Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ СПО

Под редакцией **Н. Г. Никитиной**

5-е издание, исправленное

Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебника и практикума для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru, а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»

Москва ▪ Юрайт ▪ 2024

УДК 543(075.32)
ББК 24.4я723
Н62

***Авторы*:**

Никитина Нина Георгиевна — кандидат химических наук, доцент кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники»;

Борисов Александр Григорьевич — кандидат технических наук, доцент кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники»;

Хаханина Татьяна Ивановна — профессор, доктор технических наук.

***Рецензент*:**

Бакибаев А. А. — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии Томского политехнического университета.

Никитина, Н. Г.

Н62 Аналитическая химия : учебник и практикум для среднего профессионального образования / Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина ; под редакцией Н. Г. Никитиной. — 5-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2024. — 451 с. — (Профессиональное образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-18102-9

В учебнике изложены основные понятия аналитической химии, особенности химического качественного и количественного («классического» химического и физико-химического) анализа. Дано теоретическое обоснование методов анализа. В конце каждой главы приведены контрольные вопросы, задачи и тесты для самостоятельной работы студентов.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования технического профиля. Может быть использовано сотрудниками экологических лабораторий, занимающихся химическим анализом.

УДК 543(075.32)
ББК 24.4я723

Разыскиваем правообладателей и наследников Хаханиной Т. И.: https://www.urait.ru/inform
Пожалуйста, обратитесь в Отдел договорной работы: +7 (495) 744-00-12; e-mail: expert@urait.ru

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

© Никитина Н. Г., Хаханина Т. И., 2009
© Никитина Н. Г., Борисов А. Г., Хаханина Т. И., 2024, с изменениями
© ООО «Издательство Юрайт», 2024

ISBN 978-5-534-18102-9

Оглавление

Предисловие **11**
Введение **13**

Раздел I
КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Тема 1. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах **20**
1.1. Закон действия масс. Химическое равновесие 20
1.2. Диссоциация слабых и сильных электролитов 22
1.3. Водородный и гидроксильный показатели (pH и pOH) 26
1.4. Буферные растворы и их применение в химическом анализе 29
1.5. Гидролиз солей в качественном анализе 33
1.6. Произведение растворимости. Факторы, влияющие на растворимость осадков. Условия осаждения осадков 35
Контрольные вопросы и задания 38
Задачи для самостоятельного решения 39

Тема 2. Комплексные соединения и окислительно-восстановительные реакции в химическом анализе **41**
2.1. Характеристика комплексных соединений 41
2.2. Устойчивость комплексных соединений 42
2.3. Окислительно-восстановительные реакции в химическом анализе 47
Контрольные вопросы и задания 50
Задачи для самостоятельного решения 51

Тема 3. Частные реакции и ход анализа смеси катионов и анионов **53**
3.1. Условия выполнения аналитических реакций 53
3.2. Классификация катионов и анионов 54
3.3. Реакции обнаружения катионов первой аналитической группы ... 56
3.4. Реакции обнаружения катионов второй аналитической группы ... 62
3.5. Анализ смеси катионов первой и второй групп 66
3.6. Реакции обнаружения катионов третьей аналитической группы ... 70
3.7. Анализ смеси катионов третьей, второй и первой групп 84
3.8. Четвертая и пятая аналитические группы катионов 94
3.9. Анализ смеси катионов четвертой группы 97

3.10. Анализ смеси катионов пятой — первой групп 101
3.11. Реакции обнаружения анионов 106
3.11.1. Реакции обнаружения анионов первой аналитической группы 106
3.11.2. Реакции обнаружения анионов второй аналитической группы 110
3.13.3. Реакции обнаружения анионов третьей аналитической группы 115
Контрольные вопросы и задания 117
Задачи для самостоятельного решения 118

Раздел II
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Тема 4. Гравиметрический анализ 122
4.1. Общие положения 122
4.2. Факторы, влияющие на растворимость осадков 126
4.3. Техника работы 128
4.4. Вычисления в количественном анализе 136
4.5. Точность гравиметрических определений 138
4.6. Применение гравиметрических методов в анализе 141
Работа № 1. Определение серы в растворимых сульфатах 141
Работа № 2. Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах 142
Работа № 3. Определение содержания хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в образцах 143
Работа № 4. Определение содержания фосфат-ионов 145
Работа № 5. Определение содержания железа(III) 147
Работа № 6. Определение никеля с диметилглиоксимом 149
Работа № 7. Осаждение гидроксида алюминия мочевиной (гомогенное осаждение) 150
Работа № 8. Определение алюминия и железа при совместном присутствии 151
Работа № 9. Определение магния 8-оксихинолином 152
Работа № 10. Определение цинка 8-оксихинолином 153
Работа № 11. Определение цинка антраниловой кислотой 154
Контрольные вопросы и задания 155
Задачи для самостоятельного решения 156

Тема 5. Титриметрический анализ. Кислотно-основное титрование 158
5.1. Общая характеристика титриметрического анализа 158
5.2. Техника работы 160
5.3. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации) 162
5.3.1. Индикаторы в методе нейтрализации 162

5.3.2. Кривые титрования. Выбор индикатора 163
5.3.3. Рабочие растворы в методе нейтрализации 170
5.4. Применение метода кислотно-основного титрования (метода нейтрализации) для анализа 171
Работа № 12. Приготовление рабочего титрованного раствора соляной кислоты 171
Работа № 13. Определение карбонатной жесткости воды 173
Работа № 14. Определение NaOH и Na_2CO_3 при их совместном присутствии 174
Работа № 15. Приготовление рабочего титрованного раствора щелочи 175
Работа № 16. Определение содержания аммиака в солях аммония методом обратного титрования 177
Работа № 17. Определение соляной и борной кислот при их совместном присутствии 178
Работа № 18. Определение солей аммония методом замещения 179
Контрольные вопросы и задания 180
Задачи для самостоятельного решения 181

Тема 6. Титриметрический анализ. Окислительно-восстановительное титрование 183
6.1. Окислительный потенциал и направление окислительно-восстановительных реакций 183
6.2. Эквивалент окислителя и восстановителя. Редокс-индикаторы. Константа равновесия 186
6.3. Построение кривых титрования 187
6.4. Иодометрический анализ 189
6.5. Применение методов редоксометрии для анализа 192
6.5.1. Перманганатометрия 192
Работа № 19. Приготовление рабочего раствора перманганата калия 193
Работа № 20. Определение хрома в $K_2Cr_2O_7$ методом обратного титрования с $KMnO_4$ 195
Работа № 21. Определение содержания пероксида водорода 196
6.5.2. Иодометрия 197
Работа № 22. Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия 197
Работа № 23. Определение содержания меди 200
Работа № 24. Определение содержания нитритов в растворе 201
Работа № 25. Определение железа(III) и меди(II) при их совместном присутствии 202
5.3. Хроматометрия 203
Работа № 26. Определение железа(II) в растворе 204
Контрольные вопросы и задания 205
Задачи для самостоятельного решения 206

Тема 7. Титриметрический анализ. Комплексонометрическое титрование 208
7.1. Общая характеристика комплексонометрического титрования 208
7.2. Применение метода комплексонометрии для анализа 212
Работа № 27. Приготовление рабочего раствора ЭДТА 212
Работа № 28. Определение общей жесткости воды 214
Работа № 29. Определение содержания кальция и магния при их совместном присутствии 215
Работа № 30. Определение содержания никеля 216
Контрольные вопросы и задания 217
Задачи для самостоятельного решения 218

Раздел III
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Тема 8. Общая характеристика физико-химических методов анализа 223
8.1. Общие принципы физико-химических измерений. Аналитический сигнал 223
8.2. Подготовка исследуемых образцов к анализу 230
8.2.1. Отбор пробы 231
8.2.2. Подготовка пробы к анализу 234
8.3. Методы разделения, концентрирования и устранения мешающих анализу компонентов 236
8.4. Обработка результатов измерений методами математической статистики 245
8.5. Применение методов разделения определяемых компонентов в анализе 249
Работа № 31. Определение меди и цинка при их совместном присутствии после хроматографического разделения на катионите КУ-2-8 249
Работа № 32. Определение кадмия в растворах методом хроматографии на бумаге 251
Работа № 33. Экстракционно-фотометрическое определение германия в присутствии мешающих элементов 252
Контрольные вопросы и задания 254
Задачи для самостоятельного решения 255

Тема 9. Оптические методы анализа. Атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный спектральный анализ 258
9.1. Общая характеристика оптических методов анализа 258
9.2. Атомно-эмиссионный спектральный анализ 262
9.3. Применение методов эмиссионной спектроскопии в анализе 277
Работа № 34. Определение примесей металлов методом трех эталонов 277
9.4. Атомно-абсорбционный анализ 282

Контрольные вопросы и задания ... 288
Задачи для самостоятельного решения ... 289

Тема 10. Люминесцентные методы ... 291
10.1. Общая характеристика люминесценции ... 291
10.2. Применение метода люминесценции для анализа ... 299
Работа № 35. Определение алюминия с салициаль-о-аминофенолом в тетрахлориде германия ... 299
Контрольные вопросы и задания ... 301
Задачи для самостоятельного решения ... 301

