

Оглавление

Глава 1. Аналитическая химия (аналитика) и химический анализ.....	7
1.1. Основные понятия аналитической химии (аналитики).....	7
1.2. Аналитические признаки веществ и аналитические реакции.....	13
1.3. Типы аналитических реакций и реагентов.....	19
1.4. Характеристика чувствительности аналитических реакций.....	22
1.5. Подготовка образца к анализу.....	24
1.5.1. Отбор средней пробы.....	24
Глава 2. Некоторые положения теории растворов электролитов и закона действующих масс, применяемые в аналитической химии (аналитике).....	27
2.1. Некоторые положения теории растворов электролитов, используемые в аналитической химии (аналитике).....	27
2.1.1. Сильные и слабые электролиты.....	27
2.1.2. Общая концентрация и активность ионов в растворе.....	31
2.1.3. Ионная сила (ионная крепость) раствора.....	35
2.1.4. Влияние ионной силы раствора на коэффициенты активности ионов.....	38
2.2. Применение закона действующих масс в аналитической химии.....	44
2.2.1. Химическое равновесие.....	44
2.2.2. Константа химического равновесия.....	48
Глава 3. Гетерогенные равновесия в системе осадок – насыщенный раствор малорастворимого электролита и их роль в аналитической химии (в аналитике).....	56

3.1. Гетерогенные равновесия в аналитической химии (в аналитике).....	56
3.2. Способы выражения растворимости малорастворимых сильных электролитов.....	57
3.3. Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита.....	58
3.4. Условие образования осадков малорастворимых сильных электролитов.....	66
3.4.1. Условие образования осадков.....	66
3.4.2. Дробное осаждение и дробное растворение осадков.....	68
3.4.3. Перевод одних малорастворимых электролитов в другие.....	71
3.5. Влияние добавок посторонних электролитов на растворимость малорастворимых сильных электролитов.....	73
3.5.1. Влияние добавок электролита с одноименным ионом.....	73
3.5.2. Влияние добавок постороннего (индифферентного) электролита.....	75
3.6. Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение.....	77
Глава 4. Кислотно-основные равновесия и их роль в аналитической химии (в аналитике).....	79
4.1. Протолитические равновесия. Понятие о протолитической теории кислот и оснований.....	79
4.2. Протолитические равновесия в воде.....	84
4.3. Характеристика силы слабых кислот и оснований. Константы кислотности, основности и их показатели..	87

4.3.1. Константа кислотности и рН растворов слабых кислот.....	88
4.3.2. константа основности и рН растворов слабых оснований.....	92
4.4. Гидролиз. Константа и степень гидролиза. Вычисление значений рН растворов солей, подвергающихся гидролизу.....	98
4.4.1. Гидролиз аниона слабой кислоты.....	104
4.4.2. Гидролиз катиона слабого основания.....	105
4.4.3. Гидролиз соли, содержащей катион слабого основания и анион слабой кислоты.....	108
4.5. Буферные системы (растворы). Значения рН буферных растворов.....	110
4.5.1. Буферная система, содержащая слабую кислоту и ее соль.....	112
4.5.2. Буферная система, содержащая слабое основание и его соль.....	114
4.5.3. Буферная емкость. Использование буферных систем в анализе.....	116
Глава 5. Окислительно-восстановительные равновесия и их роль в аналитической химии (в аналитике).....	118
5.1. Окислительно-восстановительные системы.....	118
5.2. Окислительно-восстановительные потенциалы редорс-пар (редокс-потенциалы, электродные окислительно-восстановительные потенциалы).....	119
5.3. Потенциал реакций (электродвижущая сила реакции). Направление протекания окислительно-восстановительной реакции.....	128
5.3.1. Потенциал (электродвижущая сила) реакции)....	128

5.3.2.	направление протекания окислительно-восстановительной реакции.....	134
5.4.	Влияние различных факторов на значения окислительно-восстановительных потенциалов и направление протекания окислительно-восстановительных реакций.....	138
5.5.	Глубина протекания окислительно-восстановительных реакций.....	142
5.6.	использование окислительно-восстановительных реакций в химическом анализе.....	144
5.6.1.	Окислительно-восстановительные реакции в качественном анализе.....	145
5.6.2.	Окислительно-восстановительные реакции в количественном анализе.....	149
	Список литературы.....	151

Глава 1. Аналитическая химия (аналитика) и химический анализ

1.1. Основные понятия аналитической химии (аналитики)

Аналитическая химия, или аналитика, – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества.

Приведенное определение аналитической химии (аналитики) в целом отражает ее содержание, однако среди специалистов существуют и другие, приблизительно эквивалентные дефиниции, стремящиеся уточнить современное понятие рассматриваемого предмета. Так, по определению выдающегося аналитика академика Ю.А. Золотова «Аналитическая химия – наука о принципах, методах и средствах определения состава веществ и в известной мере – их химической структуры». Приемлемым представляется и определение аналитической химии, предложенное в 1993 г. на VIII Европейской конференции по аналитической химии (Эдинбург, сентябрь 1993 г.): «Аналитическая химия – это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе вещества (в пространстве и времени)».

Встречаются и иные интересные определения аналитической химии. Несмотря на порой оживленную дискуссию вокруг словесной характеристики предмета, серьезные недоразумения при этом, как правило, не возникают, поскольку ясно, о чем идет речь. Участники подобных дискуссий стараются найти наиболее корректную и полную формулировку, однако эта цель пока не достигнута, во всяком случае, в той мере, в которой она удовлетворяла бы все заинтересованные стороны. Развивается научная дисциплина, постоянно расширяются сфера ее приложения и используемые

средства решения задач - неизбежно изменяются и будут изменяться трактовки самой дисциплины. Поэтому дискуссия, по-видимому, будет продолжаться. Да и традиционный термин «аналитическая химия» представляется уже недостаточно полным, так как в настоящее время часто применяют, например, чисто физические или биологические способы и методики. В связи с этим термин «аналитика», не ограничивающий природу используемых методов (математические, физические, химические, биологические), кажется более универсальным.

В дальнейшем названия «аналитическая химия» и «аналитика» будем условно считать равносильными, несмотря на то, что такая трактовка не представляется бесспорной; однако на чем-то все же целесообразно остановиться, по крайней мере, в учебном курсе.

Под **анализом вещества** подразумевают получение опытным путем данных о химическом составе вещества любыми методами - физическими, химическими, физико-химическими.

Следует различать **метод** и **методику** анализа. Метод анализа вещества - это краткое определение принципов, положенных в основу анализа вещества. **Методика анализа** - подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают регламентированные характеристики, в том числе - **правильности и воспроизводимости**, результатов анализа. Подробно правильность и воспроизводимость результатов анализа излагаются при описании методов статистической обработки результатов количественного анализа. Правильность анализа характеризует качество анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности результатов анализа, тогда как воспроизводимость анализа показывает степень близости друг к другу результатов отдельных измерений (определений) при анализе пробы того или иного материала.

Современная аналитическая химия (аналитика) включает три раздела: качественный химический анализ, количественный

химический анализ и инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа. Выделение инструментальных методов анализа в самостоятельный раздел аналитической химии до некоторой степени условно, поскольку с помощью этих методов решаются задачи как качественного, так и количественного анализа.

Качественный химический анализ – это определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

Количественный химический анализ – это определение количественного состава вещества, т. е. установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе. Можно дать и другое (эквивалентное) определение количественного анализа, отражающее не только его содержание, но и конечный результат, а именно: **количественный анализ вещества** – это экспериментальное определение (измерение) концентрации (количества) химических элементов (соединений) или их форм в анализируемом веществе, выраженное в виде границ **доверительного интервала** или числа с указанием **стандартного отклонения**.

Когда речь идет о качественном анализе вещества, то часто предпочитают говорить не «качественное определение», а «открытие» того или иного иона, молекулы, функциональной группы и др., тогда как при количественном анализе в термине «количественное определение» часто слово «количественное» опускают и говорят не «количественное определение», а просто «определение».

Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа – методы, основанные на использовании зависимостей между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.

В аналитической химии (аналитике) проводят

элементный (старое название - элементарный), **функциональный, молекулярный, фазовый** анализ вещества.

Элементный анализ - это качественный и (чаще всего) количественный химический анализ, в результате которого определяют, какие химические элементы и в каких количественных соотношениях входят в состав анализируемого вещества.

Функциональный анализ - открытие и определение различных функциональных групп» например, аминогруппы NH_2 , нитрогруппы NO_2 , Карбонильной $\text{C}=\text{O}$, карбоксильной COOH , гидроксильной OH , нитрильной CN групп и др.

Молекулярный анализ - открытие молекул и определение молекулярного состава анализируемого вещества, т. е. выяснение того, из каких молекул и в каких количественных соотношениях состоит данный анализируемый объект.

Фазовый анализ - открытие и определение различных фаз (твердых, жидких, газообразных), входящих в данную анализируемую систему.

По **величине навески** анализируемой пробы методы анализа подразделяют на **макро-, полумикро-, микро- и субмикроанализ**. В табл. 1.1 представлены числовые значения массы и объема навески, отвечающие этим методам.

Таблица 1.1. Характеристика методов анализа по величине навески

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

метод)			
Субмикроанализ (нанограмм-метод)			

Данные табл. 1.1 соответствуют рекомендациям секции аналитической химии Международного союза по чистой и прикладной химии (1955 г). Количественные границы, разделяющие методы анализа в зависимости от величины навески, достаточно условны и различными исследователями определяются неодинаково. Так, например, в «Руководстве по аналитической химии», написанном коллективом немецких авторов (Лейпциг, 1971 г., русский перевод - М., Мир, 1975) даются несколько иные величины, а именно: макроанализ - масса вещества больше 0,1 г, полумикроанализ – 10^{-2} – 10^{-1} г, микроанализ – 10^{-3} – 10^{-2} г, ультрамикроанализ – 10^{-6} г, субмикроанализ (нанограммовая навеска) – 10^{-9} г. Однако обычно из-за такой терминологической неопределенности никакие недоразумения не возникают, если ясно, о чем идет речь.

Капельный анализ – анализ, основанный на изучении продуктов реакции, образующихся при смешивании одной капли реагента с одной каплей исследуемого раствора. Капельный анализ проводят на поверхности стеклянной, фарфоровой или пластмассовой пластинки, на бумаге (иногда пропитанной подходящим реагентом, который дает окрашенные продукты с компонентами капли анализируемого раствора, наносимой на эту бумагу), в микрогазовой камере.

Разновидностью капельного анализа является **безстружковый** метод анализа, при котором каплю реагента наносят непосредственно на поверхность анализируемого образца (например, сплава) и исследуют состав продуктов реакции между компонентами капли раствора и поверхностью образца. При таком подходе не требуется снимать с образца металлическую стружку и подвергать ее анализу.

Качественный химический анализ включает **дробный** и **систематический** анализ. **Дробный анализ** – обнаружение иона или

вещества в анализируемой пробе с помощью специфического реагента в присутствии всех компонентов пробы. **Систематический анализ** предусматривает разделение смеси анализируемых ионов по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона. Существуют различные аналитические классификации катионов по группам – **сульфидная (сероводородная), аммиачно – фосфатная, кислотна – основная**. Каждая классификация основана на химических свойствах катионов, связана с положением соответствующих элементов в периодической системе и их электронным строением.

Также известны и различные аналитические классификации анионов по группам – по способности к образованию малорастворимых соединений, по окислительно-восстановительным свойствам.

Любая аналитическая классификация катионов или анионов ограничена. Не существует такой аналитической классификации, которая включила бы все катионы или все анионы.

Качественный анализ органических веществ также чаще всего проводят с использованием групповых реагентов и реакций на соответствующие функциональные группы.

В современном качественном анализе широко используются неорганические и органические реагенты, методы экстракции, хроматографии, спектроскопии, электрохимии и др.

Количественный химический анализ включает **гравиметрические (весовые) и титриметрические (объемные) методы**. Подробно эти методы рассматриваются в курсе количественного химического анализа.

Инструментальные (физико – химические и физические) методы анализа включают **оптические, хроматографические, электрохимические** и некоторые другие (например, радиометрические, термические, масс-спектрометрические, кинетические, ультразвуковые и др.).

1.2. Аналитические признаки веществ и аналитические реакции

При проведении качественного и количественного анализа используют аналитические признаки веществ и аналитические реакции.

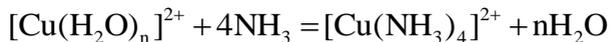
Аналитические признаки – такие свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов. **Характерные аналитические признаки** – цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, радиоактивность, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением (например, наличие характеристических полос в ИК-спектрах поглощения или максимумов в спектрах поглощения в видимой и УФ-области спектра) и др.

Аналитическая реакция – химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками. В качестве аналитических реакций чаще всего используют реакции образования окрашенных соединений, выделение или растворение осадков, газов, образование кристаллов характерной формы, окрашивание пламени газовой горелки, образование соединений, люминесцирующих в растворах. На результаты проведения аналитических реакций влияют температура, концентрация растворов, рН среды, присутствие других веществ (мешающих, маскирующих, катализирующих процессы).

Проиллюстрируем сказанное некоторыми примерами.

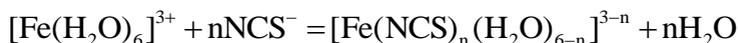
Образование окрашенных соединений. Ионы меди Cu^{2+} в водных растворах, в которых они существуют в форме аквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, при взаимодействии с аммиаком

образуют растворимый комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ яркого сине-голубого цвета, окрашивающий раствор в тот же цвет:



С помощью этой реакции можно идентифицировать ионы меди Cu^{2+} в водных растворах.

Если в водном растворе присутствуют ионы трехвалентного железа Fe^{3+} (также в форме аквакомплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), то при введении тиоцианат-ионов (роданид-ионов) раствор окрашивается в красный цвет вследствие образования комплексов $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O}_{6-n})]^{3-n}$ красного цвета:



где $n \leq 6$. При этом, в зависимости от отношения концентраций $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и NCS^- , образуется равновесная смесь комплексов с $n = 1; 2; 3; 4; 5; 6$. Все они окрашены в красный цвет. Эта реакция используется для открытия ионов железа (III).

Выделение или растворение осадков. Ионы Ba^{2+} , присутствующие в водном растворе, можно осадить, прибавляя раствор, содержащий сульфат-ионы SO_4^{2-} , в форме малорастворимого белого осадка сульфата бария:



Аналогичная картина наблюдается при осаждении ионов кальция Ca^{2+} растворимыми карбонатами:



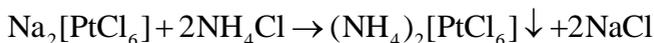
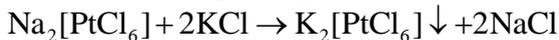
Белый осадок карбоната кальция растворяется при действии кислот, например, по схеме:



При этом выделяется газообразный диоксид углерода.

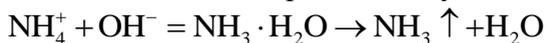
Хлороплатинат-ионы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ образуют осадки желтого цвета при прибавлении раствора, содержащего катионы калия K^+ или аммония NH_4^+ . Если на раствор хлороплатината натрия $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ (эта

соль довольно хорошо растворима в воде) подействовать раствором хлорида калия KCl или хлорида аммония NH₄Cl, то выпадают желтые осадки гексахлороплатината калия K₂[PtCl₆] или аммония NH₄[PtCl₆], соответственно (эти соли малорастворимы в воде):



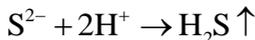
Реакции с выделением газов (газовыделительные реакции). Выше уже приводилась реакция растворения карбоната кальция в кислотах, при которой выделяется газообразный диоксид углерода. Укажем еще на некоторые газовыделительные реакции.

Если к раствору какой-либо соли аммония прибавить щелочь, то выделяется газообразный аммиак, что можно легко определить по запаху или по посинению влажной красной лакмусовой бумаги:



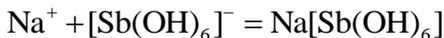
Эта реакция используется как в качественном, так и в количественном анализе.

Сульфиды при действии кислот выделяют газообразный сероводород:



что легко ощущается по специфическому запаху сероводорода.

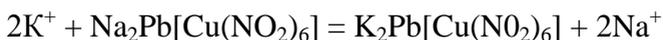
Образование кристаллов характерной формы (микрорекристаллоскопические реакции). Ионы натрия Na⁺ в капле раствора при взаимодействии с гексагидроксостибат(V)-ионами [Sb(OH)₆]⁻ образуют белые кристаллы гексагидроксостибата(V) натрия Na[Sb(OH)₆] характерной формы:



Форма кристаллов хорошо видна при рассмотрении их под микроскопом. Эта реакция используется в качественном анализе для открытия катионов натрия.

Ионы калия K⁺ при реакции в нейтральных или уксуснокислых растворах с растворимым гексанитрокупратом(II) натрия и свинца Na₂Pb[Cu(NO₂)₆] образуют черные (или коричневые) кристаллы гексани-

трокупрата(II) калия и свинца $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ характерной кубической формы, которые также можно увидеть при рассмотрении под микроскопом. Реакция протекает по схеме:



Она применяется в качественном анализе для открытия катионов калия.

Микрокристаллоскопический анализ впервые ввел в аналитическую практику в 1794 – 1798 гг. член Петербургской академии наук Т. Е. Ловиц.

Окрашивание пламени газовой горелки. При внесении соединений некоторых металлов в пламя газовой горелки наблюдается окрашивание пламени в тот или иной цвет в зависимости от природы металла. Так, соли лития окрашивают пламя в карминово-красный цвет, соли натрия – в желтый, соли калия в фиолетовый, соли кальция – в кирпично-красный, соли бария – в желто-зеленый и т. д. Это явление можно объяснить следующим образом. При введении в пламя газовой горелки соединения данного металла (например, его соли) это соединение разлагается. Атомы металла, образующиеся при термическом разложении соединения, при высокой температуре пламени газовой горелки термически возбуждаются, т. е., поглощая определенную порцию тепловой энергии, переходят в какое-то возбужденное электронное состояние, обладающее большей энергией по сравнению с невозбужденным (основным) состоянием. Время жизни возбужденных электронных состояний атомов ничтожно мало (очень малые доли секунды), так что атомы практически мгновенно возвращаются в невозбужденное (основное) состояние, испуская поглощенную энергию в виде светового излучения с той или иной длиной волны, зависящей от разности энергии между возбужденным и основным энергетическими уровнями атома. Для атомов разных металлов эта разность энергий неодинакова и соответствует

световому излучению определенной длины волны. Если это излучение лежит в видимой области спектра (в красной, желтой, зеленой или какой-то другой ее части), то человеческий глаз фиксирует ту или иную окраску пламени горелки. Окрашивание пламени – кратковременно, так как атомы металла уносятся с газообразными продуктами горения.

Окрашивание пламени газовой горелки соединениями металлов используется в качественном анализе для открытия катионов металлов, дающих излучение в видимой области спектра.

В табл. 1.2 приведены примеры окрашивания пламени горелки некоторыми элементами.

Образование соединений, люминесцирующих в растворах. Иногда в качественном или количественном анализе проводят аналитические реакции, продукты которых обладают свойством люминесценции в растворах, т. е. при облучении их светом в ультрафиолетовой или видимой области спектра (возбуждающее облучение) они испускают световое излучение в видимой области спектра с несколько большей длиной волны по сравнению с возбуждающим облучением. Визуально это наблюдается как окрашенное свечение раствора, в котором проведена люминесцентная аналитическая реакция.

Таблица 1.2. Окрашивание пламени соединениями некоторых элементов

Элемент	Цвет пламени	Элемент	Цвет пламени
Литий	Карминово-красный	Индий	Сине-фиолетовый
Натрий	Желтый	Таллий	Изумрудно-зеленый
Калий	Фиолетовый	Свинец	Бледно-синий
Рубидий	Розово-фиолетовый	Мышьяк	Бледно-синий
Цезий	Розово-	Сурьма	Бледно-синий

	фиолетовый		
Кальций	Кирпично-красный	Селен	Бледно-синий
Стронций	Карминово-красный	Теллур	Изумрудно-зеленый
Барий	Желто-зеленый	Медь	Зеленый, голубой
Бор	Зеленый	Молибден	Желто-зеленый

Так, при взаимодействии катиона лития Li^+ с 8-оксихинолином или уранилацетатом цинка образуются продукты реакции, обладающие соответственно голубой и зеленой люминесценцией. При реакции катионов натрия Na^+ с уранилацетатом цинка в уксуснокислой среде развивается желто-зеленая люминесценция. Подобных реакций известно много.

Различные вещества люминесцируют в той или иной части видимой области спектра, т.е. их излучение люминесценции селективно – окрашено по разному. По характеру окраски (желтая, зеленая и т. д.) судят о присутствии в растворе соответствующего соединения, а по интенсивности излучения люминесценции делают вывод о количественном содержании этого соединения в растворе.

В некоторых случаях, напротив, используют гашение люминесценции. Например, люминесцентное свечение ацетата уранила исчезает (гасится) в присутствии хлорид-, бромид- или иодид-анионов (Cl^- , Br^- , I^-), что можно использовать для открытия этих анионов.

Люминесценция может активироваться и вследствие протекания определенных химических процессов. В этих случаях ее называют **хемилюминесценцией**. Так, люминол (3-аминофталгидразид) в щелочных растворах в присутствии пероксида водорода H_2O_2 генерирует яркую хемилюминесценцию, усиливающуюся под воздействием катализаторов (соли меди, марганца, железа, кобальта и др.).

Хемилюминесцентные реакции также используются в химическом анализе.

1.3. Типы аналитических реакций и реагентов

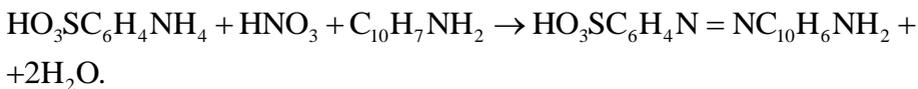
Аналитические реакции и аналитические реагенты часто подразделяют на **специфические** (специфичные, характерные), **селективные** (избирательные), **групповые**.

Специфические реагенты и реакции позволяют обнаруживать данное вещество или данный ион в присутствии других веществ или ионов.

Так, например, если в растворе присутствует молекулярный иод I_2 (точнее – триодид-ион I_3^-), то при прибавлении свежеприготовленного водного раствора крахмала исходный раствор окрашивается в синий цвет. Процесс – обратимый; при исчезновении в растворе молекулярного иода (например, при его окислении до иодид-ионов I^-) синяя окраска также исчезает и раствор обесцвечивается. Эта реакция широко используется в качественном и количественном химическом анализе. Впервые ее описал в 1815 г. немецкий химик Ф. Штрмейер.

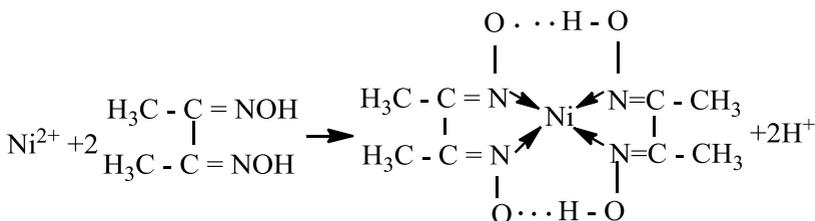
Синее окрашивание раствора крахмала в присутствии иода (триодид-ионов; чистый молекулярный иод I_2 в отсутствие иодид-ионов I^- не окрашивает крахмал) объясняют образованием адсорбционного комплекса между коллоидными макромолекулами крахмала (фракциями неразветвленной амилозы) и триодид-ионами.

Специфическим реагентом на нитрит-ионы NO_2^- является реактив Грисса-Илошвая (смесь α -нафтиламина $C_{10}H_7NH_2$ и сульфаниловой кислоты $HO_3SC_6H_4NH_2$), с которым нитрит-ион (обычно в присутствии уксусной кислоты) образует азокраситель $HO_3SC_6H_4N = NC_{10}H_6NH_2$ красного цвета:



Смесь α -нафтиламина с сульфаниловой кислотой в качестве специфического реагента на нитриты была впервые предложена в 1879 г. немецким химиком П. Гриссом. Позднее эта реакция изучалась венгерским химиком Л. Илошваем. В современной аналитической химии указанную смесь обычно называют «реагент (реагент) Грисса-Илошвая» или просто «реагент Грисса», а соответствующую реакцию – «реакцией Грисса-Илошвая» или «реакцией Грисса». Вместо α -нафтиламина применяют также нафтолы.

В качестве специфического реагента на ионы никеля Ni^{2+} используют реагент Чугаева диметилглиоксим, который в присутствии катионов Ni^{2+} в аммиачной среде образует малорастворимый в воде комплекс красного цвета – бисдиметилглиоксимат никеля(II), который традиционно называют никельдиметилглиоксимом:



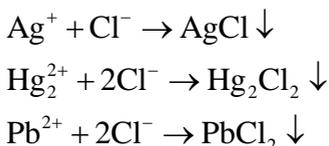
Диметилглиоксим как специфический и очень чувствительный реагент на ионы никеля Ni^{2+} был впервые предложен русским химиком Л. А. Чугаевым в 1905 г. и назван впоследствии его именем («реагент Чугаева»).

Специфических аналитических реагентов и реакций известно мало.

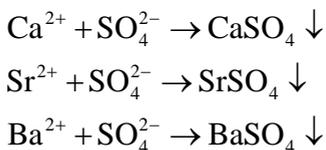
Селективные реагенты и реакции позволяют обнаруживать несколько веществ или ионов. Таких реагентов и реакций известно значительно больше, чем специфических.

Групповые реагенты и реакции (частный случай селективных) позволяют обнаруживать ионы определенной аналитической группы.

Так, например, хлороводородная кислота HCl и растворимые в воде хлориды (NaCl, KCl, NH₄Cl и т.д.) являются групповыми реагентами на группу катионов, состоящую из ионов одновалентного серебра Ag⁺, «одновалентной» ртути Hg₂²⁺ и двухвалентного свинца Pb²⁺. Точнее говоря, в роли группового реагента здесь выступают хлорид-ионы Cl⁻, образующие с указанными катионами металлов малорастворимые в воде белые осадки хлоридов этих катионов:



Аналогично серная кислота H₂SO₄ и растворимые сульфаты (Na₂SO₄, K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄ и т.д.) являются групповыми реагентами на группу двухвалентных катионов кальция Ca²⁺, стронция Sr²⁺ и бария Ba²⁺. С указанными катионами сульфат-анион SO₄²⁻ (собственно групповой реагент) дает малорастворимые в воде сульфаты, выпадающие в виде белых осадков:



Существуют групповые реагенты и для других групп катионов и анионов.

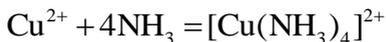
1.4. Характеристика чувствительности аналитических реакций

Аналитические реагенты и аналитические реакции позволяют обнаруживать определяемое вещество в анализируемом растворе только тогда, когда это вещество содержится в растворе при достаточной концентрации, превышающей некоторый минимальный предел. Если концентрация определяемого вещества ниже этого предела, то и концентрация продуктов аналитической реакции окажется настолько незначительной, что их невозможно будет определить аналитическими методами. Указанный минимальный концентрационный предел неодинаков для разных аналитических реакций, что обуславливает их чувствительность.

Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в растворе. Она характеризуется **предельным разбавлением V_{lim}** , **предельной концентрацией c_{lim}** (или c_{min}), **минимальным объемом предельно разбавленного раствора V_{min}** , **пределом обнаружения** (открываемым минимумом) m , **показателем чувствительности pc_{lim}** .

Предельное разбавление V_{lim} - максимальный объем раствора, в котором может быть однозначно (больше чем в 50 опытах из 100 опытов) обнаружен один грамм данного вещества при помощи данной аналитической реакции. Предельное разбавление выражается в мл/г.

Так, например, при реакции ионов меди Cu^{2+} с аммиаком в водном растворе



при которой образуется окрашенный ярко-синий аммиачный комплекс меди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, предельное разбавление иона Cu^{2+} равно 250000 мл/г, ($V_{\text{lim}} = 2,5 \cdot 10^5$ мл/г), т. е. ионы Cu^{2+} можно открыть с помощью этой реакции в растворе, содержащем 1г меди (II) в 250000 мл воды. В растворе, в котором содержится менее 1 г меди (II) в 250000 мл воды, обнаружить эти катионы вышеприведенной аналитической реакцией невозможно.

Предельная концентрация $c_{\text{lim}}(c_{\text{min}})$, - наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакцией. Предельная концентрация выражается в г/мл.

Предельная концентрация и предельное разбавление связаны соотношением

$$c_{\text{lim}} = 1/V_{\text{lim}}$$

Иногда (особенно в старой литературе) предельную концентрацию называют чувствительностью реакции и выражают в мкг/мл.

Так, например, ионы калия K^+ в водном растворе открывают аналитической реакцией с гексанитрокобальтатом(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$



при которой выделяется малорастворимый в воде кристаллический желтый осадок комплекса $NaK_2[Co(NO_2)_6] \downarrow$. Предельная концентрация ионов калия K^+ при этой аналитической реакции равна $c_{\text{lim}} = 10^5$ г/мл, т. е. ион калия нельзя открыть указанной реакцией, если его содержание составляет меньше 10^5 г в 1 мл анализируемого раствора.

Минимальный объем предельно разбавленного раствора V_{min} - наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения открываемого вещества данной аналитической реакцией. Выражается в мл. Так, минимальный объем предельно разбавленного раствора при открытии ионов меди (II) в виде аммиачного комплекса (см. реакцию, приведенную выше) равен $V_{\text{min}} = 0,05$ мл при $c_{\text{lim}} = 4 \cdot 10^6$ г/мл. Это означает, что в объеме предельно разбавленного раствора, меньшем 0,05 мл, нельзя открыть ионы Si^{2-} реакцией с аммиаком.

Предел обнаружения (открываемый минимум) m (в мкг) - наименьшая масса определяемого вещества, однозначно открываемого данной аналитической реакцией в минимальном объеме предельно разбавленного раствора. Выражается в мкг ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$), иногда обозначаемых греческой буквой γ (гамма): $1 \text{ мкг} = 1 \gamma$.

Нетрудно видеть, что

$$m = c_{\text{lim}} V_{\text{min}} \cdot 10^6 = V_{\text{min}} \cdot 10^6 / V_{\text{lim}}$$

Так, предел обнаружения (открываемый минимум) ионов меди (II) в виде аммиачного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ при предельной концентрации ионов Си $c_{\text{lim}} = 4 \cdot 10^{-6}$ г/мл и минимальном объеме предельно разбавленного раствора $V_{\text{min}} = 0,05$ мл равен:

$$m = c_{\text{lim}} V_{\text{min}} \cdot 10^6 = 4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,05 \cdot 10^6 = 0,2 \text{ мкг} = 0,2 \gamma$$

Это означает, что если масса ионов меди (II), содержащаяся в 0,05 мл предельно разбавленного раствора при концентрации $4 \cdot 10^{-6}$ г/мл, меньше 0,2 мкг, то невозможно открыть эти ионы указанной аналитической реакцией.

Показатель чувствительности аналитической реакции определяется как

$$pC_{\text{lim}} = -\lg c_{\text{lim}} = -\lg (1 / V_{\text{lim}}) = \lg V_{\text{lim}}$$

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум, минимальный объем предельно разбавленного раствора и чем больше предельное разбавление.

Чувствительность аналитической реакции зависит от природы открываемого вещества и аналитического реагента, температуры, рН среды, присутствия других (особенно — мешающих) веществ.

1.5. Подготовка образца к анализу

1.5.1. Отбор средней пробы

Объекты качественного и количественного анализа могут представлять собой как гомогенные (однофазные) газообразные,

жидкие или твердые вещества, так и гетерогенные смеси, например, несколько твердых фаз, твердых и жидких (суспензии, мази, пасты и т. д.), жидких (эмульсии). Для проведения анализа отбирают определенное количество анализируемого материала - **пробу**.

Проба – часть анализируемого материала, представительно отражающая его химический состав. В отдельных случаях в качестве пробы используют весь анализируемый материал. В зависимости от решаемой задачи проба должна представительно отражать средний состав всего анализируемого материала или определенной его части (фазы, слоя и т. д.).

Для гомогенных объектов анализа, состоящих из одной фазы, при отборе пробы можно ограничиться взятием некоторого количества материала, необходимого для проведения анализа, из любой части анализируемого объекта.

При анализе неоднородных гетерогенных смесей необходимо отбирать среднюю пробу, из которой затем берут аналитическую пробу меньшей массы (объема). Из аналитической пробы для проведения анализа отбирают аналитическую навеску определенную часть пробы, используемую при выполнении единичного определения. В отдельных случаях в качестве аналитической навески используют всю пробу.

Средняя проба – это небольшая представительная часть вещества, состав и свойства которой идентичны составу и свойствам всей массы анализируемого вещества.

Способ отбора средней пробы зависит от природы анализируемого вещества, его агрегатного состояния, однородности. Не существует такой методики отбора пробы, которая была бы универсальной и пригодной для всех анализируемых материалов.

Во многих случаях способы отбора пробы для анализа регламентируются соответствующей нормативной документацией (НД).

Отбор пробы жидкости. Перед отбором пробы жидкость тщательно перемешивают, после чего отбирают часть ее, необходимую для проведения анализа.

Отбор пробы твердого вещества. Перед отбором пробы твердого вещества проводят предварительное визуальное исследование анализируемого материала для определения его цвета, степени однородности, вероятного числа составляющих компонентов, формы и величины частиц и т. д. При этом используют лупу, микроскоп и другие приборы и инструменты.

Отбор пробы однородного твердого вещества. Твердое вещество однородно, если оно состоит из частиц, одинаковых по размеру и химическому составу. В этом случае отбирают часть анализируемого вещества, измельчают его (в ступке или на шаровой мельнице), растирая в однородный порошок, и подвергают анализу.

Отбор пробы неоднородного твердого вещества. Твердое вещество неоднородно, если оно состоит из частиц, различных по размерам и химическому составу. В этом случае отбор пробы включает три последовательные операции: измельчение анализируемого материала, просеивание измельченных частиц через сита с определенными размерами отверстий и деление полученного порошка на части, из которых отбирается масса вещества, необходимая для проведения анализа.

Глава 2. Некоторые положения теории растворов электролитов и закона действующих масс, применяемые в аналитической химии (аналитике)

2.1. Некоторые положения теории растворов электролитов, используемые в аналитической химии (в аналитике)

2.1.1. Сильные и слабые электролиты

Проводники, прохождение через которые электрического тока вызывает перемещение вещества в виде ионов (ионная проводимость) и химические превращения (электрохимические реакции), называются электролитами. Это могут быть индивидуальные вещества или растворы.

Упрощенная формулировка: **электролиты** - это вещества, способные распадаться на ионы в растворах. Правда, такая формулировка является менее общей и не охватывает твердые электролиты и расплавы электролитов.

Термин «ион» впервые ввел английский физик М. Фарадей (1791-1867).

Раствор - это гомогенная смесь двух или нескольких веществ, способная непрерывно изменять свои свойства. Растворы бывают жидкие и твердые. В аналитике используют в основном жидкие растворы.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации (1883-1887) шведского ученого Сванте Августа Аррениуса (1859-1927), который за создание этой теории был удостоен в 1902 г. Нобелевской премии, электролиты в растворах распадаются (диссоциируют) на ионы вследствие взаимодействия с молекулами растворителя.

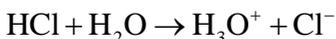
Количественно ионизация (диссоциация на ионы) электролита в растворе характеризуется **степенью диссоциации (ионизации) α** , равной отношению числа продиссоциировавших молекул $n_{\text{дисс}}$ к исходному числу молекул $n_{\text{исх}}$:

$$\alpha = n_{\text{дисс}} / n_{\text{исх}}.$$

Степень диссоциации (ионизации) α численно выражается либо в долях единицы, либо в процентах. Если $\alpha = 1$ (т. е. 100%), то все исходные частицы в растворе распались на ионы ($n_{\text{дисс}} = n_{\text{исх}}$); если $\alpha < 1$ (т. е. меньше 100 %), то не все исходные частицы распались на ионы, а только часть их ($n_{\text{дисс}} < n_{\text{исх}}$).

По способности к диссоциации электролиты разделяют на **сильные (неассоциированные) и слабые (ассоциированные)**.

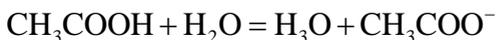
Сильные (неассоциированные) электролиты в не слишком концентрированных растворах распадаются на ионы практически полностью. Это - большинство солей, сильные кислоты, сильные основания. Например, в водных растворах хлорида натрия NaCl, хлороводородной кислоты HCl, гидроксида натрия NaOH диссоциация на ионы осуществляется нацело:



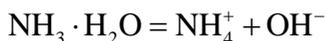
и т. д. Для сильных электролитов степень их ионизации $\alpha = 1(100\%)$.

В концентрированных растворах сильные электролиты частично, хотя обычно в очень небольшой степени, ассоциированы.

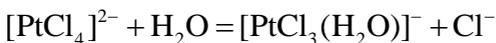
Слабые (ассоциированные) электролиты в растворах диссоциированы лишь частично. Это - слабые кислоты, слабые основания, комплексные соединения (их внутренняя сфера), некоторые соли ртути(II), например, HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Так, в водных растворах уксусная кислота и аммиак диссоциируют лишь частично:



(или упрощенно: $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$)



Аналогично тетрахлороплатинат(II)-ион диссоциирует также частично:



(или упрощенно: $[\text{PtCl}_4]^{2-} = [\text{PtCl}_3]^- + \text{Cl}^-$)

Обычно степень диссоциации α для слабых электролитов очень мала ($\alpha \ll 1$) и уменьшается с ростом концентрации раствора.

Понятие **сильные и слабые** электролиты – условно, поскольку одно и то же вещество в одних растворителях может быть сильным, а в других – слабым электролитом. Например, такие кислоты, как хлорная HClO_4 и хлороводородная HCl , являются сильными электролитами (диссоциируют нацело) в воде и в жидком аммиаке, однако в безводной уксусной кислоте они оказываются слабыми электролитами и распадаются на ионы лишь в незначительной степени. Напротив, уксусная кислота CH_3COOH – слабый электролит в водных растворах, но сильный – в жидком аммиаке.

По Аррениусу сильные электролиты также диссоциированы на ионы неполностью. Строго говоря, теория Аррениуса неприменима к растворам сильных электролитов. До Аррениуса большинство ученых считало, что ионы возникают только под воздействием внешнего электрического поля при электролизе. Правда, прибалтийский ученый К. И. Д. Гротгус (1785 – 1822) в 1818 г. предположил, что распад молекул на ионы происходит в результате процесса растворения, а не вследствие воздействия внешнего электрического поля. Ту же точку зрения разделяли немецкий физик Р. Клаузиус в 1857 г. и русский химик Н. Н. Каяндер (1851 – 1896) в 1881 г. Однако

только после создания теории электролитической диссоциации Аррениуса общепринятым стало представление о том, что электролиты распадаются на ионы уже при растворении, в отсутствие внешнего электрического поля.

Простейшее (но далеко не исчерпывающее) объяснение причин электролитической диссоциации заключается в следующем.

В вакууме силам притяжения между катионом и анионом не мешают никакие посторонние частицы. В любой другой среде энергия взаимодействия между электрическими зарядами уменьшается, что характеризуется диэлектрической проницаемостью ϵ (ϵ - число, показывающее, во сколько раз уменьшается энергия взаимодействия между электрическими зарядами в данной среде по сравнению с вакуумом).

Пусть некоторый электролит КА, состоящий из катиона K^{z^+} и аниона A^{z^-} , распадается на ионы:



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

$$E = -(z^+)(z^-)e^2 / r$$

где e - единичный электрический заряд; r - расстояние между центрами катиона K^{z^+} и аниона A^{z^-} . В среде с $\epsilon \neq 1$ энергия взаимодействия между теми же электрическими зарядами ez^+ и ez^- будет другой — в ϵ раз меньше:

$$E = -(z^+)(z^-)e^2 / (\epsilon r).$$

Например, для воды при 18°C диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, т. е. энергия электростатического взаимодействия между электрическими зарядами в водной среде уменьшается в 81 раз по сравнению с вакуумом. Для электролитов в водных растворах это означает увеличение их способности к ионизации. Полагают, что значительную роль при этом играют процессы сольватации: молекулы растворителя,

например, воды, окружая катион и анион, создают сольватные (гидратные – в случае воды) Оболочки вокруг ионов и как бы «растаскивают» их.

2.1.2. Общая концентрация и активность ионов в растворе

Общая концентрация ионов в растворе определяется молярной концентрацией растворенного электролита с учетом его степени диссоциации на ионы и числа ионов, на которые диссоциирует молекула электролита в растворе.

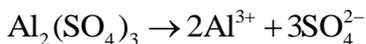
Для сильных электролитов $\alpha = 1$, поэтому общая концентрация ионов определяется молярной концентрацией электролита и числом ионов, на которые распадается молекула сильного электролита в растворе.

Так, в случае диссоциации сильного электролита - хлорида натрия NaCl в водном растворе



при исходной концентрации электролита $c(\text{NaCl}) = 0,1$ моль/л концентрации ионов оказываются равными той же величине: $c(\text{Na}^+) = 0,1$ моль/л и $c(\text{Cl}^-) = 0,1$ моль/л.

Для сильного электролита более сложного состава, например, сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, концентрации катиона и аниона также рассчитываются легко, учитывая стехиометрию процесса диссоциации:



Если исходная концентрация сульфата алюминия $c_{\text{исх}} = 0,1$ моль/л, то $c(\text{Al}^{3+}) = 2 \cdot 0,1 = 0,2$ моль/л и $c(\text{SO}_4^{2-}) = 3 \cdot 0,1 = 0,3$ моль/л.

Термин «концентрация» впервые ввел знаменитый голландский физико-химик Якоб Вант-Гофф (1852 - 1911) - один из основателей теории растворов и первый Нобелевский лауреат по химии (1901).

Частицы в растворах, в том числе и ионы, взаимодействуют друг с другом. Природа и интенсивность таких взаимодействий обусловлены спецификой каждого раствора. Если эти взаимодействия отсутствуют, то растворы считаются идеальными. Строго говоря, идеальные растворы не существуют (частицы всегда в той или иной мере взаимодействуют друг с другом) и представляют собой лишь теоретическую абстракцию. Тем не менее, в ряде случаев свойства реальных растворов не очень сильно отличаются от свойств идеальных растворов. Если концентрация раствора электролита стремится к нулю, то расстояния между растворенными частицами увеличиваются, а энергия их взаимодействия - уменьшается (также стремится к нулю). Поэтому свойства бесконечно разбавленных растворов приближаются к свойствам идеальных растворов.

Если в термодинамические уравнения, описывающие свойства идеальных растворов, подставить концентрации реальных растворов, то с помощью этих уравнений получаются соответствующие величины, сильно отличающиеся от реальных. Другими словами, термодинамические уравнения для идеальных растворов, в которых фигурируют концентрации, непригодны для описания свойств реальных растворов. Необходимы другие уравнения, а они в общем случае неизвестны, так как каждый реальный раствор обладает собственной спецификой и для каждого реального раствора требуется строить отдельную теорию.

Чтобы использовать для реальных растворов общие термодинамические уравнения, справедливые для идеальных систем, американский физико-химик Г. Н. Льюис (1875 - 1946) предложил в 1907 г. метод активностей. Согласно указанному методу, в эти уравнения вводят некие числа вместо концентраций (отличающиеся по величине от числового значения концентраций) так, чтобы количественные результаты, полученные после решения этих уравнений, совпадали с

экспериментально определяемыми величинами. Такие числа называются «активностью».

Активность ионов a в растворе - это величина, подстановка которой вместо общей концентрации в термодинамические уравнения, описывающие свойства идеальных растворов, дает соответствующие опыту значения рассчитываемых величин для реальных растворов.

Иногда вместо слова «активность» используют выражение «**активная концентрация**», хотя такой термин нельзя считать вполне корректным.

Введение понятия «активность» так, как это показано выше, - чисто формальный прием: любое число a можно представить как произведение какого-то заданного числа c на коэффициент f равный отношению a/c . Тем не менее, понятие активности получило широкое распространение в теории растворов.

Активность a связана с общей концентрацией c формальным соотношением

$$a=fc,$$

где f - коэффициент активности. Понятие и термин «коэффициент активности» ввел датский химик Н. Бьеррум (1879 - 1958) в 1918 -1920 г.г.

При $c \rightarrow 0$ величина $a \rightarrow c$, так что $f \rightarrow 1$, т. е. для предельно разбавленных растворов активность по числовой величине совпадает с концентрацией, а коэффициент активности равен единице.

Из вышеизложенного следует, что активность a не имеет физического смысла. Тем не менее можно говорить о том, что для не очень концентрированных растворов чем больше активность a отличается от концентрации c или (что то же самое по смыслу) чем больше коэффициент активности f отличается от единицы, тем сильнее свойства реального раствора отличаются от свойств идеального раствора.

Проиллюстрируем введение активности на простом примере - водном растворе сильного электролита хлорида калия KCl с

концентрацией, равной $c(\text{KCl})$. Хлорид калия полностью диссоциирует на ионы:



Очевидно, что $c(\text{K}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{KCl})$. Соответствующие активности равны: $a(\text{KCl}) = f(\text{KCl})c(\text{KCl})$, $a(\text{K}^+) = f(\text{K}^+)c(\text{K}^+)$ и

$$a(\text{Cl}^-) = f(\text{Cl}^-)c(\text{Cl}^-).$$

Аналогичное рассмотрение можно провести для любого сильного электролита.

Активности и коэффициенты активности веществ в растворах определяют, измеряя **коллигативные свойства** растворов (понижение давления насыщенного пара над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара чистого растворителя, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем, осмотическое давление раствора), а также электродвижущую силу и электродные потенциалы обратимо работающих гальванических элементов. Можно, например, определить активность хлорида калия в растворе, поскольку можно приготовить такой раствор и измерить его коллигативные свойства. Однако в настоящее время неизвестны методы, с помощью которых можно было бы приготовить заряженные растворы, т. е. содержащие только катионы или только анионы, и измерить их коллигативные свойства, поскольку растворы электронейтральны и содержат эквивалентные количества как катионов, так и анионов. Следовательно, невозможно экспериментально определить активности и коэффициенты активности индивидуальных ионов (катионов или анионов) в растворе.

Вместо активности и коэффициента активности индивидуальных ионов определяют среднеионную (среднюю ионную) активность a_{\pm} и среднеионный (средний ионный) коэффициент активности f_{\pm} :

$$a_{\pm} = f_{\pm}c_{\pm},$$
$$c_{\pm} = (c_+^{v_+}c_-^{v_-})^{1/\nu},$$

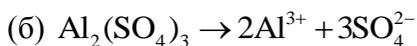
где c_{\pm} - среднеионная (средняя ионная) концентрация; c_{+} - концентрация катиона; c_{-} — концентрация аниона; $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$; ν_{-} - стехиометрические коэффициенты в формуле сильного электролита $K_{\nu_{+}}A_{\nu_{-}}$, диссоциирующего на катионы K^{z+} и анионы A^{z-} по схеме:



Например, для сильных электролитов $NaCl$ и $Al_2(SO_4)_3$ можно написать:



$$\nu_{+} = 1; \nu_{-} = 1; c_{\pm} = (c_{+}c_{-})^{1/2}; c_{+} = c(Na^{+}); c_{-} = c(Cl^{-});$$



$$\nu_{+} = 2; \nu_{-} = 3; c_{\pm} = (c_{+}^2c_{-}^3)^{1/5}; c_{+} = c(Al^{3+}); c_{-} = c(SO_4^{2-})$$

Среднеионные активности и среднеионные коэффициенты активности можно определить экспериментально, поскольку можно измерить коллигативные свойства растворов сильных электролитов, содержащих катионы и анионы.

Коэффициенты активности ионов могут быть больше, меньше единицы или равны единице, в зависимости от концентрации раствора, зарядов ионов и присутствия других ионов в растворе, поэтому активности ионов могут быть больше, меньше или равны концентрации.

2.1.3. Ионная сила (ионная крепость) раствора

В растворах сильных электролитов все ионы взаимодействуют между собой. Это взаимодействие носит довольно сложный характер. Для формального описания суммарного электростатического взаимодействия всех ионов в растворе американские ученые Г. Н. Льюис и М. Рендалл ввели понятие ионной силы (ионной крепости) раствора I_c .

$$I_c = 0,5 \sum m_i z_i^2, \quad (2.1)$$

где m_i – моляльность (моляльная концентрация) раствора по i -му иону; z_i – зарядовое число i -го иона в растворе (для краткости его называют «заряд» иона). Другими словами, ионная сила раствора равна полусумме произведений концентрации каждого иона на квадрат его зарядового числа. Суммирование проводится по всем ионам в растворе.

В аналитической химии для ионной силы водного раствора обычно используют выражение

$$I_c = 0,5 \sum c_i z_i^2, \quad (2.2)$$

где c_i – молярная концентрация (молярность) раствора по i -му иону. Это выражение не является вполне точным, поскольку моляльности в формуле (3.1) заменяются на молярную концентрацию в формуле (3.2). Однако, во-первых, для разбавленных водных растворов моляльность иона m_i , не сильно отличается от молярной концентрации иона c_i , так как моляльность – это количество растворенного вещества (число молей), приходящееся на 1000 г растворителя, а молярная концентрация – количество растворенного вещества (число молей), содержащееся в 1 л раствора. Для разбавленных водных растворов – это практически одно и то же. Во – вторых, все справочные аналитические данные составлены на основе уравнения (3.2), так что при сравнительном использовании этих данных соответствующие неточности могут нивелироваться.

Для бинарных (т. е. распадающихся на два иона) сильных электролитов КА, составленных из однозарядных катиона K^+ и аниона A^- (например, NaCl, KBr, NH_4NO_3 и др.) и диссоциирующих на ионы по схеме



ионная сила раствора равна:

$I_c = 0,5[c(K^+) \cdot 1^2 + c(A^-) \cdot (-1)^2] = 0,5[c(K^+) + c(A^-)] = 0,5 \cdot 2c = c$,
 где $c(K^+) = c(A^-) = c(KA) = c$; $z_+ = 1$; $z_- = -1$. В данном случае
 ионная сила раствора равна его концентрации: $I_c = c$.

Для бинарных электролитов KA , диссоциирующих на
 двухзарядные Катион K^{2+} и анион A^{2-} , ионная сила раствора
 другая:



$$I_c = 0,5[c(K^{2+}) \cdot 2^2 + c(A^{2-}) \cdot (-2)^2] = 2[c(K^{2+}) + c(A^{2-})] = 4c,$$

где $c(K^{2+}) = c(A^{2-}) = c(KA)$.

Для электролитов типа

$KA_2 \rightarrow K^{2+} + 2A^-$ и $K_2A \rightarrow 2K^+ + A^{2-}$ ионная сила раствора
 равна

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

где c - концентрация KA_2 или K_2A .

Для электролитов типа $K_3A \rightarrow 3K^+ + A^{3-}$ ионная сила равна

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

где c - концентрация K_3A .

Аналогично можно рассчитать ионную силу любого
 другого раствора, содержащего один или несколько сильных
 электролитов, если известны концентрации ионов c_i и их
 зарядовые числа z_i .

Ионная сила I_c - величина размерная. Ее размерность
 совпадает с размерностью концентрации. Поскольку в
 аналитических расчетах ионной силы концентрации всегда
 выражают в единицах измерения моль/л, то и единицы
 измерения ионной силы оказываются всегда теми же самыми
 (моль/л) и обычно не указываются. При расчете ионной силы
 раствора вклад слабых электролитов обычно не учитывается, так
 как он незначителен. Так, например, ионная сила раствора, в
 котором присутствуют сульфат натрия Na_2SO_4 , бромид калия

КВг и муравьиная кислота НСООН, рассчитывается с учетом вклада только сильных электролитов Na_2SO_4 и КВг :



2.1.4. Влияние ионной силы раствора на коэффициенты активности ионов

Теория и опыт показывают, что коэффициенты активности ионов зависят от ионной силы раствора. Г. Н. Льюис и М. Рендалл установили эмпирически так называемое правило ионной силы, носящее их имя. В соответствии с этим правилом ионной силы Льюиса и Рендалла в разбавленном растворе с данной ионной силой все ионы с одинаковым по абсолютной величине зарядом имеют один и тот же коэффициент активности. Это правило справедливо для растворов с невысокой концентрацией, не превышающей 0,01 - 0,02 моль/л.

Так, например, коэффициенты активности таких различных ионов, как H^+ (H_3O^+), Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- , MnO_4^- , H_2PO_4^- , HSO_3^- и т.д., имеющих одинаковый по абсолютной величине заряд (равный единице),

при ионной силе раствора $I_c = 0,0005$ одинаковы

и равны $f = 0,975$;

при $I_c = 0,001$ они равны $f = 0,964-0,967$;

при $I_c = 0,01$ они равны $f = 0,898-0,914$.

При больших значениях ионной силы различия в f становятся более заметными. Например, при $I_c = 0,1$ коэффициенты активности указанных ионов изменяются уже от 0,75 до 0,83. Другими словами, правило ионной силы Льюиса и Рендалла является приближенным.

Теоретическое обоснование правила ионной силы дают различные теории сильных электролитов. Эти теории позволяют рассчитывать и коэффициенты активности ионов (в том числе и индивидуальных ионов) как функцию ионной силы раствора.

Согласно теории сильных электролитов голландского ученого П. Дебая (1884 - 1966) и немецкого исследователя Э. Хюккеля (1896 - 1980), предложенной ими в 1923 г., десятичный логарифм коэффициента активности иона следующим образом зависит от ионной силы раствора:

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I_c} \quad (2.3)$$

где f - коэффициент активности индивидуального i -го иона; z_i заряд этого иона; I_c - ионная сила раствора; A - коэффициент, зависящий от температуры и природы растворителя (диэлектрической проницаемости). Для водных растворов при температуре 25 °С величина $A = 0,5117 \approx 0,512$. С учетом этого значения уравнение (3.3) можно представить в виде:

$$\lg f_i = -0,512z_i^2 \sqrt{I_c} \quad (2.4)$$

Уравнения (2.3) и (2.4) соответствуют **первому приближению** теории Дебая и Хюккеля, в котором принят ряд допущений, и справедливо при значениях ионной силы, не превышающих $\sim 10^{-3}$ моль/л.

