text{HCl}) = 3,15 \cdot 10^{-3} - 2,4 \cdot 10^{-3} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_1(\text{HCN}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Поскольку сильная кислота HCl подавляет диссоциацию слабой кислоты HCN , то pH определяется только ее концентрацией.

Объем раствора (V) составит $20,0 + 35,0 = 55,0$ мл.

Рассчитаем концентрацию HCl в растворе:

$$C(\text{HCl}) = 0,75 \cdot 10^{-3} / 55,0 \cdot 10^{-3} = 0,014 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (3.3) для расчета pH в растворе сильной кислоты:

$$pH = -\lg[C(\text{HCl})] = -\lg(0,014) = 1,87.$$

Пример 15. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 10,0 мл 0,1 моль/л раствора Na_2HAsO_4 и 16,0 мл 0,1 моль/л раствора HCl .

Решение. После сливания растворов могут протекать следующие реакции:



Рассчитаем количества вещества в исходных растворах:

$$n(\text{Na}_2\text{HAsO}_4) = 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{HCl}) = 16,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как Na_2HAsO_4 взят в недостатке, то все количество его прореагирует с HCl согласно уравнению (3.16), и после протекания реакции (3.16) в растворе останется $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль NaH_2AsO_4 и $(1,6 - 1,0) \cdot 10^{-3} = 0,6 \cdot 10^{-3}$ моль HCl . Аналогично после завершения реакции (3.17) в растворе будут находиться H_3AsO_4 и NaH_2AsO_4 в следующих количествах:

$$n(\text{NaH}_2\text{AsO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-3} - 0,6 \cdot 10^{-3} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Объем раствора (V) после смешения составит $10 + 16 = 26$ мл, или $26 \cdot 10^{-3}$ л.

Рассчитаем концентрации компонентов в растворе:

$$C(\text{NaH}_2\text{AsO}_4) = 0,4 \cdot 10^{-3} / 26 \cdot 10^{-3} = 0,015 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,6 \cdot 10^{-3} / 26 \cdot 10^{-3} = 0,023 \text{ моль/л}.$$

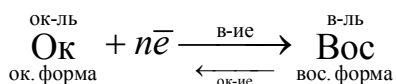
Исходя из состава раствора, выбираем формулу (3.15) для расчета pH буферных растворов:

$$\begin{aligned} pH &= pK_{\text{H}_3\text{AsO}_4} - \lg(C(\text{H}_3\text{AsO}_4) / C(\text{NaH}_2\text{AsO}_4)) = \\ &= 2,22 - \lg(0,023/0,015) = 2,03. \end{aligned}$$

4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции с переносом электрона \bar{e} .

Обратимую окислительно-восстановительную полуреакцию можно записать в общем виде:



Для характеристики ОВР удобнее использовать не константу равновесия, а *электродный потенциал* E . Согласно уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{о.ф.}}}{a_{\text{в.ф.}}}$$

В это уравнение входят следующие величины:

E – равновесный электродный потенциал, В;

E^0 – стандартный электродный потенциал, В (табличная величина);

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К;

n – число электронов в полуреакции;

F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль;

$a_{\text{о.ф.}}$ и $a_{\text{в.ф.}}$ – активности окисленной и восстановленной форм.

Правила записи уравнения Нернста

Уравнение Нернста составляют для *полуреакции*, в которой участвуют компоненты сопряженной окислительно-восстановительной пары, используя следующие правила:

1. Если в полуреакции участвуют

- твердые фазы (см. пример 2),
- металлы (см. пример 3),
- газы при $p = 1$ атм. (см. пример 1),
- растворители (см. пример 2),

то их можно исключить из уравнения Нернста, поскольку их активность принимают равной $a = 1$.

2. Активности веществ возводят в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

3. Для разбавленных растворов:

$$I \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma \rightarrow 1 \Rightarrow a \approx C,$$

поэтому можно заменить активности на концентрации:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{о.ф.}}}{C_{\text{в.ф.}}}$$

4. Часто все постоянные величины объединяют в одну константу и заменяют натуральный логарифм десятичным. Так, при 25 °C уравнение имеет вид

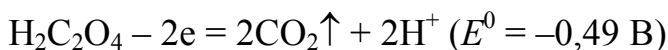
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{о.ф.}}}{C_{\text{в.ф.}}}$$

При 20 °C предлогарифмический множитель равен 0,058/n, а при 30 °C – 0,060/n.

5. Если в полуреакции участвуют ионы H⁺, OH⁻ или какие-либо другие, то их концентрацию включают в уравнение Нернста в соответствующей степени (см. примеры 1–3).

Пример 1

Задание: записать уравнение Нернста для полуреакции

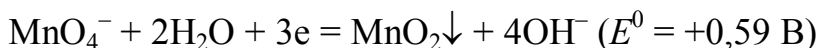


Решение: окисленной формой является CO₂, а восстановленной – H₂C₂O₄. В полуреакции участвует газообразное вещество CO₂, следовательно, его исключают из уравнения. Со стороны окисленной формы в полуреакции участвуют ионы H⁺, значит, их концентрация должна войти в уравнение (в числитель дроби) в степени, равной 2:

$$E = -0,49 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$$

Пример 2

Задание: записать уравнение Нернста для полуреакции

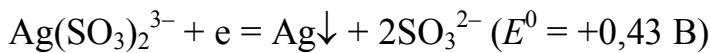


Решение: окисленной формой является MnO₄⁻, а восстановленной – MnO₂. В полуреакции участвует твердая фаза MnO₂ и растворитель H₂O, следовательно, их исключают из уравнения. Со стороны восстановленной формы в полуреакции участвуют ионы OH⁻, значит, их концентрация должна войти в уравнение (в знаменатель дроби) в степени, равной 4:

$$E = 0,59 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{OH}^-]^4}$$

Пример 3

Задание: записать уравнение Нернста для полуреакции



Решение: окисленной формой является $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, а восстановленной – Ag . В полуреакции участвует металл Ag , следовательно, его исключают из уравнения. Со стороны восстановленной формы в полуреакции участвуют ионы SO_3^{2-} , значит, их концентрация должна войти в уравнение (в знаменателе дроби) в степени, равной 2:

$$E = 0,43 + 0,059 \lg \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]}{[\text{SO}_3^{2-}]^2}$$

Факторы, влияющие на величину электродного потенциала

На величину электродного потенциала E влияют следующие факторы:

1. *Химическая природа компонентов пары:* E^0 и n .
2. *Концентрации окисленной и восстановленной форм:* чем больше $C_{\text{ок.ф.}}$, тем больше значение E ; чем больше $C_{\text{в.ф.}}$, тем меньше E .
3. *Ионная сила раствора:* ионная сила I влияет на величины коэффициентов активности γ , поэтому с изменением I изменяются активности ионов в растворе. Поскольку заряды окисленной и восстановленной форм обычно различны, то их активности меняются в различной степени. Если отношение активностей $a_{\text{ок.ф.}}/a_{\text{в.ф.}}$ увеличивается, то значение E тоже увеличивается и наоборот.
4. *Значение pH раствора:* величина pH влияет на E явно, если в уравнение Нернста входят концентрации ионов H^+ или OH^- .

Величина pH влияет на E неявно, когда концентрации ионов H^+ или OH^- не входят в уравнение Нернста, но при изменении pH протекают побочные кислотно-основные реакции, за счет чего меняется состояние окисленной или восстановленной формы:

- гидролиз многозарядных катионов, например Fe^{3+} :

| | |
|-------------------|--|
| Основная реакция | $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ |
| Уравнение Нернста | $E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ |
| Побочная реакция | $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$ |
| Вывод | Если pH увеличить, то $[\text{Fe}^{3+}]$ понизится \Rightarrow |

| | |
|--|----------------|
| | E уменьшится |
|--|----------------|

- протонизация или депротонизация анионов слабых кислот, например S^{2-} :

| | |
|-------------------|---|
| Основная реакция | $S^{2-} - 2\bar{e} = S^0 \downarrow$ |
| Уравнение Нернста | $E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[S^{2-}]}$ |
| Побочная реакция | $S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^-$ |
| Вывод | Если pH уменьшить, то $[S^{2-}]$ понизится $\Rightarrow E$ увеличится |

5. Другие *побочные реакции*, в которые вступают окисленная или восстановленная формы (реакции осаждения, комплексообразования): если в осадок или комплекс связывается окисленная форма, то величина электродного потенциала уменьшается, а если связывается восстановленная форма, то E увеличивается.

Например, побочная реакция комплексообразования с участием окисленной формы Fe^{3+} :

| | |
|-------------------|---|
| Основная реакция | $Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$ |
| Уравнение Нернста | $E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ |
| Побочная реакция | $Fe^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons [FeF_6]^{3-}$ |
| Вывод | В результате протекания побочной реакции $[Fe^{3+}]$ уменьшается $\Rightarrow E$ уменьшится |

Пример влияния побочной реакции осаждения с участием восстановленной формы Cu^+ :

| | |
|-------------------|--|
| Основная реакция | $Cu^{2+} + \bar{e} = Cu^+$ |
| Уравнение Нернста | $E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$ |
| Побочная реакция | $Cu^+ + I^- \rightleftharpoons CuI \downarrow$ |
| Вывод | В результате протекания побочной реакции $[Cu^+]$ уменьшается $\Rightarrow E$ увеличится |

Направление окислительно-восстановительных реакций

ОВР протекает в заданном направлении, если ЭДС реакции (ΔE)

$$\Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} > 0$$

Если $\Delta E < 0$, то ОВР протекает в обратном направлении, а если $\Delta E = 0$, то наблюдается состояние равновесия. Чем больше ΔE , тем интенсивнее, быстрее протекает ОВР.

Минимальное значение ΔE для аналитической ОВР должно составлять 0,2–0,3 В.

Количественной характеристикой направления и полноты протекания ОВР является *константа равновесия* K :

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{вос}}^0) \cdot n}{0,059}, \quad (4.1.)$$

где $E_{\text{ок}}^0$ – стандартный электродный потенциал предполагаемого окислителя, В;

$E_{\text{вос}}^0$ – стандартный электродный потенциал предполагаемого восстановителя, В;

n – число электронов, участвующих в ОВР (наименьшее общее кратное числа электронов, участвующих в полуреакциях).

Чем больше величина K , тем полнее протекает ОВР.

Изменение направления окислительно-восстановительных реакций

Используя зависимость E от ряда факторов, можно регулировать полноту протекания реакции окисления-восстановления и даже изменить ее направление на противоположное. Это возможно, если ΔE не очень велико.

Основной подход заключается в следующем. Если для двух окислительно-восстановительных пар $E_1^0 > E_2^0$, то необходимо добиться, чтобы $E_1 < E_2$, используя:

- побочные реакции осаждения;
- побочные реакции комплексообразования;
- регулирование pH .