Тема 11. Фотометрические методы анализа. Спектрофотометрия и спектроскопия ... 303
11.1. Общие принципы фотои спектрофотометрии ... 303
11.2. Применение спектрофотометрии и фотоколориметрии в анализе ... 312
Работа № 36. Определение микроколичеств фосфора и кремния ... 312
Работа № 37. Фотометрическое определение примесей меди и железа в металлическом галлии при совместном присутствии ... 317
Работа № 38. Определение железа(III) сульфосалициловой кислотой методом добавок ... 319
Работа № 39. Определение титана с пероксидом водорода методом добавок ... 321
Работа № 40. Спектрофотометрическое определение этанола в воде ... 322
Работа № 41. Спектрофотометрическое определение хрома и марганца при их совместном присутствии ... 323
Работа № 42. Спектрофотометрическое определение висмута и свинца при их совместном присутствии ... 325
11.3. Спектроскопия в инфракрасной области ... 327
11.3.1. Общие принципы ИК-спектроскопии ... 327
11.3.2. Применение методов ИК-спектроскопии в химическом анализе ... 330
Работа № 43. Применение ИК-спектроскопии для диагностики аквамаринового сырья ... 330
Контрольные вопросы и задания ... 332
Задачи для самостоятельного решения ... 332

Тема 12. Электрохимические методы анализа. Потенциометрия ... 334
12.1. Общая характеристика электрохимических методов анализа ... 334
12.2. Потенциометрия (ионометрия) ... 340
12.3. Применение методов ионометрии в анализе ... 357
Работа № 44. Ионоселективное определение примесей различных ионов в природной и питьевой воде ... 357
Работа № 45. Определение значения pH воды ... 362
Контрольные вопросы и упражнения ... 363
Задачи для самостоятельного решения ... 363

Тема 13. Потенциометрическое титрование 365
13.1. Общая характеристика потенциометрического титрования 365
13.2. Применение методов потенциометрического титрования в анализе 371
Работа № 46. Определение соляной кислоты 371
Работа № 47. Определение соляной и борной кислот в растворе при их совместном присутствии 372
Работа № 48. Определение содержания кобальта(II) в растворе 374
Работа № 49. Определение концентрации хлорида железа(III) 376
Работа № 50. Определение марганца(II) в растворе 377
Работа № 51. Определение примесей железа(III) в воде 379
Контрольные вопросы и задания 381
Задачи для самостоятельного решения 381

Тема 14. Вольтамперометрические методы 382
14.1. Полярография 383
14.2. Применение полярографии в анализе 392
Работа № 52. Определение примеси цинка в фосфоре 392
Работа № 53. Определение примеси сурьмы в олове 393
14.3. Инверсионная вольтамперометрия 393
14.4. Применение методов инверсионной вольтамперометрии в анализе 412
Работа № 54. Определение содержания токсичных тяжелых металлов в питьевой воде методом инверсионной вольтамперометрии 412
Работа № 55. Определение содержания ртути в природных водах 415
Работа № 56. Определение содержания сурьмы(III) 418
Контрольные вопросы и задания 419
Задачи для самостоятельного решения 420

Тема 15. Амперометрия и кондуктометрия 421
15.1. Амперометрическое титрование 421
15.2. Применение амперометрического титрования в анализе 423
Работа № 57. Амперометрическое титрование цинка(II) раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ 423
15.3. Кондуктометрия 424
15.4. Применение кондуктометрии в анализе 429
Работа № 58. Кондуктометрическое определение общей минерализации воды 429
Работа № 59. Определение содержания фтора в растворах 431
Работа № 60. Определение хлорид-ионов в природных водах 433
Работа № 61. Дифференцированное определение солей железа(II) и (III) в травильных растворах и сточных водах 434
Контрольные вопросы и задания 436
Задачи для самостоятельного решения 436

Литература **438**
Ответы к задачам **440**
Приложение **445**
Новые издания по дисциплине «Аналитическая химия» и смежным дисциплинам **451**

Предисловие

Учебное пособие составлено в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования 3+ и отвечает методическим требованиям, предъявляемым к учебным изданиям.

Настоящее, пятое, издание пособия состоит из трех разделов: разд. I — «Качественный химический анализ», разд. II — «Количественный химический анализ» (включающий гравиметрический и титриметрические методы анализа) и разд. III — «Физико-химические методы анализа».

Теоретическую основу химического анализа составляет ряд физико-химических законов, и прежде всего периодический закон Д. И. Менделеева, а также основные теоретические положения общей химии (теория электролитической диссоциации, закон действия масс, химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах, вопросы комплексообразования, гидролиза солей и др.).

Раздел I предлагаемого пособия позволяет ознакомиться с перечисленными теоретическими материалами, на которых базируется качественный анализ. Рассмотрены классификация катионов и анионов по аналитическим группам, методики определения отдельных катионов и методики с использованием систематического хода анализа.

Раздел II посвящен методам количественного химического анализа. Рассмотрены теоретические основы гравиметрического и титриметрического анализа и приведен большой перечень лабораторных работ по применению рассмотренных методов в анализе.

В разделе III рассмотрены теоретические основы оптических методов анализа (атомно-эмиссионного спектрального анализа, фотометрии пламени, люминесцентного анализа, атомно-абсорбционного и фотометрических методов). Рассмотрены теория и возможности использования для анализа электрохимических методов (потенциометрии, ионометрии, разновидностей вольтамперометрических методов и др.).

В книге есть материалы, посвященные обработке результатов измерений методами математической статистики и подготовке исследуемых образцов к анализу (так называемая пробоподготовка).

По каждому методу во всех темах приводятся описания лабораторных работ, для самостоятельной работы студентов добавлены контрольные вопросы, задачи, тестовые опросы.

Ни один учебный план не позволит выполнить все приведенные лабораторные работы в полном объеме, но из большого перечня работ можно выбрать работы, отвечающие возможностям учебной лаборатории, учебному плану, а также познакомиться с возможностью применения рассмотренных методов к различным объектам анализа.

В результате изучения материалов данного учебного пособия студент должен освоить:

трудовые действия

- метрологические основы анализа;
- экспериментальные навыки выполнения анализа;
- методы статистической обработки экспериментальных данных;
- методология выбора методов анализа и навыки их применения;

необходимые умения

- проводить расчеты;
- выбирать оптимальные условия проведения анализа;

необходимые знания

- существо реакций и процессов, используемых в аналитической химии;
- принципы и области использования основных методов химического и физико-химического анализа;
- роль химического анализа, место аналитической химии в системе наук;
- теорию, лежащую в основе химических методов анализа;
- методы аналитической химии;
- особенности объектов анализа и методы их пробоподготовки;
- возможности использования методов аналитической химии для химического мониторинга окружающей среды, анализа различных материалов.

Учебное пособие подготовлено авторами — преподавателями кафедры общей и физической химии Национального исследовательского университета «МИЭТ» на основе многолетнего опыта преподавания дисциплин «Аналитическая химия» и «Физико-химические методы анализа». Разделы I и II написаны Н. Г. Никитиной, раздел III (кроме темы 14) — А. Г. Борисовым, предисловие и тема 14 — Т. И. Хаханиной.

Будем благодарны за замечания и пожелания для улучшения пособия.

Авторы

Введение

В аналитической химии принято различать метод и методику анализа. Под *методом анализа* понимают достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава вещества безосновательно к определяемому компоненту и к анализируемому объекту. Когда говорят о методе анализа, то имеют в виду принцип, положенный в его основу, количественное выражение связи между составом и измеряемым свойством, приемы осуществления анализа и обработки аналитического сигнала, приборы для практической реализации анализа. *Методика анализа* — это подробное описание хода анализа данного объекта с использованием выбранного метода. Методика всегда строго привязана к природе определяемого компонента, объекта анализа и выбранному методу. Например, существуют фотометрический метод определения содержания веществ в растворах и конкретная методика фотометрического определения железа в природных водах.

По своей природе методы анализа делятся на химические, физико-химические, физические и биологические. К химическим методам относятся классические методы аналитической химии — гравиметрия и титриметрия (объемный анализ). К физико-химическим методам обычно относят оптические и электрохимические методы, в то время как к физическим методам причисляют методы, основанные на физических принципах исследования вещества и обычно не требующие предварительной химической пробоподготовки. Биологические методы базируются на фиксации реакции живых организмов, отдельных органов, клеток, клеточных структур и т. п. на присутствие того или иного химического вещества и его количество.

Классификация видов анализа. Различают качественный и количественный анализ. *Качественный* анализ решает вопрос о том, какие компоненты включает анализируемый объект, *количественный* — определяет количественное содержание всех или некоторых компонентов.

По степени воздействия на объект анализа можно выделить следующие виды анализа: *валовой — локальный*, *деструктивный — недеструктивный*, *контактный — дистанционный*, *дискретный — непрерывный*.

По объему или массе анализируемого объекта различают *макро-* (масса анализируемой пробы ~10 г), *полумикро-* (~1 г), *микро-* (~0,1 г), *ультрамикро-* (~0,01 г), *субмикроанализ-* (~0,001 г).

По природе определяемых частиц анализ подразделяется на изотопный, элементный (атомно-ионный), функциональный (структурно-групповой), молекулярный, вещественный и фазовый.

Целью *изотопного* анализа является определение присутствия и количества изотопов элементов в пробе.

В ходе *элементного* анализа устанавливают, из каких химических элементов или ионов состоит анализируемый объект, их концентрацию и количество.

Задачей *функционального* анализа является определение присутствия в органических соединениях конкретных функциональных групп: кратных связей, карбоксильной, гидроксильной и т. п.

Молекулярный анализ заключается в обнаружении и определении химических соединений. Например, при анализе воздуха обычно устанавливают присутствие и количество паров воды, озона, оксидов серы, азота, углерода и других компонентов.

В *вещественном* анализе определяют, в какой форме присутствует интересующий компонент и каково содержание этих форм. Например, в природных объектах неорганический азот может присутствовать как в элементарном виде и в виде оксидов (составные части воздуха), так и в виде ионов NH_4^+, NO_2^-, NO_3^- (возможно присутствие в почве и природных водах).

Объектом *фазового* анализа являются гетерогенные (неоднородные) системы, например гранит, а его задачей — установление состава и строения отдельных фаз (неоднородностей), входящих в состав системы.