Во **втором приближении** теории Дебая и Хюккеля, в котором авторы внесли ряд уточнений по сравнению с первым приближением, зависимость коэффициента активности иона от ионной силы водного раствора описывается уравнением

$$\lg f_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}}. \quad (2.5)$$

При 25°C величина $A = 0,512$. Это уравнение второго приближения теории Дебая и Хюккеля справедливо при $I_c \leq 10^{-2}$ моль/л.

При более высоких концентрациях водных растворов для вычисления коэффициента активности используется уравнение

$$\lg f_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I_c}}{1+\sqrt{I_c}} + \text{const } I_c, \quad (2.6)$$

где const – некоторая постоянная, определяемая опытным путем для каждой системы. Соотношение (2.6) применимо в довольно широком интервале концентраций: вплоть до $I_c \approx 3-4$ моль/л.

Уравнения (2.4), (2.5) и (2.6) справедливы для расчета не только коэффициентов активности индивидуальных ионов, но и среднеионных коэффициентов активности, поэтому их можно проверить сравнением с экспериментальными данными.

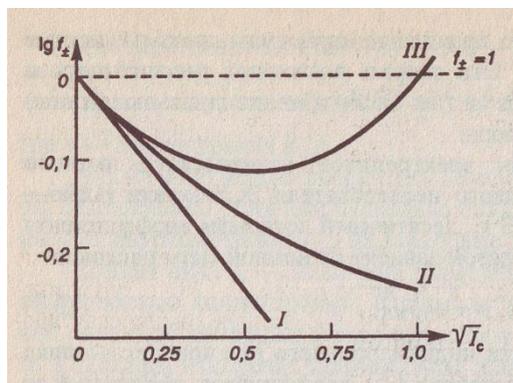


Рис. 2.1 Зависимость логарифма среднеионного коэффициента активности $\lg f_{\pm}$ от корня квадратного из ионной силы раствора $\sqrt{I_c}$:

график функции (2.4) – прямая I ;

график функции (2.5) – кривая II;

кривая *III* соответствует экспериментальным данным для среднеионного коэффициента активности.

Уравнение (2.6) иногда называют уравнением **третьего приближения** теории Дебая и Хюккеля, что, однако, нельзя считать правильным, так как эмпирическая постоянная const в уравнении (2.6) не рассчитывается теоретически, а подбирается опытным путем.

Графическая зависимость $\lg f_i = f\sqrt{I_c}$ имеет вид, схематически представленный на рис. 2.1.

Из рис. 2.1 можно заключить, что, действительно, экспериментальная кривая *III* совпадает с кривой *I* первого приближения теории Дебая - Хюккеля только в достаточно узком интервале ($I_c \leq 10^{-3}$ моль/л). Кривая *II* второго приближения теории совпадает с экспериментальной кривой в более широком интервале концентраций ($I_c \leq 10^{-2}$ моль/л). При повышенных концентрациях расхождения между рассчитанными теоретически по уравнению (2.5) и найденными из экспериментальных данных значениями коэффициента активности иона возрастают.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что по уравнению (2.5) второго приближения теории Дебая и Хюккеля можно вычислять коэффициенты активности при ионной силе раствора, не сильно превышающей 10^{-2} моль/л. Во многих случаях для аналитических целей такие расчеты оказываются приемлемыми, особенно тогда, когда заряды ионов по абсолютной величине равны единице ($z_i = 1$). Для ионов с зарядом $z_i \geq 2$ расчет коэффициента активности по формуле (2.5) второго приближения теории Дебая и Хюккеля дает более высокие погрешности, чем для ионов с $z_i = 1$.

Из уравнения (2.5) непосредственно следует, что если ионная сила раствора постоянна $I_c = \text{const}$, то для всех ионов,

имеющих одинаковый по абсолютной величине заряд z_i , коэффициент активности - один и тот же, т. е. тем самым дается теоретическое обоснование эмпирическому правилу ионной силы Льюиса и Рендалла (см. выше).

Рассмотрение графика зависимости $\lg f$ от $\sqrt{I_c}$ позволяет заключить, что вначале с ростом ионной силы раствора коэффициент активности уменьшается — становится меньше единицы ($\lg f = 0$ при $I_c = 0$, т. е. $f = 1$). Затем после некоторого значения $\sqrt{I_c}$ (соответствующего минимуму на рис. 2.1) коэффициент активности снова начинает возрастать и при некоторой (довольно высокой) концентрации опять становится равным единице, после чего уже превышает единицу. Следовательно, коэффициент активности иона может быть равным единице в двух случаях: для бесконечно разбавленного раствора, свойства которого приближаются к свойствам идеального раствора, и для раствора при некоторой весьма высокой концентрации, когда свойства раствора очень сильно отличаются от свойств идеального раствора. В первом случае межйонные электростатические взаимодействия практически отсутствуют. Во втором случае они достаточно велики (т. е. раствор далек от состояния идеальных растворов, однако $f_i = 1$ и $a = c$).

В аналитической химии нередко имеют дело с растворами не очень высоких концентраций, когда кривая *III* на рис. 3.1 еще не достигает минимума. Поэтому в большинстве аналитически значимых случаев либо коэффициенты активности ионов меньше единицы, либо их приближенно принимают равными единице, а активность - либо меньше концентрации, либо равна ей.

Кроме уравнений (2.3) - (2.6) различными авторами предложены другие уравнения, позволяющие в ряде случаев получать более точные значения коэффициентов активности ионов.

В табл. 2.1 приведены в качестве примера значения коэффициентов активности f ионов с разным зарядом (зарядовым числом) z для водных растворов при комнатной температуре в

широких пределах изменения ионной силы раствора от 0,05 до 1,0. Эти значения f рассчитаны по формуле Дэвис

$$v_1 \neq a, v_2 \neq b, v_3 \neq d, v_4 \neq e. \lg f_i = -\frac{0,511z_i^2 \sqrt{I_c}}{1+1,5\sqrt{I_c}} + 0,2z_i^2 I_c,$$

близкой к эмпирической формуле (3.6) Дебая и Хюккеля и дающей, по-видимому, несколько более точные величины коэффициентов активности ионов по сравнению с рассчитанными по формулам (3.5) и (2.6) теории Вебая и Хюккеля.

Данные табл. 2.1 показывают, что чем выше заряд иона, тем сильнее влияет ионная сила раствора на коэффициент активности иона, тем больше этот коэффициент отличается от единицы. Поэтому формулы (2.5) и (2.6), равно как и другие известные модификации этих соотношений, предпочтительно использовать для вычислений коэффициентов активности ионов при $z_i = 1$ и малых значениях ионной силы раствора. При более высоких z и I_c погрешности расчетов f могут оказаться довольно существенными.

Таблица 2.1. Рассчитанные приближенные величины коэффициентов активности f ионов с зарядом z в водных растворах при комнатной температуре и различных значениях ионной силы раствора I_c

I_c	f					
	$z=1$	$z=2$	$z=3$	$z=4$	$z=5$	$z=6$
0,05	0,84	0,50	0,21	0,062	0,013	0,0019
0,1	0,81	0,44	0,16	0,037	0,0058	0,00060
0,5	0,84	0,50	0,21	0,062	0,013	0,0020
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85	0,78	0,69

Заметим, что в аналитической химии практически всегда используется такое понятие активности, какое было

охарактеризовано выше, а при расчете коэффициента активности концентрации выражаются в моль/л. Определенная подобным образом активность называется **молярной активностью**. Так поступают в основном в теории растворов. В физической химии используют также безразмерные **абсолютную и относительную активности вещества**. Абсолютная активность λ выражается через химический потенциал μ и определяется как $\lambda = \exp[\mu / (RT)]$, где R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура. Относительная активность определяется как число, равное отношению абсолютной активности в заданном состоянии к абсолютной активности в стандартном состоянии при той же температуре.

Кроме молярной активности, применяют **моляльную и рациональную активности**. Они рассчитываются так же, как и молярная активность, только концентрации выражаются в моляльностях и мольных долях соответственно. Числовые значения вводимых при этом коэффициентов активности, которые называют **молярным, моляльным и рациональным** коэффициентом активности, неодинаковы, поскольку различны числовые величины концентраций - молярной, моляльной и рациональной (мольные доли) при одном и том же содержании данного вещества в растворе.

В дальнейшем будем пользоваться только молярной активностью и молярным коэффициентом активности.

2.2. Применение закона действующих масс в аналитической химии

2.2.1. Химическое равновесие

Опыт показывает, что при протекании любой химической реакции **при определенных внешних условиях** (например, при постоянной температуре и постоянном общем давлении или же при постоянной температуре и постоянном общем объеме) рано или поздно наступает такое состояние, когда соотношение

между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ становится постоянным, вполне определенным для данной температуры, и сохраняется таким до тех пор, пока не будет изменена температура. Подобное состояние соответствует состоянию устойчивого **химического равновесия**. При этом концентрации (или активности) реагентов (как исходных веществ, так и продуктов реакции) называются **равновесными концентрациями (или равновесными активностями)**. При химическом равновесии реакции не останавливаются - они продолжают протекать как в прямом, так и в обратном направлении, однако изменение концентрации всех реагентов за счет протекания реакции в прямом направлении компенсируется изменением их концентраций вследствие протекания реакции в обратном направлении, т. е. химическое равновесие является **динамическим**. Состояние химического равновесия может достигаться различными путями: можно ввести в систему только исходные вещества, или же только продукты реакции, или же произвольную смесь исходных веществ и продуктов реакции - в любом случае через некоторое время в результате протекания реакции в том или ином направлении концентрации реагентов достигнут равновесных значений.

Химическое равновесие характеризуется также **подвижностью**.

Если в систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, ввести дополнительные количества одного или нескольких реагентов, то концентрации всех реагентов будут изменяться за счет самопроизвольного протекания реакции в том или ином направлении до тех пор, пока соотношение между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ снова станет постоянным и характерным для данной температуры. При этом говорят о **смещении (или сдвиге)** химического равновесия в сторону образования либо исходных веществ, либо продуктов реакции.

При изменении температуры соотношение между равновесными концентрациями реагентов меняется. Однако если первоначальная температура изменена до какой-то другой **постоянной** температуры, то в системе через некоторое время вследствие самопроизвольного протекания реакции в том или ином направлении снова будет достигнуто состояние химического равновесия, но уже при другом соотношении равновесных концентраций.

Таким образом, состояние химического равновесия при любой постоянной температуре характеризуется **определённым постоянным соотношением** равновесных концентраций продуктов реакции и исходных веществ. Существенно, что постоянным сохраняется именно определённое **соотношение** между равновесными концентрациями реагентов, хотя сами величины равновесных концентраций продуктов реакции и исходных веществ могут быть различными, что зависит от количеств реагентов, введенных в систему.

Для одной и той же реакции при постоянной температуре состояние химического равновесия может достигаться с различной скоростью, в зависимости от соотношения исходных количеств реагентов. Иногда для ускорения достижения состояния химического равновесия в систему вводят кроме реагентов другие вещества - катализаторы, которые, не изменяют постоянства соотношения равновесных концентраций реагентов, изменяют в одинаковое число раз скорости прямой и обратной реакций, что и приводит к изменению времени достижения состояния химического равновесия.

Итак, **состояние химического равновесия характеризуется постоянством соотношения равновесных концентраций всех продуктов реакции исходных веществ при постоянной температуре, динамичностью, подвижностью, возможностью самопроизвольного достижения равновесия с разных сторон - либо со стороны исходных веществ (когда для проведения реакции берутся**

только исходные вещества), либо со стороны продуктов реакции (когда в систему вводятся только продукты реакции).

Указанное соотношение равновесных концентраций выражается через константу равновесия.

Особенности истинного равновесия в качественной форме отражается принципом смещения подвижного равновесия, известным как принцип Ле Шателье-Брауна. Этот хорошо известный принцип можно формулировать, например, следующим образом: **если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого химического равновесия, оказывать внешнее воздействие, то в системе начнут самопроизвольно осуществляться процессы в таком направлении, которое ослабляет влияние внешнего воздействия, а само равновесие сместится в том же направлении.**

Так, например, повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермического процесса, а понижение температуры - в сторону протекания экзотермического процесса. При повышении давления в системе начинают самопроизвольно протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением ее объема, а при понижении давления - процессы, сопровождающиеся увеличением объема системы.

Принцип смещения подвижного равновесия впервые сформулировал в 1884 г. французский физико-химик и металлург Анри Луи Ле Шателье (1850-1936). Несколько позже - в 1887-1888 г.г. его обосновал немецкий ученый Ф. Браун.

Формулировка Ле Шателье: «Любая система, находящаяся в состоянии устойчивого химического равновесия, будучи подвергнута влиянию внешнего воздействия, которое стремится изменить либо температуру, либо конденсированность (давление, концентрацию, число молекул в единице объема) всей системы или некоторых ее частей, может подвергнуться только тем изменениям, которые, если бы они

происходили сами по себе, вызвали бы изменение температуры или конденсированности, противоположное по знаку тому изменению, которое вызывается внешним воздействием».

Формулировка Ф. Брауна: «Переход в новое состояние равновесия всегда имеет такой характер, что то произвольно произведенное изменение одной из переменных, которое вызывает переход, при самопроизвольном переходе убывает по абсолютной величине. Изменяющаяся система, находящаяся в устойчивом равновесии, таким образом, одновременно является и самоуспокаивающейся».

Однако принцип смещения подвижного равновесия не позволяет проводить количественные расчеты, которые оказались возможными только после термодинамического обоснования **закона действующих масс**.

2.2.2. Константа химического равновесия

В 1864-1867 г.г. норвежские ученые К. М. Гульдберг (1836-1902) и П. Вааге (1833-1900) установили **закон действующих масс**, который на современном языке можно сформулировать следующим образом: **скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам**.

Так, для протекающей в растворе реакции



скорость прямой реакции $v_1 = c_A^a c_B^b$, а скорость обратной реакции $v_2 = k_2 c_D^d c_E^e$, где k_1 и k_2 - коэффициенты пропорциональности (константы скорости прямой и обратной реакций), постоянные при данной температуре; c_A и c_B - концентрации (в данный момент времени) исходных веществ А и В; c_D и c_E - концентрации (в данный момент времени) продуктов реакции D и E; a, b, d, e — стехиометрические коэффициенты.

В дальнейшем оказалось, что в сформулированной выше форме закон действующих масс справедлив **только для элементарных реакций**, т. е. для таких, которые осуществляются непосредственно в акте столкновения реагирующих частиц. Для реакций, не являющихся элементарными, показатели степеней при концентрациях в выражениях для скоростей химических реакций часто не равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам, т. е. часто $v_1 = k_1 c_A^{v_1} c_B^{v_2}$, и $v_2 = k_2 c_D^{v_3} c_E^{v_4}$, где $v_1 \neq a, v_2 \neq b, v_3 \neq d, v_4 \neq e$.

При протекании любой реакции при постоянной температуре рано или поздно наступит состояние химического равновесия, когда скорости прямой и обратной реакций равны. Предположим, что реакция (2.7) - элементарная. Тогда в соответствии с законом действующих $v_1 = k_1 c_A^{v_1} c_B^{v_2}, v_2 = k_2 c_D^{v_3} c_E^{v_4}$. При равновесии $v_1 = v_2$, т.е.

$$k_1 c_A^{v_1} c_B^{v_2} = k_2 c_D^{v_3} c_E^{v_4} \text{ и } k_1 / k_2 = c_D^d c_E^e / c_A^a c_B^b,$$

где все концентрации - **равновесные**. Поскольку при постоянной температуре $k_1 = const$ и $k_2 = const$, то и их отношение $k_1 / k_2 = const$. Обозначим эту константу через K_c , тогда

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b}. \quad (2.8)$$

Величина K_c , характеризующая при постоянной температуре (и постоянном объеме) постоянство соотношений равновесных концентраций реагентов, была названа Ванг-Гоффом **константой химического равновесия** или **константой равновесия**.

Из изложенного очевидно, что рассмотренным способом можно ввести выражение (2.8) для константы равновесия **только в случае элементарных реакций**. Однако практически все аналитические реакции не являются элементарными, а

протекают довольно сложно, в несколько стадий. Оказывается, что для любой реакции, в том числе и для аналитических реакций, можно получить выражение константы химического равновесия на **основании строгого термодинамического рассмотрения**, которое приводит к следующему соотношению для константы химического равновесия реакции (2.7):

$$K_a = \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b}. \quad (2.9)$$

где a_A, a_B, a_D, a_E - **равновесные** активности веществ А, В, D и E соответственно; K_a - **константа химического равновесия** для реакции (2.7), выраженная через равновесные активности реагентов.

Величина K_a называется **истинной термодинамической константой химического равновесия**; она зависит только от природы реакции (природы реагентов) и температуры и не зависит от концентраций.

Понятие химического равновесия и константы химического равновесия справедливы как для гомогенных, так и для гетерогенных систем.

Как мы видели выше, активность a_i любого i -го вещества в растворе связана с его концентрацией c_i соотношением $a_i = f_i c_i$, где f_i - коэффициент активности. В рассматриваемом случае $a_A = f_A c_A, a_B = f_B c_B, a_D = f_D c_D, a_E = f_E c_E$. Тогда, подставив эти выражения в формулу (3.11), получаем:

$$K_a = \frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b} \cdot \frac{f_D^d f_E^e}{f_A^a f_B^b},$$

где концентрации всех реагентов — равновесные. Введем обозначения

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b}, K_f = \frac{f_D^d f_E^e}{f_A^a f_B^b}, K_a = K_c K_f$$

и назовем K_c - функцией концентраций, а K_f - функцией коэффициентов активностей. Коэффициенты активности зависят от концентрации, а K_a , как указано выше, - от температуры. Поэтому функция концентраций $K_c = K_a / K_f$ зависит как от температуры, так и от концентраций. Для предельно разбавленных растворов все $c_i \rightarrow 0, f_i \rightarrow 1, a_i \rightarrow c_i$, т. е. для предельно разбавленных растворов концентрация по численной величине совпадает с активностью. Следовательно,

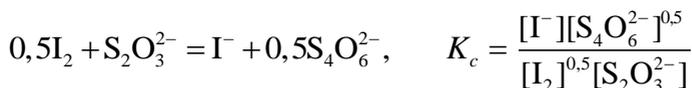
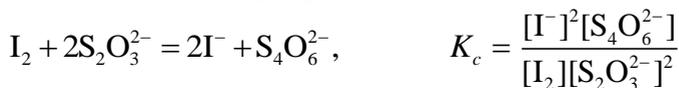
$$\lim K_c = K_a,$$

когда все $c_i \rightarrow 0$, т. е. для предельно разбавленных растворов величина (2.8) является **константой химического равновесия**. В этом случае она зависит только от природы химической реакции и температуры. Однако для реальных растворов, как мы знаем, коэффициенты активности реагентов не равны единице, поэтому для реальных растворов, строго говоря, величина K_c не является константой равновесия и может существенно изменяться не только с температурой, но и с изменением концентраций реагентов (иногда - на несколько порядков). Для каждого постоянного значения ионной силы водного раствора, как следует из правила ионной силы Льюиса и Рендалла и теории растворов сильных электролитов Дебая и Хюккеля, коэффициенты активности ионов с одинаковым по абсолютной величине зарядом одинаковы, но изменяются с изменением ионной силы раствора. Поэтому при различной ионной силе раствора значение K_c будет также различным.

В аналитической химии величину K_c часто используют в качестве константы равновесия. Из изложенного очевидно, что в таких случаях **необходимо указывать не только температуру, но и ионную силу водного раствора**.

В дальнейшем **равновесные концентрации, выраженные в единицах молярности (моль/л)**, мы часто будем обозначать символами вещества в квадратных скобках, например:

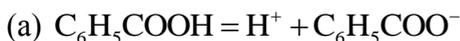
$c_A = [A], c_B = [B], c_D = [D], c_E = [E]$ и т. д. Для одной и той же реакции, записанной разным способом, константа равновесия имеет неодинаковые числовые значения. Так, например, запишем K_c для реакции иода с тиосульфат-ионом:



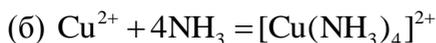
Ясно, что и K_a и K'_c - константы равновесия одной и той же химической реакции окисления молекулярным иодом тиосульфат-иона до тетраионат-иона, однако их числовые значения различны: $(K'_c)^2 = K_c$. Поэтому, **приводя числовое значение константы равновесия какой-нибудь химической реакции, необходимо одновременно записывать и уравнение этой реакции.**

Если величина K_a называется истинной термодинамической константой равновесия (каковой она и является), то величина K_c называется **концентрационной константой равновесия.**

Поскольку K_a и K_c для многих реакций имеют очень высокие или, наоборот, очень низкие значения, то часто приводят не сами эти величины, а их десятичные логарифмы $\lg K_a$ и $\lg K_c$ или же показатели (десятичные логарифмы со знаком минус) $pK_a = -\lg K_a$ и $pK_c = -\lg K_c$. Так, например, для реакций диссоциации бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в водном растворе и образования аммиачного комплекса меди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ также в водном растворе при 25°C можно написать:



$$K_a = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)}{a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})} = 6,3 \cdot 10^{-5}; pK_a = -\lg(6,3 \cdot 10^{-5}) = 4,20;$$



$$K_a = \frac{a([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})a(\text{NH}_3)^4} = 10^{12,03}; \lg K_a = 12,03.$$

Знание числового значения константы химического равновесия позволяет рассчитать такие важные величины, как степень превращения исходных веществ, равновесный выход продуктов реакции, степень диссоциации исходного вещества.

Под **степенью превращения** исходного вещества в продукты реакции подразумевают отношение количества прореагировавшего вещества (числа молей) к количеству (числу молей) того же вещества, введенного в исходную реакционную смесь.

Под **равновесным выходом** продуктов реакции часто понимают выраженное в процентах отношение количества продуктов реакции (числа молей) к общему количеству реагентов (обычно - к общему числу молей) в равновесной смеси.

За степень диссоциации исходного вещества (не только на ионы) принимают отношение количества протиссоциировавшего вещества к исходному количеству того же вещества.

Для аналитических реакций важна глубина их протекания: чем выше степень превращения исходных веществ в продукты реакции, тем меньше ошибка анализа. Обычно ограничиваются требованием о том, чтобы прореагировало не менее **99,99%** исходного вещества. Это условие позволяет оценить числовое значение константы равновесия аналитической реакции.

Пусть, например, в системе протекает аналитическая реакция



Если исходные концентрации реагентов А и В принять равными единице, то согласно указанному условию после протекания реакции (2.10) равновесные концентрации веществ А и В должны быть равны $[A] = 10^{-4}$ и $[B] = 10^{-4}$ (0,01% от единицы). Равновесная концентрация вещества D оказывается равной $[D] = 1 - 10^{-4} \approx 1$. Тогда

$$K_c = [D]/[A][B] = 1/(10^{-4} \cdot 10^{-4}) = 10^8.$$

Итак, чтобы реакция типа (2.10) протекала практически до конца, необходимо соблюдение следующих условий: ее концентрационная константа равновесия была бы не менее 10^8 : $K_c \geq 10^8$.

Аналогично можно оценить числовое значение константы равновесия для реакций других типов, исходя из требования практически полного превращения исходных веществ в продукты реакции (не менее чем на 99,99%).

Как было показано выше, истинная термодинамическая константа равновесия $K_a = K_c K_f$ не зависит от концентраций реагентов или коэффициентов активности. Изменение K_c компенсируется изменением K_f , так что все произведение $K_a = K_c K_f$ остается постоянным при постоянной температуре. Если ионная сила раствора постоянна $I_c = \text{const}$, то и коэффициенты активности всех ионов сохраняются постоянными ($f_i = \text{const}$) и не зависят от изменений концентраций реагентов, т. е. функция коэффициентов активности - также постоянна: $K_f = \text{const}$. В этих условиях, поскольку $K_a = \text{const}$, концентрационная константа $K_c = K_a/K_f$ сохраняет постоянное значение и не зависит от изменения концентраций реагентов, хотя числовые значения K_c при разной ионной силе раствора будут, конечно, неодинаковыми.

Таким образом, при постоянной ионной силе раствора концентрационная константа равновесия K_c не зависит от концентраций реагентов, коэффициентов активности ионов, а зависит только от природы рассматриваемой системы и температуры, т. е. играет роль истинной константы равновесия. Этим обстоятельством широко пользуются в практических расчетах, поскольку концентрационные константы K_c бывают известны чаще, чем истинные термодинамические константы равновесия K_a .

Для поддержания постоянства ионной силы раствора к нему обычно добавляют индифферентные (не участвующие непосредственно в реакции) электролиты, такие, как хлорид калия KCl , нитрат калия KNO_3 и др., в значительных концентрациях, так чтобы ионная сила раствора имела довольно высокое значение ($I_c = 1 - 4$). При таких высоких значениях ионной силы раствора изменения концентраций реагентов - участников реакции - даже в сравнительно широких пределах почти не сказываются на величине I_c , остающейся практически постоянной.

Следовательно, при постоянном и достаточно высоком значении ионной силы раствора концентрационную константу равновесия K_c можно использовать для расчетов (без заметных погрешностей) равновесных концентраций реагентов и других связанных с ними величин, независимо от того, как сильно отличаются от единицы коэффициенты активности ионов в растворе.

Глава 3. Гетерогенные равновесия в системе осадок - насыщенный раствор малорастворимого электролита и их роль в аналитической химии (в аналитике)

3.1. Гетерогенные равновесия в аналитической химии (в аналитике)

Закон действующих масс применим как к гомогенным равновесиям (например, к равновесиям в жидких растворах), так и к гетерогенным равновесиям, т. е. к равновесиям в гетерогенных системах.

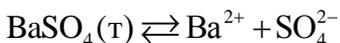
Гомогенная система - это система, состоящая только из одной фазы (жидкой, твердой или газообразной). Растворы представляют собой типичные гомогенные системы.

Гетерогенная система - это система, состоящая из нескольких фаз, например, из двух несмешивающихся жидких фаз, из твердой и жидкой фаз и т. д.

Гетерогенное равновесие - это равновесие, устанавливающееся на границе раздела фаз.

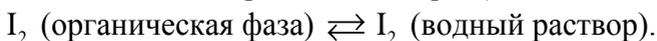
В аналитической химии часто встречаются гетерогенные системы и равновесия двух типов: осадок (твердая фаза) какого-либо вещества, находящийся в равновесии с насыщенным раствором того же вещества (жидкая фаза), и две равновесные жидкие фазы, например, водный раствор и органический растворитель, не смешивающиеся друг с другом, между которыми распределено растворенное вещество, находящееся в равновесии с обеими жидкими фазами.

Примером системы первого типа может служить насыщенный водный раствор сульфата бария BaSO_4 , находящийся в равновесии с осадком сульфата бария:



осадок раствор

Примером системы второго типа может служить экстракционная система, состоящая из слоя жидкого тетрахлорида углерода CCl_4 , над которым расположен водный слой; причем в обеих контактирующих жидких фазах растворен молекулярный иод I_2 , вследствие чего жидкая органическая фаза окрашена в фиолетовый цвет (основная часть иода содержится в жидкой органической фазе), а водная - в желтый:



В гетерогенной системе при постоянной температуре рано или поздно самопроизвольно достигается состояние равновесия.