Пример изменения направления ОВР с использованием побочной реакции комплексообразования:

| | |
|--------------------|--|
| Первая полуреакция | $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ |
| E_1^0 | 0,77 В |
| Вторая полуреакция | $\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$ |
| E_2^0 | 0,54 В |
| Вывод | Поскольку $E_1^0 > E_2^0$, то Fe^{3+} – более сильный окислитель, чем I_2 , а I^- – более сильный восстановитель, чем $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow$ |

| | |
|--|--|
| | должна идти реакция: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ |
| ЭДС реакции ΔE | $0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ В}$ |
| Вывод | Поскольку ΔE невелико, то направление данной ОВР можно изменить, увеличив E_2 или уменьшив E_1 . |
| Уравнение Нернста для первой полуреакции | $E_1 = E_1^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ |
| Вывод | E_1 можно уменьшить, связав Fe^{3+} в осадок или комплекс. |
| Уравнение Нернста для второй полуреакции | $E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$ |
| Вывод | E_2 можно увеличить, связав I^- в осадок или комплекс. |
| Пример побочной реакции | $\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-}$ |
| Результат | В результате протекания побочной реакции $[\text{Fe}^{3+}]$ уменьшается $\Rightarrow E_1$ уменьшается и становится меньше, чем $E_2 \Rightarrow$ ОВР идет в другом направлении: $2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^-$ (в присутствии фторидов) |

Использование реакций окисления-восстановления в аналитической химии

Реакции окисления-восстановления широко используются в аналитической химии с различными целями:

- 1) для *обнаружения* [3];
- 2) для *разделения* [3];
- 3) для *определения*. На использовании ОВР основаны следующие методы количественного химического анализа:

- гравиметрический метод выделения [4];
- методы окислительно-восстановительного титрования [4];
- косвенные методы определения в кислотно-основном и комплексонометрическом титровании [4];

- 4) для *растворения* или *разложения* твердых проб [3].

При выполнении анализа на основе ОВР проводят различного типа расчеты и обоснования с использованием табличной величины E^0 . Численное значение E^0 необходимо для решения многих химико-аналитических задач:

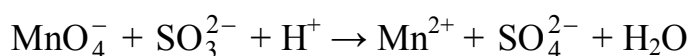
- 1) *определение направления ОВР* для выяснения возможности окисления или восстановления анализируемого вещества конкретным аналитическим реагентом с целью обнаружения или определения;

- 2) расчет константы равновесия ОВР (K) для выяснения полноты протекания аналитической реакции;
- 3) выбор подходящего окислителя или восстановителя на основании сравнения E_1^0 и E_2^0 или расчета K ;
- 4) прогнозирование возможности применения данной ОВР для проведения титриметрического определения;
- 5) расчет индикаторных ошибок титрования;
- 6) химико-аналитические расчеты по уравнению Нернста:
 - расчет кривых окислительно-восстановительного титрования;
 - расчет условий проведения анализа с использованием ОВР – значения рН, концентрации реагирующих веществ, концентрации маскирующих агентов или реагентов-осадителей (учет побочных реакций), в т. ч. с целью увеличения скачка кривой титрования.

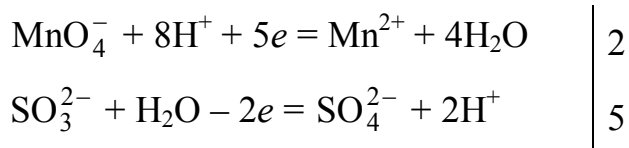
Примеры выполнения расчетов

Расчет константы равновесия ОВР

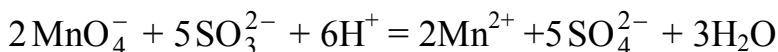
Пример 16. Вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции и сделать вывод о ее направлении:



Решение. Запишем уравнения полуреакций:



Запишем суммарное уравнение:



Находим по таблицам [1; 2, с. 49] стандартные окислительно-восстановительные потенциалы:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ = +1,51 \text{ В}, \quad E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^\circ = +0,17 \text{ В}$$

Находим число электронов, участвующих в реакции:

$$n = 2 \cdot 5 = 10.$$

Рассчитаем константу равновесия по формуле (4.1):

$$\lg K = \Delta E^0 \cdot n / 0,059 = (1,51 - 0,17) \cdot 10 / 0,059 = 231,0 \Rightarrow$$

$$K = 10^{231} \gg 1.$$

Следовательно, реакция будет протекать в прямом направлении.

Расчет значения E после сливания двух растворов

Пример 17. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал, если к 15,0 мл 0,20 М раствора KMnO_4 добавили 50,0 мл 0,10 М раствора Na_2SO_3 при $\text{pH} = 1$.