Общие характеристики методов анализа. Основными характеристиками любого метода анализа являются диапазон определения содержания компонента в образце, минимальный объем или масса анализируемой пробы, чувствительность (предел обнаружения), избирательность, универсальность, точность, экспрессность, стоимость.

Предел обнаружения — наименьшее содержание определяемого компонента, которое можно обнаружить в образце с заданной вероятностью. Предел обнаружения характеризует *чувствительность* метода.

Верхняя граница — наибольшее содержание компонента, определяемое данным методом. Диапазон определения содержания компонента — разность между верхней границей и пределом обнаружения.

Избирательность (селективность) метода характеризует способность метода определять данный компонент в присутствии других компонентов. Если метод или методика позволяют обнаруживать

и определять только один компонент, то их называют *специфичными*. Повысить избирательность методики химического анализа можно, изменив условия проведения анализа (pH среды, растворитель, концентрация компонентов) или (и) устранив влияние мешающих компонентов переводом их в нереакционноспособную форму или отделением их от определяемого компонента.

Универсальность — возможность определять с помощью данного метода одновременно несколько компонентов (спектральный анализ).

Точность анализа — это собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость.

Воспроизводимость характеризует степень близости друг к другу результатов определений одного и того же компонента.

Правильность — характеризует степень отклонения полученного результата от истинного значения измеряемой величины.

Не обязательно всегда стремиться к высокой точности. Неоправданное требование высокой точности удлиняет и удорожает анализ. Повышение точности на порядок обычно увеличивает время анализа более чем в 20 раз.

Экспрессность определяется временем, необходимым на проведение анализа. Так, например, в гравиметрии время анализа составляет не менее суток, в то время как молекулярный анализ воздуха при помощи современных химических сенсоров может быть осуществлен в течение секунд.

Иногда к методам анализа предъявляются дополнительные требования, такие как анализ без разрушения образца, пространственное разрешение (например, при анализе интегральной схемы или части схемы), анализ на расстоянии (из космоса).

В учебнике рассматриваются конкретные методы анализа, широко использующиеся в современной аналитической химии, и их основные характеристики.

Раздел I
КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Аналитическая химия — наука, целью которой является идентификация, обнаружение, разделение и определение химических элементов и их соединений, а также установление химического состава вещества. В общем случае различают качественный и количественный анализ. Задачей *качественного* анализа является идентификация компонентов и определение качественного состава вещества или смеси веществ. Определение содержания (количества или концентрации) составных частей вещества — задача *количественного* анализа.

Качественный анализ всегда предшествует количественному, так как информация о качественном составе исследуемого вещества крайне необходима для корректного выбора оптимальных условий и методик проведения анализа. Известно очень немного методов, позволяющих проводить одновременно качественный и количественный анализ. К таким методам относится, например, спектральный анализ. Кроме того, качественный анализ позволяет сделать предварительную грубую оценку («много», «мало», «следы») содержания того или иного компонента. Однако если какой-то компонент не обнаруживается в ходе качественного анализа, это не означает, что данный компонент однозначно отсутствует в исследуемом образце. Просто его количество может быть меньше предела обнаружения данного компонента выбранной для качественного анализа методикой.

Для проведения качественного анализа могут использоваться как химические, так и физико-химические и физические методы. В этом разделе учебного пособия рассматриваются химические методы качественного анализа. После его освоения студент должен:

знать

- теоретические основы качественного химического анализа;
- классификацию по аналитическим группам катионов и анионов;
- характерные качественные реакции для определения тех или иных катионов и анионов и специфику их проведения;

уметь

- выбирать оптимальные условия проведения анализа;

владеть

- экспериментальными навыками выполнения анализа;
- правилами техники безопасности при выполнении анализов.

Тема 1
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

1.1. Закон действия масс. Химическое равновесие

В анализе применимы лишь необратимые реакции, протекающие с достаточной скоростью. При выборе условий проведения реакции важно учитывать влияние различных факторов, влияющих на смещение равновесия реакций и определяющих оптимальные условия проведения реакции. Поэтому следует остановиться на основных законах кинетики и равновесия.

Из курса общей химии известно, что скорость химической реакции (v), характеризуемая изменением концентрации в единицу времени, зависит от многих факторов, главные из которых — природа реагирующих веществ, концентрация реагентов (давления для реакций с участием газов), температура, катализатор.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ получила название ***закона действия масс***: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих коэффициентам каждого вещества в уравнении реакции.*

Пусть a молекул вещества A реагируют с b молекулами вещества B:

$$aA + bB + \ldots = \text{продукты реакции}$$

Тогда по закону действия масс уравнение скорости реакции имеет вид

$$v = K[A]^a[B]^b,$$

где K — константа скорости реакции, которая зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Квадратные скобки обозначают концентрацию веществ в моль/л.

Для примера в гомогенных реакциях

$$NaOH + HCl = H_2O + NaCl$$

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

уравнения скоростей реакций имеют вид соответственно

$$v = K[NaOH][HCl];\ v = K[N_2][H_2]^3.$$

В гетерогенных системах с участием твердой фазы скорость реакции не зависит от концентрации твердого вещества, а изменяется лишь в зависимости от концентрации газообразных (или растворенных) веществ, например:

$$CaO(тв) + CO_2(г) \rightleftarrows CaCO_3(тв)$$

$$v = K[CO_2];$$

$$CaCO_3(тв) + 2HCl(ж) = CaCl_2(ж) + H_2O(ж) + CO_2\uparrow(г)$$

$$v = K[HCl]^2.$$

Большинство реакций являются обратимыми, например реакция при 350 °С

$$I_2 + H_2 \rightleftarrows 2HI$$

Состояние равновесия, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной: $v_1 = v_2$. Имеем $v_1 = K_1[I_2][H_2]$ — прямая реакция; $v_2 = K_2[HI]^2$ — обратная реакция, тогда

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]}$$

В общем виде для реакции

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K,$$

где K — константа равновесия, которая показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной (при единичных концентрациях), и зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

Чем больше величина константы равновесия, тем полнее протекает данная химическая реакция.

Смещение равновесия подчиняется ***принципу Ле Шателье***: *если на систему с установившимся равновесием оказывается внешнее*

воздействие (*меняется концентрация* (*давление*) *или температура*), *равновесие смещается в сторону*, *препятствующую этому воздействию*.

Так, в реакции образования кроваво-красной окраски роданида железа(III)

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

увеличение концентрации KCNS приведет к смещению равновесия в сторону усиления окраски (в сторону прямой реакции), а добавление соли KCl — к ослаблению окраски (к смещению равновесия в сторону обратной реакции). Для достижения максимального эффекта в качественной реакции на определяемый ион необходимо действовать избытком реагента, чтобы обеспечить наиболее полное смещение химического равновесия в сторону продукта реакции с внешним эффектом.

1.2. Диссоциация слабых и сильных электролитов

Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса, молекулы электролитов полностью или частично распадаются на противоположно заряженные ионы:

$$KCl \leftrightarrows K^+ + Cl^-$$
$$Na_2SO_4 \leftrightarrows 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

К диссоциации способны не только нейтральные молекулы, но и ионы, например

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

и далее

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$$

Молекула ортофосфорной кислоты H_3PO_4 диссоциирует ступенчато по трем ступеням:

$$H_3PO_4 \leftrightarrows H^+ + H_2PO_4^-$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$H^+ + HPO_4^{2-}$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$H^+ + PO_4^{3-}$$

Отношение концентрации диссоциировавших молекул (моль/л) к исходной концентрации называют *степенью электролитической диссоциации* (α):

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{общ}}},$$

отсюда

$$C_{\text{дис}} = \alpha C_{\text{общ}} \text{ и } C^1 = C_{\text{общ}} \alpha n,$$

где $C_{\text{дис}}$ — концентрация продиссоциированных молекул; моль/л; $C_{\text{общ}}$ — общая концентрация электролита, моль/л; C^1 — концентрация ионов, моль/л; n — число ионов данного вида, образующихся при диссоциации одной молекулы.

По степени электролитической диссоциации электролиты делятся следующим образом:

- слабые — $\alpha \leq 0{,}03$ ($\alpha \leq 3$ %);
- средние — $\alpha = 0{,}03 \div 0{,}3$ ($\alpha = 3 \div 30$ %);
- сильные — $\alpha > 0{,}3$ ($\alpha > 30$ %).

Степень диссоциации зависит от природы самого электролита и используемого растворителя, а также от концентрации раствора и температуры. По мере разбавления раствора степень диссоциации электролита увеличивается. Средние и слабые электролиты диссоциируют ступенчато, но преимущественно преобладает первая ступень диссоциации.

Константа диссоциации — это константа равновесия системы, возникающей в растворе слабого электролита. Например:

$$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$$

Применив закон действия масс, получают константу диссоциации:

$$K = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 7{,}2 \cdot 10^{-10}.$$

Константа диссоциации зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

В общем виде ионное равновесие какого.нибудь слабого электролита можно изобразить схемой

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-$$

Константа диссоциации имеет выражение

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}.$$

Если обозначить концентрацию исходного электролита C, то при степени диссоциации α концентрация ионов $[A^+] = [B^-] = C\alpha$, а концентрация недиссоциированных молекул $(C - C\alpha) = C(1 - \alpha)$. Отсюда

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

Это уравнение — математическое выражение *закона разбавления Оствальда*, который устанавливает зависимость между степенью диссоциации слабого электролита и его концентрацией.

У слабых электролитов в не слишком разбавленных растворах степень диссоциации α очень мала, а величина $1 - \alpha \approx 1$. Поэтому для них

$$K \approx C\alpha^2, \text{ или } \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Рассмотренные закономерности позволяют вычислять константы диссоциации слабых электролитов по степени их диссоциации, найденной экспериментальным путем, и наоборот.