3.2. Способы выражения растворимости малорастворимых сильных электролитов

Сильные электролиты, растворимость которых не превышает $\sim 10^{-2}$ моль/л, обычно считают малорастворимыми. Примером могут служить такие соли, как сульфат бария BaSO_4 , карбонат кальция CaCO_3 , хлорид серебра AgCl , растворимость которых в воде очень низкая. Растворившаяся часть малорастворимого сильного электролита в растворе полностью распадается на ионы. Непродиссоциировавшие молекулы сильного электролита в растворе отсутствуют.

Под **растворимостью** обычно подразумевают концентрацию насыщенного раствора данного вещества при определенной температуре. Используют различные способы выражения растворимости, например, *массовую растворимость вещества s_m* , *молярную растворимость вещества S* и др.

Массовая растворимость вещества s_m - это масса растворенного вещества в граммах, содержащаяся в одном литре его *насыщенного* раствора:

$$c_m = m/V,$$

где m - масса растворенного вещества, г; V - объем насыщенного раствора, л. Массовая растворимость вещества выражается в г/л.

Молярная растворимость вещества S - это количество растворенного вещества (т. е. число молей этого вещества), содержащееся в одном литре его *насыщенного* раствора:

$$S = m/(MV),$$

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

Применяются и другие способы выражения растворимости и иные обозначения.

Растворимость малорастворимого сильного электролита зависит от его природы и природы растворителя, температуры, давления (обычно зависимость от давления мала, если не поглощаются и не выделяются газообразные вещества), присутствия других электролитов в растворе (как имеющих, так и не имеющих одноименные ионы с рассматриваемым малорастворимым электролитом), а также различных веществ (в том числе нейтральных молекул), способных образовывать комплексные соединения с данным малорастворимым электролитом или вступающих с ним в другие химические реакции.

3.3. Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита

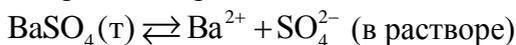
Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита - это величина, равная произведению равновесных активностей (или равновесных концентраций) ионов данного электролита в его насыщенном растворе в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Применимо к

сильным электролитам, у которых молярная растворимость $S \ll 10^{-2}$ моль/л. Обозначается символами ПР, L , K_s^o и т. д. Мы в дальнейшем будем обозначать произведение растворимости символом K_s^o .

Рассмотрим произведение растворимости малорастворимого сильного электролита.

а) Произведение растворимости сульфата бария для водных растворов.

В гетерогенной системе, состоящей из находящихся в равновесии осадка сульфата бария и его насыщенного раствора, устанавливается гетерогенное равновесие



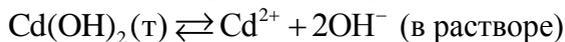
Сульфат бария — сильный электролит. В водном растворе он полностью распадается на ионы. Непродиссоциировавшие молекулы BaSO_4 в водном растворе не существуют. По определению

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

Так как растворимость сульфата бария в воде очень мала ($\sim 10^{-5}$ моль/л), то концентрация ионов бария и сульфат-ионов ничтожно мала и их коэффициенты активности практически равны единице. Тогда $K_s^o (\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$. При комнатной температуре $K_s^o (\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

б) Произведение растворимости гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ для водных растворов.

Рассуждая аналогично предыдущему, имеем:

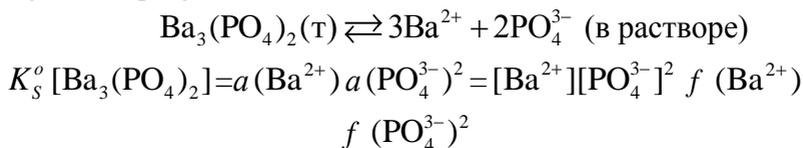


$$K_s^o [\text{Cd}(\text{OH})_2] = a(\text{Cd}^{2+}) a(\text{OH}^-)^2 = [\text{Cd}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 f(\text{Cd}^{2+}) f(\text{OH}^-)^2.$$

Полагая $f(\text{Cd}^{2+}) \approx 1$, $f(\text{OH}^-) \approx 1$, получаем K_S^o
 $[\text{Cd}(\text{OH})_2] = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2$. При комнатной температуре K_S^o
 $[\text{Cd}(\text{OH})_2] = 2,2 \cdot 10^{-14}$ для свежееосажденного гидроксида кадмия.

в) Произведение растворимости ортофосфата бария $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ для водных растворов.

Рассмотрение, аналогичное примерам (а) и (б), приводит к следующим результатам:

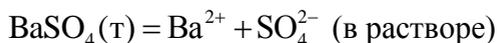


При малых концентрациях ионов $f(\text{Ba}^{2+}) \approx 1$ и $f(\text{PO}_4^{3-})^2$
 Тогда $K_S^o [\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2] = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$.

Эта величина равна $6 \cdot 10^{-39}$ при комнатной температуре.

Аналогичное рассмотрение можно провести и для других малорастворимых сильных электролитов.

Покажем теперь, что $K_S^o = \text{const}$ при постоянной температуре. Рассмотрим гетерогенное равновесие в водной среде:



Для этого химического равновесия, как и для любого другого равновесия, можно написать выражение истинной термодинамической константы химического равновесия K :

$$K = a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{SO}_4^{2-}) / a(\text{BaSO}_4(\text{т})) \text{ или } K a(\text{BaSO}_4(\text{т})) = a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{SO}_4^{2-})$$

При постоянной температуре константа химического равновесия постоянна, т. е. $K = \text{const}$. Активность чистого твердого вещества (в данном случае сульфата бария)

принимается постоянной и равной единице: $a(\text{BaSO}_4(\text{т})) = \text{const} = 1$. Тогда

$K_a(\text{BaSO}_4(\text{т})) = \text{const}$ как произведение двух постоянных величин. Обозначая эту константу через $K_S^o(\text{BaSO}_4)$ получаем:

$$K_S^o(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) = \text{const}.$$

В чистой воде растворимость сульфата бария мала, поэтому коэффициенты активности $f(\text{Ba}^{2+}) \approx 1$ и $f(\text{SO}_4^{2-}) \approx 1$.

Следовательно, как и в вышерассмотренном примере (а),

$$a(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}]/(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}], a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}] f(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}].$$

Окончательно имеем:

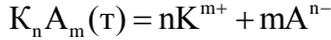
$$K_S^o(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}], = \text{const}.$$

Учитывая, что аналогичное рассмотрение справедливо для любого малорастворимого сильного электролита, мы можем заключить, что **произведение растворимости есть постоянная величина при постоянной температуре.**

Произведение растворимости, выраженное через молярные растворимости ионов, - размерная величина, поскольку размерны молярные растворимости ионов. Однако обычно, приводя числовые значения произведения растворимости, единицы измерения для краткости не указывают. Это не приводит ни к каким недоразумениям, так как равновесные концентрации ионов сильного электролита в насыщенном растворе этого электролита в подобных случаях всегда выражают через молярную растворимость ионов.

Произведение растворимости зависит от тех же факторов, что и растворимость.

Установим теперь связь произведения растворимости с молярной растворимостью **сильного электролита**. Рассмотрим общий случай. Пусть осадок малорастворимого сильного электролита K_nA_m находится в равновесии с его насыщенным раствором:



Произведение растворимости K_S^o равно

$$K_S^o = [K^{m+}]^n [A^{n-}]^m f(K^{m+})^n f(A^{n-})^m, \quad (3.1)$$

где $[K^{m+}]$ и $[A^{n-}]$ - равновесные концентрации катионов и анионов, соответственно; $f(K^{m+})$ и $f(A^{n-})$ - их коэффициенты активности.

Пусть S - молярная растворимость электролита $K_n A_m$. Нетрудно видеть, что $[K^{m+}] = nS$, $[A^{n-}] = mS$, так как одна молекула электролита распадается при диссоциации на n катионов и m анионов. Проведя подстановку этих выражений в уравнение (3.1), получаем:

$$K_S^o = n^n S^n m^m S^m (K^{m+})^n f(A^{n-})^m,$$

или

$$K_S^o = n^n m^m S^{m+n} (K^{m+})^n f(A^{n-})^m,$$

Решаем последнее уравнение относительно S :

$$S = \{ K_S^o / [n^n m^m f(K^{m+})^n f(A^{n-})^m] \} \quad (3.2)$$

Для равновесия в чистой воде, когда концентрации катионов и анионов очень малы, их коэффициенты активности приблизительно равны единице: $f(K^{m+}) \approx 1$, $f(A^{n-}) \approx 1$. В этом случае уравнение (3.2) переходит в выражение (3.3):

$$S = [K_S^o / (n^n m^m)]^{1/(m+n)} \quad (3.3)$$

Для сравнения растворимости сильных малорастворимых электролитов **однотипного состава** можно непосредственно сопоставлять их произведения растворимости K_S^o .

Например, произведение растворимости сульфатов кальция, стронция, свинца, бария однотипного состава при комнатной температуре уменьшается в указанной последовательности катионов (от кальция к барию). В той же

последовательности понижается и их молярная растворимость S в воде:

Соединение	K_S^o	S , моль/л
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$
SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$5,66 \cdot 10^{-4}$
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$

Для сравнения же растворимости сильных малорастворимых электролитов **неоднотипного состава** лучше пользоваться не значениями K_S^o , а величинами S . Так, например, произведение растворимости солей серебра (I) уменьшается очень сильно (на несколько порядков) при переходе от хлорида серебра AgCl к молибдату серебра Ag₂MoO₄ и далее - к Сульфиту серебра Ag₂SO₃, и ортофосфату серебра Ag₃PO₄. Однако их молярная растворимость S в воде, рассчитанная по формуле (4.3) из величин K_S^o , меняется намного меньше:

Соединение	K_S^o	S , моль/л
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ MoO ₄	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$8,88 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SO ₃	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$0,62 \cdot 10^{-5}$

Молярная растворимость S даже возрастает при переходе от хлорида серебра к молибдату или сульфиту серебра, хотя произведение растворимости K_S^o , напротив, понижается.

Поскольку произведение растворимости обычно очень малая величина, то часто вместо числового значения K_S^o приводят его показатель

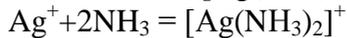
$$p K_S^o = -\lg K_S^o$$

Иногда в практических расчетах используют **условное произведение растворимости** K_S^o , которое не является постоянной величиной, а зависит от концентраций реагентов и других веществ, присутствующих в системе.

Условное произведение растворимости по форме напоминает произведение растворимости, однако в формулу для условного произведения растворимости входят уже не равновесные концентрации ионов, а суммы равновесных концентраций всех форм данного иона в растворе, т. е. учитывается наличие побочных реакций (побочных равновесий).

Например, произведение растворимости для бромида серебра AgBr имеет вид $K_S^o(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$, где $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Br}^-]$ - равновесные концентрации ионов серебра и бромид-ионов в растворе, соответственно.

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



т. е. протекает побочная реакция. При этом равновесная концентрация катионов Ag^+ уменьшается. Общая концентрация $[c_{\text{Ag}^+}]$ всех форм серебра (I) в растворе будет равна

$[c_{\text{Ag}^+}] = [\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$ Общая концентрация бромид-ионов $[c_{\text{Br}^-}]$ в растворе совпадает с их равновесной концентрацией $[c_{\text{Br}^-}] = [\text{Br}^-]$, поскольку бромид-ионы не принимают участия в побочных реакциях. Тогда:

$$K_S^o'(\text{AgBr}) = [c_{\text{Ag}^+}][c_{\text{Br}^-}] = ([\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]) [\text{Br}^-].$$

По числовому значению величины K_S^o и K_S^o' могут различаться очень сильно.

В табл. 3.1 в качестве примера приведены произведения растворимости для некоторых веществ.

Таблица 3.1. Произведение растворимости K_S^o в воде и показатель растворимости $p K_S^o$ некоторых сильных малорастворимых электролитов при комнатной температуре (25 °C)

Соединение	K_S^o	$p K_S^o = -\lg K_S^o$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	15,84
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1 \cdot 10^{-10}$	10
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,2
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,57
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	38,22
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	27,8
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20
Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	47,60
Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	17,88
K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	$2,2 \cdot 10^{-11}$	10,66
K ₂ [PtCl ₆]	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,96
Li ₂ CO ₃	$4,0 \cdot 10^{-3}$	2,40
Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,5

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	5,05
$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	7,4
PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$	8,98
PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	$1,0 \cdot 10^{-57}$	57
SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
SrSO_4	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,49

3.4. Условие образования осадков малорастворимых сильных электролитов

3.4.1. Условие образования осадков

Рассмотрим условие образования осадка малорастворимого сильного электролита вначале в частном случае - образование осадка сульфата бария BaSO_4 в водной среде. Произведение растворимости этой соли для чистой водной среды

$$K_S^o = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{const при } T = \text{const.}$$

Концентрации ионов бария $c(\text{Ba}^{2+})$ и сульфат-ионов $c(\text{SO}_4^{2-})$ в растворе сульфата бария в чистой воде одинаковы и равны концентрации c растворенного сульфата бария, независимо от того, является ли раствор насыщенным или ненасыщенным:

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

Назовем произведение концентраций ионов $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})$ **ионным произведением**.

В ненасыщенном растворе сульфата бария концентрации ионов $c(\text{Ba}^{2+})$ и $c(\text{SO}_4^{2-})$ меньше их концентрации S в насыщенном растворе, поэтому ионное произведение меньше произведения растворимости:

$$c(\text{Ba}^{2+}) < S, c(\text{SO}_4^{2-}) < S,$$

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) = c^2 < K_s^o = S^2.$$

Из ненасыщенного раствора осадок сульфата бария не выпадает.

Если ионное произведение будет больше произведения растворимости, то это означает, что концентрация ионов в растворе выше их молярной растворимости:

$$c(\text{Ba}^{2+}) > S, c(\text{SO}_4^{2-}) > S,$$

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > K_s^o = S^2,$$

т. е. раствор - пересыщенный. Осадок будет выпадать до тех пор, пока концентрации ионов станут равными их концентрации в насыщенном растворе, т. е. до тех пор, пока ионное произведение сравняется с произведением растворимости:

$$c(\text{Ba}^{2+}) = S, c(\text{SO}_4^{2-}) = S,$$

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) = K_s^o = S^2.$$

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

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > K_s^o(\text{BaSO}_4), \quad (3.4)$$

т. е. ионное произведение должно быть больше произведения растворимости.

Аналогично условию (3.4) можно указать условия образования осадков и для других малорастворимых сильных электролитов, например:

а) для тиоцианата серебра AgSCN ($K_s^o = 1,1 \cdot 10^{-12}$)

$$c(\text{Ag}^+)c(\text{NCS}^-) > K_s^o(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12};$$

б) для сульфида платины PtS ($K_s^o = 8 \cdot 10^{-73}$)

$$c(\text{Pt}^{2+})c(\text{S}^{2-}) > K_s^o(\text{PtS}) = 8 \cdot 10^{-73};$$

в) для ортофосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($K_s^o = 2,0 \cdot 10^{-29}$)

$$c(\text{Ca}^{2+})c(\text{PO}_4^{2-}) > K_s^o[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 2,0 \cdot 10^{-29};$$

г) для гидроксида марганца (IV) $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ($K_s^o = 1 \cdot 10^{-56}$)

$$c(\text{Mn}^{4+})c(\text{OH}^-)^4 > K_S^o [\text{Mn}(\text{OH})_4] = 1 \cdot 10^{-56};$$

д) для гексанитрокобальтата (III) натрия и калия $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ($K_S^o = 2,2 \cdot 10^{-11}$)

$$c(\text{Na}^+)c(\text{K}^+)^2c\{[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}\} > K_S^o \{\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\} = 2,2 \cdot 10^{-11}$$

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

$$c^n(K^{m+})c^m(A^{n-}) > K_S^o (K_nA_m) \quad (3.5)$$

т. е. ионное произведение должно быть больше произведения растворимости сильного малорастворимого электролита.

Если ионное произведение меньше произведения растворимости, то осадок не выпадает.

3.4.2. Дробное осаждение и дробное растворение осадков

Учет величин K_S^o , S и условия (3.5) позволяет осуществлять **избирательное осаждение** различных ионов, что широко используется в качественном химическом анализе.

Так, например, прибавление насыщенного водного раствора сульфата кальция CaSO_4 к водным растворам солей катионов стронция Sr^{2+} , свинца Pb^{2+} , бария Ba^{2+} приводит к помутнению растворов вследствие образования осадков сульфатов стронция SrSO_4 , свинца PbSO_4 или бария BaSO_4 соответственно, поскольку эти сульфаты менее растворимы в воде, чем сульфат кальция. В то же время прибавление насыщенного водного раствора сульфата бария к растворам солей кальция, стронция и свинца не вызывает образование осадков соответствующих сульфатов и помутнение раствора. Эти явления можно объяснить, если сравнить произведения растворимости сульфатов кальция, стронция, свинца, бария и учесть условие (3.5).

Действительно, при комнатной температуре произведение растворимости указанных сульфатов уменьшается в последовательности:

$$K_s^o(\text{CaSO}_4)=2,5 \cdot 10^{-5} > K_s^o(\text{SrSO}_4)=3,2 \cdot 10^{-7} > K_s^o(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8} > K_s^o(\text{BaSO}_4)=1,1 \cdot 10^{-10}.$$

В насыщенном водном растворе сульфата кальция концентрация сульфат-ионов равна $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а в насыщенном водном растворе сульфата бария - $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л, т. е. примерно на два порядка меньше. Прибавим к раствору какой-то соли бария насыщенный раствор сульфата кальция (или наоборот). Чтобы из раствора начал выпадать осадок сульфата бария, необходимо выполнение условия (3.4), т. е. ионное произведение

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Но концентрация сульфат-ионов $c(\text{SO}_4^{2-}) \approx 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (полагая, что смешение растворов мало влияет на концентрацию насыщенного раствора сульфата кальция). Тогда концентрацию ионов бария $[\text{Ba}^{2+}]$, выше которой будет наблюдаться выпадение осадка сульфата бария, можно рассчитать следующим образом:

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

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

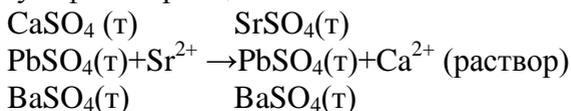
При такой концентрации ионов бария будет наблюдаться образование осадка в насыщенном растворе сульфата кальция. Это очень низкая концентрация, значительно ниже, чем даже в насыщенном водном растворе чистого сульфата бария ($1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Поэтому при содержании ионов бария в растворе $c(\text{Ba}^{2+}) > 0,22 \cdot 10^{-7}$ моль/л прибавление насыщенного раствора сульфата кальция и приводит к образованию осадка и помутнению раствора.

Рассуждая аналогичным образом, можно объяснить, почему наблюдается помутнение растворов вследствие образования осадков сульфатов при прибавлении: насыщенного

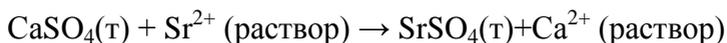
раствора сульфата кальция к растворам солей стронция и свинца (помимо растворов солей бария), насыщенного раствора сульфата стронция к растворам солей свинца и бария; насыщенного раствора сульфата свинца к растворам солей бария.

На основе сопоставления значений K_s^o , S с учетом условия (4.5) можно также объяснить явление **избирательного (дробного) растворения** того или иного малорастворимого сильного электролита, находящегося в смеси с осадками других малорастворимых сильных электролитов.

Пусть, например, имеется смесь осадков сульфатов кальция, свинца и бария в водной среде. Если в эту систему прибавить раствор соли стронция Sr^{2+} , то кальций из осадка перейдет в раствор, а стронций, наоборот, перейдет в осадок в виде сульфата стронция:



т. е. в системе протекает гетерогенная реакция



Объясняется это тем, что растворимость сульфата стронция меньше растворимости сульфата кальция. Сульфаты свинца и бария останутся в осадке, так как их растворимость меньше растворимости сульфата стронция.

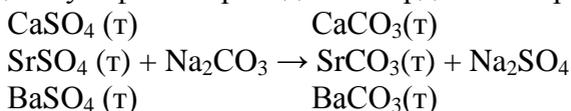
Чем больше различие между значениями произведения растворимости однопипных малорастворимых сильных электролитов, тем легче можно провести селективное осаждение или селективное растворение.

3.4.3. Перевод одних малорастворимых электролитов в другие

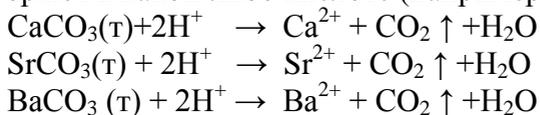
При проведении анализа иногда возникает необходимость перевести малорастворимые осадки в другие, также малорастворимые осадки.

Так, например, при систематическом анализе катионов для отделения катионов кальция, стронция и бария от остальных катионов их осаждают разбавленной серной кислотой или растворами сульфатов, переводя в малорастворимые осадки сульфатов кальция CaSO_4 , стронция SrSO_4 и бария BaSO_4 . Осадок, состоящий из смеси этих сульфатов, отделяют от маточного раствора. Для открытия катионов кальция, стронция и бария в этой смеси ее необходимо перевести в растворимое состояние и в полуденном растворе идентифицировать каждый из указанных катионов с помощью той или иной реакции. Однако сульфаты кальция, стронция и бария не растворяются ни в воде, ни в кислотах, ни в щелочах.

Для перевода катионов кальция, стронция и бария в раствор из осадка смеси их сульфатов эту смесь обрабатывают при нагревании раствором соды Na_2CO_3 . При такой обработке твердые сульфаты переходят в твердые же карбонаты:

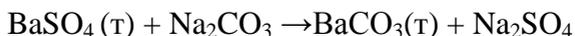


Образовавшуюся нерастворимую в воде смесь карбонатов растворяют в какой-либо кислоте (например, в уксусной):



Катионы кальция, стронция и бария при этом переходят в раствор, в котором их затем открывают различными реакциями.

Рассмотрим превращение твердых сульфатов в твердые карбонаты на примере перевода сульфата бария BaSO_4 в карбонат бария:



Произведения растворимости сульфата и карбоната бария равны соответственно $1,1 \cdot 10^{-10}$ и $4,0 \cdot 10^{-10}$. Чтобы сульфат бария растворялся и затем переходил в осадок в форме карбоната бария, необходимо в соответствии с уравнением (4.5) выполнение следующих условий:

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) < 1,1 \cdot 10^{-10},$$

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-}) > 4,0 \cdot 10^{-10}.$$

Поскольку ионное произведение $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})$ при этом меньше произведения растворимости сульфата бария, то он будет растворяться, а поскольку ионное произведение $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-})$ больше произведения растворимости карбоната бария, то перешедшие в раствор катионы бария будут осаждаться в форме карбоната бария. Сульфат-ионы станут накапливаться в растворе и их необходимо периодически удалять.

В равновесном растворе над осадком сульфата бария концентрация ионов бария равна

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

Следовательно, для образования осадка карбоната бария необходимо, чтобы концентрация карбонат-ионов CO_3^{2-} превышала величину

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_s^o(\text{BaCO}_3)/[\text{Ba}^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-10}/1,05 \cdot 10^{-5} = 3,81 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Это значение соответствует очень низкой концентрации карбонат-ионов в растворе, которую легко превзойти на несколько порядков путем введения соды Na_2CO_3 в раствор. При большом избытке карбонат-ионов $c(\text{CO}_3^{2-}) > 3,81 \cdot 10^{-5}$ моль/л ионное произведение $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-})$ будет во много раз превышать произведение растворимости карбоната бария и последний выпадает в осадок. За счет этого в растворе понижается концентрация ионов бария $c(\text{Ba}^{2+})$, увлекаемых в осадок карбоната бария, так что ионное произведение $c(\text{Ba}^{2+})c$

(SO_4^{2-}) становится меньше произведения растворимости сульфата бария, который будет поэтому растворяться. Перешедшие в раствор ионы Ba^{2+} снова осаждаются в форме карбоната бария. Процесс продолжается до тех пор, пока практически весь твердый сульфат бария превратится в твердый карбонат бария.

Операцию обработки осадка сульфата бария раствором соды при нагревании (нагревание применяют для повышения скорости процесса) повторяют несколько раз, периодически удаляя раствор, в котором накапливаются сульфат-ионы, поскольку они препятствуют растворению сульфата бария.

Аналогичным образом осуществляется и перевод твердых сульфатов кальция и стронция в твердые карбонаты кальция и стронция.

3.5. Влияние добавок посторонних электролитов на растворимость малорастворимых сильных электролитов

3.5.1. Влияние добавок электролита с одноименным ионом

Рассмотрим гетерогенное равновесие



Это равновесие характеризуется константой равновесия - произведением растворимости $K_S^o = \text{const}$ при $T = \text{const}$. Введем в систему растворимый электролит, содержащий одноименные ионы (SO_4^{2-} или Ba^{2+}), например, ионы SO_4^{2-} . Тогда концентрация этих ионов в растворе увеличится по сравнению с исходной концентрацией $[\text{SO}_4^{2-}]$, обусловленной растворимостью чистого сульфата бария. Но произведение растворимости - величина постоянная при постоянной температуре:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{const} \text{ при } T = \text{const}.$$

Поэтому рост $[\text{SO}_4^{2-}]$ приведет к уменьшению концентрации ионов бария $[\text{Ba}^{2+}]$, т. е. растворимость сульфата бария уменьшится.

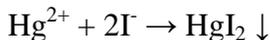
Аналогичное рассмотрение можно провести для любого другого электролита.

Таким образом, введение в раствор электролита, содержащего одноименные с осадком ионы, не образующие с ним растворимые комплексные соединения, понижает растворимость малорастворимого сильного электролита, т. е. увеличивает полноту осаждения вещества.

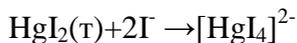
К такому же выводу можно прийти и на основе учета принципа смещения подвижного равновесия Ле Шателье-Брауна. Однако этот принцип позволяет сделать лишь качественное заключение о том, в какую сторону смещается равновесие при введении одноименных ионов в раствор, тогда как использование произведения растворимости и концентраций дает возможность получить количественные результаты.

Заметим, однако, что если вводимые одноименные с осадком ионы образуют с ним растворимые комплексные соединения, то при достаточно большом избытке этих ионов наблюдается не понижение растворимости вещества, а, наоборот, растворение осадка.

Так, например, в присутствии иодид-ионов Γ ионы двухвалентной ртути Hg^{2+} дают красный осадок иодида ртути(II):

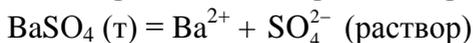


При избытке иодид-ионов в растворе гетерогенное равновесие $\text{HgI}_2(\text{т}) = \text{Hg}^{2+} + 2\Gamma$ (раствор) не смещается, однако, влево, как следовало бы ожидать, исходя из принципа смещения подвижного равновесия Ле Шателье-Брауна. Наблюдается, наоборот, растворение осадка вследствие образования растворимых комплексных тетраиодомеркурат (II) - ионов $[\text{HgI}_4]^{2-}$:



3.5.2. Влияние добавок постороннего (индифферентного) электролита

Рассмотрим то же гетерогенное равновесие



Введем в систему какие-то растворимые электролиты, не содержащие одноименных с осадком ионов (например, KCl, NaCl, NaNO₃, NH₄Br и т. д.). При этом общее число ионов в растворе возрастает, увеличиваются силы электростатического взаимодействия между всеми ионами и повышается ионная сила раствора $I_c = 0,5 \sum c_i z_i^2$, где все символы имеют обычный смысл.