Решение. При смешении растворов протекает реакция (см. пример 16). Рассчитаем количество вещества эквивалента в обоих растворах до сливания:

$$C(\text{KMnO}_4) = 0,20 \text{ моль/л} \Rightarrow C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 0,20 \cdot 5 = 1,00 \text{ моль экв/л}$$

$$n\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00 = 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв}$$

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,10 \text{ моль/л} \Rightarrow C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3\right) = 0,10 \cdot 2 = 0,20 \text{ моль экв/л}$$

$$n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3\right) = 50,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,20 = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв.}$$

Следовательно, KMnO_4 взят в избытке. После протекания реакции в растворе будут содержаться продукты реакции и остаток KMnO_4 . Значит, величина потенциала будет определяться присутствием окислительно-восстановительной пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Рассчитаем количества этих ионов:

$$n\left(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-\right) = 15,0 \cdot 10^{-3} - 10,0 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв} \Rightarrow$$

$$n(\text{MnO}_4^-) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n\left(\frac{1}{5}\text{Mn}^{2+}\right) = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв} \Rightarrow n(\text{Mn}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Объем раствора после смешения составит

$$15,0 + 50,0 = 65,0 \text{ мл} = 65 \cdot 10^{-3} \text{ л.}$$

Рассчитаем молярные концентрации ионов:

$$C(\text{MnO}_4^-) = 1,0 \cdot 10^{-3} / 65 \cdot 10^{-3} = 0,0154 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{Mn}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-3} / 65 \cdot 10^{-3} = 0,0308 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем окислительно-восстановительный потенциал раствора по уравнению Нернста:

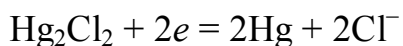
$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + 0,059 / 5 \cdot \lg ([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]) =$$

$$= 1,51 + 0,059 / 5 \cdot \lg(0,0154 \cdot (0,1)^8 / 0,0308) = 1,49 \text{ В.}$$

Расчет значения E при протекании конкурирующих реакций осаждения

Пример 18. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ в присутствии ионов Cl^- , приняв концентрацию ионов Cl^- равной 0,1 моль/л.

Решение. В присутствии ионов Cl^- в растворе образуется малорастворимое соединение Hg_2Cl_2 . Полу реакцию



можно представить как сочетание реакций окисления-восстановления и осаждения:



Найдем по справочнику [1; 2, с. 24, 49] необходимые константы:

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^{\circ} = 0,792 \text{ В}$$

$$\text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1,3 \cdot 10^{-18}$$

Ионы ртути (I) появляются в растворе только за счет растворимости Hg_2Cl_2 . Найдем их равновесную концентрацию из величины произведения растворимости и заданной концентрации хлоридов:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} / [\text{Cl}^-]^2 = 1,3 \cdot 10^{-18} / (0,1)^2 = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}$$

Запишем уравнение Нернста для полуреакции (4.2) и подставим имеющиеся данные:

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,792 + \frac{0,059}{2} \lg(1,3 \cdot 10^{-16}) = 0,323 \text{ В}$$

Расчет значения E при протекании конкурирующих реакций комплексообразования

Пример 19. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал пары Cd^{2+}/Cd в растворе, полученном смешением 40 мл 0,2 моль/л CdCl_2 и 60 мл 4 моль/л KCN .

Решение. Окислительно-восстановительный потенциал пары Cd^{2+}/Cd рассчитывается по уравнению Нернста:

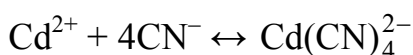
$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} + 0,059 / 2 \cdot \lg [\text{Cd}^{2+}].$$

Рассчитаем концентрации веществ после смешения:

$$C_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ} = \frac{C_{\text{CdCl}_2} V_{\text{CdCl}_2}}{V_{\text{CdCl}_2} + V_{\text{KCN}}} = \frac{40 \cdot 0,2}{40 + 60} = 0,08 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{CN}^-}^{\circ} = \frac{C_{\text{KCN}} V_{\text{KCN}}}{V_{\text{CdCl}_2} + V_{\text{KCN}}} = \frac{60 \cdot 4}{40 + 60} = 2,4 \text{ моль/л}$$

После смешения протекает реакция комплексообразования



Равновесная концентрация ионов Cd^{2+} определяется процессом комплексообразования, протекающим в присутствии избытка CN^- . Равновесие образования комплекса $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ характеризуется константой устойчивости:

$$\beta_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}] [\text{CN}^-]^4} = 1,29 \cdot 10^{17}$$

При значительном избытке лиганда и достаточно большом значении константы устойчивости можно принять, что

$$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = C_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ} = 0,08 \text{ моль/л}$$

$$[\text{CN}^-] = C_{\text{CN}^-}^{\circ} - 4 \cdot C_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ} = 2,4 - 4 \cdot 0,08 = 2,08 \text{ моль/л}$$

Подставим эти данные в выражение для константы устойчивости, выразим равновесную концентрацию ионов Cd^{2+} и рассчитаем ее:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{C_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ}}{\beta_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{0,08}{1,29 \cdot 10^{17} \cdot 2,08^4} = 3,31 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.}$$

Найдем по справочнику $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -0,402 \text{ В.}$

Отсюда

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,402 + 0,059/2 \cdot \lg 3,31 \cdot 10^{-20} = -0,977 \text{ В.}$$

5. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Основные понятия

Реакции комплексообразования – это реакции с переносом электронных пар и образованием связей по донорно-акцепторному механизму. В них участвуют *металл-комплексообразователь* (центральный атом, ЦА) и *лиганды* (*L*). В результате протекания реакции образуются *комплексные соединения* (комплексы).

Комплекс – это сложная частица, состоящая из составных частей, способных к автономному существованию.

Состав комплекса:



В состав лиганда входят *донорные атомы* – атомы, которые связывают лиганд с центральным атомом, например, атомы O, N, S и др.

Комплексообразователь характеризуют координационным числом (КЧ), а лиганд – дентатностью.

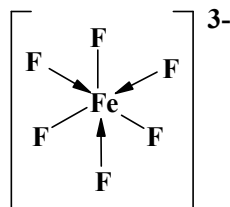
Координационное число центрального атома – это число мест во внутренней сфере комплекса, которые могут быть заняты лигандами.