Константы диссоциации важнейших слабых электролитов приведены в табл. П1 приложения. Пользуясь ими, вычисляют степени диссоциации электролитов.

Пример 1.1

Вычислим концентрации ионов NH_4^+ и OH^- в 0,1М растворе NH_4OH при 25 °С, а также степень диссоциации электролита ($K_{дис} = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$, см. табл. П1).

Решение. Уравнение реакции

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Концентрации ионов $[NH_4^+]$ и $[OH^-]$ рассчитываются следующим образом:

$$[NH_4^+] = [OH^-] = C\alpha = C\sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{KC} =$$

$$= \sqrt{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1} = 1{,}34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Степень диссоциации:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}} \approx 1{,}34 \cdot 10^{-2}, \text{ или } 1{,}34\,\%.$$

Установлено, что диссоциация сильных электролитов не подчиняется закону действия масс. Если экспериментально определить α для растворов сильного электролита и рассчитать константу диссоциации, то оказывается, что она не является константой. Поэтому

сильные электролиты, в отличие от слабых, не имеют констант диссоциации.

Сильные электролиты диссоциированы в растворе нацело ($\alpha = 1$). Это подтверждают спектральные исследования растворов сильных электролитов: в этих растворах не обнаружено недиссоциированных молекул.

Установлено, что величина электропроводности раствора сильного электролита не соответствует полной диссоциации вещества на ионы. Электропроводность зависит не только от степени диссоциации электролита, но и от скорости движения ионов (их подвижности).

При растворении и диссоциации кристаллических веществ, например NaCl или KCl, в раствор переходят гидратированные ионы, а не молекулы электролита. Вокруг ионов Na^+, K^+ и Cl^- образуются из полярных молекул воды гидратные оболочки — «шубы», они и понижают подвижность ионов.

Поэтому определенная по электропроводности степень диссоциации α оказывается «*кажущейся*».

Межионные силы не только понижают электропроводность раствора, но и влияют на другие свойства: давление насыщенного пара, температуры кипения и замерзания растворов, осмотическое давление, способность ионов к химическим реакциям. Поэтому для растворов сильных электролитов определяют так называемые активные концентрации, или активности ионов.

Под *активностью иона* понимают ту эффективную («кажущуюся») концентрацию его, которая отвечает определенным свойствам раствора. Активность иона a пропорциональна его концентрации:

$$a_{\text{иона}} = fC_{\text{иона}},$$

где f — коэффициент активности.

В водных растворах коэффициент активности зависит от концентрации и валентности всех присутствующих ионов. Для характеристики этой зависимости введено понятие *ионная сила* (μ). Ионная сила раствора равна полусумме произведения концентраций всех присутствующих в растворе ионов на квадраты их зарядов:

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} \tilde{N}_i z_i^2.$$

Чем больше ионная сила раствора, тем меньше коэффициент активности каждого иона и меньше его активная концентрация.

Коэффициент активности находят по табличным данным или по формуле Дебая — Гюккеля

$$\lg f = -\frac{0{,}5z^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}.$$

Для разбавленных растворов (0,01—0,05 н) считают по упрощенной формуле

$$\lg f = -0{,}5z^2\sqrt{\mu}.$$

Пример 1.2

Вычислим ионную силу раствора, содержащего 0,5М $CaCl_2$ и 0,1М HCl.
Решение. Учитывая все присутствующие в растворе ионы, получаем

$$\mu = 0{,}5\{[Ca^{2+}]z^2(Ca^{2+}) + 2[Cl^-]z^2(Cl^-) + [H^+]z^2(H^+) + [Cl^-]z^2(Cl^-)\} =$$

$$= 0{,}5\{0{,}5 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0{,}5 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 1^2\} = 1{,}6.$$

С увеличением ионной силы растворов коэффициенты активности ионов уменьшаются. Однако в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой у равнозарядных ионов они имеют близкие значения.

Средние значения коэффициентов активности ионов для ионов с различными величинами заряда показаны в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Значения коэффициентов активности

Ионная сила, μ	Однозарядные ионы	Двузарядные ионы	Трехзарядные ионы	Четырехзарядные ионы
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,01	0,78	0,33	0,08	0,01

В разбавленных растворах слабых электролитов, имеющих малые степени диссоциации, коэффициенты активности ионов близки к единице. Свойства этих растворов определяются действительными концентрациями ионов. Однако у слабых электролитов в присутствии сильных коэффициенты активности ионов становятся меньше единицы, а поведение ионов характеризуется активностями.

1.3. Водородный и гидроксильный показатели (pH и pOH)

Вода — слабый электролит, диссоциирующий, хотя и весьма незначительно, по уравнению

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Степень диссоциации воды очень мала. Так, при 25 °С в 1 л воды распадается на ионы лишь одна молекула из 10 000 000 (или 10^{-7} моль). Это равновесие для слабого электролита характеризуют константой равновесия

$$K_{\text{равн}} = \frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8\cdot 10^{-16}.$$

Концентрация непродиссоциированных молекул воды — величина постоянная, равная $[H_2O] = 55{,}37$ моль/л. Перенеся это значение в левую часть ($[H_2O] \cdot K_{\text{равн}}$), мы получим новую константу — $K_{\text{в}}$, называемую *ионным произведением воды*:

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

В нейтральной среде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$.

В кислой среде концентрация ионов водорода должна быть больше, чем 10^{-7} моль/л, т. е. 10^{-6}, 10^{-5}, …, 10^{-1}; а в щелочной среде — меньше, чем 10^{-7}, т. е. 10^{-8}, 10^{-9}, …, 10^{-14}.

Кислотность среды (обозначается pH) выражается величинами, рассчитываемыми по формуле

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

Параметр pH называется *водородным показателем*. Изменение кислотности среды можно представить следующей схемой:

10^{-1} … 10^{-5} 10^{-6} 10^{-7} 10^{-8} 10^{-9} … 10^{-14}

кислая $\leftarrow \overline{[H^+]} \rightarrow$ щелочная

нейтральная

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

pH

Гидроксильный показатель pOH рассчитывается по формуле

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

и связан с водородным показателем соотношением

$$pH + pOH = 14.$$

Пример 1.3

Вычислим $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворе, если pH = 5.

Решение. Если pH = 5, тогда $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л, pOH = 14 – 5 = 9, $[OH^-] = 10^{-9}$ моль/л.

Точное значение pH измеряют приборами — pH-метрами, для качественной оценки кислотности среды применяют индикаторы.

Индикаторы представляют собой слабые органические кислоты или основания, недиссоциированные молекулы и ионы которых имеют различную окраску. Лакмус, например, содержит азолитминовую кислоту, молекулы которой красного цвета, а анионы — синего:

$$\underset{\text{красный}}{HInd} \rightleftarrows \underset{\text{синий}}{H^+ + Ind^-}$$

$$\longleftarrow [H^+]$$

$$[OH^-] \longrightarrow$$

В кислой среде лакмус окрасит раствор в красный цвет, а в щелочной — в синий.

Фенолфталеин относится к одноцветным индикаторам и меняет свою окраску от бесцветной (в кислой среде) до малиновой (в щелочной):

$$\underset{\text{бесцветный}}{HInd} \rightleftarrows \underset{\text{малиновый}}{H^+ + Ind^-}$$

$$\longleftarrow [H^+]$$

$$[OH^-] \longrightarrow$$

Рассмотрим далее вычисление водородных ионов в водных растворах кислот и оснований.

Вычисление концентрации водородных ионов $[H^+]$ *в растворе сильной кислоты.* Сильные кислоты диссоциируют практически полностью, и концентрацию ионов водорода рассчитывают по формуле

$$[H^+] = C_{\text{общ}} \cdot \alpha \cdot n, \qquad (1.1)$$

где n — число ионов данного сорта, учитывая, что степень диссоциации равна единице (100 %), а концентрация кислоты выражена в моль/л.

Пример 1.4

Вычислим $[H^+]$ и pH 0,05 н раствора соляной кислоты.

Решение. Концентрация ионов водорода практически равна концентрации соляной кислоты. Для соляной кислоты концентрация 0,05 н = 0,05М. Концентрация $[H^+] = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 1 = 0{,}05$ моль/л. Тогда $pH = -\lg(5 \cdot 10^{-2}) = 1{,}3$.

Вычисление концентрации водородных ионов $[H^+]$ *в растворе одноосновной слабой кислоты.* Для слабой одноосновной кислоты диссоциация происходит по схеме

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

Концентрация $[H^+]$ рассчитывается по формуле (1.1) с учетом того, что степень диссоциации выражается из закона разбавления Оствальда:

$$[H^+] = C\sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{KC^2}{C}} = \sqrt{KC}..$$

Пример 1.5

Вычислим $[H^+]$ и pH 0,2 н раствора уксусной кислоты.

Решение. Из табличных данных (см. табл. П1) константа диссоциации уксусной кислоты равна $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. $C_{кисл} = 0{,}2$ н = 0,2 М, тогда концентрация ионов водорода

$$[H^+] = \sqrt{KC} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-1}} = 1{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Следовательно, $pH = -\lg(1{,}9 \cdot 10^{-3}) = 2{,}72$.

Вычисление концентрации гидроксид-ионов $[OH^-]$ *и* pOH *в растворах оснований.* Эти вычисления аналогичны определению $[H^+]$ и pH в растворах кислот, что очевидно из примеров.

Пример 1.6

Вычислим $[OH^-]$, pOH и pH 0,05 н раствора гидроксида натрия.

Решение. Концентрация NaOH 0,05 н = 0,05М и для сильного электролита концентрация гидроксид-ионов $[OH^-] = C_{осн} \cdot 1 \cdot 1 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Следовательно, $pOH = -\lg [OH^-] = -\lg(5 \cdot 10^{-2}) = 1{,}3$; $pH = 14 - 1{,}3 = 12{,}7$.