В этом случае коэффициенты активности $f(\text{Ba}^{2+})$ и $f(\text{SO}_4^{2-})$ уже могут заметно отличаться от единицы, поэтому произведение растворимости следует выражать уже не через равновесные концентрации ионов $[\text{Ba}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$, а через их равновесные активности $a(\text{Ba}^{2+})$ и $a(\text{SO}_4^{2-})$:

$$K_s^o = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) = \text{const.}$$

Учитывая, что $a(\text{Ba}^{2+}) = f(\text{Ba}^{2+})[\text{Ba}^{2+}]$ и $a(\text{SO}_4^{2-}) = f(\text{SO}_4^{2-})[\text{SO}_4^{2-}]$, имеем:

$$K_s^o = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] f(\text{Ba}^{2+}) f(\text{SO}_4^{2-}) = \text{const.} \quad (3.6)$$

При не слишком высоких концентрациях растворов с ростом ионной силы раствора I_c коэффициенты активности ионов уменьшаются (становятся меньше единицы) в соответствии с уравнением второго приближения теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I_c} / (1 + \sqrt{I_c}).$$

Но величина K_s^0 в уравнении (3.6) должна оставаться постоянной при постоянной температуре. Поэтому уменьшение произведения $f(\text{Ba}^{2+})f(\text{SO}_4^{2-})$ в формуле (4.6) должно компенсироваться увеличением произведения $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ за счет возрастания равновесных концентраций $[\text{Ba}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$, т. е. происходит повышение растворимости осадка сульфата бария.

Аналогичные рассуждения справедливы для любого малорастворимого сильного электролита.

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

При не очень больших значениях ионной силы раствора (картина, достаточно часто встречающаяся для аналитических систем) **введение посторонних электролитов обычно повышает растворимость осадка**, так как уменьшаются коэффициенты активности ионов. При больших значениях ионной силы раствора возможно не увеличение, а, наоборот, уменьшение растворимости осадка при введении в систему посторонних электролитов, так как при высоких ионных силах раствора, как было показано выше (см. гл. 3), коэффициенты активности ионов могут быть больше единицы. В общем случае следует говорить об изменении растворимости осадков.

Солевой эффект проявляется всегда, также и при введении в гетерогенную систему таких электролитов, которые имеют с осадком одноименные ионы. Однако солевой эффект в меньшей степени изменяет растворимость осадка (в несколько раз) по сравнению с влиянием одноименных ионов (в несколько десятков и в сотни раз).

3.6. Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение

При использовании аналитических реакций, основанных на образовании осадков, первостепенное значение имеет полнота осаждения вещества из раствора. Обычно добиваются такой полноты осаждения, чтобы остаточное содержание в растворе осаждаемого вещества не превышало $\sim 10^{-6}$ моль/л. В таких случаях осаждение обычно считают полным для веществ, обладающих не слишком большой молекулярной массой.

Полнота осаждения осадков и их растворимость (а также и чистота) зависят от ряда факторов, важнейшими из которых являются: природа осаждаемого вещества, осадителя, растворителя; концентрация реагентов; температура; pH среды; присутствие посторонних веществ, как имеющих, так и не имеющих одноименные ионы с осадком; условия осаждения (быстрое или медленное образование осадка, осаждение из разбавленных или концентрированных растворов, при перемешивании или без перемешивания и т. д.); характер образующегося осадка (аморфный, кристаллический, мелкозернистый, крупнозернистый, рыхлый, плотный и т. п.); возможность протекания побочных реакций; продолжительность выдерживания осадка с маточником.

Влияние добавок посторонних веществ было рассмотрено в предыдущем разделе.

Процесс электролитической диссоциации - эндотермический, идет с поглощением теплоты, так как для разрыва молекулы (или кристалла) на ионы необходимо затратить определенную энергию. Повышение температуры, следовательно, должно способствовать этому процессу, т. е. приводить к увеличению растворимости. Однако ионы, на которые распадается молекула электролита, в растворе сольватируются (в водных растворах - гидратируются), т. е. окружают себя молекулами растворителя, образуя часто

довольно прочные сольватоконплексы. Сольватация - процесс экзотермический, идет с выделением теплоты. Рост температуры затрудняет сольватацию. Оба процесса - распад на ионы и сольватация ионов - по разному, таким образом, зависят от температуры, поэтому суммарно растворимость электролита увеличивается с ростом температуры в меньшей мере, чем это наблюдалось бы при отсутствии сольватации. Бели в энергетическом отношении сольватационные процессы преобладают над процессом ионизации, то возможно даже уменьшение растворимости с ростом температуры.

Во многих аналитически значимых случаях растворимость увеличивается с повышением температуры.

Большую роль при осаждении или растворении осадка играет рН среды, особенно тогда, когда осаждаемое вещество обладает выраженными кислотно-основными свойствами и вступает в реакции с кислотами или основаниями. Так, например, малорастворимые в чистой воде гидроксиды или карбонаты ряда металлов при понижении рН раствора (т. е. при действии кислот) растворяются. Фактически в таких случаях речь идет не о физическом растворении осадков, а об их химических реакциях с кислотами или основаниями, приводящих к образованию новых продуктов реакции. К аналогичным результатам приводят и реакции комплексообразования, например, упоминавшаяся выше реакция растворения иодида ртути (II) HgI_2 в присутствии избытка иодид-ионов I.

Обычно, особенно в количественном анализе, осадительные аналитические реакции проводят в таких условиях, которые обеспечивают наибольшую полноту выпадения осадка стехиометрического состава, содержащего минимум примесей посторонних веществ, и исключающих протекание побочных процессов.

Глава 4

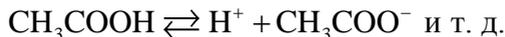
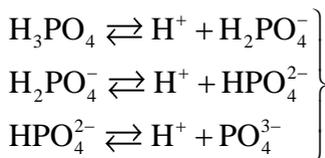
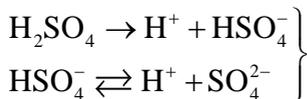
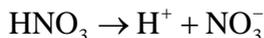
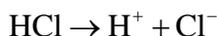
Кислотно-основные равновесия и их роль в аналитической химии (в аналитике)

4.1. Протолитические равновесия.

Понятие о протолитической теории кислот и оснований

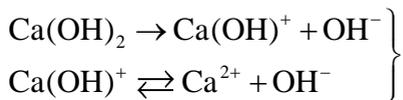
Со времени становления (1883-1887) теории электролитической диссоциации С. А. Аррениуса принято считать, что кислота - это вещество, выделяющее при ионизации (диссоциации на ионы) ион водорода H^+ , а основание - это вещество, выделяющее при ионизации гидроксид-ион (гидроксильный ион) OH^- .

Согласно этим представлениям типичными *кислотами* являются минеральные кислоты (хлороводородная HCl , азотная HNO_3 , серная H_2SO_4 , ортофосфорная H_3PO_4 и др.), органические кислоты, например, одноосновные карбоновые кислоты $RCOOH$, где R - органический радикал и т. д. Все они при диссоциации выделяют ион водорода:

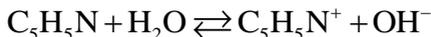


В соответствии с представлениями теории электролитической диссоциации к типичным **основаниям** относятся гидроксиды натрия $NaOH$, калия KOH , кальция

Ca(OH)₂, аммиак NH₃·H₂O в водных растворах и т. д. При ионизации они выделяют гидроксид-ионы:



Однако в рамках этих представлений в число оснований не включались многие вещества, которые в растворах ведут себя как основания. Так, например, пиридин, молекула которого не имеет гидроксильных групп, реагируя с водой, дает группы OH⁻



и ведет себя в растворе как слабое основание, хотя источником гидроксильных групп является не сама молекула пиридина, а молекула воды, в реакцию с которой вступила молекула пиридина.

Более общая **протолитическая теория кислот и оснований**, свободная от подобных недостатков, была предложена в 1923 г. и развита в последующие годы датским физико-химиком Й. Н. Бренстедом (1879-1947). По теории Й. Н. Бренстеда кислота является донором протона, а основание - акцептором протона; кислоты и основания существуют как сопряженные пары; протон H⁺ в водном растворе не существует, а образует ион H₃O⁺.

Сходные представления развивал несколько позже (1928) английский химик Т. М. Лоури (1874-1936). Поэтому протолитическую теорию кислот и оснований иногда называют теорией Бренстеда, а иногда - теорией Бренстеда-Лоури. Мы в дальнейшем будем придерживаться последней терминологии.

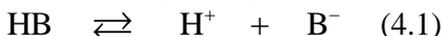
Следует отметить, что еще в 1907 г. швейцарский химик А. Вернер (1866-1919) развил теорию кислот и оснований, согласно которой к кислотам относятся соединения,

связывающие гидроксильные ионы OH^- из воды, а к основаниям - соединения, не способные присоединять ионы водорода H^+ . Эти взгляды близки к представлениям протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури.

Таким образом, согласно протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури, **кислота - это вещество, выделяющее при ионизации протоны, а основание - вещество, присоединяющее протоны.** В рамках этой теории кислотами и основаниями могут быть катионы, анионы или нейтральные молекулы.

Вещества - переносчики протонов называют **протолитами.**

Рассмотрим, следуя протолитической теории Бренстеда-Лоури, процесс обратимого перехода одноосновной кислоты в однокислотное основание в растворе:



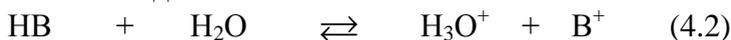
кислота основание

Здесь HВ и В^- являются соответственно кислотой и основанием, причем они называются **сопряженными** кислотой и основанием:

HВ - кислота, сопряженная с основанием В^+ ,

В^+ - основание, сопряженное с кислотой HВ .

Для водных растворов уравнение (4.1) можно представить в виде:



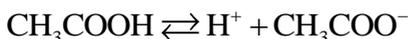
кислота 1 основание 2 кислота 2 основание 1

В данном случае сопряженными являются:

HВ (кислота 1) и В^- (основание 1),

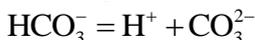
H_3O^+ (кислота 2) и H_2O (основание 2).

Например:



кислота (уксусная) основание (ацетат-ион)

Вещества, способные как присоединять, так и отдавать протоны, называются **амфолитами (или амфотерными веществами)**. Примерами амфолитов могут служить вода, дикарбонат-ион HCO_3^- , гидросульфид-ион HS^- и др. Так, дикарбонат-ион может отдавать протоны



или принимать их:



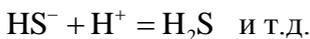
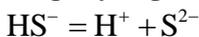
Вода, как указывалось выше, также способна либо отдавать протоны



либо присоединять их:

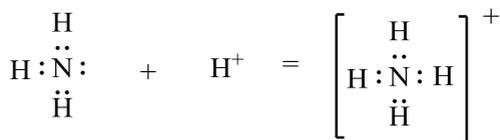


Аналогично в случае гидросульфид-иона:



Еще более общей является теория кислот и оснований американского ученого Г. Н. Льюиса, предложенная им в 1926 г. Согласно этой **теории кислот и оснований Льюиса кислота - соединение, способное принять электронную пару с образованием ковалентной связи, а основание - соединение, способное предоставить электронную пару для образования ковалентной связи.**

Типичный пример - аммиак NH_3 и протон H^+ , дающие катион аммония :



Основание
по Льюису

кислота по Льюису

Атом азота молекулы аммиака имеет четыре электронные пары (обозначенные двумя точками), три из которых заняты в трех ковалентных связях NH. Четвертая электронная пара свободна и может быть предоставлена для образования ковалентной связи с протоном, не имеющем электронной пары и способным принять ее с образованием четвертой ковалентной связи NH, что приводит к возникновению, иона аммония. Таким образом, аммиак является основанием по Льюису, а ион водорода - кислотой по Льюису.

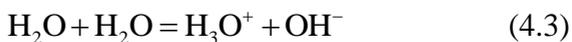
Теория кислот и оснований Льюиса получила широкое распространение.

Существуют и другие взгляды на природу и классификацию кислот и оснований.

В дальнейшем будем пользоваться преимущественно протолитической теорией кислот и оснований Бренстеда-Лоури.

4.2. Протолитические равновесия в воде

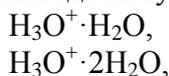
Согласно современным представлениям в жидкой воде осуществляется протолитическое равновесие - автопротолиз воды:



или упрощенно для краткости записи



По некоторым данным в равновесии с ионами гидроксония H_3O^+ в жидкой воде могут находиться также ионы



однако их равновесная концентрация, по-видимому, невелика.

Вода - слабый электролит, поэтому за константу химического равновесия (4.3) можно приближенно принять концентрационную константу химического равновесия K_c , выраженную через равновесные концентрации участников

реакции:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

и далее:

$$K_c [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

При постоянной температуре $T = \text{const}$ константа химического равновесия постоянна: $K_c = \text{const}$. Концентрация воды в чистой воде также постоянна и равна 55,55 моль/л, т. е. $[\text{H}_2\text{O}] = 55,55 = \text{const}$. Произведение $K_c [\text{H}_2\text{O}]$ двух постоянных величин - также постоянная величина, которую обозначим символом K_w

$$K_c [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = K_w.$$

Тогда для автопротолиза воды имеем:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (4.4)$$

или упрощенно:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (4.4)$$

Величина K_w , называется **константа автопротолиза воды или ионное произведение воды**. Она постоянна при постоянной температуре. При комнатной температуре ($25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$) числовое значение K_w равно

$$K_w = 1,008 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}.$$

При повышении температуры степень ионизации жидкой воды увеличивается и значение K_w , растет, что иллюстрируется данными табл. 4.1.

Таблица 4.1. Изменение значений ионного произведения воды рН нейтральных водных растворов в зависимости от температуры

Температура, °С	K_w	рН
5	$0,1846 \cdot 10^{-14}$	7,37
20	$0,6809 \cdot 10^{-14}$	7,08
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	7,00
60	$9,614 \cdot 10^{-14}$	6,50
100	$59,0 \cdot 10^{-14}$	6,12

Так как числовые значения K_w очень маленькие, то вместо них принято использовать отрицательный десятичный логарифм («силовой показатель») величины K_w . При комнатной температуре

$$pK_w = -\lg K_w = -\lg 10^{-14} = 14 \quad (4.5)$$

Поскольку в соответствии с формулой (4.3) в чистой жидкой воде концентрации ионов водорода и ионов гидроксила одинаковы $[H_3O^+] = [OH^-]$, то при комнатной температуре, учитывая (4.4'), (4.5) и то, что $K_w = 10^{-14}$, имеем для чистой жидкой воды:

$$\left. \begin{aligned} [H_3O^+] &= [OH^-] = 10^{-7}, \\ pH &= -\lg [H_3O^+] = -\lg 10^{-7} = 7, \\ pOH &= -\lg [OH^-] = -\lg 10^{-7} = 7, \end{aligned} \right\} (4.6)$$

$$pK_w = pH + pOH = 14. \quad (4.7)$$

Таким образом, **при комнатной температуре:**

- ✓ в кислых водных растворах $pH < 7$,
- ✓ в нейтральных водных растворах $pH = 7$,
- ✓ в щелочных водных растворах $pH > 7$.

С изменением температуры значения рН нейтральных водных растворов несколько меняются (см. табл. 4.1). Так, например, если при комнатной температуре рН = 7 соответствует нейтральной среде, то при 100 °С в нейтральных водных растворах рН = 6,12, а рН = 7 будет уже соответствовать слабо щелочным растворам. Напротив, при 5°С нейтральные водные растворы имеют рН = 7,37, тогда как величина рН = 7 отвечает слабо кислой среде. Указанные изменения относительно невелики, однако при точных измерениях и расчетах их следует учитывать.

В соотношениях (4.4), (4.4'), (4.6) фигурируют равновесные концентрации ионов водорода и гидроксильных групп. Более строгими являются соотношения, выраженные через равновесные активности ионов:

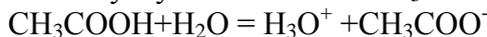
$$\left. \begin{aligned} \text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+), \text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-), \\ K_w = a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-) \end{aligned} \right\} \text{или упрощенно } K_w = a(\text{H}^+)a(\text{OH}^-) \quad (4.8)$$

Для сильно разбавленных кислых и щелочных растворов результаты расчетов по формулам (4.4), (4.4'), (4.6), с одной стороны, и по формулам (4.8), с другой стороны, практически совпадают. Для концентрированных растворов могут наблюдаться заметные различия. В этих случаях для расчетов рН и рОН следует пользоваться соотношениями (4.8).

4.3. Характеристика силы слабых кислот и оснований. Константы кислотности, основности и их показатели

Слабые кислоты и основания, будучи слабыми электролитами, в водных растворах распадаются на ионы лишь в незначительной мере (степень диссоциации на ионы $\alpha \ll 1$). В их растворах устанавливается равновесие между ионами и непродиссоциированными молекулами.

Рассмотрим, например, равновесие в водном растворе слабого электролита - уксусной кислоты CH_3COOH :



Запишем выражение для константы K этого химического равновесия:

$$K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})a(\text{H}_2\text{O})},$$

где все активности - равновесные. Преобразуем это выражение, учитывая, что активность воды $a(\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$:

$$K a(\text{H}_2\text{O}) = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = K_a = \text{const при } T = \text{const}$$

где K_a - истинная термодинамическая константа химического равновесия, выраженная через равновесные активности участников реакции.

Поскольку для слабых электролитов степень диссоциации на ионы $\alpha \ll 1$, то коэффициенты активности близки к единице и поэтому

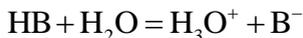
$$K_a \approx K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

где все концентрации - равновесные.

Таким образом, равновесие, устанавливающееся при диссоциации уксусной кислоты в воде, характеризуется константой равновесия K_c , которую можно назвать **константой диссоциации (ионизации) уксусной кислоты или константой кислотности уксусной кислоты**.

4.3.1. Константа кислотности и pH растворов слабых кислот

В общем случае в соответствии с протолитической теорией Бренстеда-Лоури согласно уравнения (4.2) имеем для диссоциации слабой одноосновной кислоты:



Истинной термодинамической константой K этого равновесия будет

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

где все активности - равновесные. Представим это соотношение в виде:

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

Обозначим, как и в предыдущем случае, произведение двух констант K и $a(\text{H}_2\text{O})$ через $K_a = Ka(\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$ при $T = \text{const}$.

Тогда

$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{B}^-)}{a(\text{HB})} \quad (4.9)$$

или приближенно:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}, \quad (4.10)$$

где все концентрации - равновесные. Здесь величина K_a называется **константой кислотной диссоциации (ионизации) или просто константой кислотности**.

Для многих слабых кислот числовые значения K_a очень малы, поэтому вместо величины K_a применяют **силовой показатель (или просто показатель)**:

$$pK_a = -\lg K_a.$$

Чем больше K_a (т. е. чем меньше pK_a), тем сильнее кислота.

Пусть исходная концентрация одноосновной кислоты HB равна c_a , α - степень ее диссоциации (ионизации) в растворе. Тогда равновесные концентрации ионов $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{B}^-]$ будут равны $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}^-] = \alpha c_a$, а равновесная концентрация кислоты $[\text{HB}] = c_a - \alpha c_a = c_a(1 - \alpha)$. Подставляя эти значения равновесных

концентраций в выражение для константы равновесия (4.10), получаем:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \frac{\alpha^2 c_a^2}{c_a(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c_a}{1-\alpha}.$$

Если вместо концентрации c_a использовать обратную ей величину V - разведение (разбавление), выражаемое в л/моль, $V=1/c_a$, то формула для K_a будет иметь вид:

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

Это соотношение, а также выражение

$$K_a = \frac{\alpha^2 c_a}{1-\alpha} \quad (4.11)$$

описывают **закон разведения (или закон разбавления) Оствальда** для слабого бинарного электролита. При $\alpha \ll 1$ (типичный случай во многих аналитических системах)

$$K_a \approx \alpha^2 c_a, \alpha = (K_a / c_a)^{1/2}.$$

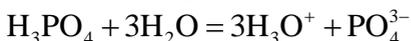
Нетрудно показать, что в общем случае для слабого электролита любого состава $K_n A_m$, распадающегося на ионы по схеме



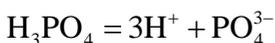
закон разведения Оствальда описывается соотношением

$$K = n^n m^m c^{m+n-1} \frac{\alpha^{m+n}}{1-\alpha}, \quad (4.11')$$

где c - исходная концентрация слабого электролита, например, слабой кислоты. Так, для ортофосфорной кислоты H_3PO_4 ($n = 3$, $m = 1$), суммарно распадающейся на ионы по схеме



или упрощенно:



можно записать :

$$K = 3^3 1^1 c^{1+3-1} \frac{\alpha^{1+3}}{1-\alpha} = \frac{27c^3 \alpha^4}{1-\alpha}.$$

Для бинарного электролита соотношение (4.11') переходит в (4.11). При $a \ll 1$ имеем:

$$K \approx n^n m^m c^{m+n-1} \alpha^{m+n} \quad (4.11'')$$

Найдем равновесную величину рН раствора одноосновной кислоты НВ. Равновесная концентрация ионов водорода

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c_a = (K_a / c_a)^{1/2} c_a = (K_a c_a)^{1/2}.$$

Отсюда:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(K_a c_a)^{1/2} = -0,5(\lg K_a + \lg c_a) = 0,5(-\lg K_a - \lg c_a).$$

Используя обозначения $-\lg K_a = \text{p}K_a$ и $-\lg c_a = \text{p}c_a$

получаем:

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_a + \text{p}c_a). \quad (4.12)$$

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

Рассчитаем рН раствора уксусной кислоты с исходной концентрацией, равной 0,01 моль/л.

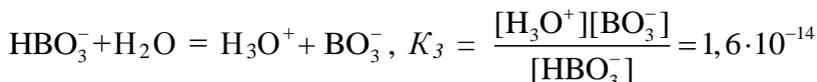
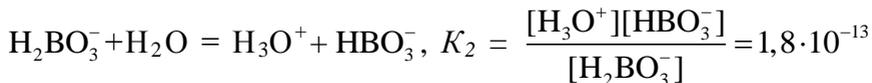
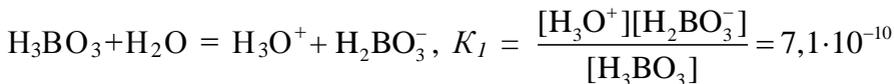
При комнатной температуре для уксусной кислоты $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$ и $\text{p}K_a = 4,76$.

Согласно формуле (4.12) можно записать:

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_a + \text{p}c_a) = 0,5(4,76 - \lg 0,01) = 0,5(4,76 + 2) = 3,38.$$

Аналогичное рассмотрение можно провести и для равновесий в растворе любой слабой **многоосновной** кислоты.

Многоосновные кислоты диссоциируют на ионы ступенчато, в несколько стадий, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия **константой ступенчатой кислотной диссоциации**. Так, например, в растворах ортоборной кислоты H_3BO_3 устанавливаются равновесия (значения констант приведены для 25 °С):



Константа кислотной диссоциации каждой последующей ступени меньше константы диссоциации предыдущей ступени - обычно на несколько порядков.

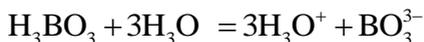
Произведение всех констант ступенчатой диссоциации равно полной константе кислотной диссоциации K:

$$K_1 K_2 \dots K_n = K.$$

Так, нетрудно видеть, что для ортоборной кислоты величина

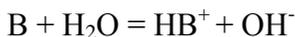
$$K_1 K_2 K_3 = K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BO}_3^{3-}]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} = 2,04 \cdot 10^{-36}$$

есть полная константа кислотной диссоциации по схеме:



4.3.2 Константа основности и pH растворов слабых оснований

В соответствии с протолитической теорией кислот и оснований Бренстеда-Лоури в общем случае для ионизации однокислотного слабого основания В в водных растворах можно записать:



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

$$K = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Поступая аналогично предыдущему, получаем:

$$K [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = K_b = \text{const при } T = \text{const}$$

как произведение двух постоянных $K = \text{const}$ и $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$. Назовем величину K_b , равную, таким образом,

$$K_b = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}, \quad (4.13)$$

константой диссоциации (ионизации) слабого однокислотного основания или просто константой основности этого основания, а величину

$$pK_b = -\lg K_b,$$

- силовым показателем (или просто показателем) константы основности.

Согласно закону разведения Оствальда в рассматриваемом случае (аналогично соотношению (4.11))

$$K_b = \frac{\alpha^2 c_b}{1 - \alpha},$$

где α - степень ионизации однокислотного слабого основания, а c_b - его исходная концентрация. Поскольку для слабого основания $\alpha \ll 1$, то

$$K_b \approx \alpha^2 c_b \text{ и } \alpha = (K_b / c_b)^{1/2}.$$

Найдем равновесное значение рН водного раствора рассматриваемого однокислотного основания при комнатной температуре. В соответствии с формулой (4.7) имеем:

$$\text{pH} = pK_w - \text{pOH} = 14 - \text{pOH}.$$

Определим величину $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$. Очевидно

$$[\text{OH}^-] = \alpha c_b = (K_b / c_b)^{1/2} c_b = (K_b c_b)^{1/2},$$

$$-\lg [\text{OH}^-] = 0,5(-\lg K_b - \lg c_b)$$

Используя показатели $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$, $\text{p}K_b = -\lg K_b$ и $\text{p}c_b = -\lg c_b$, получаем: $\text{pOH} = 0,5(\text{p}K_b + \text{p}c_b)$. Подставляя это выражение в вышенаписанную формулу для pH , приходим к соотношению

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,5(\text{p}K_b + \text{p}c_b).$$

Итак, равновесное значение pH в растворе слабого однокислотного основания можно рассчитать по формуле (4.15):

$$\text{pH} = 14 - 0,5(\text{p}K_b + \text{p}c_b). \quad (4.15)$$

Рассчитаем pH в 0,01 моль/л водном растворе аммиака, для которого при комнатной температуре $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ и $\text{p}K_b = 4,76$.

В водном растворе аммиака устанавливается равновесие:



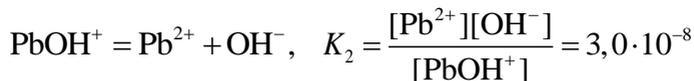
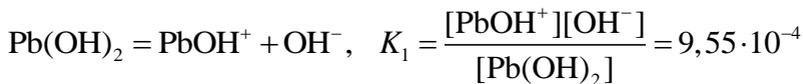
которое в основном сдвинуто влево, так что степень ионизации аммиака $\alpha \ll 1$. Следовательно, для расчета величины pH можно воспользоваться соотношением (4.15):

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - 0,5(\text{p}K_b + \text{p}c_b) = \\ &= 14 - 0,5(4,76 - \lg 0,01) = 14 - 0,5(4,76 + 2) = 14 - 3,38 = 10,62 \end{aligned}$$

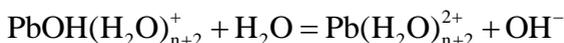
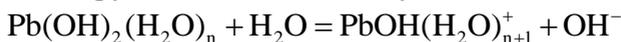
Аналогичное рассмотрение можно довести и для любого слабого **поликислотного** основания. Правда, при этом получаются более громоздкие выражения.