Дентатность лиганда – это число донорных атомов лиганда, которые образуют связи с ЦА.

Моно- и полидентатные лиганды. Хелатные комплексы

В зависимости от количества донорных атомов различают моно- и полидентатные лиганды.

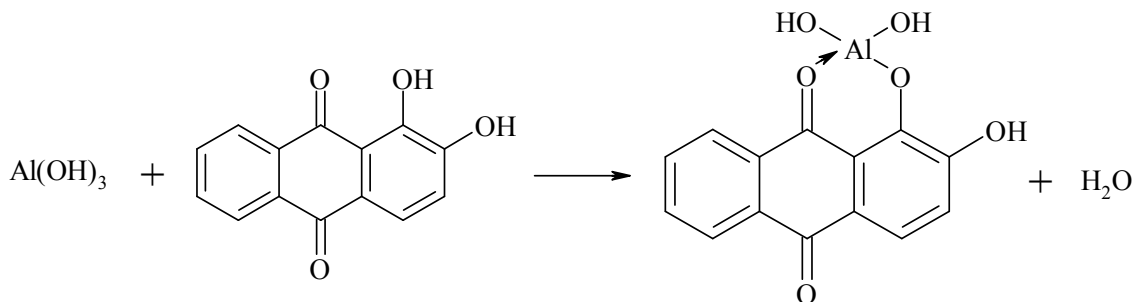
Монодентатные лиганды имеют один донорный атом (H_2O , NH_3 , Cl^- , OH^- , CN^- и др.) и поэтому образуют одну связь с ЦА. Комплексы с монодентатными лигандами имеют нециклическое строение, например гексафтороферрат (III) $[FeF_6]^{3-}$ имеет следующее строение:



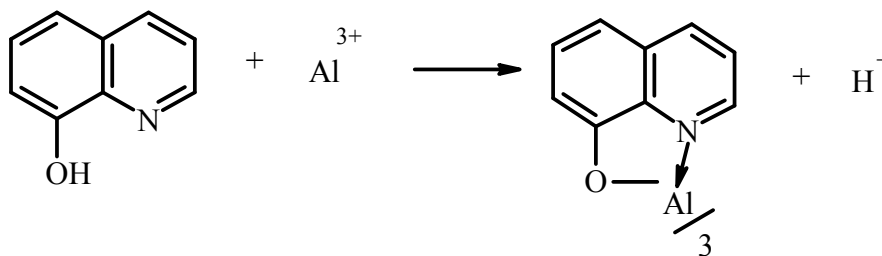
Полидентатные лиганды имеют несколько донорных атомов, за счет чего образуют несколько связей с ЦА. Комплексы с полидентатными лигандами всегда содержат циклы, включающие ЦА. Такие комплексы называются *хелатными комплексами (хелатами)*.

Примеры хелатных комплексов, которые используются в аналитической химии:

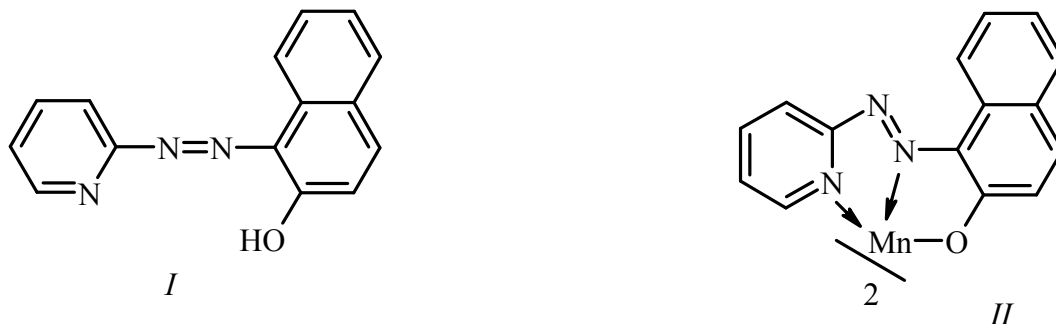
1) Ализарин имеет 4 донорных атома кислорода и образует с алюминием хелатный комплекс, в котором центральный атом входит в состав шестичленного цикла:



2) 8-оксихинолин имеет два донорных атома (O и N) и образует с алюминием хелатный комплекс, в котором центральный атом входит в состав трех пятичленных циклов:



3) ПАН (структура I) имеет 4 донорных атома и образует с ионами Mn^{2+} и другими ионами Me^{2+} хелатные комплексы с предполагаемой структурой II, в которых ион металла входит в состав четырех пятичленных циклов:

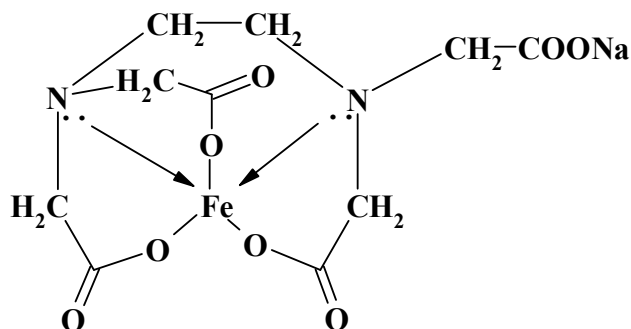
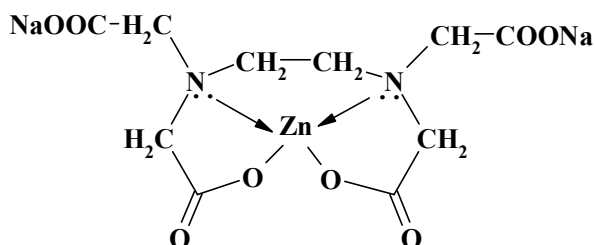


Важнейшей особенностью хелатов является их повышенная устойчивость по сравнению с аналогично построенными нециклическими комплексами, поэтому в аналитической химии чаще всего используют полидентатные лиганды и хелатные комплексы.