Пример 1.7

Вычислим $[OH^-]$, pOH и pH 0,3 н раствора гидроксида аммония.

Решение. Для NH_4OH концентрация 0,3 н = 0,3М. Зная из таблиц значение константы диссоциации NH_4OH $K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, вычисляем концентрацию $[OH^-]$, pOH и pH:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{NH_4OH} \cdot C_{NH_4OH}} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}3} = 2{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$pOH = -\lg(2{,}3 \cdot 10^{-3}) = 2{,}64; \quad pH = 14 - 2{,}64 = 11{,}36.$$

1.4. Буферные растворы и их применение в химическом анализе

Если в растворе слабого электролита необходимо понизить степень диссоциации, достаточно добавить в раствор сильный электро-

лит, содержащий ион, *одноименный* с ионом слабого электролита. Так, при диссоциации гидроксида аммония добавление NH_4Cl, который полностью распадается на ионы, приводит к смещению равновесия в сторону недиссоциированных молекул, т. е. подавлению диссоциации:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4Cl \longleftarrow\!\!\!\!- NH_4^+ + Cl^-$$

Малиновая окраска фенолфталеина в растворе NH_4OH в присутствии иона NH_4^+ ослабевает, что подтверждает *понижение степени диссоциации слабого электролита в присутствии одноименного иона.*

Точно так же для понижения концентрации ионов H^+ в растворе уксусной кислоты CH_3COOH достаточно прибавить к нему немного соли этой кислоты, например ацетата натрия или калия, содержащей одноименный ион CH_3COO^-.

Для выполнения аналитических операций, в частности реакций осаждения, иногда необходимо поддерживать в исследуемом растворе определенную, приблизительно постоянную концентрацию водородных ионов, которая не должна изменяться при разбавлении раствора, добавлении к нему небольших количеств сильной кислоты или щелочи. Эти задачи выполняют *буферные растворы.* Они представляют собой смеси электролитов, содержащих одноименные ионы.

Ацетатный буфер состоит из смеси 1М растворов уксусной кислоты CH_3COOH (практически недиссоциирующей) и соли — ацетата натрия CH_3COONa (полностью распадающейся на ионы и поставляющей одноименный ион CH_3COO^-).

При добавлении к ацетатному буферу щелочи NaOH последняя будет нейтрализована уксусной кислотой. Реакция идет по схеме (а):

$$\left.\begin{matrix} CH_3COOH \\ CH_3COO^- \end{matrix}\right\} + NaOH \rightarrow CH_3COOH + CH_3COO^- \qquad \text{(а)}$$

В буферной смеси концентрация CH_3COOH немного уменьшится, концентрация соли CH_3COONa (иона CH_3COO^-) немного увеличится, а величина pH не изменится.

При добавлении к ацетатному буферу кислоты HCl с компонентами буфера образуются соль NaCl и кислота CH_3COOH. Реакция идет по схеме (б):

$$\left.\begin{matrix} CH_3COOH \\ CH_3COO^- \end{matrix}\right\} + H^+ \rightarrow CH_3COOH + CH_3COO^- \qquad \text{(б)}$$

В буферной системе концентрация соли CH_3COONa немного уменьшится, концентрация кислоты CH_3COOH увеличится, а величина pH не изменится.

Величину pH ацетатного буфера рассчитывают по формуле

$$pH = pK_{кисл} - \lg \frac{C_{кисл}}{C_{сол}},$$

где $K_{кисл}$ — константа диссоциации слабой кислоты; $pK_{кисл} = -\lg K_{кисл}$; $C_{кисл}$ и $C_{сол}$ — концентрации кислоты и соли.

Смесь эквивалентных количеств CH_3COOH и CH_3COONa создает

$$pH = 4{,}76 - \lg 1/1 = 4{,}76.$$

Аммонийный буфер состоит из смеси NH_4OH (практически недиссоциирующего) и соли NH_4Cl (полностью распадающейся на ионы и поставляющей одноименный ион NH_4^+).

При добавлении к аммонийному буферу щелочи NaOH образуются соль NaCl и практически недиссоциирующий NH_4OH. Буферный раствор содержит большое количество ионов NH_4^+, образуемых хорошо диссоциирующим хлоридом аммония NH_4Cl, эти катионы связывают ионы OH^- в малодиссоциирующие молекулы NH_4OH. Реакция идет по схеме (а):

$$\left.\begin{matrix} NH_4OH \\ NH_4^+ \end{matrix}\right\} + OH^- \rightarrow NH_4OH + NH_4^+ \qquad \text{(а)}$$

В буферной смеси концентрация NH_4Cl немного уменьшится, концентрация NH_4OH немного увеличится, а величина pH не изменится.

При добавлении к ацетатному буферу кислоты HCl с компонентами буфера образуются соль NH_4Cl и вода; Реакция идет по схеме (б):

$$\left.\begin{matrix} NH_4OH \\ NH_4^+ \end{matrix}\right\} + H^+ \rightarrow NH_4OH + NH_4^+ \qquad \text{(б)}$$

В буферной системе концентрация соли NH_4Cl немного увеличится, концентрация NH_4OH уменьшится, а величина pH не изменится.

Величину pH аммонийного буфера рассчитывают по формуле

$$pH = 14 - pK_{осн} + \lg \frac{C_{осн}}{C_{сол}},$$

где $K_{осн}$ — константа диссоциации слабого основания; $pK_{осн} = -\lg K_{осн}$; $C_{осн}$ и $C_{сол}$ — концентрации основания и соли.

Смесь эквивалентных количеств NH_4OH и NH_4Cl создает

$$pH = 14 - 4{,}75 = 9{,}25.$$

Не происходит заметного изменения pH и при разбавлении буферов водой. В табл. 1.2 приведены некоторые буферные системы.

Таблица 1.2

Буферные растворы, применяемые в анализе

Буферная смесь	Состав смеси (при молярном соотношении 1 : 1)	pH
Формиатная	Муравьиная кислота и формиат натрия ($HCOOH + HCOONa$)	3,8
Бензоатная	Бензойная кислота и бензоат натрия ($C_6H_5COOH + C_6H_5COONa$)	4,2
Ацетатная	Уксусная кислота и ацетат натрия ($CH_3COOH + CH_3COONa$)	4,7
Фосфатная	Дигидрофосфат и гидрофосфат натрия ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$)	6,8
Аммонийная	Аммиак и хлорид аммония ($NH_4OH + NH_4Cl$)	9,3

Рассмотрим еще несколько примеров.

Пример 1.8

Вычислим pH буферной смеси, состоящей из $CH_3COOH + CH_3COONa$ и содержащей по 0,1 моль каждого из веществ. Покажем, как изменяется pH: а) при добавлении к 1 л смеси 0,01 моль HCl; б) при добавлении к 1 л смеси 0,01 моль NaOH; в) при разбавлении смеси водой в 100 раз.

Решение. pH ацетатного буфера рассчитывается по формуле

$$pH = pK_{кисл} - \lg\frac{C_{кисл}}{C_{сол}}.$$

Поскольку для уксусной кислоты $pK = 4{,}76$ ($pK = -\lg K_{дис}$), имеем

$$pH = 4{,}76 - \lg\frac{0{,}1}{0{,}1} = 4{,}76.$$

а) Если к 1 л этой смеси прибавить 0,01 моль HCl, то 0,01 моль CH_3COONa превратится в равное число молей CH_3COOH:

$$pH = 4{,}76 - \lg\frac{0{,}11}{0{,}09} = 4{,}67.$$

б) При добавлении 0,01 моль NaOH равное количество молей CH_3COOH будет превращено в CH_3COONa:

$$pH = 4{,}76 - \lg\frac{0{,}09}{0{,}11} = 4{,}84.$$

в) При разбавлении раствора в 100 раз получим

$$pH = 4{,}76 - \lg\frac{0{,}001}{0{,}001} = 4{,}76.$$

Пример 1.9

Вычислим pH буферной смеси, состоящей из NH_4OH и NH_4Cl и содержащей по 0,1 моль каждого из веществ. Покажем, как изменяется pH: а) при добавлении к 1 л смеси 0,01 моль HCl; б) при добавлении к 1 л смеси 0,01 моль NaOH; в) при разбавлении смеси водой в 10 раз.

Решение. pH аммонийного буфера рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg\frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{сол}}} = 14 - 4{,}76 + \lg\frac{0{,}1}{0{,}1} = 9{,}24.$$

а) Если к 1 л этой смеси прибавить 0,01 моль HCl, то 0,01 моль NH_4Cl превратится в равное число молей NH_4OH:

$$\text{pH} = 14 - 4{,}76 + \lg\frac{0{,}09}{0{,}11} = 9{,}15.$$

б) При добавлении 0,01 моль NaOH равное количество молей NH_4OH будет превращено в NH_4Cl:

$$\text{pH} = 14 - 4{,}76 + \lg\frac{0{,}11}{0{,}09} = 9{,}33.$$

в) При разбавлении раствора в 10 раз получим

$$\text{pH} = 14 - 4{,}76 + \lg\frac{0{,}01}{0{,}01} = 9{,}24.$$

Пример 1.10

Вычислим, как изменится pH ацетатного буфера при увеличении: а) концентрации 0,1М раствора CH_3COOH в 10 раз; б) концентрации 0,1М раствора CH_3COONa в 10 раз.

Решение. Концентрации кислоты и соли в условиях а) и б) стали равными 1М.

Поэтому:

а) $\text{pH} = 4{,}76 - \lg\frac{1}{0{,}1} = 3{,}76;$

б) $\text{pH} = 4{,}76 - \lg\frac{0{,}1}{1} = 5{,}76.$

1.5. Гидролиз солей в качественном анализе

Многие соли в водном растворе подвергаются гидролизу, который приводит к изменению pH раствора.

Гидролизу подвергаются соли, образованные одним слабым компонентом и другим сильным или двумя слабыми. В табл. 1.3 приведены сильные и слабые электролиты, образующие соли, подвергающиеся гидролизу.

Таблица 1.3

Компоненты электролитов, образующих соли

Соединения	Компоненты	
	сильные	**слабые**
Кислоты	HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$ и др.	HCN, CH_3COOH, HNO_2, H_2S, H_2CO_3 и др.
Основания	KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$	NH_4OH, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и др.

С количественной стороны гидролиз характеризуется степенью гидролиза, под которой понимают отношение концентрации гидролизованной части соли к общей концентрации ее в растворе и константой гидролиза K.

1. Для соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, например KCN (образована KOH + HCN), степень гидролиза, константа гидролиза и pH рассчитываются по формулам

$$K_г = \frac{K_в}{K_{кисл}}; \quad h \approx \sqrt{\frac{K_в}{K_{кисл} \cdot C_{сол}}}; \quad pH = 7 + 0{,}5pK_{кисл} + 0{,}5\lg C_{сол},$$

где $K_в$ — ионное произведение воды; $K_{кисл}$ — константа диссоциации слабой кислоты; $C_{сол}$ — концентрация соли; $pK_{кисл} = -\lg K_{кисл}$.

2. Для соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, например NH_4Cl (образована NH_4OH + HCl), степень гидролиза, константа гидролиза и pH рассчитываются по формулам

$$K_г = \frac{K_в}{K_{осн}}; \quad h \approx \sqrt{\frac{K_в}{K_{осн} \cdot C_{сол}}}; \quad pH = 7 - 0{,}5pK_{осн} - 0{,}5\lg C_{сол},$$

где $K_{осн}$ — константа диссоциации слабого основания, $pK_{осн} = -\lg K_{осн}$.

Степень гидролиза h зависит от природы слабого компонента, температуры и концентрации соли ($C_{сол}$). С разбавлением и нагреванием соли степень гидролиза увеличивается.

3. Для соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, например NH_4CN (образована NH_4OH + HCN), степень гидролиза, константа гидролиза и pH рассчитываются по формулам

$$K_г = \frac{K_в}{K_{осн} \cdot K_{кисл}}; \quad \frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_в}{K_{осн} \cdot K_{кисл}}}; \quad pH = 7 + 0{,}5pK_{кисл} - 0{,}5pK_{осн}.$$

Для таких солей степень гидролиза h не зависит от концентрации (разбавления).

Соли, образованные некоторыми катионами и слабыми кислотами (например, H_2S, H_2CO_3 и др.), гидролизуются в такой степени, что практически в водных растворах не существуют. Напри-

мер, хотя большинство катионов осаждается сульфидом аммония в виде сульфидов, ионы Cr^{3+} и Al^{3+} осаждаются в виде гидроксидов $Cr(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Это происходит потому, что концентрация ионов OH^-, возникающая в растворе при гидролизе, достаточна, чтобы произведения растворимости $Cr(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ были превышены и гидроксиды выпали в осадок. У других катионов этого не наблюдается, так как их гидроксиды более растворимы, чем сульфиды.

Процесс, происходящий при осаждении Cr^{3+}, можно выразить уравнением

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3(NH)_4SO_4 + 3H_2S\uparrow$$

Если введение в раствор продуктов, получающихся при гидролизе, подавляет гидролиз, то связывание одного из продуктов в результате какой-нибудь реакции, наоборот, усиливает гидролиз.

Гидролиз не всегда препятствует выполнению аналитических определений. Нередко его используют для обнаружения или отделения ионов. Когда ионы Al^{3+} и Fe^{3+} удаляют из раствора действием ацетата натрия $NaCH_3COOH$, в осадок выпадают не средние, а основные соли, образующиеся в результате гидролиза:

$$Fe(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)(CH_3COO)_2\downarrow + CH_3COOH$$

$$Fe(OH)(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2CH_3COO\downarrow + CH_3COOH$$

1.6. Произведение растворимости. Факторы, влияющие на растворимость осадков. Условия осаждения осадков

Выполняя такие аналитические операции, как осаждение или отделение ионов, промывание и растворение осадков, имеют дело с гетерогенными системами.

Любой осадок хоть в незначительной степени, но растворяется. Над осадком находится насыщенный раствор растворенной доли осадка.

Произведение растворимости (ПР) — это произведение концентраций (точнее, активностей) ионов над осадком. Например, для Ag_2S

$$ПР = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}].$$

Величина ПР характеризует свойство осадка растворяться. *Как бы ни изменялись концентрации отдельных ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита, произведение их (при неизменной температуре) остается постоянной величиной.*

Образование осадков происходит лишь в том случае, если произведение концентраций (активностей) ионов превысит величину произведения растворимости осаждаемого соединения при данной температуре:

$$[Ba^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}] > ПР.$$

Рассмотрим примеры.

Пример 1.12

Растворимость Ag_2CO_3 при 20 °С равна $3{,}17 \cdot 10^{-2}$ г/л. Вычислим его произведение растворимости.

Решение. Вычисляем молярную концентрацию соли:

$$C(Ag_2CO_3) = \frac{m\ г/л}{M(Ag_2CO_3)} = \frac{3{,}17\cdot10^{-2}}{276} = 1{,}15\cdot10^{-4}\ моль/л.$$

Согласно уравнению диссоциации растворенной части соли

$$Ag_2CO_3 \rightleftarrows 2Ag^+ + CO_3^{2-}$$

концентрации ионов будут равны: $[Ag^+] = 2 \cdot 1{,}15 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $[CO_3^{2-}] = 1{,}15 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Тогда

$$ПР = [Ag^+]^2\cdot[CO_3^{2-}] = (2\cdot1{,}15\cdot10^{-4})^2\cdot1{,}15\cdot10^{-4} = 6{,}08\cdot10^{-12}.$$

Пример 1.13

Произведение растворимости $Pb_3(PO_4)_2$ при 25 °С равно $7{,}9 \cdot 10^{-43}$.

Вычислим растворимость этой соли в граммах на литр и концентрацию каждого из ионов в насыщенном растворе при той же температуре.

Решение. Диссоциация растворенной части осадка идет на 100 % по схеме

$$Pb_3(PO_4) \rightleftarrows 3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

Если молярную концентрацию насыщенного раствора $Pb_3(PO_4)_2$ обозначить через x, то концентрации ионов будут равны $[Pb^{2+}] = 3x$; $[PO_4^{3-}] = 2x$. Тогда

$$ПР_{Pb_3(PO_4)_2} = [Pb^{2+}]^{3+}\cdot[PO_4^{3-}]^2 = (3x)^3\cdot(2x)^2 = 7{,}9\cdot10^{-43};\ 108x^5 = 7{,}9\cdot10^{-43},$$

откуда $x = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Чтобы выразить концентрацию соли и ионов в граммах на литр, найденное значение в молях на литр следует умножить соответственно на молярную массу соли или ионов:

$$[Pb_3(PO_4)_2] = x = 1{,}5 \cdot 10^{-9}\ моль/л$$

или

$$[Pb_3(PO_4)_2] = 1{,}5 \cdot 10^{-9} \cdot 812 = 12{,}2 \cdot 10^{-9}\ г/л;$$

$$[Pb^{2+}] = 3x = 4{,}5 \cdot 10^{-9}\ моль/л\ или\ 4{,}5 \cdot 10^{-9} \cdot 207 = 9{,}1 \cdot 10^{-7}\ г/л;$$

$$[PO_4^{3-}] = 2x = 3 \cdot 10^{-9}\ моль/л\ или\ 3 \cdot 10^{-9} \cdot 95 = 2{,}7 \cdot 10^{-7}\ г/л.$$

Пример 1.14

Зная произведение растворимости бромата серебра, равное $5{,}5 \cdot 10^{-5}$, найдем растворимость этой соли в граммах на литр.

Решение. Значение произведения растворимости сравнительно велико, поэтому при решении задачи необходимо использовать активность ионов, а не их концентрации. Для вычисления ионной силы раствора нужно определить прежде всего величины концентраций ионов в растворе:

$$ПР_{AgBrO_3} \approx [Ag^+] \cdot [BrO_3^-].$$

Так как $[Ag^+] = [BrO_3^-]$, то

$$[Ag^+] = [BrO_3^-] = \sqrt{ПР_{AgBrO_3}} =$$

$$= \sqrt{5{,}5 \cdot 10^{-5}} = 7{,}4 \cdot 10^{-3} \approx 0{,}007 \text{моль/л}.$$

Нетрудно определить, что при такой концентрации ионов ионная сила раствора составит 0,007, а величины коэффициентов активности для катиона и аниона будут одинаковы и равны 0,9.

Теперь можно найти растворимость бромата серебра с учетом коэффициентов активности. Обозначим ее через x. Предполагая, что все молекулы бромата серебра в растворе диссоциированы нацело, имеем $[Ag^+] = [BrO_3^-] = x$. Тогда

$$ПР_{AgBrO_3} = a_{Ag^+} a_{BrO_3^-} = f_{Ag^+}[Ag^+] \cdot f_{BrO_3^-}[BrO_3^-] = 9{,}9x^2 = 5{,}5 \cdot 10^{-5},$$

откуда

$$x = \sqrt{\frac{5{,}5 \cdot 10^{-5}}{0{,}9^2}} = 8{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ (моль / л)}.$$

Умножая полученный результат на молярную массу бромата серебра (235,8), получаем растворимость в г/л: $[AgBrO_3] = 8{,}2 \cdot 10^{-3} \cdot 235{,}8 = 1{,}93$ г/л.

Если же расчет вести без учета коэффициентов активности, то в этом случае растворимость равна 1,74 г/л. Как легко убедиться, ошибка определения растворимости при этом составит 9,8 %.

Сформулируем еще один тезис: *растворимость малорастворимого электролита понижается при введении в его раствор сильных электролитов, содержащих одноименные ионы.*

Пример 1.15

Сопоставим растворимость осадка хлорида серебра в воде и в 1М растворе хлорида натрия ($ПР = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$).

Решение. Растворимость хлорида серебра в воде равна

$$x = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{ПР} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-10}} = 1{,}34 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

В растворе хлорида натрия концентрация анионов хлора зависит в основном от концентрации NaCl и равна 1 моль/л, в то время как рас-

творимость у хлорида серебра определяется концентрацией $[Ag^+]$ (x_1). Поэтому

$$x_1 = [Ag^+] = \frac{ПР_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-10}}{1} = 1{,}8 \cdot 10^{-10} \text{ (моль/л)}.$$

Таким образом, растворимость осадка хлорида серебра в растворе хлорида натрия уменьшилась на пять порядков.

Увеличение растворимости осадка в присутствии постороннего электролита называется *солевым эффектом*. Например, растворимость осадка хлорида серебра увеличивается в присутствии нитрата калия и других сильных электролитов. Объясняется это тем, что посторонний электролит увеличивает ионную силу раствора, при этом уменьшаются коэффициенты активности и, следовательно, при постоянной величине произведения растворимости увеличивается растворимость осадка.

Пример 1.16

Вычислим растворимость сульфида кадмия в 0,1М растворе нитрата калия ($ПР_{CdS} = 7{,}9 \cdot 10^{-27}$).

Решение. Ионная сила раствора практически определяется концентрацией KNO_3 и равна

$$\mu = 0{,}5([K^+] \cdot 1^2 + [NO_3^-] \cdot 1^2) = 0{,}5(0{,}1 + 0{,}1) = 0{,}1.$$

Коэффициенты активности ионов могут быть определены по табл. 1.1 и равны 0,33.

Обозначив искомую растворимость CdS через x и учитывая, что в растворе выполняется равенство

$$x = [CdS] = [Cd^{2+}] = [S^{2-}],$$

имеем

$$ПР_{CdS} = a_{Cd^{2+}} \cdot a_{S^{2-}} = f_{Cd^{2+}}[Cd^{2+}] \cdot f_{S^{2-}}[S^{2-}] = 0{,}33^2 \cdot x^2 = 7{,}9 \cdot 10^{-27}.$$

Решая это уравнение относительно x, получим $x = 2{,}7 \cdot 10^{-13} = 27 \times \times 10^{-14}$ моль/л. В чистой воде растворимость CdS составила бы $\sqrt{ПР_{CdS}} = = 8{,}9 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

Следовательно, растворимость осадка сульфида кадмия в растворе нитрата калия повысилась в три раза.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте закон действия масс и определите область его применения.

2. Дайте определение константы равновесия химической реакции и раскройте ее физический смысл.

3. Что называется степенью электролитической диссоциации, от каких факторов зависит ее величина?

4. Что называется ионным произведением воды и водородным показателем?

5. Приведите состав аммиачного и ацетатного буферного раствора. Каков механизм их действия? Чему равен pH этих буферов?

6. Какие процессы относятся к реакциям гидролиза?

7. Объясните понятия константы и степени гидролиза. Какие факторы влияют на степень гидролиза?

Задачи для самостоятельного решения

1.1. Напишите уравнение электролитической диссоциации гидроксида аммония и выражение для константы электролитической диссоциации. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в 0,1 н растворе NH_4OH.

1.2. Рассчитайте, как изменятся скорости прямой и обратной реакции в системе

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

если уменьшить ее объем в два раза. Сместится ли при этом равновесие в системе?

1.3. Вычислите концентрацию ионов калия $[K^+]$ в граммах на литр в 0,1 н растворе KOH, если эффективная степень его диссоциации $\alpha = 87$ %.

1.4. В 1 л раствора содержится 0,98 г серной кислоты. Вычислите pH этого раствора.

1.5. 100 мл 0,1 н раствора NH_4OH разбавлено водой до 1 л. Вычислите pH полученного раствора.

1.6. Определите концентрацию ионов $[S^{2-}]$ при пропускании сероводорода через 0,5 н раствор соляной кислоты до насыщения (растворимость сероводорода — 0,385 г в 100 г раствора).

1.7. В 1 л раствора содержится 0,05 моля серной и 0,01 моля соляной кислоты. Чему равна концентрация ионов водорода в растворе?

1.8. Чему равна активность иона водорода в растворе, содержащем в 1 л 0,1 моля CH_3COOH и 0,5 моля CH_3COONa?

1.9. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,01 моля $AgNO_3$ и 0,02 моля $Sr(NO_3)_2$.

1.10. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,01 моля $AgNO_3$ и 0,01 моля $Ca(NO_3)_2$.

1.11. Вычислите концентрацию водородных и гидроксильных ионов, а также pH раствора, полученного при смешении 30 мл 0,1М раствора уксусной кислоты и 50 мл 0,3М раствора ацетата калия

1.12. Сколько граммов хлорида аммония необходимо растворить в 20 мл 0,5М раствора аммиака, чтобы получить концентрацию ионов гидроксила, равную $5 \cdot 10^{-4}$М?

1.13. Вычислите pH раствора, полученного при смешении 15 мл 0,3М раствора циановодородной кислоты HCN и 40 мл 0,2М раствора цианида калия KCN ($K_{HCN} = 4{,}5 \cdot 10^{-10}$, $pK = 9{,}35$).

1.14. Вычислите pH раствора, полученного при смешении 30 мл 0,1М раствора уксусной кислоты CH_3COOH и 50 мл 0,3М раствора ацетата калия CH_3COOK, $K(CH_3COOH) = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

1.15. Напишите выражение для произведения растворимости осадков: $BaSO_4$, CuS, Ag_2CrO_4, $Ca_3(PO_4)$.

1.16. Вычислите ПР для сульфата свинца, если насыщенный раствор над осадком содержит 4,1 мг $PbSO_4$ в 100 мл воды ($M(PbSO_4)$ = 303,28).

1.17. Вычислите ПР для хлорида серебра, если насыщенный раствор над осадком содержит 0,15 г AgCl в 100 мл воды (M(AgCl) = 143,3).

1.18. Рассчитайте растворимость $CaCrO_4$ в граммах на литр /л в 0,01М растворе $Na_2C_2O_4$.

1.19. К 1 мл 0,1 н раствора соляной кислоты прилили 1 мл 0,01 н раствора нитрата серебра. Выпадет ли при этом осадок?

1.20. По растворимости сульфата кальция, равной 2 г/л, вычислите произведение растворимости этого соединения. При вычислении учитывать коэффициенты активности ионов.

1.21. Во сколько раз растворимость $CaCrO_4$ меньше в 0,01М $(NH_4)_2C_2O_4$ по сравнению с растворимостью его в чистой воде? При вычислении учитывать коэффициенты активности ионов.

1.22. Во сколько раз растворимость хлорида серебра меньше в 0,03М растворе соляной кислоты по сравнению с растворимостью его в чистой воде? При вычислении учитывать коэффициенты активности ионов.

1.23. Какие из указанных солей подвергаются гидролизу и какая форма гидролиза (простой, ступенчатый, полный) имеет место в каждом конкретном случае: а) K_2CO_3; б) Na_2S; в) $FeCl_3$; г) NH_4NO_2; д) NaCl; е) KCl? Напишите ионные и молекулярные уравнения соответствующих реакций. Определите реакцию среды.

1.24. Какую реакцию среды (pH) имеют растворы следующих солей: а) $NaNO_3$; б) NH_4CNS; в) NaCN; г) $CuSO_4$; д) NH_4NO_3? Напишите ионные и молекулярные уравнения соответствующих реакций. Укажите случай и форму гидролиза.

1.25. Какую реакцию среды имеет раствор сульфата хрома? В каком направлении сместится равновесие при прибавлении: а) кислоты; б) щелочи?

1.26. При сливании водных растворов $AlCl_3$ и Na_2S образуется осадок гидроксида алюминия и выделяется газ. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения соответствующего процесса.

1.27. Напишите уравнения реакций гидролиза следующих соединений: $SbCl_3$, $BiCl_3$, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$, $ZnCl_2$, $Cr_2(SO_4)_3$.

1.28. Закончите уравнение реакции: $CrCl_3 + Na_2CO_3 + H_2O$ = ?

Тема 2
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

2.1. Характеристика комплексных соединений

Молекулярные соединения, образующие сложные ионы, способные к существованию как в растворе, так и в кристалле, относятся к *комплексным соединениям*.

Способность образовывать комплексные соединения наиболее сильно выражена у элементов середины больших периодов периодической системы. Большинство катионов 3-й аналитической группы образовано элементами середины 4-го периода. Естественно, при анализе их смесей комплексообразование должно играть важную роль.

По теории Вернера молекула комплексного соединения содержит центральный ион (чаще всего положительно заряженный) — *комплексообразователь*. Вокруг него располагаются ионы с противоположным зарядом (или полярные молекулы), называемые *лигандами*. Число лигандов, удерживаемых комплексообразователем, — *координационное число*. Оно чаще всего может принимать значения 2, 4, и 6. У большинства комплексообразователей (Pt^{4+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} и др.) оно равно 6. Но существуют координационно ненасыщенные соединения. Например, ион $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ является координационно насыщенным, а ион $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ — координационно ненасыщенным.

Ион-комплексообразователь и лиганды составляют вместе так называемую *внутреннюю сферу* соединения (при записи ее помещают в квадратные скобки). Остальные ионы (за квадратной скобкой) образуют *внешнюю сферу*. В молекуле гексацианоферрата(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ комплексообразователем является ион Fe^{3+}, лигандами — ионы CN^-, во внешней сфере находятся катионы K^+.

Ионы внешней сферы легко отщепляются при диссоциации комплексного соединения:

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Диссоциация самого комплексного иона (внутренней сферы) идет ничтожно мало:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6CN^-$$

2.2. Устойчивость комплексных соединений

Прочность комплексного соединения характеризуется *константой нестойкости* (константой равновесия диссоциации комплексного иона) или обратной ей *константой устойчивости*. Чем больше величина константы нестойкости, тем сильнее комплексный ион диссоциирует в растворе и тем менее он устойчив.

Например, при диссоциации хлорида диамминсеребра(I)

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

константы имеют значения

$$K_н = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}; \quad K_{уст} = \frac{1}{K_н} = 1{,}5 \cdot 10^5.$$

При диссоциации цианидного комплекса серебра дицианоаргентата(I) натрия

$$Na[Ag(CN)_2] \rightleftarrows Na^+ + [Ag(CN)_2]^-$$

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

константы имеют значения

$$K_н = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[[Ag(CN^-)_2]^-]} = 1 \cdot 10^{-21}; \quad K_{уст} = \frac{1}{K_н} = \frac{1}{1 \cdot 10^{-21}} = 1 \cdot 10^{21}.$$

Сопоставляя значения констант нестойкости, можно сделать вывод, что ион $[Ag(CN)_2]^-$ более устойчив, так как его константа во много раз меньше константы нестойкости иона $[Ag(NH_3)_2]^+$. Константы нестойкости (и константы устойчивости) важнейших комплексных ионов приведены в табл. П3 приложения.

Исходя из значений констант нестойкости комплексов можно вычислять концентрации простых ионов, присутствующих в растворах комплексных солей. Это необходимо для выбора условий осаждения из раствора определяемого иона.

Пример 2.1

Вычислим концентрацию ионов $[Ag^+]$ в 0,01М растворе $[Ag(NH_3)]NO_3$ ($K_н = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$).

Решение. Комплексный ион диссоциирует по уравнению (концентрация комплексного иона практически равна концентрации соли, т. е. 0,01)

$$\underset{\approx 0{,}01}{[Ag(NH_3)_2]^+} \rightleftarrows \underset{x}{Ag^+} + \underset{2x}{2NH_3}$$

Тогда

$$K_н = \frac{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = \frac{x\cdot(2x)^2}{0{,}01} = 6{,}8\cdot10^{-8};\ x = \sqrt[3]{\frac{68\cdot10^{-9}}{4}} = 2{,}6\cdot10^{-3}\ \text{моль/л}.$$

В комплексной соли концентрация ионов серебра составляет $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Пример 2.2

Вычислим концентрацию ионов $[Ag^+]$ в 0,01М растворе $[Ag(NH_3)]NO_3$ в присутствии 1 моля NH_3 ($K_н = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$).

Решение. Комплексный ион диссоциирует по уравнению (концентрация иона практически равна концентрации соли, т. е. 0,01)

$$\underset{\approx 0{,}01}{[Ag(NH_3)_2]^+} \rightleftarrows \underset{x}{Ag^+} + \underset{1+2x\approx1}{2NH_3}$$

Концентрация $[NH_3]$ будет практически равна 1 моль, так как $2x < 1$. Тогда

$$K_н = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = \frac{x\cdot(1)^2}{10^{-2}} = 6{,}8\cdot10^{-8};\ x = 6{,}8\cdot10^{-10}\ \text{моль/л}.$$

В комплексной соли концентрация ионов серебра в присутствии избытка лиганда составляет $6{,}8 \cdot 10^{-10}$ моль/л (понизилась в 38 000 раз, см. пример выше).

Разрушить комплексные соединения можно следующими способами.

1. При образовании более прочного комплекса:

$$\underset{K_н=6{,}8\cdot10^{-8}}{[Ag(NH_3)_2]NO_3} + 2NaCN = \underset{K_н=1\cdot10^{-21}}{Na[Ag(CN)_2]} + NaNO_3 + 2NH_3$$

2. При окислительно-восстановительных процессах.

2а. Окисление. Комплексообразователь окисляется ($Ni^{+2} - 1e = Ni^{+3}$) и переводится в осадок:

$$2K_2[Ni(CN)_4] + Br_2 + 6KOH = 2Ni(OH)_3\downarrow + 8KCN + 2KBr$$

2б. Восстановление. Комплексообразователь восстанавливается ($Au^{+1} + 1e = Au$) и выделяется в свободном виде:

$$Zn + 2K[Au(CN)_2] = 2Au + K_2[Zn(CN)_4]$$

3. Связывание комплексообразователя в осадок (наиболее эффективный способ). *Чем больше константа нестойкости и меньше произведение растворимости, тем более вероятно, что осадок с комплексообразователем образуется.*

Для образования осадка Ag_2S нужна настолько ничтожная концентрация S^{2-}, что из растворов большинства комплексных соединений серебра этот осадок выпадает ($ПР_{Ag_2S} = 6{,}3 \cdot 10^{-50}$).

4. Связывание лигандов также ведет к разрушению комплексов. Так, если на раствор комплексной соли меди $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, имеющей сине-фиолетовую окраску, действовать какой-либо кислотой, например H_2SO_4, то окраска изменится на бледно-голубую:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^+ = Cu^{2+} + 4NH_4^+$$

Комплекс разрушается, так как лиганд NH_3 переходит в ион аммония NH_4^+, с которым комплекс не образуется.

Пример 2.3

Определим, выпадет ли осадок бромата и сульфида серебра при добавлении к 0,01М раствору $Na[Ag(CN)_2]$ по 0,01 моль/л $NaBrO_3$ и Na_2S ($ПР_{AgBrO_3} = 5{,}5 \cdot 10^{-5}$, $ПР_{Ag_2S} = 6{,}3 \cdot 10^{-50}$, $K_{[Ag(CN)_2]^-} = 1{,}0 \cdot 10^{-21}$).

Решение. Выпишем уравнения реакций для добавляемых веществ:

$$NaBrO_3 \rightleftarrows Na^+ + BrO_3^-$$
$$Na_2S \rightleftarrows Na^+ + S^{2-}$$

Считая диссоциацию солей полной, можно записать:

$$[BrO_3^-] = 0{,}01;\ [S^{2-}] = 0{,}01 \text{ моль/л}.$$

Концентрацию ионов серебра для данных условий рассчитываем как в предыдущем примере, исходя из реакций

$$\text{I. } Na[Ag(CN)_2] \rightleftarrows Na^+ + [Ag(CN)_2]^-$$

$$\text{II. } [Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

Обозначим концентрацию $[Ag^+]$ через x. Тогда согласно уравнению диссоциации комплекса можно написать, предполагая, что $[CN^-] = 2x$, а $[Ag(CN)]^- = 0{,}01 - x \approx 0{,}01$

$$K_н = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0{,}01} = 1{,}0 \cdot 10^{-21}.$$

Решая последнее уравнение относительно x, имеем $x = [Ag^+] = 1{,}36 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Тогда произведение концентраций ионов для бромата серебра окажется меньше $ПР_{AgBrO_3}$:

$$[Ag^+][BrO_3^-] = 1{,}36 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}01 = 1{,}36 \cdot 10^{-10} < ПР_{AgBrO_3} = 5{,}5 \cdot 10^{-5}$$

и осадок бромата серебра не выпадает.

Для сульфида серебра имеем

$$[Ag^+]^2[S^{2-}] = (1{,}36 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 0{,}01 = 1{,}36 \cdot 10^{-18} > П_{Ag_2S} = 6{,}3 \cdot 10^{-50}.$$

Сульфид серебра выпадает в осадок.

Пример 2.4

Рассчитаем, какое количество цианида калия необходимо ввести в раствор, содержащий 0,01М нитрата серебра, чтобы при действии на смесь 0,1М иодида калия не происходило образование осадка (ПР = $8{,}3 \cdot 10^{-17}$, $K_{[Ag(CN)_2]^-} = 1{,}0 \cdot 10^{-21}$

Решение. Определим концентрацию ионов серебра в растворе, при которой образование осадка происходить не будет, считая при этом диссоциацию KI полной:

$$[Ag^+] = \frac{ПР_{AgI}}{[I^-]} = \frac{8{,}3 \cdot 10^{-17}}{0{,}1} = 8{,}3 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}.$$

Обозначим искомое количество KCN через x. При введении этого соединения в раствор будет протекать реакция

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^-$$

Так как KCN берется в избытке, концентрация образовавшегося комплексного аниона будет приблизительно равна концентрации нитрата серебра в растворе (0,01 моль/л). Тогда концентрация анионов CN^- составит $(x - 0{,}02)$ (количество анионов CN^-, идущих на образование комплекса, в два раза больше концентрации самого комплекса). Получим уравнение

$$K_н = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} = \frac{8{,}3 \cdot 10^{-16}(x - 0{,}02)^2}{0{,}01} = 1{,}4 \cdot 10^{-20}.$$

Решая его, находим $x = 0{,}024$ моль/л.

Таким образом, чтобы осадок AgI не выпал, исходное количество KCN должно превышать 0,024 моль/л.

Комплексные соединения находят широкое применение в качественном анализе. Это *специфические реакции*, например Fe^{3+} с ионом CNS^- образует соединение с кроваво-красной окраской:

$$Fe^{3+} + CNS^- = Fe(CNS)_3$$

а ион Fe^{2+} с гексацианоферратом(III) калия дает темно-синий осадок так называемой турнбулевой сини:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

Комплексообразование используют, кроме того, для так называемого *маскирования* мешающих ионов. Если ион Fe^{3+}, присутствуя