Слабые поликислотные основания, как и слабые многоосновные кислоты, диссоциируют ступенчато, причем каждой ступени диссоциаций также отвечает своя константа ступенчатой диссоциации основания - ступенчатая константа основности.

Так, например, гидроксид свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в водных растворах распадается на ионы в две стадии:



Те же равновесия можно записать и по другому, придерживаясь (в рамках протолитической теории) определения основания как вещества, присоединяющего протон, в данном случае - акцептирующего его от молекулы воды:



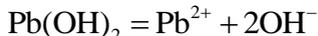
Ступенчатые константы основности при этом можно представить в виде:

$$K_1 = \frac{[\text{PbOH}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Pb(OH)}_2(\text{H}_2\text{O})_n]} = 9,55 \cdot 10^{-4},$$

$$K_2 = \frac{[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{n+2}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{PbOH}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}^+]} = 3,0 \cdot 10^{-8}.$$

При такой записи указанных равновесий предполагается, что протон от молекулы воды переходит к гидроксильной группе с образованием молекулы воды ($\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), в результате чего количество молекул воды около атома свинца (II) увеличивается на единицу, а число гидроксильных групп, связанных с атомом свинца (II), уменьшается также на единицу на каждой ступени диссоциации.

Произведение $K_1 K_2 = K = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 / [\text{Pb(OH)}_2] = 2,865 \cdot 10^{-11}$, где K - константа полной диссоциации по схеме



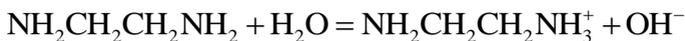
или по записанной по другому схеме



что в итоге приводит к тому же результату.

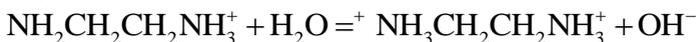
Другой пример - органическое основание этилендиамин

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, подвергающееся ионизации в водном растворе в две ступени. Первая ступень:



$$K_1 = \frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]} = 1,2 \cdot 10^{-4}.$$

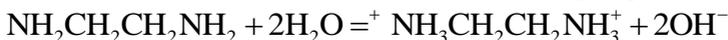
Вторая ступень:



$$K_2 = \frac{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+]} = 9,8 \cdot 10^{-8}.$$

Произведение $K_1 K_2 = \frac{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]} = 11,76 \cdot 10^{-12}$ -

константа полной диссоциации. Она соответствует равновесию



Числовые значения констант равновесия приведены выше для комнатной температуры.

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

В табл. 4.2 приведены числовые значения констант кислотности и основности некоторых слабых кислот и оснований.

Таблица 4.2. Истинные термодинамические константы ионизации в водных растворах некоторых кислот и оснований.

K_a - константа кислотности, K_b - константа основности,

K_1 - константа диссоциации по первой ступени,

K_2 - константа диссоциации по второй ступени и т. д.

Константы диссоциации слабых кислот		
Кислота	K_a	$\text{p} K_a = -\lg K_a$

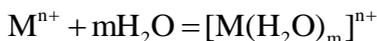
Азотистая HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Аминоуксусная $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Бензойная $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная (ортоборная) H_3BO_3		9,15
	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$	12,74
	$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$	13,80
Тетраборная $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	3,74
	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-4}$	7,70
Муравьиная HCOOH	$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-8}$	3,75
Мышьяковая H_3AsO_4	$1,8 \cdot 10^{-4}$	2,25
	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-3}$	
	$K_2 = 1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
	$K_3 = 2,95 \cdot 10^{-12}$	11,52
Пероксид водорода H_2O_2		
Салициловая <i>o</i> - $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
		13,59
Сероводородная H_2S	$K_2 = 2,6 \cdot 10^{-14}$	
	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильная HCN		
Угльная H_2CO_3	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		10,32
Уксусная CH_3COOH	$K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	
Фосфорная (орто-) H_3PO_4	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$	
	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	2,15
		7,21
Щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_3 = 5,6 \cdot 10^{-13}$	12,30

	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Константы диссоциации слабых оснований		
Основание	K_b	$p K_b = -\lg K_b$
Аммиак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бария гидроксид $\text{Ba}(\text{OH})_2$	$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Гексаметилентетрамин (уротропин) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Гидразин N_2H_4	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин NH_2OH	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Диэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Кальция гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Карбамид (мочевина) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
Метиламин CH_3NH_2	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Свинца гидроксид $\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 = 9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
	$K_2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Серебра гидроксид AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Тиокарбамид (тиомочевина) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Хинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	$7,4 \cdot 10^{-10}$	9,13
Этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Этилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-4}$	3,92
	$K_2 = 9,8 \cdot 10^{-8}$	7,01

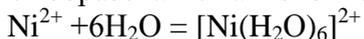
4.4. Гидролиз. Константа и степень гидролиза. Вычисление значений pH растворов солей, подвергающихся гидролизу

Ионы растворенного вещества могут по-разному взаимодействовать с молекулами растворителя (сольвента). Если при взаимодействии ионов растворенного вещества с

молекулами растворителя ионы окружаются нейтральными молекулами растворителя с образованием **сольватокompлекса**, то такое явление называется **сольватацией**, а для водных растворов - **гидратацией**. Типичный процесс гидратации - образование аквакомплексов $[M(H_2O)_m]^{n+}$ в водных растворах, в которых содержатся катионы металла M^{n+} :



Так, например, может образоваться аквакомплекс никеля(II):



От явлений сольватации и гидратации следует отличать процессы **сольволиза и гидролиза**, при которых молекулы растворителя (например, воды), взаимодействуя с ионами растворенного вещества, разлагаются на составные части (также ионы), вступающие в реакцию с ионами растворенного вещества. Примером реакции гидролиза может служить взаимодействие с водой тех же катионов никеля Ni^{2+} в водном растворе по схеме:



В этой схеме для краткости не указаны молекулы воды, окружающие катион никеля(II).

Таким образом, **сольволиз - это процесс взаимодействия растворенного вещества с ионами, образующимися при ионизации молекул растворителя во время этого процесса.**

Гидролиз - частный случай сольволиза.

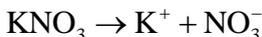
Если с молекулами воды реагируют ионы растворенной соли, то в этом случае **под гидролизом подразумевают взаимодействие ионов растворенной соли с протонами или гидроксильными группами нейтральных (непродиссоциированных) молекул воды.**

Дословно гидролиз означает «разложение водой».

Гидролизу в водных растворах подвергаются соли, содержащие катионы слабых оснований и анионы слабых кислот. Соли, содержащие катионы сильных оснований и

анионы сильных кислот, в водных растворах практически не гидролизуются.

Так, например, сильные электролиты NaCl , KNO_3 распадаются на катионы Na^+ , K^+ и анионы Cl^- и NO_3^- :



Ионы натрия и калия - это катионы сильных оснований (щелочей) NaOH и KOH соответственно. Они не подвергаются гидролизу. Точно так же хлорид- и нитрат-ионы являются анионами сильных кислот (в водных растворах) - хлороводородной HCl и азотной HNO_3 . Эти анионы в водных растворах не гидролизуются.

Напротив, при диссоциации, например, сильных электролитов хлорида аммония NH_4Cl или ацетата натрия CH_3COONa



в первом случае образуется катион аммония, являющийся катионом слабого основания NH_4Cl , а во втором случае - возникает ацетат-ион, являющийся анионом слабой кислоты CH_3COOH . Поэтому в водных растворах катион аммония NH_4^+ и ацетат-ион CH_3COO^- подвергаются гидролизу.

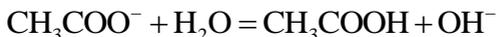
Если соль содержит одновременно катион слабого основания и анион слабой кислоты, то гидролизу подвергаются как катион, так и анион. Примерами могут служить ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ цианид аммония NH_4CN , гидролизующиеся в водных растворах как по катиону, так и по аниону.

Рассмотрим реакции гидролиза солей в водных растворах

а) В растворе ацетата натрия последний, как сильный электролит, попадает на ионы нацело:



Катионы натрия не гидролизуются, а образовавшиеся ацетат-ионы - гидролизуются

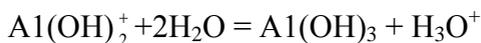
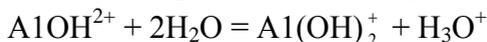
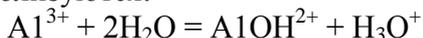


в результате чего выделяются гидроксильные ионы. Реакция среды становится слабо щелочной вследствие гидролиза аниона соли.

б) В растворе хлорида алюминия AlCl_3 эта соль также ионизируется полностью:

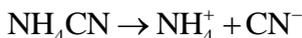


Образовавшиеся хлорид-ионы не гидролизуются, а катионы алюминия - гидролизуются:

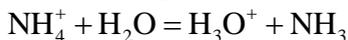


При гидролизе катиона рассматриваемой соли образуются ионы гидроксония. Среда становится кислой.

в) В растворе цианида аммония NH_4CN , который в воде является сильным электролитом

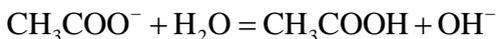
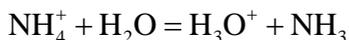
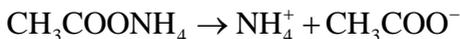


имеются ион аммония NH_4^+ - катион слабого основания NH_4OH и цианид-ион CN^- - анион слабой синильной кислоты HCN . Оба эти иона подвергаются гидролизу:



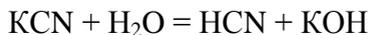
В данном примере гидролизуется как катион соли, так и ее анион.

Аналогично (и по катиону, и по аниону) гидролизуется ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, образованный катионом аммония слабого основания (аммиака) и ацетат-ионом - анионом слабой уксусной кислоты:

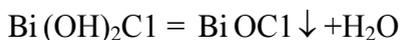


Реакция среды (значение рН раствора) в подобных случаях может быть различной (нейтральной, кислой или щелочной), в зависимости от природы катиона и аниона.

Продуктами реакций гидролиза могут быть как сильные, так и слабые электролиты. Например, при гидролизе цианида калия KCN образуется как слабый электролит - циановодородная (синильная) кислота HCN, так и сильный электролит - гидроксид калия KOH:

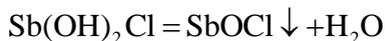


При гидролизе трихлорида висмута BiCl_3 , протекающем по схеме:



наряду с BiOCl образуется сильный электролит - хлороводородная кислота HCl.

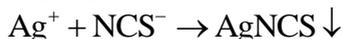
Реакции гидролиза иногда мешают проведению анализа. В таких случаях гидролиз **подавляют** введением в систему того или иного реагента, обычно имеющего одноименные ионы с продуктами гидролиза, или изменяя температуру. Так, например, хлорид сурьмы(III) SbCl_3 в воде гидролизуется с образованием малорастворимого оксохлорида SbOCl , выпадающего в осадок:



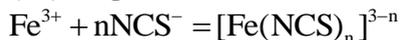
Для подавления гидролиза в этом случае в раствор прибавляют хлороводородную кислоту, которая смещает равновесие реакции гидролиза влево, что позволяет избежать выпадения осадка оксохлорида сурьмы. При этом сурьма(III) в растворе присутствует уже в виде растворимых хлоридных комплексов.

При определении висмута(III) в основном нитрате висмута (в субстанции или в таблетках препарата) навеску анализируемого образца переводят в раствор азотной кислоты, в присутствии которой гидролиз висмута(III) подавляется, а затем определяют содержание висмута комплексонометрически.

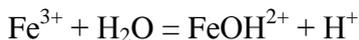
Определение серебра с помощью тиоцианатов по реакции



ведут в присутствии индикатора - растворимых солей железа(III). После удаления в осадок всех ионов серебра(I) тиоцианат-ионы образуют окрашенные в красный цвет комплексы железа(III) по реакции



Для подавления гидролиза железа(III) в анализируемый раствор прибавляют кислоту до $\text{pH} \leq 1$. При этом гидролитическое равновесие



смещается влево (гидролиз подавляется).

Иногда, напротив, стараются увеличить глубину протекания гидролитических реакций.

В дальнейшем будут рассмотрены различные реакции, в которых гидролитические процессы как подавляются, так и углубляются.

В растворах солей, в которых протекают гидролитические процессы, устанавливается **гидролитическое**

равновесие. Константа гидролитического равновесия K_h называется **константа гидролиза**.

Степень гидролиза h называется величина, равная отношению числа прогидролизовавшихся ионов n_h к общему числу n исходных ионов:

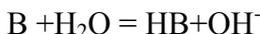
$$h = n_h / n.$$

Степень гидролиза выражается в долях единицы или в процентах. Она увеличивается с уменьшением концентрации раствора и с ростом температуры.

Обычно гидролизуется лишь очень малая часть ионов, образующихся при электролитической диссоциации соли, поэтому степень гидролиза намного меньше единицы: $h \ll 1$.

4.4.1. Гидролиз аниона слабой кислоты

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



Концентрационная константа этого химического равновесия

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

есть константа гидролиза. Проведем простые преобразования:

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

В правой части последнего уравнения произведение $[H_3O^+][OH^-] = K_w$ согласно формуле (4.4), а величина $[HB]/[H_3O^+][B^-] = 1/K_a$ согласно (4.10). Следовательно, константа гидролиза равна

$$K_h = K_w / K_a \quad (4.16)$$

а поскольку согласно формуле (4.14) $K_b = K_w / K_a$, то $K_h = K_b$. Таким образом, константа гидролиза равна константе

основности основания, сопряженного с кислотой, анион которой гидролизуеться.

В соответствии с законом разведения Оствальда (в данном случае роль степени диссоциации α играет степень гидролиза h) при $h \ll 1$ имеем: $h = (K_h / c_b)^{1/2}$, где c_b - концентрация гидролизующихся анионов. Тогда концентрация гидроксильных групп $[\text{OH}^-] =$

$$hc_b = (K_h / c_b)^{1/2} c_b = (K_h c_b)^{1/2} = (K_w c_b / K_a)^{1/2}$$

поскольку $K_h = K_w / K_a$ в соответствии с (4.16).

Найдем значение рН раствора: $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$. Величина рОН определяется как

$$\text{pOH} = -\lg(K_w c_b / K_a)^{1/2} = 0,5(14 + \text{p} c_b - \text{p} K_a) = 7 + 0,5(\text{p} c_b - \text{p} K_a).$$

Проводя подстановку этой величины в выражение для рН, получаем:

$$\text{pH} = 14 - 7 - 0,5(\text{p} c_b - \text{p} K_a) = 7 + 0,5(\text{p} c_b - \text{p} K_a).$$

Итак, значение рН раствора, в котором гидролизуеться анион слабой одноосновной кислоты, можно рассчитать по формуле:

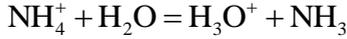
$$\text{pH} = 7 + 0,5(\text{p} c_b - \text{p} K_a), \quad (4.17)$$

где $\text{p}K_a$ — показатель константы кислотности НВ, а c_b — исходная концентрация анионов В⁻.

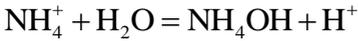
Аналогичным путем можно получить формулы для расчета K_b и рН в случае гидролиза анионов слабых многоосновных кислот.

4.4.2. Гидролиз катиона слабого основания

Рассмотрим вначале частный случай - гидролитическое равновесие о растворах солей аммония, содержащих катион аммония NH_4^+ :



(Раньше часто использовали другую форму записи:



Концентрационная константа гидролиза K_h равна:

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Преобразуем это выражение:

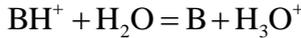
$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$$

Учитывая, что $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ и константа основности аммиака

выражение для константы гидролиза можно представить в виде:

$$K_h = K_w / K_b.$$

В общем случае катион BH^+ слабого однокислотного основания В в родных растворах гидролизуеться по схеме:

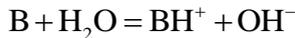


подобно гидролизу катиона аммония, описанному выше.

По аналогии с предыдущими рассуждениями можно записать:

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}$$

Так как $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$ и $[\text{B}]/[\text{BH}^+][\text{OH}^-] = 1/K_b$, где K_b - константа ионизации слабого основания В по схеме:



то для константы гидролиза K_h катиона слабого основания получаем в общем случае выражение (4.18):

$$K_h = K_w / K_b, \quad (4.18)$$

что совпадает с аналогичной формулой для рассмотренного выше частного случая - гидролиза катиона аммония.

Поскольку в соответствии с формулой (4.14) $K_a = K_w / K_b$, то

$$K_a = K_h \quad (4.19)$$

Таким образом, константа гидролиза катиона слабого основания равна константе кислотности кислоты, сопряженной с основанием, катион которого подвергается гидролизу.

В соответствии с законом разведения Оствальда для данного случая ($h \ll 1$) имеем:

$$h = (K_h c_a)^{1/2},$$

где c_a - концентрация гидролизующихся катионов.

Найдем величину pH раствора, в котором осуществляется рассматриваемое гидролитическое равновесие:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = hc_a = (K_h c_a)^{1/2} c_a = (K_a c_a)^{1/2} = (K_w c_a / K_b)^{1/2},$$

учитывая, что $K_h = K_w / K_b$. Отсюда

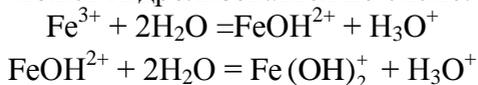
$$\begin{aligned} \lg[\text{H}_3\text{O}^+] &= -7 + 0,5(\lg c_a - \lg K_b), \\ -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] &= 7 + 0,5[-\lg c_a - (-\lg K_b)]. \end{aligned}$$

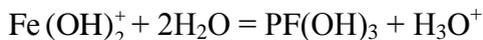
Проводя подстановку $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$, $\text{p}c_a = -\lg c_a$, $\text{p}K_b = -\lg K_b$, имеем:

$$\text{pH} = 7 - 0,5(\text{p}K_b - \text{p}c_a). \quad (4.20)$$

Соотношение (4.20) позволяет рассчитать значение pH раствора, в котором гидролизуется катион слабого однокислотного основания.

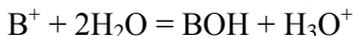
Аналогично можно провести рассмотрение гидролитических равновесий и для катионов слабых поликислотных оснований, а также для гидролизующихся катионов, не содержащих ионы водорода. Так, например, катион железа(III) Fe^{3+} может гидролизываться по схеме:





В подобных случаях также можно получить выражение типа (5.18) для константы гидролиза.

Действительно, пусть гидролизуется не содержащий протонов катион B^+ слабого основания BON :



Тогда выражение для константы гидролиза будет иметь вид:

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BON}]}{[\text{B}^+]}$$

Поступая аналогично предыдущему, получаем:

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BON}]}{[\text{B}^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \frac{[\text{BON}]}{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}$$

Поскольку снова $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$ и $[\text{BON}]/[\text{B}^+][\text{OH}^-] = 1/K_b$, где K_b - константа ионизации слабого основания B по схеме:



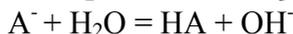
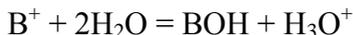
То $K_h = K_w / K_b$, что совпадает с формулой (4.18).

4.4.3. Гидролиз соли, содержащей катион слабого основания и анион слабой кислоты

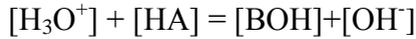
Пусть в водном растворе гидролизуется соль BA , образованная катионом B^+ слабого одноосновного основания BON и анионом A^- слабой одноосновной кислоты HA . Как сильный электролит соль BA в водном растворе полностью распадается на ионы



Вторые гидролизуются:



Как следует из этих уравнений, равновесные концентрации $[\text{BON}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$. Поэтому для сумм концентраций получаем:



Слабая кислота НА и слабое основание ВОН в водном растворе ионизируются:



где K_a - константа кислотности слабой кислоты НА; K_b - константа основности слабого основания ВОН. Последнее равновесие можно также представить в виде:



учитывая, что в рамках протолитической теории основание ВОН при ионизации присоединяет протон, отдаваемый в данном случае молекулой воды.

Из уравнений для K_a и K_b можно найти равновесные концентрации $[\text{НА}]$ и $[\text{ВОН}]$:

$$[\text{НА}] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/K_a \quad \text{и} \quad [\text{ВОН}] = [\text{В}^+][\text{ОН}^-]/K_b.$$

Из формулы для ионного произведения воды $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{ОН}^-]$ можно выразить равновесную концентрацию гидроксидных ионов: $[\text{ОН}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$. Подставляя полученные выражения для $[\text{НА}]$, $[\text{ВОН}]$ и $[\text{ОН}^-]$ в вышенаписанное уравнение для сумм концентраций, получаем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/K_a = [\text{В}^+][\text{ОН}^-]/K_b + K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

После проведения простых преобразований

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{A}^-]/K_a = [\text{В}^+][\text{H}_3\text{O}^+][\text{ОН}^-]/K_b + K_w,$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (1 + [\text{A}^-]/K_a) = K_w(1 + [\text{В}^+]/K_b)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \frac{K_a + [\text{A}^-]}{K_a} = K_w \frac{K_b + [\text{В}^+]}{K_b}$$

приходим к уравнениям

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_w \frac{K_a}{K_b} \cdot \frac{K_b + [\text{В}^+]}{K_a + [\text{A}^-]};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \{K_w K_a (K_b + [\text{В}^+]) / K_b (K_a + [\text{A}^-])\}^{1/2}.$$

Учитывая, что чаще всего (хотя и не всегда) $K_b \ll [B^+]$, $K_a \ll [A^-]$, можно приближенно принять $K_b + [B^+] \approx [B^+]$, $K_a + [A^-] \approx [A^-]$. Тогда

$$[H_3O^+]^2 = K_w \frac{K_a}{K_b} \cdot \frac{[B^+]}{[A^-]}.$$

Если степень гидролиза катиона B^+ и аниона A^- очень мала (типичный случай), то равновесная концентрация катиона будет приближенно равна равновесной концентрации аниона: $[B^+] \approx [A^-]$. В этом случае получаем:

$$[H_3O^+]^2 \approx K_w K_a / K_b, \quad [H_3O^+] \approx (K_w K_a / K_b)^{1/2},$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] \approx 0,5(-\lg K_w - \lg(K_a / K_b)).$$

Учитывая, что $-\lg K_w = pK_w$, $-\lg(K_a / K_b) = p(K_a / K_b)$, приходим к выражению для pH:

$$pH \approx 0,5(pK_w + p \frac{K_a}{K_b})$$

или (что то же самое)

$$pH \approx 0,5(pK_w + pK_a - pK_b)$$

Подчеркнем, что здесь K_a и K_b - соответственно константы ионизации слабой кислоты HA и слабого основания ВОH, не являющихся сопряженными в смысле протолитической теории Бренстеда - Лаури.

Таким образом, pH раствора гидролизующейся соли BA зависит как от, pK_a , так и от pK_b . Если значения pK_a и pK_b приближенно равны, то среда в растворе гидролизующейся соли будет практически нейтральной ($pH \approx 7$).

Аналогичное рассмотрение можно провести и для гидролизующихся солей более сложного состава.

4.5. Буферные системы (растворы). Значения pH буферных растворов

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

Буферные растворы могут содержать либо одно индивидуальное вещество, либо смесь веществ.

К буферным растворам индивидуальных веществ относятся, например, насыщенный водный раствор гидротартрата калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (рН = 3,567 при 25°C), водный раствор (с концентрацией 0,05 моль/л) гидрофталата калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (рН = 4,008 при 25°C), водный раствор (с концентрацией 0,05 моль/л) тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рН = 9,18 при 25°C и рН = 9,07 при 38°C) и др.

Примерами буферных систем из смеси веществ могут служить водные растворы, содержащие:

хлороводородную кислоту и глицин



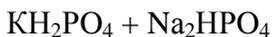
(постоянство рН можно поддерживать при заданном значении в интервале 1,10-3,50);

гидроксид натрия и гидрофталат калия



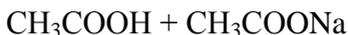
(постоянство рН можно поддерживать при заданном значении в интервале рН = 4,00-6,20);

однозамещенный ортофосфат калия и двузамещенный ортофосфат натрия



(постоянство рН можно поддерживать при заданном значении в интервале рН = 4,80-8,00);

ацетатный буфер - водный раствор уксусной кислоты и ацетата натрия



(постоянство рН можно поддерживать при заданном значении в интервале рН = 3,8-6,3);

универсальная буферная смесь (готовят, смешивая растворы ортофосфорной, уксусной и борной кислот с раствором гидроксида натрия), которая позволяет поддерживать постоянство рН при заданном значении в широком интервале рН = 1,81-11,98.

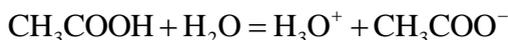
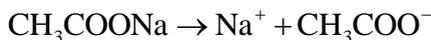
Часто используют буферные растворы, содержащие смесь слабой кислоты и ее соли (например, муравьиная кислота и формиат натрия $\text{НСООН} + \text{НСООНa}$ - формиатный буфер) или смесь слабого основания и соли этого основания (например, аммиак и хлорид аммония $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ - аммиачный буфер).

Чтобы в буферной системе поддерживалось заданное постоянное значение рН, ее готовят, смешивая рассчитанные количества компонентов, из которых состоит буферная смесь.

Рассмотрим подробнее два типа буферных систем: систему, содержащую слабую кислоту и ее соль, и систему, содержащую слабое основание и его соль.

4.5.1. Буферная система, содержащая слабую кислоту и ее соль

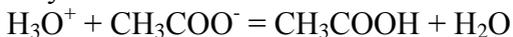
Примером такой системы может служить ацетатная буферная смесь - водный раствор, содержащий слабую уксусную кислоту CH_3COOH и ее (соль — ацетат натрия CH_3COONa . Ацетат натрия (как сильный электролит) в водном растворе распадается на ионы нацело, а уксусная кислота (как слабый электролит) - лишь частично:



Последнее равновесие сильно смещено влево, так как диссоциация уксусной кислоты подавляется в присутствии ацетат-ионов.

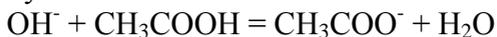
Буферное действие ацетатной смеси заключается в следующем.

Если в буферную смесь прибавляют небольшой объем сильной кислоты, то ионы водорода этой кислоты, которые могли бы привести к изменению pH раствора, будут связываться ацетатными ионами в практически недиссоциирующую уксусную кислоту:



так что баланс ионов водорода в растворе практически не нарушается и pH раствора сохраняется постоянным.

Если к этому же раствору прибавить небольшое количество щелочи, то гидроксид-ионы щелочи будут связываться уксусной кислотой:



так что значение pH раствора также практически не изменится.