Увеличение устойчивости комплексов при образовании циклов (по сравнению с аналогично построенными нециклическими комплексами) называется *хелатным эффектом*.

Факторы, влияющие на устойчивость хелатных комплексов:

- число циклов в хелате: чем больше хелатных циклов в комплексе, тем больше его устойчивость. Например, этилендиаминтетраацетатный комплекс железа (III), имеющий четыре хелатных цикла, более устойчив, чем этилендиаминтетраацетатный комплекс цинка (II) с тремя хелатными циклами:



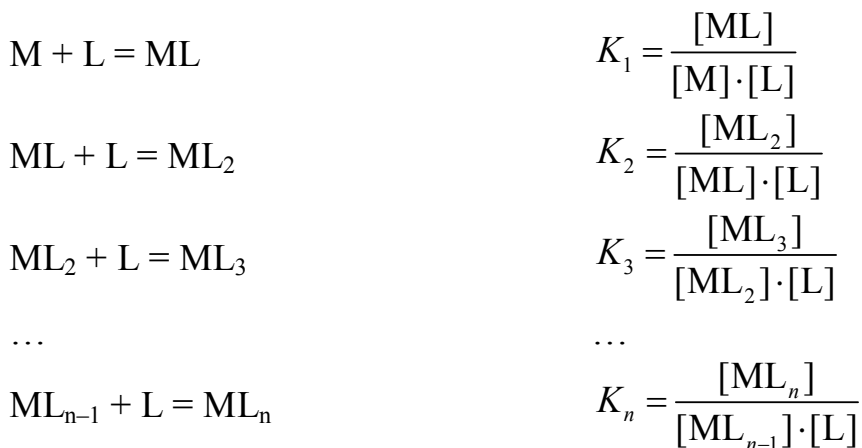
- размера хелатных циклов: наиболее устойчивы комплексы с пяти- и шестичленными циклами;
- расположения циклов и др.

Комплексные соединения обладают рядом *свойств*, ценных для химика-аналитика [3, с. 14], поэтому широко используются в аналитической химии (см. далее).

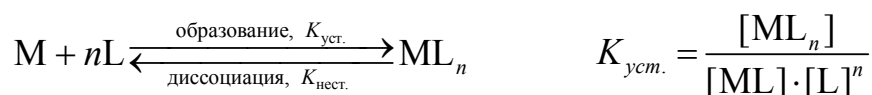
Равновесия в растворах комплексных соединений

Комплексообразование с монодентатными лигандами

Комплексообразование с монодентатными лигандами протекает ступенчато:



Суммарно:



Здесь $K_{\text{уст.}}$ (β) – *суммарная* константа устойчивости комплекса. Она равна произведению *ступенчатых* констант устойчивости K_i :

$$K_{\text{уст.}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

Константа *устойчивости* характеризует процесс *образования* комплекса, а константа *нестойкости* – процесс его *диссоциации*. Они являются обратными величинами:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{1}{K_{\text{уст.}}}$$

В аналитической химии принято пользоваться величинами констант устойчивости комплексных соединений.

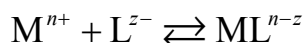
Реакции ступенчатого комплексообразования с неорганическими монодентатными лигандами чаще всего невозможно использовать в аналитической химии, особенно для целей количественного анализа. Причины этого заключаются в следующем:

- эти реакции идут *нестехиометрично*, т. к. в растворе всегда присутствует смесь нескольких комплексов;
- некоторые прочные комплексы образуются *медленно*;

- ступенчатые константы устойчивости большинства комплексов K_i мало различаются между собой, поэтому реакции их образования нельзя использовать для количественного анализа, где должно выполняться требование $\Delta \lg K_i \geq 4$.

Комплексообразование с полидентатными лигандами

В общем виде реакцию комплексообразования иона металла с полидентатным лигандом можно представить следующим образом:

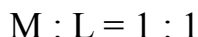


Это равновесие характеризуется константой устойчивости:

$$K_{уст.} = \frac{[ML^{n-z}]}{[M^{n+}] \cdot [L^{z-}]}$$

Реакции комплексообразования с органическими полидентатными лигандами очень широко используются в аналитической химии благодаря следующим особенностям:

- эти реакции идут *строго стехиометрично*, чаще всего в простом стехиометрическом отношении



- комплексы образуются *в одну стадию* (не ступенчато!);
- образующиеся хелатные комплексы *очень устойчивы*.

Использование реакций комплексообразования в аналитической химии

Реакции комплексообразования широко используются в аналитической химии с различными целями:

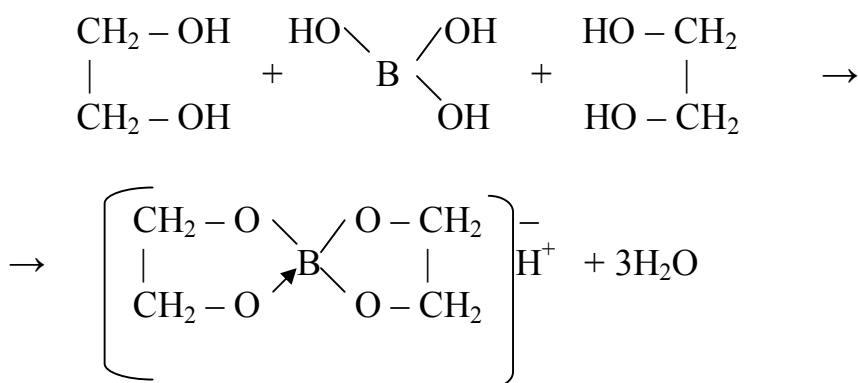
- 1) для *обнаружения* [3];
- 2) для *разделения и маскирования* [3];

3) для *определения*. На использовании реакций комплексообразования основаны следующие методы количественного химического анализа:

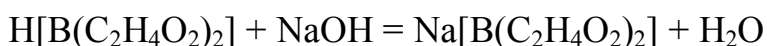
- гравиметрический метод осаждения (если комплексное соединение является малорастворимым) [4];
- комплексометрическое титрование [4];
- косвенные методы определения в кислотно-основном и окислительно-восстановительном титровании [4];

4) для *растворения* твердых проб [3];

5) для *изменения кислотно-основных свойств* системы. Например, слабую борную кислоту H_3BO_3 ($pK_1 = 9,15$; $pK_2 = 12,74$; $pK_3 = 13,80$) невозможно определить методом кислотно-основного титрования, поскольку при таких значениях pK_a скачок на кривой титрования отсутствует. Однако H_3BO_3 может образовывать более сильные комплексные кислоты с рядом многоатомных спиртов (этиленгликоль, глицерин, маннит и др.). Поэтому до титрования в раствор вводят многоатомный спирт. При этом протекает реакция (на примере этиленгликоля):



Образовавшаяся комплексная кислота $\text{H}[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ имеет $pK_a = 4,48$, поэтому при титровании ее раствором щелочи:



получается явно выраженный скачок на кривой титрования. Во многих методиках определения борной кислоты используют маннит – шестиатомный спирт, изомер сорбита;

б) для *изменения окислительно-восстановительных свойств* системы. Как показано в разделе 4, связывание в комплекс окисленной или восстановленной форм всегда вызывает изменение потенциала.

Константа устойчивости $K_{\text{уст}}$ – основная характеристика комплексного соединения, численное значение которой необходимо для решения многих химико-аналитических задач:

- 1) *расчет равновесных концентраций ионов* в растворах комплексных соединений (см. пример 20);
- 2) *расчет сложных равновесий в многокомпонентных растворах*:
 - расчет растворимости малорастворимого электролита, если один из ионов одновременно участвует в реакции комплексообразования;

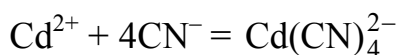
- расчет окислительно-восстановительного потенциала, если один из компонентов сопряженной окислительно-восстановительной пары одновременно участвует в реакции комплексообразования (см. пример 19);
- 3) *расчет кривых комплексометрического титрования;*
- 4) *выбор маскирующего агента для конкретного иона* [2, с. 65, пример 11];
- 5) *оценка возможности обнаружения или количественного определения конкретного иона с использованием реакций комплексообразования* [2, с. 65, пример 12];
- 6) *прогнозирование возможности титрования ионов-комплексообразователей или ионов-лигандов* [2, с. 65, пример 12];
- 7) *расчет индикаторных ошибок комплексонометрического титрования (по значениям $K_{уст.}$ комплексонов металлов).*

Примеры выполнения расчетов

Расчет равновесных концентраций после сливания двух растворов

Пример 20. Вычислить концентрацию Cd^{2+} в растворе, полученном смешением 500 мл 0,4 моль/л $CdCl_2$ и 450 мл 4 моль/л KCN .

Решение. После смешения растворов протекает реакция комплексообразования



Равновесная концентрация ионов Cd^{2+} определяется процессом комплексообразования, протекающим в присутствии избытка CN^- . Равновесие образования комплекса $Cd(CN)_4^{2-}$ характеризуется константой устойчивости:

$$\beta_{Cd(CN)_4^{2-}} = \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd^{2+}] \cdot [CN^-]^4} = 1,29 \cdot 10^{17}$$

Рассчитаем концентрации веществ после смешения:

$$C_{Cd^{2+}}^o = \frac{C_{CdCl_2} V_{CdCl_2}}{V_{CdCl_2} + V_{KCN}} = \frac{500 \cdot 0,4}{500 + 450} = 0,21 \text{ моль/л}$$

$$C_{CN^-}^o = \frac{C_{KCN} V_{KCN}}{V_{CdCl_2} + V_{KCN}} = \frac{450 \cdot 4}{500 + 450} = 1,89 \text{ моль/л}$$

При значительном избытке лиганда и достаточно большой константе устойчивости можно принять, что

$$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = C_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ} = 0,21 \text{ моль/л}$$

$$[\text{CN}^-] = C_{\text{CN}^-}^{\circ} - 4 \cdot C_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ} = 1,89 - 4 \cdot 0,21 = 1,05 \text{ моль/л}$$