Рассчитаем величину pH в ацетатном буферном растворе. Концентрационная константа кислотной диссоциации уксусной кислоты равна

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

Поскольку степень диссоциации уксусной кислоты $\alpha \ll 1$, то равновесная концентрация $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ приблизительно равна исходной концентрации $c(\text{CH}_3\text{COOH})$, а равновесная концентрация ацетат-ионов $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ приблизительно равна исходной концентрации ацетата натрия $c(\text{CH}_3\text{COONa})$:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(\text{CH}_3\text{COOH}), [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c(\text{CH}_3\text{COONa}).$$

Тогда:

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

После логарифмирования и умножения на -1 имеем:

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

Переходя к показателям, получаем:

$$\text{pH} = \text{p} K_a + \text{p} \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}.$$

Аналогичные рассуждения в общем случае для буферной системы, содержащей слабую одноосновную кислоту НВ и ее соль КатВ (Кат⁺ (Ка1⁺ - однозарядный катион), приводят к формуле (5.21):

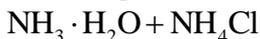
$$\text{pH} = \text{p} K_a + \text{p} \frac{c_a}{c_b}, \quad (5.21)$$

где K_a - константа кислотной диссоциации НВ; c_a и c_b - соответственно исходные концентрации кислоты НВ и ее соли КатВ.

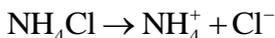
Подобное рассмотрение можно провести и для буферной системы, содержащей слабую многоосновную кислоту и ее соль.

4.5.2. Буферная система, содержащая слабое основание и его соль

Рассмотрим равновесие в аммиачной буферной смеси - в водном растворе аммиака и хлорида аммония



Хлорид аммония как сильный электролит распадается на ионы нацело:



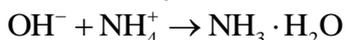
Аммиак в водном растворе - слабое основание и диссоциирует лишь в незначительной степени:



Если к аммиачной буферной смеси прибавить небольшое количество сильной кислоты, то ионы водорода этой кислоты

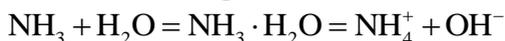
связываются с гидроксильными группами, образующимися при ионизации аммиака. Убыль гидроксильных групп компенсируется за счет дальнейшей ионизации водного аммиака. В итоге рН буферной смеси практически не изменяется.

Если к аммиачному буферу прибавить небольшое количество щелочи, то гидроксильные группы этой щелочи связываются катионами аммония с образованием практически не диссоциирующего в данных условиях аммиака:



Поэтому рН раствора и в этом случае практически не изменяется. Найдем величину рН аммиачного буфера.

Концентрационная константа равновесия



равна:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}, \text{ откуда } [\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

При незначительной степени ионизации $\alpha \ll 1$ равновесная концентрация аммиака $[\text{NH}_3]$ будет практически равна его исходной концентрации $c(\text{NH}_3)$, а равновесная концентрация катионов аммония $[\text{NH}_4^+]$ - приблизительно равна исходной концентрации хлорида аммония $c(\text{NH}_4\text{Cl})$:

$$[\text{NH}_3] \approx c(\text{NH}_3), [\text{NH}_4^+] \approx c(\text{NH}_4\text{Cl})$$

Тогда концентрация гидроксильных ионов $[\text{OH}^-]$ окажется равной: $[\text{OH}^-] = K_b c(\text{NH}_3) / c(\text{NH}_4\text{Cl})$. После логарифмирования и умножения на -1 получаем:

$$-\lg[\text{OH}^-] = -\lg K_b - \lg \frac{c[\text{NH}_3]}{c(\text{NH}_4\text{Cl})}$$

Перейдем к показателям:

$$pOH = pK_b + p \frac{c[NH_3]}{c(NH_4Cl)}.$$

С учетом соотношения (5.7) имеем:

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_b - p \frac{c[NH_3]}{c(NH_4Cl)}.$$

В общем случае для буферной смеси, содержащей слабое одноокислотное основание В и его соль ВА_n (А_n⁻, - анион), аналогичным путем можно прийти к формуле (4.22):

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_b - p(c_b / c_a). \quad (4.22)$$

где pK_a - показатель константы основности слабого одноокислотного основания В; c_b и c_a - соответственно исходные концентрации слабого основания В и его соли ВА_n.

4.5.3. Буферная емкость. Использование буферных систем в анализе

Буферная емкость определяется количеством сильной кислоты или сильного основания, которые при добавлении в буферную систему изменяют на единицу значение рН одного литра буферного раствора.

Государственная Фармакопея XI издания (выпуск 1, 1987) так определяет буферную емкость:

«Буферной емкостью (β) называют выраженное в грамм-эквивалентах количество сильного основания (В), прибавление которого к 1 л буферного раствора вызывает возрастание величины рН этого раствора на единицу ($\beta = dV / dpH \approx \Delta V / \Delta pH$)».

Дистиллированная вода, применяемая для приготовления буферных растворов, должна иметь значение рН = 5,8-7,0.

Для буферной системы, состоящей из раствора слабой кислоты и ее соли, буферную емкость можно приближенно

рассчитать по формуле (если раствор не очень сильно разбавлен):

$$\beta = 2,03 \frac{(c_a + c_b)K_a[H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2}, \quad (4.23)$$

где c_a и c_b - соответственно концентрация кислоты и ее соли в буферной смеси; K_a - константа диссоциации этой кислоты; $[H_3O^+]$ - концентрация ионов водорода в буферной смеси до прибавления основания.

Буферные системы играют большую роль в регулировании жизнедеятельности организмов, в которых должно сохраняться постоянство рН крови, лимфы и других жидкостей. Так, например, в крови человека с помощью соответствующих буферов поддерживается постоянное значение рН, равное $\sim 7,4$.

В качественном и количественном анализе буферные системы используют тогда, когда необходимо поддерживать постоянное значение рН среды. Например, при комплексонометрическом определении катионов некоторых металлов (магния Mg^{2+} , кальция Ca^{2+} , свинца Pb^{2+} и др.) применяют аммиачную буферную смесь.

Ацетатный буфер используют при отделении ионов бария Ba^{2+} от ионов кальция Ca^{2+} и стронция Sr^{2+} с помощью дихромат-ионов $Cr_2O_7^{2-}$. Тот же буфер применяют при определении катионов никеля Ni^{2+} с помощью диметилглиоксима (реактива Чугаева).

В формиатном буфере можно осаждать катионы цинка Zn^{2+} сероводородом.

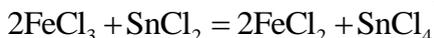
Глава 5

Окислительно-восстановительные равновесия и их роль в аналитической химии (в аналитике)

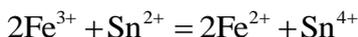
5.1. Окислительно-восстановительные системы

Многие реакции, представляющие интерес для аналитической химии, являются окислительно-восстановительными и используются как в качественном, так и в количественном анализе.

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию

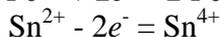
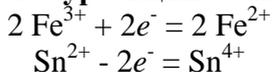


или в ионной форме:



Здесь в роли окислителя выступают ионы трехвалентного железа Fe^{3+} , а в роли восстановителя - ионы двухвалентного олова Sn^{2+} (в действительности, разумеется, ионы железа(III) и олова(II) присутствуют в растворе в форме комплексов).

Соответствующие **полуреакции** можно записать в виде:



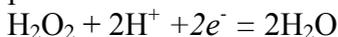
В данной окислительно-восстановительной реакции участвуют два электрона. Здесь имеются две **редокс-пары** $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}$, каждая из которых содержит **окисленную форму** (Fe^{3+} , Sn^{4+}) и **восстановленную форму** (Fe^{2+} , Sn^{2+}). При написании окисленная и восстановленная формы разделяются вертикальной чертой.

Редокс-пара - это система из окисленной и восстановленной форм данного вещества, в которой окисленная форма (окислитель) является акцептором электронов и восстанавливается, принимая электроны, а восстановленная форма выступает в роли донора электронов и окисляется, отдавая электроны.

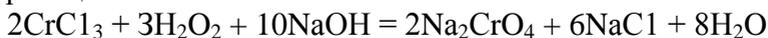
В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют, по крайней мере, две редокс-пары.

Существуют такие вещества, которые в одних реакциях могут быть «окислителями, а в других - восстановителями, в зависимости от природы партнера-реагента и условий протекания окислительно-восстановительной реакции. Такие вещества иногда называют **редокс-амфотерными**. Примером могут служить пероксид водорода H_2O_2 , нитрит-ион NO_2^- и некоторые другие.

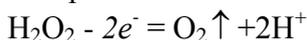
Так, пероксид водорода, выступая в роли окислителя, принимает два электрона:



Пероксид водорода может окислять хлорид хрома(III) до хромат-иона CrO_4^{2-} (в котором степень окисления хрома равна VI) по реакции



Выступая в роли восстановителя, молекула пероксида водорода отдает два электрона:



Например, пероксид водорода окисляется перманганатом калия в кислой среде:



5.2. Окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар (редокс-потенциалы, электродные окислительно-восстановительные потенциалы)

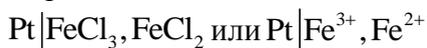
Эффективность окислительных или восстановительных свойств данного вещества зависит от его природы, от условий протекания окислительно-восстановительной реакции и определяется величиной электродного потенциала редокс-пары (окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары, редокс-потенциала). Этот потенциал экспериментально

определяют с помощью **окислительно-восстановительного электрода**.

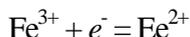
Окислительно-восстановительный электрод - это электрод, состоящий из инертного материала (металлические платина, золото, вольфрам, титан, а также графит), погруженного в водный раствор, в котором имеются окисленная и восстановленная формы данного вещества.

Применяются две разновидности окислительно-восстановительных электродов: электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода, и электроды, потенциал которых зависит от активности ионов водорода.

Электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода. Примером таких окислительно-восстановительных электродов может служить электрод, состоящий из металлической платины, погруженной в водный раствор, содержащий хлориды железа(III) (окисленная форма) и железа(II) (восстановленная форма). Обозначается такой электрод следующим образом:



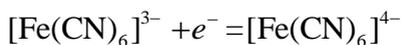
На поверхности такого обратимо работающего электрода протекает реакция:



Другой пример - платина, погруженная в водный раствор, в котором растворены феррицианид калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (окисленная форма, содержит железо(III)) и ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (восстановленная форма, содержит железо (II)). Обозначается следующим образом:



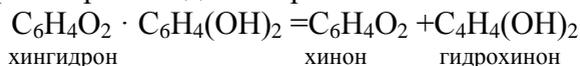
На поверхности такого обратимо работающего электрода протекает реакция:



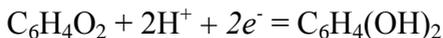
Электроды, потенциал которых зависит от активности ионов водорода. Примером может служить хингидронный электрод, который представляет собой металлическую платину (обычно - платиновую проволоку), погруженную в кислый насыщенный водный раствор хингидрона:



Хингидрон представляет собой эквимолекулярное соединение окисленной (хинон) и восстановленной (гидрохинон) форм, которые в растворе находятся в равновесии:



Присоединяя два электрона, в кислой среде хинон переходит в гидрохитон:



Эта реакция и протекает на поверхности обратимо работающего хингидронного электрода.

Окислительно-восстановительные потенциалы, как и другие электродные потенциалы, принято отсчитывать от потенциала стандартного водородного электрода, который **условно** принимается равным нулю (на самом деле он, конечно, отличен от нуля): $E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 0$. Потенциалы, отсчитываемые от потенциала стандартного водородного электрода, называют **условными, относительными, потенциалами по водородной шкале**.

Мы в дальнейшем будем пользоваться только такими относительными потенциалами, которые будем обозначать буквой E с индексами или без индексов.

Стандартный водородный электрод, от потенциала которого отсчитываются все относительные потенциалы, представляет собой следующую систему. Платиновая пластинка, покрытая слоем губчатой платины с высокоразвитой поверхностью («платинированная платина»), погружена в

водный раствор кислоты (например, хлороводородной HCl) с активностью ионов водорода, равной единице: $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$. Платина омывается потоком газообразного водорода под давлением, равным одной атмосфере: $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$. Молекулярный водород сорбируется губчатой платиной и диссоциирует на атомы. Обозначается стандартный водородный электрод следующим образом:

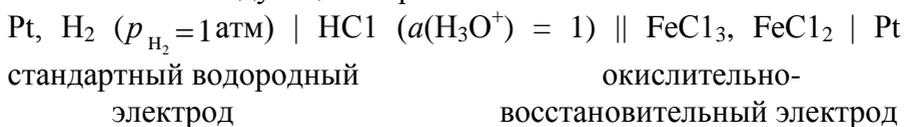


На поверхности такого обратимо работающего электрода протекает реакция: $\text{H}^+ + e^- = 0,5\text{H}_2$. Конструктивное оформление стандартного водородного электрода бывает различным.

Заметим, что стандартный водородный электрод **не является окислительно-восстановительным электродом**, а относится к так называемым электродам первого рода, потенциал которых зависит от активности соответствующих катионов (в данном случае - катионов водорода).

По определению **условный (относительный) окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары (электродный потенциал редокс-пары)** - это электродвижущая сила (ЭДС) гальванической цепи, составленной из данного окислительно-восстановительного электрода и стандартного водородного электрода. При этом в схеме записи гальванического элемента стандартный водородный электрод записывается слева, а данный окислительно-восстановительный электрод - справа.

Так, например, в случае редокс-пары $\text{FeCl}_3 \mid \text{FeCl}_2$ соответствующая обратимо работающая гальваническая цепь обозначается следующим образом:



По определению ЭДС этой цепи равна относительному окислительно-восстановительному потенциалу редокс-пары $\text{FeCl}_3|\text{FeCl}_2$.

В этой схеме одинарная вертикальная черта (|) означает скачок потенциала на границе раздела фаз, двойная вертикальная черта (||) означает устранение так называемого диффузионного потенциала, возникающего на границе раздела двух жидких фаз. Чтобы цепь была **правильно разомкнутой** (отсутствовала бы контактная разность потенциалов на границе раздела двух твердых фаз), необходимо, чтобы на обоих концах гальванической цепи находилась бы одна и та же фаза (в данном случае - металлическая платина).

Если в окислительно-восстановительной реакции не участвуют ионы водорода, то в общем случае **реальный условный окислительно-восстановительный потенциал E** редокс-пары описывается уравнением Нернста (5.1):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{окисл})}{a(\text{восст})}, \quad (5.1)$$

где E° - **стандартный** окислительно-восстановительный потенциал данной редокс-пары; n - разность зарядов (точнее - зарядовых чисел) окисленной и восстановленной форм, т. е. число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ - универсальная газовая постоянная; F - число Фарадея - также универсальная постоянная, равная $96485 \approx 96500 \text{ Кл/моль}$; T - температура в Кельвинах (К), при которой протекает данный окислительно-восстановительный процесс; $a(\text{окисл})$ и $a(\text{восст})$ - активность окисленной и восстановленной форм соответственно.

Например, для редокс-пары $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ ($n = 1$) уравнение (5.1) переходит в уравнение:

$$E = E_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})}.$$

Если активность окисленной и восстановленной форм равна единице, т. е. обе формы находятся в **стандартных состояниях** $a(\text{окисл}) = 1$ и $a(\text{восст}) = 1$, то второе слагаемое в правой части уравнения (5.1) обращается в ноль ($\ln 1 = 0$) и тогда $E = E^\circ$.

Таким образом, **стандартный окислительно-восстановительный потенциал E° редокс-пары** - это такой потенциал редокс-пары, когда все участники окислительно-восстановительной реакции находятся в стандартных состояниях, т. е. их активности равны единице.

Для многих редокс-пар стандартные окислительно-восстановительные потенциалы определены при комнатной температуре и приводятся в соответствующих справочниках.

В старой литературе иногда стандартный потенциал E° называли «нормальным» потенциалом. Позднее под нормальным потенциалом стали подразумевать не стандартный, а такой потенциал редокс-пары, когда раствор относительно и окисленной, и восстановленной форм - **однонормальный**, т. е. молярная концентрация эквивалента (нормальность - старое название) как окисленной, так и восстановленной формы равна единице.

Во многих случаях, в том числе очень часто и в аналитической химии, вместо уравнения (5.1) используют уравнение (5.2), в котором активности заменены на концентрации окисленной формы $c(\text{окисл})$ и восстановленной формы $c(\text{восст})$:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{окисл})}{c(\text{восст})}. \quad (5.2)$$

Уравнение (5.2) справедливо, во-первых, для сильно разбавленных растворов, когда коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм равны единице, т. е.

$f(\text{окисл}) \approx 1$ и $f(\text{восст}) \approx 1$, а потому числовые значения концентраций и активностей совпадают: $a(\text{окисл}) = c(\text{окисл})$, $a(\text{восст}) = c(\text{восст})$. Во-вторых, уравнение (5.2) можно использовать и тогда, когда растворы не являются сильно разбавленными, но коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм приблизительно одинаковы вследствие близости химической природы обеих форм (например, для хинона и гидрохинона в случае потенциала хингидронного электрода): $f(\text{окисл}) \approx f(\text{восст})$. Тогда

$$\frac{a(\text{окисл})}{a(\text{восст})} = \frac{f(\text{окисл})c(\text{окисл})}{f(\text{восст})c(\text{восст})} = \frac{c(\text{окисл})}{c(\text{восст})}.$$

Если температура - комнатная ($T = 298,15 \text{ K}$), то, переходя к десятичным логарифмам, уравнения (5.1) и (5.2) можно представить в форме (5.3) и (5.4) соответственно:

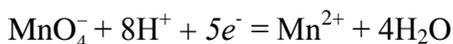
$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{окисл})}{a(\text{восст})}; \quad (5.3)$$

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{окисл})}{c(\text{восст})}, \quad (5.4)$$

поскольку в этом случае $2,3 RT/F = 0,0592 \approx 0,059 \text{ В}$ (множитель 2,3 появляется при переходе от натуральных логарифмов к десятичным $\ln A = 2,3 \lg A$).

На практике в аналитических расчетах часто используют уравнение Нернста в форме (5.4).

Если в окислительно-восстановительных реакциях участвуют ионы водорода, то в выражение для окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары входят также активности ионов водорода $a(\text{H}_3\text{O}^+)$. Найдем, например, окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ участвующей в полуреакции



Для этой редокс-пары ($n = 5$) уравнение Нернста принимает вид:

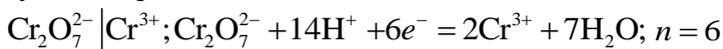
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-)a(\text{H}_3\text{O}^+)^8}{c(\text{Mn}^{2+})}. \quad (5.5)$$

или, переходя к концентрациям при комнатной температуре, имеем:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a(\text{MnO}_4^-)a(\text{H}_3\text{O}^+)^8}{c(\text{Mn}^{2+})}. \quad (5.5')$$

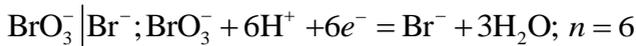
Аналогичные (5.5), (5.5') выражения для окислительно-восстановительного потенциала можно записать и для других редокс-пар, когда в окислительно-восстановительных процессах участвуют ионы водорода, например:

в случае дихромат-ионов



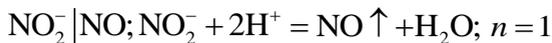
$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{c(\text{CrO}_7^{2-})c(\text{H}_3\text{O}^+)^{14}}{c(\text{Cr}^{3+})}; E^{\circ} = 1,33\text{В}$$

в случае бромат-ионов



$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{c(\text{BrO}_3^-)c(\text{H}_3\text{O}^+)^6}{c(\text{Br}^-)}; E^{\circ} = 1,45\text{В}$$

в случае нитритов



$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{c(\text{NO}_2^-)c(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{c(\text{NO})}; E^{\circ} = 0,98\text{В}$$

Здесь числовые значения стандартных потенциалов даны для комнатной температуры.

Потенциал E этих редокс-пар сильно зависит от концентрации ионов водорода.

Уравнения Нернста описывают **реальные потенциалы**.

Реальный условный (относительный) окислительно-восстановительный потенциал - это потенциал редокс-пары при

условии, что участники реакций находятся в реальных условиях, а не в стандартных состояниях. Реальные потенциалы рассчитывают по формулам (5.1), (5.2), (5.3), (5.4) и по формулам типа (5.5), (5.5'). Реальные потенциалы редокс-пар могут существенно отличаться от их стандартных потенциалов при той же температуре.

Формальный окислительно-восстановительный потенциал системы - это условный (относительный) потенциал редокс-пары при **формальных** концентрациях реагентов (**формальностях**), т. е. при концентрациях, равных 1 моль/л, и при определенных заданных концентрациях остальных компонентов раствора. Формальный потенциал обозначают символом $E^{\circ'}$.

В дальнейшем формальные потенциалы мы использовать не будем, а ограничимся применением условных (относительных) реальных и стандартных потенциалов, причем для краткости слова «условный (относительный)», как правило, будем опускать.

Окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар зависят от природы участников окислительно-восстановительной реакции и растворителя, температуры, давления (в основном тогда, когда хотя бы один из реагентов - газ), присутствия посторонних электролитов и других веществ.

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

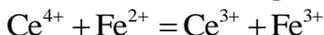
Уравнения Нернста типа (5.1) - (5.5') и т. д. для **окислительно-восстановительных потенциалов** иногда называют **уравнениями Нернста - Петерса** или просто **уравнениями Петерса**. Уравнения этого типа, выраженные через концентрации, а не через активности, впервые вывел для электродных потенциалов немецкий физико-химик

Вальтер Нернст и 1888 г. (тогда понятие «активность» еще не было известно) на основании своей осмотической теории электродных потенциалов. Р. Петерс, сотрудник известного немецкого физико-химика В. Оствальда, показал в 1889 г. применимость уравнения Нернста для окислительно-восстановительных систем. Мы будем называть эти соотношения уравнениями Нернста.

5.3 Потенциал реакции (электродвижущая сила реакции). Направление протекания окислительно-восстановительной реакции

5.3.1. Потенциал (электродвижущая сила) реакции

Рассмотрим частный случай. Пусть в системе (в растворе) протекает окислительно-восстановительная реакция



При этом число электронов, принимающих участие в данном окислительно-восстановительном процессе, равно единице: $n = 1$.

Каждая из двух редокс-пар $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ характеризуется своим окислительно-восстановительным потенциалом, которые в соответствии с соотношением (5.1) описываются формулами:

$$E_1 = E_1^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ce}^{4+})}{a(\text{Ce}^{3+})};$$

$$E_2 = E_2^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}.$$

Назовем потенциалом реакции E , или электродвижущей силой (ЭДС) реакции величину, равную разности окислительно-восстановительных потенциалов редокс-пар (т. е. их электродных потенциалов). В рассматриваемом случае

$$E = E_1 - E_2 = E_1^o - E_2^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ce}^{4+})a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Ce}^{3+})a(\text{Fe}^{3+})}.$$

Поменяем под знаком логарифма числитель и знаменатель местами и обозначим символом E° разность стандартных потенциалов

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

Тогда уравнение для потенциала (ЭДС) обсуждаемой реакции запишется в виде:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ce}^{3+})a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Ce}^{4+})a(\text{Fe}^{2+})},$$

где E° - стандартный потенциал реакции (стандартная ЭДС реакции). В числителе под знаком логарифма записано произведение активностей продуктов реакции, а в знаменателе - произведение активностей исходных веществ.

Если активности реагентов приближенно заменить на концентрации, то для потенциала реакции в рассматриваемом частном случае можно написать упрощенное уравнение Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Ce}^{3+})c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Ce}^{4+})c(\text{Fe}^{2+})},$$

или для комнатной температуры:

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

В общем случае для окислительно-восстановительной реакции ее потенциал (ЭДС)

$$E = E_1 - E_2, \quad (5.6)$$

где E_1 и E_2 - окислительно-восстановительные потенциалы двух редокс-пар, описывается уравнением Нернста в виде (5.7):

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_i^{v_i}}{\prod_k a_k^{v_k}}, \quad (5.7)$$

где $E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$ - стандартный потенциал реакции (стандартная

ЭДС); n - число электронов, участвующих в реакции; a_i и a_k - соответственно активности продуктов реакции и исходных веществ; ν_i и ν_k - стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ соответственно; произведения \prod берутся по всем продуктам реакции и исходным веществам.

Для потенциала реакции при комнатной температуре уравнение (5.7) переходит в уравнение (5.7'):

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\prod_i a_i^{\nu_i}}{\prod_k a_k^{\nu_k}}, (5.7')$$

Переходя к концентрациям, можно приближенно записать:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i c_i^{\nu_i}}{\prod_k c_k^{\nu_k}}, (5.8)$$

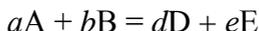
где c_i и c_k - соответственно концентрации продуктов реакции и исходных веществ.

Для комнатной температуры уравнение (5.8) переходит в уравнение (5.9):

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\prod_i c_i^{\nu_i}}{\prod_k c_k^{\nu_k}}, (5.9)$$

В формулах (5.7) - (5.9) выражения, стоящие под знаком логарифма, по форме совпадают с выражением для константы химического равновесия с той разницей, что в выражение для константы равновесия входят равновесные активности или концентрации, а в формулы (5.7) - (5.9) - активности или концентрации в любой момент протекания реакции, в который вычисляется или измеряется потенциал реакции.

Например, для записанной в общем виде окислительно-восстановительной реакции



в которой участвуют n электронов, выражения для истинной термодинамической и концентрационной констант химического равновесия можно представить в форме

$$K = \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b} \text{ или } K = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b},$$

где все активности и концентрации реагентов - равновесные. Формулы для потенциала (ЭДС) этой же реакции будут иметь

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(D)^d a(E)^e}{a(A)^a a(B)^b}, (5.10)$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(D)^d a(E)^e}{a(A)^a a(B)^b}, (5.10')$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(D)^d c(E)^e}{c(A)^a c(B)^b}, (5.11)$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(D)^d c(E)^e}{c(A)^a c(B)^b}, (5.12)$$

где все активности или концентрации реагентов уже не равновесные, а соответствуют тому моменту протекания реакции, для которого ее потенциал равен E .

В формулах (5.7) - (5.12) стандартный потенциал реакции (стандартная ЭДС реакции) E° рассчитывается как разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов E_1° и E_2° двух редокс-пар $E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$, причем за E_1° принимается стандартный окислительно-восстановительный потенциал той редокс-пары, окисленная форма которой **в записи уравнения** окислительно-восстановительной реакции выступает в роли исходного вещества-окислителя, а за E_2° принимается стандартный окислительно-восстановительный потенциал той

редокс-пары, постановленная форма которой **в записи уравнения** реакции выступает в роли исходного вещества-восстановителя.

Проиллюстрируем сказанное примерами.

а) Пусть в растворе протекает окислительно-восстановительная реакция



В реакции участвуют две редокс-пары $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$, стандартные окислительно-восстановительные потенциалы которых обозначим через E_1^o и E_2^o соответственно. Здесь в роли окислителя выступают перманганат-ионы MnO_4^- , а в роли восстановителя - ионы двухвалентного железа Fe^{2+} .

Константа равновесия K и потенциал реакции E (при комнатной температуре) в соответствии с вышеизложенным будут равны (без указания активности воды): истинные термодинамические $a(\text{Mn}^{2+})a(\text{Fe}^{3+})^5$

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

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{Mn}^{2+})a(\text{Fe}^{3+})^5}{a(\text{MnO}_4^-)a(\text{Fe}^{2+})^5a(\text{H}^+)^8};$$

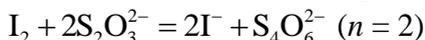
концентрированные

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

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{Mn}^{2+})c(\text{Fe}^{3+})^5}{c(\text{MnO}_4^-)c(\text{Fe}^{2+})^5c(\text{H}^+)^8};$$

где $E^o = E_1^o - E_2^o$

б) В окислительно-восстановительной реакции



участвуют две редокс-пары $I_2 | I^-$ и $S_4O_6^{2-} | S_2O_3^{2-}$, для которых стандартные окислительно-восстановительные потенциалы обозначим E_1^o и E_2^o соответственно. Здесь окислителем является иод I_2 , а восстановителем - тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$.

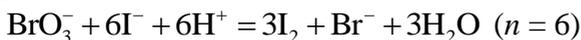
Запишем для краткости выражения только концентрационной константы равновесия K и потенциала реакции E при комнатной температуре, выраженного через концентрации:

$$K = \frac{[I^-]^2 [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] [S_2O_3^{2-}]^2};$$

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(I^-)c(S_4O_6^{2-})}{c(I_2)c(S_2O_3^{2-})^2};$$

где $E^o = E_1^o - E_2^o$.

в) По аналогии с предыдущими примерами представим концентрационную константу K и потенциал реакции E (при комнатной температуре) для окислительно-восстановительной реакции



$$K = \frac{[I_2]^3 [Br^-]}{[BrO_3^-] [I^-]^6 [H^+]^6};$$

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(I_2)^3 c(Br^-)}{c(BrO_3^-) c(I^-)^6 c(H^+)^6};$$

где $E^o = E_1^o - E_2^o$.

Отметим, что уравнения (5.7) - (5.12) для потенциала реакции являются общими и могут быть использованы при выводе формулы для потенциала любого электрода.

Так, например, для окислительно-восстановительного процесса



где окисл - окисленная и восст - восстановленная формы вещества, потенциал реакции (полуреакции) можно записать согласно формуле (5.7) в виде:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{восст})}{a(\text{окисл})}.$$

Поменяв местами числитель и знаменатель в выражении под знаком логарифма, получаем:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{окисл})}{a(\text{восст})},$$

что совпадает с формулой (5.1) для окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары.

Аналогично можно легко получить выражение для окислительно-восстановительного потенциала любой редокс-пары и тогда, когда в окислительно-восстановительной реакции участвуют ионы водорода.

5.3.2. Направление протекания окислительно-восстановительной реакции

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

Если потенциал E окислительно-восстановительной реакции больше нуля ($E = E_1 - E_2 > 0$), то реакция протекает в прямом направлении в соответствии с записью уравнения реакции. Если, наоборот, потенциал реакции меньше нуля ($E = E_1 - E_2 < 0$), то реакция протекает в обратном направлении согласно записи уравнения реакции. Если же потенциал реакции равен нулю ($E = E_1 - E_2 = 0$) т. е. $E_1 = E_2$ (имеется равенство окислительно-восстановительных потенциалов обеих редокс-пар, участвующих в реакции), то система находится в состоянии устойчивого химического равновесия.

Покажем, что это действительно так.

Из термодинамической теории электродвижущих сил и электродных потенциалов известно, что потенциал реакции (ее ЭДС) E связан с измерением энергии Гиббса ΔG при протекании данной реакции соотношением (5.13):

$$\Delta G = -nFE, \quad (5.13)$$

а стандартный потенциал реакции (ее стандартная ЭДС) E° связан со стандартным изменением энергии Гиббса ΔG реакции уравнением (5.13'):

$$\Delta G = -nFE^\circ, \quad (5.13')$$

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

С учетом формулы (5.13), поскольку всегда $n > 0$ и $n > 0$, нетрудно видеть, что:

при $\Delta G < 0$ потенциал реакции $E > 0$,

при $\Delta G > 0$ потенциал реакции $E < 0$,

при $\Delta G = 0$ потенциал реакции $E = 0$,

что и требовалось показать.

Аналогичные выводы справедливы и тогда, когда все реагенты находятся в стандартных состояниях:

при $\Delta G^\circ < 0$ стандартный потенциал реакции $E^\circ > 0$,

при $\Delta G^\circ > 0$ стандартный потенциал реакции $E^\circ < 0$,

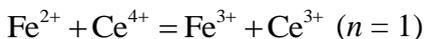
при $\Delta G^\circ = 0$ стандартный потенциал реакции $E^\circ = 0$.

Заметим, что такая ситуация, когда все участники окислительно-восстановительной реакции одновременно находятся в стандартных состояниях (т. е. их активности, концентрации и коэффициенты активности равны единице),

часто практически нереализуема и ее следует рассматривать и качестве абстрактной, гипотетической.

Итак, действительно, знание знака потенциала реакции позволяет сделать вывод о направлении протекания реакции в данных условиях. Рассмотрим некоторые примеры.

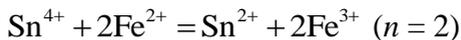
а) Определим, в каком направлении протекает в растворе реакция



при комнатной температуре, если все реагенты находятся в стандартных состояниях, т. е. их активности равны единице: $a(\text{Ce}^{4+}) = 1$, $a(\text{Ce}^{3+}) = 1$, $a(\text{Fe}^{3+}) = 1$, $a(\text{Fe}^{2+}) = 1$. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при комнатной температуре равны: для $\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}$ $E_1^{\circ} = 1,775$; для $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ $E_2^{\circ} = 0,77$ В.

В данном случае для определения направления протекания реакции необходимо рассчитать ее стандартный потенциал, поскольку все реагенты находятся в стандартных состояниях. Согласно изложенному выше $E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = 1,77 - 0,77 = 1,00$ В > 0 . Следовательно, в заданных условиях реакция протекает в прямом направлении в соответствии с записью уравнения реакции: ионы Fe^{2+} окисляются ионами Ce^{4+} .

б) Определим, в каком направлении протекает в растворе реакция



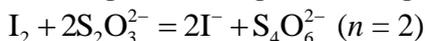
при комнатной температуре, если все участники реакции находятся в стандартных состояниях (их активности равны единице), а стандартные окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар при комнатной температуре равны: : для $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}$ $E_1^{\circ} = 0,15$; для $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ $E_2^{\circ} = 0,77$ В.

Для определения направления протекания реакции поступаем аналогично предыдущему:

$$E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = 0,15 - 0,77 = -0,62$$
 В < 0 .

Поскольку стандартный потенциал реакции оказался отрицательным, то реакция в заданных условиях протекает в обратном направлении, т. е. ионы железа(III) окисляют олово(II), а не наоборот,

в) Определим направление протекания реакции



при комнатной температуре, если активности реагентов равны $a(I_2) = 0,01$, $a(S_2O_3^{2-}) = 0,005$, $a(I^-) = 0,01$, $a(S_4O_6^{2-}) = 0,005$ и стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при комнатной температуре редокс-пар $I_2 | I^-$ и $S_4O_6^{2-} | S_2O_3^{2-}$ равны соответственно $E_1^o = 0,621$ В и $E_2^o = 0,090$ В.

В соответствии с вышеизложенным в данном случае потенциал реакции можно выразить соотношением

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(I^-)^2 a(S_4O_6^{2-})}{a(I_2) a(S_2O_3^{2-})^2}.$$

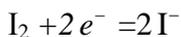
Подставляя соответствующие числовые значения, получаем:

$$E = 0,621 - 0,090 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,01^2 \cdot 0,005}{0,01 \cdot 0,005^2} = 0,522 \text{ В}.$$

Поскольку $E = 0,522$ В > 0 , то реакция в заданных условиях идет в прямом направлении: иод окисляет тиосульфат-ионы до тетраионат-ионов.

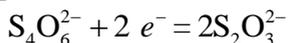
К тому же результату мы придем, если рассчитаем потенциал реакции не по уравнению (5.7), а как разность реальных окислительно-восстановительных потенциалов E_1 и E_2 редокс-пар $I_2 | I^-$ и $S_4O_6^{2-} | S_2O_3^{2-}$ согласно уравнению (5.6).

Для первой редокс-пары полуреакцию и окислительно-восстановительный потенциал можно представить в виде:



$$E_1 = E_1^o - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(I_2)}{a(I^-)^2} = 0,621 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,01}{0,01^2} = 0,680V.$$

Для второй редокс-пары:



$$E_2 = E_2^o - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(S_4O_6^{2-})}{a(S_2O_3^{2-})^2} = 0,090 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,005}{0,005^2} = 0,158V.$$

Для потенциала реакции имеем: $E = E_1 - E_2 = 0,690 - 0,158 = 0,522$ В, что совпадает с результатом, рассчитанным по уравнению (5.7).

5.4. Влияние различных факторов на значения окислительно-восстановительных потенциалов и направление протекания окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар и, следовательно, потенциалы окислительно-восстановительных реакций зависят от природы реакции (т. е. от природы реагентов и растворителя), концентраций реагентов, рН среды, температуры, присутствия других веществ в растворе. От тех же факторов зависит и направление протекания окислительно-восстановительной реакции.

Рассмотрим конкретно зависимость потенциалов от указанных факторов.

Влияние концентрации реагентов - участников реакции. Это влияние очевидно из рассмотрения уравнений Нернста (5.1) - (5.5), (5.7) - (5.12), связывающих реальные потенциалы и концентрации реагентов и позволяющих конкретно рассчитать, как влияет изменение концентрации того или иного реагента - участника реакции на окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар или на потенциал самой реакции.

Влияние рН среды. Величина рН растворов непосредственно влияет на потенциалы E и направление протекания окислительно-восстановительной реакции тогда, когда в реакции принимают участие ионы водорода, поскольку в этом случае как окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар, так и их разность - потенциал реакции, зависят от концентрации ионов водорода.

Так, например, в реакции



ионы водорода участия не принимают; потенциал реакции не зависит от активности ионов водорода:

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{2+})^2 a(\text{I}_2)}{a(\text{Fe}^{3+})^2 a(\text{I}^-)}$$

Следовательно, рН среды не влияет на направление протекания данной реакции.

Напротив, в окислительно-восстановительной реакции



непосредственно участвуют ионы водорода, поэтому потенциал этой реакции

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{AsO}_2^-) a(\text{I}_2)}{a(\text{HAsO}_4^{2-})^2 a(\text{I}^-)^2 a(\text{H}^+)^3}$$

существенно зависит от рН среды. Здесь активность воды, как обычно, не указана, поскольку она постоянна.

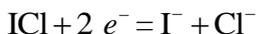
Варьируя рН среды таких реакций, можно изменять потенциалы и тем самым оказывать влияние на протекание окислительно-восстановительных процессов.

Заметим, что иногда рН среды влияет на характер протекания окислительно-восстановительных процессов в растворе даже тогда, когда ионы водорода не участвуют непосредственно в рассматриваемой реакции. Это объясняется влиянием рН среды не на данную реакцию, а на протекание побочных процессов.

Так, например, в цериметрии, в основе которой лежит полуреакция без участия ионов водорода



определение восстановителей ведут в сернокислой среде, поскольку именно в этой среде устойчив церий (IV) в форме сульфатных комплексов. Другой пример. В основе хлоридиметрии лежит полуреакция



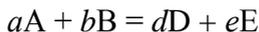
Которой хлорид иода ICl , акцептируя два электрона, дает иодид-ион I^- и хлорид-ион Cl^- . Ионы водорода непосредственного участия в реакции не принимают. Тем не менее, анализ не проводят в щелочных средах вследствие протекания побочной реакции



на которую расходуется некоторое количество хлорида иода, что может привести к заметной ошибке анализа.

Влияние добавок посторонних (индифферентных) ионов. В уравнения Нернста для окислительно-восстановительных потенциалов и потенциала реакции входят активности ионов - участников реакции. Значения этих активностей зависят от коэффициентов активности ионов, и последние - от ионной силы раствора. Ионная сила раствора I_c определяется согласно формуле (2.2) как $I_c = 0,5 \sum c_i z_i^2$, т. е. зависит от зарядом z_i , и концентраций c_i всех ионов, присутствующих в растворе, как принимающих, так и не принимающих непосредственное участие в реакции. Следовательно, добавки посторонних (индифферентных) электролитом, изменяя ионную силу раствора, изменяют также и активности ионов - участников реакции, а потому меняются и соответствующие потенциалы. В каждом конкретном случае с использованием уравнений Нернста можно рассчитать, как изменятся окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар или потенциал реакции.

Влияние температуры. Рассмотрим уравнение Нернста, например, для потенциала окислительно-восстановительной реакции в общем виде



Согласно формуле (5.10) уравнение для потенциала реакции имеет вид:

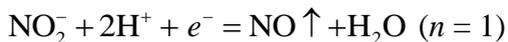
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(D)^d a(E)^e}{a(A)^a a(B)^b}.$$

В этом уравнении от температуры существенно зависят стандартный потенциал E° и множитель RT/nF ; активности реагентов обычно мало изменяются при изменении температуры.

Следовательно, потенциал E также зависит от температуры. Если известна температурная зависимость стандартного потенциала $E = f(T)$, то потенциал реакции можно рассчитать по уравнению (5.10) для любой температуры (активности реагентов также должны быть известны).

Влияние давления. Если при протекании окислительно-восстановительной реакции не выделяются и не поглощаются газообразные вещества, то потенциал реакции практически не зависит от внешнего давления. Если же в окислительно-восстановительной реакции непосредственно участвуют газообразные вещества, то потенциал такой реакции может заметно зависеть от давления, поскольку в этом случае в уравнение Нернста для потенциала реакции включаются (вместо активностей) парциальные давления газообразных реагентов.

Так, например, в основе нитритометрии лежит полуреакция редокс- пары $\text{NO}_2^- | \text{NO}$:



в которой образуется газообразный оксид азота NO . Окислительно-восстановительный потенциал этой редокс-пары при комнатной температуре равен

$$E = E^{\circ} + 0,0591\text{г} \frac{a(\text{NO}_2^-)a(\text{H}^+)^2}{a(\text{NO})}.$$

При этом оказывается, что активность оксида азота равна его парциальному давлению: $a(\text{NO}) = p(\text{NO})$. Тогда

$$E = E^{\circ} + 0,0591\text{г} \frac{a(\text{NO}_2^-)a(\text{H}^+)^2}{p(\text{NO})},$$

т. е. потенциал реакции зависит от парциального давления оксида азота $p(\text{NO})$ и, следовательно, от внешнего давления, поскольку от него зависит парциальное давление оксида азота.

5.5. Глубина протекания окислительно-восстановительных реакций

Любая реакция самопроизвольно прорекает при постоянной температуре до тех пор, пока в системе установится состояние устойчивого химического равновесия. Этот закон распространяется и на окислительно-восстановительные реакции. Состояние устойчивого химического равновесия характеризуется константой равновесия K , которая связана со **стандартным** потенциалом реакции E° следующим образом:

$$\ln K = \frac{nF}{RT} E^{\circ}, \quad (5.14)$$

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K. \quad (5.14')$$

При комнатной температуре уравнения (5.14) и (5.14') переходят в уравнения (5.14''):

$$\ln K = \frac{n}{0,059} E^{\circ}, \text{ и } E^{\circ} = \frac{0,059}{n} \ln K. \quad (5.14'')$$

Действительно в соответствии с термодинамической теорией электродвижущих сил и электродных потенциалов стандартное изменение энергии Гиббса ΔG° химической

реакции связано со стандартным потенциалом E° той же реакции соотношением (5.13')

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

С другой стороны, из химической термодинамики известно, что согласно изотерме химической реакции Вант-Гоффа, стандартное изменение энергии Гиббса ΔG° химической реакции связано с константой равновесия этой реакции соотношением (5.15):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \quad (5.15)$$

Левые части уравнений (5.13') и (5.15) равны, поэтому равны и правые части:

$$-nFE^\circ = -RT \ln K,$$

откуда и следуют уравнения (5.14) и (5.14').

Таким образом, чем больше стандартный потенциал реакции, тем выше ее константа равновесия и тем больше глубина протекания реакции. Другими словами, глубина протекания окислительно-восстановительной реакции определяется разностью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов редокс-пар, участвующих в реакции, т. е. разностью $E^\circ = E_1^\circ + E_2^\circ$.

Считается, что реакция идет практически до конца, если степень превращения исходных веществ в продукты реакции составляет не менее 99,99 %. Для реакции типа $A + B = D$ это соответствует константе равновесия $K \geq 10^8$. Следовательно, и таком случае в соответствии с уравнением (5.14')

$$E^\circ = E_1^\circ + E_2^\circ = (RT / nF) \ln K \geq (RT / nF) \ln 10^8.$$

Для комнатной температуры последнее неравенство переходит в неравенство (5.16):

$$E^\circ = E_1^\circ + E_2^\circ \geq 0,5 / n, \quad (5.16)$$

поскольку $(2 RT / nF) \lg 10^8 = (0,059 / n) \lg 10^8 \approx 0,5 / n$.

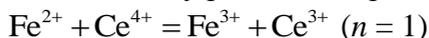
Соотношение (5.16) позволяет количественно оценивать возможность протекания окислительно-восстановительной

реакции практически до конца, если известен стандартный окислительно-восстановительный потенциал этой реакции и число электронов, принимающих участие в реакции.

Уравнения (5.14) и (5.14') позволяют рассчитывать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, если известен стандартный потенциал этой реакции (или же стандартные окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар участников реакции). Наоборот, если известна константа равновесия окислительно-восстановительной реакции, то можно рассчитать ее стандартный потенциал.

Приведем конкретные примеры.

а) Рассчитаем константу равновесия реакции



при комнатной температуре, если потенциал этой реакции равен 1,00 В.

В соответствии с уравнением (5.14")

$$\lg K = (n/0,059)E^{\circ} = 1,0/0,059 = 16,95; \quad K = 10^{16,95} = 8,9 \cdot 10^{16},$$

т. е. равновесие практически нацело смещено в сторону продуктов реакции.

б) Рассчитаем константу равновесия реакции



при комнатной температуре, если ее потенциал равен 0,62 В.

Аналогично предыдущему, согласно уравнению (5.14")

$$\lg K = (n/0,059)E^{\circ} = -(2/0,059) \cdot 0,062 = -21,02; \quad K = 10^{-21,02} \approx 10^{-21},$$

т. е. равновесие практически нацело сдвинуто в сторону исходных веществ.

5.6. Использование окислительно-восстановительных реакций в химическом анализе

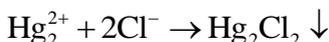
Окислительно-восстановительные реакции широко используются как в качественном, так и в количественном

анализе. На этих реакциях основан целый ряд фармакопейных методов.

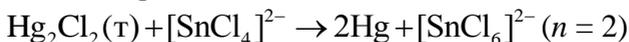
5.6.1. Окислительно-восстановительные реакция в качественном анализе

С помощью окислительно-восстановительных реакций в качественном анализе открывают катионы, анионы, нейтральные вещества. Приведем некоторые примеры.

Катионы «одновалентной» ртути (I) Hg_2^{2+} открывают, действуя на растворы солей ртути (I) раствором, который содержит хлоридные комплексы олова (II) $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ в солянокислой среде. При этом вначале выпадает белый осадок каломели Hg_2Cl_2 :



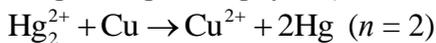
который затем темнеет вследствие выделения тонкодисперсной металлической ртути из-за протекания окислительно-восстановительной реакции



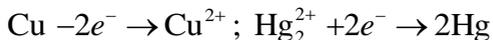
Олово (II) в этой реакции окисляется ртутью (I) до олова(IV):



Металлическая ртуть образуется также при погружении медной пластинки в раствор соли ртути (I):

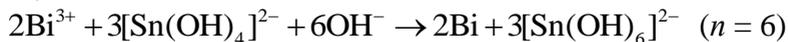


Соответствующие полуреакции:



Поверхность медной пластинки покрывается при этом серым налетом амальгамы меди. При протирании поверхности она становится блестящей, что свидетельствует о присутствии в исходном растворе ртути(I).

Соединения олова(II) в щелочной среде при реакции с соединениями висмута(III) восстанавливают висмут(III) до металлического висмута, при этом олово(II) переходит в олово(IV):

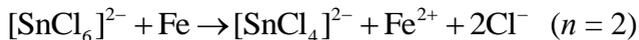


Соответствующие полуреакции:

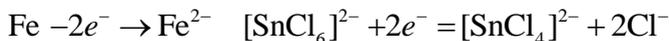


При этой реакции образуется черный осадок металлического висмута, на основании чего делают вывод об открытии либо олова(II), либо висмута(III).

При открытии олова(IV) его восстанавливают до олова(II), например, металлическим железом:

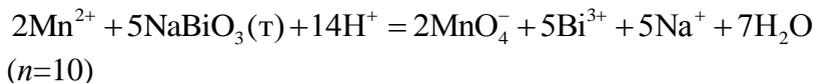


Полуреакции:



Затем открывают олово(II).

Для открытия катионов двухвалентного марганца Mn^{2+} их окисляют до перманганат-ионов MnO_4^- , которые окрашивают раствор в фиолетово-малиновый цвет. Например, при прибавлении твердого висмутата натрия NaBiO_3 к раствору, в котором присутствуют катионы Mn^{2+} , протекает реакция



Полуреакции:



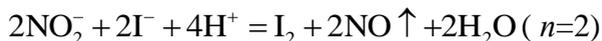
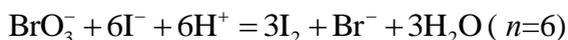
По появлению фиолетово-малиновой окраски конечного раствора судят о присутствии ионов Mn^{2+} в исходном анализируемом растворе.

Аналогично перманганат-ион образуется при окислении твердым висмутатом натрия свежесажженного гидроксида марганца(IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



При этом конечный раствор также окрашивается в малиновый цвет.

Окислительно-восстановительные реакции применяют и для открытия анионов. Разработана классификация анионов по трем группам, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах. Например, бромат-анион BrO_3^- , арсенат-анион AsO_4^{3-} , нитрит-анион NO_2^- вступают в [реакции с иодидом калия, окисляя иодид-ионы I^- до свободного иода I_2 :

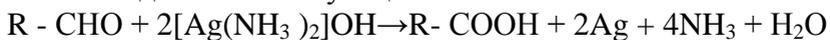


По появлению свободного иода (который обнаруживают, например, по посинению крахмала) судят о присутствии соответствующих анионов-числителей в анализируемом растворе.

Анионы, обладающие выраженными восстановительными свойствами, окисляются иодом I_2 (например, анионы S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-}) или раствором перманганата калия KMnO_4 в сернокислой среде (например, перечисленные выше анионы, а также $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (при нагревании раствора), Cl^- (реагирует медленно), Br^- , I^- , CN^- , SCN^-). Эти реакции используют для открытия соответствующих анионов.

В фармацевтическом анализе для доказательства подлинности идентификации лекарственных веществ широко используют разнообразные групповые окислительно-восстановительные реакции, продукты которых обладают характерной окраской или другими аналитическими признаками. Ограничимся приведением лишь некоторых примеров.

Наличие альдегидных групп доказывают, окисляя альдегиды соединениями серебра, ртути, меди в щелочной среде. При этом катионы металлов восстанавливаются до свободных металлов. Типичный пример - фармакопейная реакция «образования серебряного зеркала». При действии аммиачного раствора серебра(I), содержащего комплексы $[Ag(NH_3)_2]OH$, на альдегиды на **чистых** стеклянных стенках реакционного сосуда образуется тонкая блестящая пленка металлического серебра («серебряное зеркало»), а альдегиды окисляются до соответствующих кислот:



Эта реакция используется, например, для доказательства подлинности формалина (раствор формальдегида $HCHO$), хлоралгидрата $CCl_3CH(OH)_2$ и других лекарственных веществ. Присутствие в соединении фенольного гидроксила доказывают по образованию окрашенных продуктов реакции, окисляя анализируемое соединение хлорамином в растворе аммиака или нитритом натрия в кислой среде. При этом образуются окрашенные продукты реакции с хиноидной структурой. Например, фенол при окислении хлорамином в аммиачной среде окисляется до окрашенного в синий цвет индофенола.

Наличие в органическом соединении первичных ароматических аминогрупп доказывают по образованию окрашенных продуктов реакции, окисляя соединение различными окислителями (хлорамином, дихроматом или перманганатом калия, пероксидом водорода в присутствии хлорида железа(III) и др.). Так определяют подлинность анестезина, фенацетина, парацетамола, новокаина и других лекарственных веществ.

При определении подлинности алкалоидов их окисляют концентрированной азотной кислотой до образования продуктов реакции с характерной окраской.

Аскорбиновую кислоту (витамин С) идентифицируют, используя в качестве реакции подлинности окисление этой

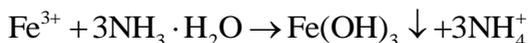
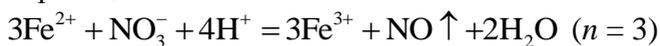
кислоты нитратом серебра, 2,6-дихлорфенолиндофенолом, феррицианидом калия и другими окислителями. Аскорбиновая кислота окисляется до дегидроаскорбиновой, причем окисление нитратом серебра приводит к образованию темного осадка металлического серебра; окисление окрашенными растворами реагентов-окислителей - к их обесцвечиванию; окисление феррицианидом калия - к синему окрашиванию раствора.

Во многих других случаях, описанных в Фармакопеях, окислительно-восстановительные реакции используют для определения подлинности фармакологически активных компонентов лекарственных средств.

5.6.2. Окислительно-восстановительные реакции в количественном анализе

Некоторые из методов количественного гравиметрического (весового) анализа основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Так, при гравиметрическом определении железа(II) его предварительно окисляют до железа(III), прибавляя концентрированную азотную кислоту, после чего осаждают раствором аммиака в форме гидроксида железа(III), который затем прокаливают до оксида Fe_2O_3 и взвешивают. При этом протекают реакции:



Аналогично гравиметрически определяют иногда никель(II) в его соединениях, окисляя бромной водой никель(II) до никеля(III) с последующим осаждением гидроксида никеля(III), прокаливанием его до оксида Ni_2O_3 и взвешиванием последнего.

Один из разделов количественного титриметрического (объемного) анализа целиком основан на применении

окислительно-восстановительных реакций. Это - окислительно-восстановительное титрование (оксидиметрия, редокс-метрия). К наиболее распространенным методам редокс-метрии относятся перманганатометрия, иодиметрия и иодометрия, хлориодометрия, иодатометрия, броматометрия, бромометрия, нитритометрия, дихроматометрия, цериметрия. Все они являются фармакопейными и используются в анализе различных лекарственных веществ.

Для определения галогенов, серы, фосфора в органических соединениях используют метод сжигания образца в атмосфере кислорода, при втором протекают глубокие окислительно-восстановительные процессы. При этом продукты сгорания (окисления) растворяют (сорбируют) в поглощающей жидкости, после чего анализируют образовавшийся раствор.

При анализе растительного лекарственного сырья измельченный образец **озоляют**, т. е. путем **окислительного нагревания** и прокаливания в фарфоровом, кварцевом или платиновом тигле превращают в минеральный остаток - золу, которую затем анализируют тем или иным способом. Превращение образца в золу также происходит вследствие протекания глубоких окислительно-восстановительных процессов.

Окислительно-восстановительные реакции используются и во многих других случаях.

Список литературы

1. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1996.
2. Пономарев В.Д. аналитическая химия. В 2 ч. – М.: Высшая школа, 1982.
3. Практикум по аналитической химии/Под ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. Учеб. Для вузов. – М.: Высшая школа, 2001 – 615 с.