Подставим эти данные в выражение для константы устойчивости, выразим равновесную концентрацию ионов Cd^{2+} и рассчитаем ее:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{C_{\text{Cd}^{2+}}^{\circ}}{\beta_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{0,21}{1,29 \cdot 10^{17} \cdot 1,05^4} = 1,34 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
2. *Аналитическая химия. Справочные материалы: учебно-методическое пособие по дисциплинам «Аналитическая химия» и «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей / сост.: А.Е. Соколовский, Е.В. Радион*. – Минск: БГТУ, 2005. – 80 с.
3. Радион Е.В., Коваленко Н.А. *Основы качественного анализа: тексты лекций по дисциплинам «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей*. – Минск: БГТУ, 2012. – 73 с. (электронный ресурс)
4. Радион Е.В. *Классические методы анализа: практическое применение: тексты лекций по дисциплинам «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей*. – Минск: БГТУ, 2013. – 81 с. (электронный ресурс)
5. *Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учебно-методическое пособие для студентов химико-технологических специальностей и специальностей 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», 1-57 01 03 «Биоэкология», 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» / А.Е. Соколовский [и др.]*. – Минск: БГТУ, 2012. – 111 с.
6. Прикладное ПО «*Расчет кривых кислотно-основного титрования*» (входит в состав электронного учебно-методического комплекса по аналитической химии; установлено в учебных лабораториях кафедр)
7. *Компьютерный расчет кривых кислотно-основного титрования: методические рекомендации и индивидуальные задания по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей / сост.: Е.В. Радион, А.К. Болвако*. – Минск: БГТУ, 2012. – 41 с. (электронный ресурс)

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение | 4 |
| 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ | 5 |
| Раствор как среда для проведения аналитических реакций | 5 |
| Основы теории сильных электролитов. Активность, коэффициент активности, ионная сила растворов | 5 |
| <i>Примеры выполнения расчетов</i> | 8 |
| ▪ Расчет ионной силы раствора | 8 |
| ▪ Расчет коэффициентов активности | 9 |
| ▪ Расчет активностей ионов | 10 |
| 2. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ОСАДОК–РАСТВОР | 11 |
| Растворимость осадков и факторы, влияющие на нее | 11 |
| Влияние ионной силы на растворимость МРС | 12 |
| Влияние одноименных ионов на растворимость осадка | 12 |
| Влияние конкурирующих реакций на растворимость МРС | 14 |
| Смещение равновесия осаждения-растворения | 15 |
| Использование реакций осаждения в аналитической химии | 16 |
| <i>Примеры выполнения расчетов</i> | 17 |
| ▪ Расчет значения реальной константы растворимости | 17 |
| ▪ Расчет растворимости МРС в его насыщенном водном растворе | 18 |
| ▪ Расчет растворимости МРС в присутствии разноименных ионов (солевой эффект) | 19 |
| ▪ Расчеты с применением критерия практически полного осаждения | 21 |
| ▪ Расчет растворимости МРС в присутствии одноименных ионов | 22 |
| 3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ | 24 |
| Равновесия в водных растворах кислот, оснований и амфолитов. Расчет pH протолитических систем | 25 |
| Равновесия и расчет pH в растворах кислот (<i>с примерами расчетов</i>) | 26 |
| Равновесия и расчет pH в растворах оснований (<i>с примерами расчетов</i>) | 29 |
| Равновесия и расчет pH в растворах амфолитов (<i>с примерами расчетов</i>) | 32 |
| Буферные растворы | 35 |
| Механизм буферного действия | 35 |
| Использование буферных растворов | 36 |

| | |
|--|----|
| Расчет pH буферных смесей (с примерами расчетов) | 37 |
| Буферная емкость | 40 |
| Расчеты при приготовлении буферных растворов (с примерами расчетов) | 41 |
| Распределительные диаграммы для кислотно-основных систем . | 44 |
| Использование реакций кислотно-основного взаимодействия в аналитической химии | 50 |
| <i>Примеры выполнения расчетов</i> | 51 |
| ▪ Расчет значения pH после сливания двух растворов | 51 |
| 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ | 56 |
| Правила записи уравнения Нернста (с примерами записи) | 56 |
| Факторы, влияющие на величину электродного потенциала | 58 |
| Направление окислительно-восстановительных реакций | 60 |
| Изменение направления окислительно-восстановительных реакций | 60 |
| Использование реакций окисления-восстановления в аналитической химии | 61 |
| <i>Примеры выполнения расчетов</i> | 62 |
| ▪ Расчет константы равновесия ОВР | 62 |
| ▪ Расчет значения E после сливания двух растворов | 63 |
| ▪ Расчет значения E при протекании конкурирующих реакций осаждения | 64 |
| ▪ Расчет значения E при протекании конкурирующих реакций комплексообразования | 65 |
| 5. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ | 67 |
| Основные понятия | 67 |
| Моно- и полидентатные лиганды. Хелатные комплексы | 67 |
| Равновесия в растворах комплексных соединений | 70 |
| Комплексообразование с монодентатными лигандами | 70 |
| Комплексообразование с полидентатными лигандами | 71 |
| Использование реакций комплексообразования в аналитической химии | 71 |
| <i>Примеры выполнения расчетов</i> | 73 |
| ▪ Расчет равновесных концентраций после сливания двух растворов | 73 |
| Литература | 75 |

Учебное издание

Радион Елена Вадимовна
Соколовский Александр Евгеньевич

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Редактор **Т. Е. Самсанович**
Компьютерная верстка
Корректор **Т. Е. Самсанович**

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск