

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Институт химии

Авторы-составители

Чернова Р.К., Доронин С.Ю., Русанова Т.Ю.

**КРАТКИЙ КУРС ЛЕКЦИЙ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**МОДУЛЬ 2:
РАВНОВЕСИЯ В ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЕ**

Учебное пособие для студентов направления
подготовки «Химия»

Саратов, 2019

Чернова, Р.К., Доронин, С.Ю., Русанова, Т.Ю. Краткий курс лекций по аналитической химии. Модуль 2. Равновесия в гомогенной системе. Учебное пособие для студентов направления подготовки «Химия». Электронный ресурс. Саратов, 2019. – 54 с.

Предназначено для студентов Института химии СГУ, обучающихся по направлению подготовки «Химия» (бакалавриат). Пособие востребовано в 5 семестре 3 курса при изучении дисциплины «Аналитическая химия».

В пособии в соответствии с рабочей программой дисциплины и программе по аналитической химии, рекомендованной Решением Президиума учебно-методического Совета по химии УМО АКУР (протокол №36 от 04.07.2014 г) для включения в ПООП по направлению подготовки 04.03.01 «Химия», квалификация «бакалавр» изложены основы химических равновесий в гомогенной системе. Рассмотрены кислотно-основные, окислительно-восстановительные реакции и реакции комплексообразования. Приведены примеры их применения в химическом анализе. Представлены сведения о титриметрическом анализе, его видах, способах фиксации точки эквивалентности, его метрологических характеристиках.

Восприятию материала способствуют многочисленные схемы, графики, таблицы. В конце каждого раздела пособия приведены примеры решения типовых задач и контрольные вопросы.

Рекомендуют:

Кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии СГУ
НМС Института химии СГУ

Рецензент:

Профессор кафедры аналитической химии и химической экологии,
доктор химических наук Смирнова Т.Д.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Список условных обозначений и сокращений	5
Лекция №1. Химическое равновесие. Закон действия масс	6
1. Скорость, константы скорости и равновесия химических реакций.....	7
2. Понятия «идеальной» и «реальной» систем. Активность, коэффициент активности. Теория Дебая-Хюккеля.....	8
3. Слабые электролиты. Закон разбавления Оствальда.....	10
<i>Примеры решения задач. Контрольные вопросы</i>	
Лекция №2. Современные представления о кислотно-основном взаимодействии	12
1. Основные положения теории Бренстеда-Лоури: достоинства и недостатки.....	13
2. Реакции протолитиза. Сильны и слабы протолиты.....	15
3. Влияние природы растворителя на силу протолитов: дифференцирующий и нивелирующий эффекты.....	16
4. Автопротолитиз воды. Водородный (рН) и гидроксильный (рОН) показатели.....	17
5. Расчет рН в растворах различных слабых протолитов (кислоты; основания; соли, подвергающиеся гидролизу).....	19
6. Буферные растворы, их типы. Расчет рН буферных растворов....	23
<i>Примеры решения задач. Контрольные вопросы</i>	
Лекция №3. Равновесия в растворах комплексных соединений	26
1. Понятие о комплексных соединениях, атомы-комплексообразователи и лиганды.....	27
2. Типы лигандов.....	28
3. Типы взаимодействий, приводящих к образованию комплексных соединений.....	29
4. Количественные характеристики реакций комплексообразования.....	30
5. Области применения в анализе реакций комплексообразования.....	33
<i>Примеры решения задач. Контрольные вопросы</i>	

Лекция №4. Окислительно-восстановительные процессы в растворах	38
1. Окислительно-восстановительные реакции: основные определения и типы.....	39
2. Понятие окислительно-восстановительного потенциала. Стандартный и реальный электродные потенциалы. Уравнение Нернста.....	40
3. Факторы, влияющие на окислительно-восстановительные процессы.....	42
4. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций.....	43
<i>Примеры решения задач. Контрольные вопросы</i>	
Лекция №5. Титриметрические методы анализа.....	46
1. Классификация титриметрических методов анализа. Достоинства и недостатки.....	47
2. Способы приготовления титрованных растворов.....	49
3. Понятия точки эквивалентности и конечной точки титрования...	50
4. Ошибки кислотно-основного титрования.....	52
5. Расчеты в титровании.....	53
<i>Примеры решения задач. Контрольные вопросы</i>	

Список условных обозначений и сокращений

a – активность иона

α – степень диссоциации

β – коэффициент конкурирующей реакции

ε – диэлектрическая проницаемость

$\gamma (f)$ – коэффициент активности иона

μ – буферная емкость раствора

I – ионная сила раствора

h – степень гидролиза

k – константа скорости химической реакции

n – функция образования

c – молярная концентрация, моль/л

pH – водородный показатель

pOH – гидроксильный показатель

Z – заряд иона

$ВОН$ – основание

E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал

$E^{0,r}$ – реальный стандартный окислительно-восстановительный потенциал

$НА$ – кислота

K_r – константа гидролиза

$K_{нест}$ – константа нестойкости комплекса

K_p – константа равновесия

$K_{уст}$ – константа устойчивости комплекса

K_w – константа автопротолиза растворителя

Лекция №1. Химическое равновесие. Закон действия масс

План лекции

1. Скорость, константы скорости и равновесия химических реакций.

2. Понятия «идеальной» и «реальной» систем. Активность, коэффициент активности. Теория Дебая-Хюккеля.

3. Слабые электролиты. Закон разбавления Оствальда.

Примеры решения задач. Контрольные вопросы.

Если: $K_p > 1$ – равновесие смещено вправо,

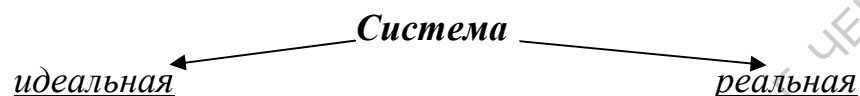
$K_p < 1$ – равновесие смещено влево.

Ограничения закона действия масс и способы выражения констант

1. К сильным электролитам закон действия масс не применим.
2. Следует различать поправки на «неидеальность» систем.

2. Понятия «идеальной» и «реальной» систем.

Активность, коэффициент активности. Теория Дебая-Хюккеля



1. Сведено к минимуму электростатическое взаимодействие между частицами растворенного вещества (как правило при $c < 1 \cdot 10^{-3}$ М)
2. Заряд частиц равен нулю
3. Не протекают побочные реакции

1. Частицы растворенного вещества электростатически взаимодействуют между собой ($c > 1 \cdot 10^{-3}$ М)
2. Заряд частиц отличен от нуля
3. Протекают побочные реакции

Поправки на «неидеальность» систем

(теория Дебая-Хюккеля)

Коэффициент активности иона

γ или f

$$a = \gamma \cdot c$$

Формулы Дебая-Хюккеля

$$\lg \gamma = -0,5Z^2 \sqrt{I}, \quad I < 0,01$$

$$\lg \gamma = \frac{-0,5Z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad 0,01 < I < 0,1$$

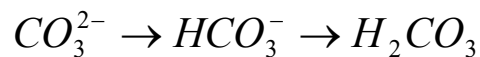
$$\lg \gamma = -\frac{0,5Z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1Z^2 I, \quad I > 0,1$$

Коэффициент конкурирующей реакции β

$[\] = \beta \cdot c$

$$a = \beta \cdot \gamma \cdot c$$

Пример: при растворении Na_2CO_3 в H_2O



$$[\text{CO}_3]^{2-} \neq C = C \cdot \beta$$

Активность, a : эффективная концентрация иона (моль/л), в соответствии с которой он действует в химических реакциях

Ионная сила раствора, I : полусумма произведений молярных концентраций ионов на квадраты их зарядов

Формула Льюиса и Рендела для расчета I :

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



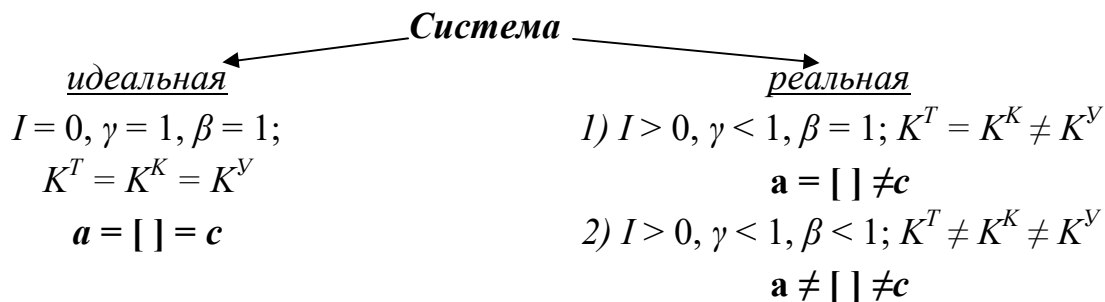
Константы равновесия взаимосвязаны между собой, например:

$$K^T = \frac{[C] \gamma_c [D] \gamma_d}{[A] \gamma_a [B] \gamma_b} = \underbrace{\frac{[C][D]}{[A][B]}}_{K^K} \frac{\gamma_c \gamma_d}{\gamma_a \gamma_b} = K^K \frac{\gamma_c \gamma_d}{\gamma_a \gamma_b}, \quad K^K = K^T \frac{\gamma_c \gamma_d}{\gamma_a \gamma_b}$$

Термодинамические константы равновесия можно получить:

1. При исследовании очень разбавленных растворов ($c < 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)
2. Определением равновесных констант при различной ионной силе I и экстраполяцией к бесконечно разбавленному состоянию.

Один и тот же процесс при $t = \text{const}$ можно охарактеризовать одной K^T и множеством K^K , разных для разных I и множеством K^Y , разных для конкурирующих реакций.



3. Слабые электролиты. Закон разбавления Оствальда

Электролиты условно классифицируют по степени их электролитической диссоциации α :

$$\alpha = \frac{\text{число распавшихся на ионы частиц}}{\text{общее число частиц}} \cdot 100\%$$



Степень диссоциации слабого электролита связана с константой его диссоциации в соответствии с законом *разбавления (разведения) Оствальда*:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Закон разбавления Оствальда: для растворов слабых электролитов соотношение степени диссоциации и разбавления (разведения) при данной температуре в заданном растворителе остается постоянным

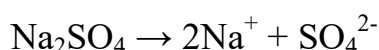
(!) Чем меньше концентрация слабого электролита, тем выше его степень диссоциации.

Факторы, влияющие на степень диссоциации:

1. Тип химической связи растворенного вещества. Чем более выражен ионный тип связи, тем выше α .
2. Природа растворителя. Чем полярнее растворитель, тем выше α .
3. Наличие в растворе одноименных ионов. Чем выше концентрация одноименного иона в растворе, тем меньше α .
4. Температура. Чем выше температура, тем больше α (до определенного предела).

Пример 1. Рассчитайте ионную силу 0,1 М раствора сульфата натрия. Какова активность ионов натрия в этом растворе?

Р е ш е н и е.



По уравнению диссоциации Na_2SO_4 определяем, что $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2c(\text{Na}^+) = c(\text{SO}_4^{2-})$, т.е. $c(\text{Na}^+) = 0,2 \text{ М}$; $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1 \text{ М}$.

По формуле Льюиса и Рендела рассчитываем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^2 c_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,3$$

По формуле Дебая-Хюккеля ($I > 0,1$) рассчитываем коэффициент актив-

ности ионов натрия: $\lg \gamma = -\frac{0,5 Z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1 Z^2 I = -\frac{0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} + 0,1 \cdot 1^2 \cdot 0,3 =$

$$= -0,147. \text{ Тогда } \gamma = 10^{-0,147} \approx 0,71.$$

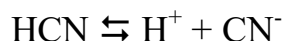
Отсюда $a(\text{Na}^+) = c(\text{Na}^+) \cdot \gamma(\text{Na}^+) = 0,2 \cdot 0,71 = 0,142 \text{ М} \approx 0,14 \text{ М}.$

О т в е т: $I = 0,3; a(\text{Na}^+) = 0,14 \text{ М}.$

Пример 2. Рассчитайте степень диссоциации 0,20 М раствора HCN, если константа ее диссоциации равна $6,6 \cdot 10^{-10}$.

Р е ш е н и е.

Запишем уравнение диссоциации слабой одноосновной кислоты:



По закону разбавления Оствальда: $K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$, учитывая, что HCN кислота очень слабая ($\alpha < 5\%$), следует, что $1 - \alpha \approx 1$, тогда: $K_d = \alpha^2 c$.

Отсюда $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}} = \sqrt{\frac{6,6 \cdot 10^{-10}}{0,20}} = 5,7 \cdot 10^{-5}$ или $5,7 \cdot 10^{-3}\%$.

О т в е т: $\alpha = 5,7 \cdot 10^{-3}\%$.

Контрольные вопросы:

1. Что такое скорость химической реакции? Каковы факторы, влияющие на скорость химической реакции?
2. В чем заключается смысл закона действия масс?
3. Что характеризует величина константы равновесия химической реакции? Каковы способы ее выражения?
4. Что такое степень диссоциации? Какие факторы на нее влияют?
5. Как связаны степень и константа диссоциации?
6. Что такое активность иона? Имеет ли она размерность?
7. Что такое ионная сила раствора? Приведите формулу для ее расчета.
8. Что такое коэффициент активности иона?
9. Что такое коэффициент побочной (конкурирующей) реакции?
10. Как классифицируют электролиты по степени их диссоциации?

Лекция №2. Современные представления о кислотно-основном взаимодействии

План лекции

1. Основные положения теории Бренстеда-Лоури: достоинства и недостатки.

2. Реакции протолиза. Сильные и слабые протолиты.

3. Влияние природы растворителя на силу протолитов: дифференцирующий и нивелирующий эффекты.

4. Автопротолиз воды. Водородный (рН) и гидроксильный (рОН) показатели.

5. Расчет рН в растворах различных слабых протолитов (кислоты; основания; соли, подвергающиеся гидролизу).

6. Буферные растворы, их типы. Расчет рН буферных растворов.

Контрольные вопросы.

1. Основные положения теории Бренстеда-Лоури:

достоинства и недостатки

Термины и определения:

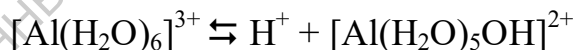
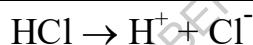
Протон – единственный катион, не имеющий ни одного электрона, радиус $r = 10^{-13}$ см ($r_{\text{ср}}$ для других ионов $\approx 10^{-8}$ см), с большой напряженностью электрического поля. Поэтому он существует не в свободном виде (сам по себе), а в виде сольватов H_3O^+

Протолиты – компоненты протолитической пары (кислоты, основания)

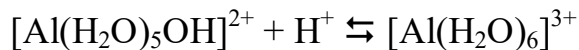
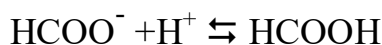
Протолиз – процесс переноса протона от одного вещества к другому

Сольволиз – обменная реакция между веществом и растворителем. Если растворитель вода – гидролиз, аммиак – аммонолиз, спирты – алкоголиз и т.д.

Кислоты – доноры протонов (диспротиды). Это могут быть молекулы, катионы, анионы. Все они отдают протон основанию, образуя при этом *ониевый* ион H^+B , т.е. ион гидроксония H_3O^+ , карбения – $[\text{R}_3\text{C}]^+$, аммония – $[\text{R}_3\text{NR}]^+$ и т.д.



Основания – акцепторы протонов (эмпротиды). Это также могут быть молекулы, катионы и анионы.



Амфипротные протолиты – соединения, обладающие как протонодонорными, так и протоноакцепторными свойствами.



кислота



основание

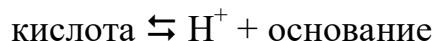


кислота



основание

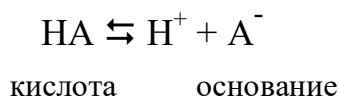
В общем виде:



Положения теории Бренстеда-Лоури:

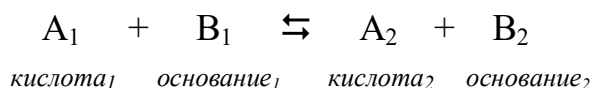
I. Установление связи между характерными признаками кислот и оснований: кислота – донор, основание – акцептор протона, и кислота, отдавая протон, переходит в сопряженное основание.

Возникает представление о сопряженной кислотно-основной паре:

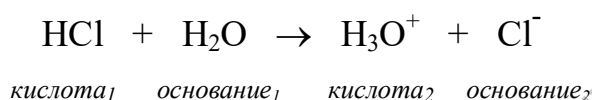


Это справедливо как для водных, так и для неводных сред.

II. Взаимодействие кислот и оснований не приводит к нейтрализации, а приводит к образованию новых кислот и оснований:



A_1 и B_2 , а также B_1 и A_2 – *сопряженные кислоты и основания*



Участвуют две пары кислот и оснований – корреспондирующие вещества.

III. Соединение с кислотными свойствами может потерять свой протон только в присутствии соединения, обладающего бóльшим средством к H^+ , им может быть растворитель или протонкоординирующее основание.

Действительно, отщепление H^+ , таким образом, происходит не *самопроизвольно*, а под действием другого протолита, часто – растворителя. Последний принимает участие в переносе протона. Для двух кислотно-основных пар направление и интенсивность протонного переноса определяется соотношением акцепторных свойств к протону реагирующих пар.

(!) Следовательно, свойства протолита не являются абсолютными, а проявляются при взаимодействии с растворителем.

В различных растворителях свойства протолита будут различаться:

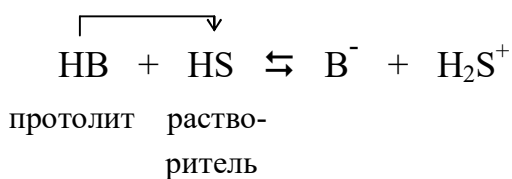
<u>Протолит</u>	<u>Растворитель</u>	<u>Свойства</u>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	H_2O	слабая кислота
	NH_3 (жидк.)	сильная кислота
	HCOOH	основание

Следовательно, процесс отщепления или присоединения протона надо описывать как реакцию взаимодействия с растворителем.

2. Реакции протолитиза. Сильные и слабые протолиты

Реакции протолитиза могут быть трех типов:

I тип, когда идет перенос протона от растворенного протолита к растворителю:

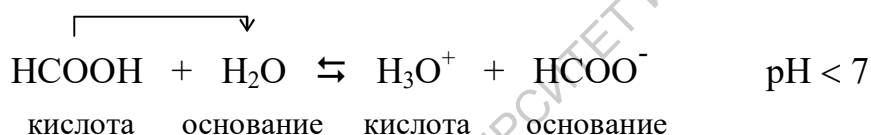


$$K_K = \frac{a_{\text{B}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{S}^+}}{a_{\text{HB}} \cdot a_{\text{HS}}}$$

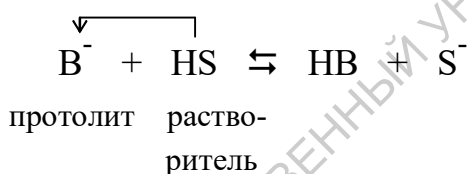
константа $\left\{ \begin{array}{l} \text{кислотности} \\ \text{диссоциации кислоты} \\ \text{ионизации кислоты} \end{array} \right.$

Чем больше K_K , тем сильнее кислота.

Пример:

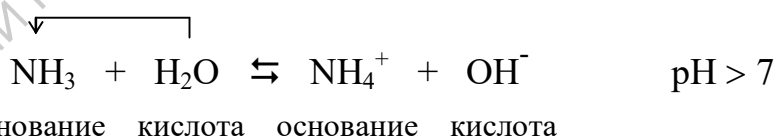


II тип – перенос протона от растворителя к протолиту:



$$K_{\text{осн}} = \frac{a_{\text{HB}} \cdot a_{\text{S}^-}}{a_{\text{B}^-} \cdot a_{\text{HS}}}$$

Пример:



Если направление переноса протона от протолита к растворителю – среда кислая, а если от растворителя к протолиту – среда щелочная.

По тому, какая среда – кислая или щелочная – можно определить направление переноса протона, а по тому, насколько меняется pH – константу.

Протолиты, не принимающие участие в протонном переносе, – *апротонные*

Условно протолиты подразделяют на *сильные* и *слабые*:

Слабые кислоты, если $K_K < 1 \cdot 10^{-3}$.

Сильные кислоты, если $K_K > 1$.

То же и для оснований.

3. Влияние природы растворителя на силу протолитов: дифференцирующий и нивелирующий эффекты

Взаимодействие между протолитом HB и растворителем SH протекает в несколько этапов:

- ионизация – перенос протона от кислоты к растворителю,
- диссоциация – разделение полученного сопряженного основания и кислоты.



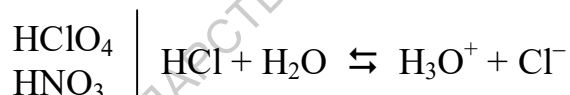
ионизация ионная пара диссоциация

Процесс диссоциации определяется полярностью растворителя, мерой которой является диэлектрическая постоянная. Чем полярнее растворитель, тем больше степень диссоциации.

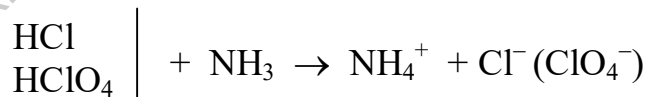
Вода – сильно полярный растворитель ($\epsilon = 78$), поэтому ионных пар практически нет. Ледяная уксусная кислота ($\epsilon = 7$) – продукты взаимодействия находятся, главным образом, в виде ионных пар $[B^-CH_3COOH^+]$.

В зависимости от полярности и прототропных свойств растворители могут проявлять *дифференцирующее* и *нивелирующее* действия на протолиты.

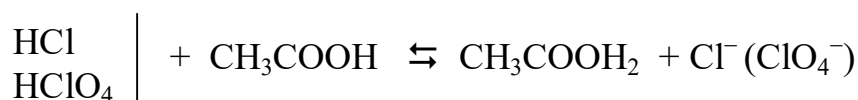
Нивелирующее действие видно на примере поведения соляной, хлорной и азотной кислот в водных растворах. Равновесие полностью смещено вправо:



Молекулярные формы не существуют. Все эти кислоты выравнены по силе, нивелированы до H_3O^+ . В жидком аммиаке для этих же кислот равновесие полностью смещено вправо:



Чтобы различить кислоты, необходим кислый растворитель, например, ледяная уксусная кислота.



$K(HClO_4) \approx 10^{-4}$, $K(HCl) \approx 10^{-7}$.

В этом случае ледяная уксусная кислота – дифференцирующий растворитель.

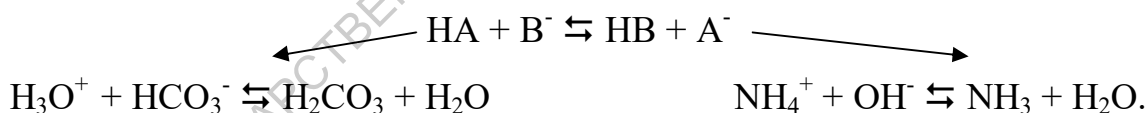
Недостатки теории Бренстеда-Лоури:

1. Факты свидетельствуют о наличии кислотных и основных свойств у таких углеводородов, которые по теории Бренстеда-Лоури являлись *апротонными* веществами.
2. Реакции между кислотами и основаниями протекают значительно сложнее, чем по теории Бренстеда-Лоури, ибо переход протона от кислоты к основанию является лишь конечной стадией процесса кислотно-основного взаимодействия.
3. Не учитывает образования молекулярных соединений за счет водородных связей.

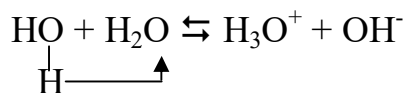
Из всего сказанного ясно, насколько необходимо пересматривать существующие в той или иной области науки теории, приводя их в соответствие с новыми экспериментальными данными. Рассмотренные теории более совершенны, однако и на их основе невозможно объяснить все существующие факты кислотно-основного взаимодействия. Исследования продолжаются и есть надежда, что накапливаемый материал позволит создать более совершенную теорию кислот и оснований.

4. Автопротолиз воды. Водородный (рН) и гидроксильный (рОН) показатели

К равновесным процессам кислотно-основного типа относят реакции переноса протона:



Важнейшую роль в процессе переноса протона играет растворитель, как правило, вода. Вода – важнейший растворитель в химии, относится к амфолитам и вступает в реакцию автопротолиза (самодиссоциация):



Вода – слабый электролит, поэтому к реакции диссоциации воды применим закон действия масс:

$$K_{\text{равн}}(25^\circ\text{C}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,6 \cdot 10^{-16}.$$

Поскольку концентрация недиссоциированных молекул воды остается величиной практически постоянной (~ 55 моль/л), то выражение для константы

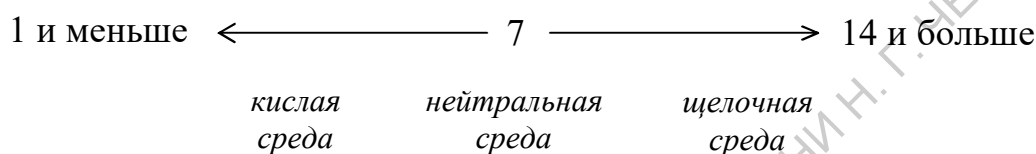
диссоциации воды упрощается:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}.$$

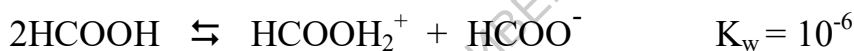
Константу K_w называют константой ионного произведения воды или константой автопротолиза воды.

Водородный показатель (pH) – отрицательный десятичный логарифм активности протонов в растворе: $pH = -\lg a(H^+)$.

Гидроксильный показатель (pOH) – отрицательный десятичный логарифм активности гидроксильных ионов в растворе: $pOH = -\lg a(OH^-)$.



Реакции автопротолиза имеют место и для таких соединений, используемых в качестве растворителей, как:



В зависимости от константы автопротолиза меняется шкала кислотности, меняется нейтральность среды, которая определяется равенством активностей ионов лиония и лиата (табл. 1).

Таблица 1. Шкалы кислотности для различных растворителей

Протолит	Шкала pH	Точка нейтральности
H ₂ O	1-14	pH = 7
NH _{3(ж)}	0-22	pH = 11
HCOOH	0-6	pH = 3

При решении задач в ряде случаев удобно пользоваться следующими упрощенными формулами: $pH = -\lg[H^+]$; $pOH = -\lg[OH^-]$; $[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$; $pH + pOH = 14$.

Пример 1. Рассчитайте концентрацию протонов в растворе с pH 5,6.

Р е ш е н и е.

$$pH = -\lg[H^+]; [H^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,6} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Пример 2. Активность протонов в растворе равна $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Рассчитайте рН и рОН.

Р е ш е н и е.

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 5 = 1,31.$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 1,31 = 12,69.$$

Концентрацию и активность протонов и гидроксильных ионов, а также рН и рОН в растворах сильных электролитов (кислот и оснований) рассчитывают с учетом ионной силы раствора, если общая концентрация данного электролита превышает $1 \cdot 10^{-3}$ М (такие растворы не являются идеальными).

Пример 3. Вычислите рН раствора HCl с концентрацией 0,1 моль/л.

Р е ш е н и е.

Хлороводородная кислота (HCl) – сильный электролит:



Рассчитаем ионную силу раствора: $\mu = 0,5 \cdot (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1$. По значению ионной силы раствора находим в справочных данных коэффициент активности для протона: $f(\text{H}^+) = 0,83$. Тогда активность протонов в 0,1 М растворе HCl равна: $a(\text{H}^+) = f(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCl}) = 0,83 \cdot 0,1 = 8,3 \cdot 10^{-2}$ (моль/л).

Рассчитываем водородный показатель: $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg(8,3 \cdot 10^{-2}) = 2 - \lg 8,3 = 1,17$.

5. Расчет рН в растворах различных слабых протолитов (кислоты; основания; соли, подвергающиеся гидролизу)

Концентрацию протонов и рН в растворах слабых кислот и оснований можно рассчитать с учетом их степени диссоциации и по формулам (табл. 2).

Пример 4. Рассчитайте рН раствора HCN с концентрацией 0,2 М, если степень диссоциации кислоты (α) равна 0,1%.

Р е ш е н и е.

Запишем уравнение диссоциации слабой одноосновной кислоты:



Исходя из понятия степени диссоциации кислоты, можно записать:

$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_{\text{HCN}} = 0,001 \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-4}$ (моль/л). Тогда $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 2 = 4 - 0,3 = 3,7$.

Расчет $[H^+]$ и pH растворов слабых кислот и оснований можно проводить, применяя значения констант их диссоциации (степень диссоциации не должна превышать 5%). Варианты расчета $[H^+]$ и pH для растворов слабых кислот и оснований приводятся в табл.1.

Пример 5. Вычислите концентрацию катионов водорода и pH 0,1 молярного раствора HCN. $K_d = 4,9 \cdot 10^{-10}$.

Р е ш е н и е.



По табл.2 находим формулу для вычисления $[H^+]$ растворов слабых кислот: $[H^+] = \sqrt{K_d(НА) \cdot C(НА)} = \sqrt{4,9 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7 \cdot 10^{-6}$ (моль/л). Затем рассчитываем pH: $pH = -\lg[H^+] = -\lg 7 \cdot 10^{-6} = 6 - \lg 7 = 6 - 0,84 = 5,16$. pH раствора синильной кислоты можно также рассчитать, если воспользоваться формулой из табл.2 логарифмического вида: $pH = \frac{1}{2}(pK_{НА} - C_{НА})$.

Таблица 2. Варианты расчета $[H^+]$ и pH для слабых кислот и оснований

Система	Уравнение	$[H^+]$	pH
1. Сильная кислота (НА)	$НА \rightarrow H^+ + A^-$	$C_{НА}$	$-\lg C_{НА}$
2. Сильное основание (ВОН)	$ВОН \rightarrow B^+ + OH^-$	$K_w / C_{ВОН}$	$14 + \lg C_{ВОН}$
3. Слабая кислота (НА)	$НА \rightleftharpoons H^+ + A^-$	$\sqrt{K_{НА} \cdot C_{НА}}$	$\frac{1}{2}(pK_{НА} - \lg C_{НА})$
4. Слабое основание (ВОН)	$ВОН \rightleftharpoons B^+ + OH^-$	$\frac{K_w}{\sqrt{K_{ВОН} \cdot C_{ВОН}}}$	$14 - \frac{1}{2}(pK_{ВОН} - \lg C_{ВОН})$

Пример 6. Вычислите концентрацию ионов $[H^+]$, $[OH^-]$ и pH 0,1 М раствора аммиака. $K_d = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Р е ш е н и е.



По табл. 2 находим формулу для вычисления $[H^+]$ растворов слабых

оснований: $[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{ВОН} \cdot C_{ВОН}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}} = 7,58 \cdot 10^{-12}$ (моль/л).

Рассчитываем $[\text{OH}^-]$: $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,58 \cdot 10^{-12}} = 1,32 \cdot 10^{-3}$ (моль/л); и pH:

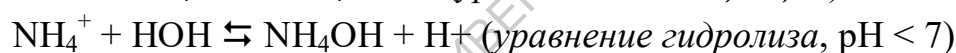
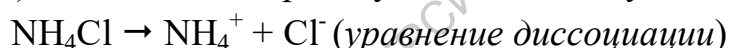
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 7,58 \cdot 10^{-12} = 12 - \lg 7,58 = 12 - 0,88 = 11,12.$$

Расчет pH в растворах солей, подвергающихся гидролизу

Гидролиз – реакция взаимодействия ионов растворенной соли с молекулами воды. Гидролиз является частным случаем более общего понятия – сольволиза (взаимодействие ионов соли с молекулами растворителя). Существуют две основные количественные характеристики гидролиза: степень (h) и константа (K_r) гидролиза.

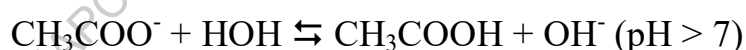
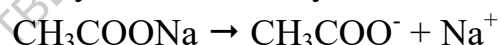
Гидролизу подвергаются соли, анион и (или) катион которых образованы слабой кислотой (CH_3COONa , KCN , Na_3PO_4 , K_2CO_3) или слабым основанием (FeCl_3 , CuSO_4 , NH_4Cl , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZnCl_2) соответственно. Соли, образованные сильными и кислотой, и основанием, гидролизу не подвергаются (NaCl , KNO_3 , BaCl_2 , Na_2SO_4 и т.д.).

Например, 1) соль NH_4Cl гидролизуется по катиону:



$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

2) соль CH_3COONa гидролизуется по аниону:



$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Степень гидролиза показывает отношение концентрации гидролизованной части соли к ее общей молярной концентрации в растворе:

$$h = \frac{c_{\text{гидр.}}}{c_{\text{соли}}}$$

Так, степень гидролиза хлорида аммония (NH_4Cl) представляют выражением:

$$h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{c(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{[\text{H}^+]}{c(\text{NH}_4\text{Cl})}$$

Формулы расчета константы гидролиза (K_r), степени гидролиза (h), а также $[H^+]$ и рН представлены в табл. 3.

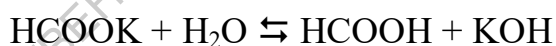
В ряде случаев, для многоосновных слабых кислот и оснований, расчет степени гидролиза и рН необходимо проводить с учетом констант гидролиза по первой, второй или третьей ступени.

Таблица 3. Варианты расчета K_r , h , $[H^+]$ и рН гидролизующихся солей

Тип соли	K_r	h	$[H^+]$	рН
KCN	$\frac{K_w}{K_{\text{кисл}}}$	$\sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{соли}}}}$	$\sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}}$	$7 + \frac{1}{2}(pK_{\text{кисл}} + \lg C_{\text{соли}})$
NH ₄ Cl	$\frac{K_w}{K_{\text{осн}}}$	$\sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{соли}}}}$	$\sqrt{\frac{K_w \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн}}}}$	$7 - \frac{1}{2}(pK_{\text{осн}} + \lg C_{\text{соли}})$
NH ₄ CN	$\frac{K_w}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}}$	$\sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}}}$	$\sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{кисл}}}{K_{\text{осн}}}}$	$7 + \frac{1}{2}(pK_{\text{кисл}} - pK_{\text{осн}})$

Пример 7. Вычислите константу и степень гидролиза 0,1 М раствора HCOOK, если $K_d(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Р е ш е н и е.



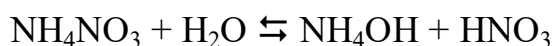
В табл. 3 находим формулу для вычисления соответствующих количественных характеристик для солей, образованных слабой одноосновной кислотой и сильным основанием.

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{HCOOH}}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}} = 2,37 \cdot 10^{-5} \text{ или } 2,37 \cdot 10^{-3}\%$$

Пример 8. Рассчитайте рН раствора нитрата аммония, концентрация которого равна 0,01 моль/л.

Р е ш е н и е.



NH_4NO_3 – соль, образованная слабым однокислотным основанием и сильной кислотой. В табл. 3 находим формулу для вычисления рН соответствующих солей. $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{осн}} + \lg C_{\text{соли}}) = 7 - \frac{1}{2}(4,76 + \lg 0,01) = 5,62$.

6. Буферные растворы, их типы. Расчет рН буферных растворов

Буферные растворы – это растворы, которые сохраняют постоянство значения рН при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты, щелочи или при разбавлении. Основные типы буферных растворов и формулы расчета $[\text{H}^+]$ и рН в таких системах представлены в табл. 4.

Буферная емкость растворов

Буферные растворы сохраняют своё действие только до определённого количества добавляемого сильного протолита (кислоты, основания) или степени разбавления, что связано с изменением концентраций его компонентов.

Способность буферного раствора сохранять рН определяется его буферной ёмкостью – в моль-экв. сильной кислоты или основания, которые следует прибавить к 1 л буферного раствора, чтобы рН раствора изменился на единицу.

Буферная ёмкость π определяется по формуле:

$$\pi = - dx / d\text{pH}$$

где dx — концентрация введённой сильной кислоты.

Таблица 4. Варианты расчета $[\text{H}^+]$ и рН для буферных растворов

Тип буферного раствора (пример)	Расчет	
	$[\text{H}^+]$	рН
1. Слабая кислота + соль слабой кислоты ($\text{HCN} + \text{KCN}$)	$\frac{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$	$\text{pK}_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$
2. Слабое основание + соль слабого основания ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)	$\frac{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{осн}}}{K_w \cdot C_{\text{соли}}}$	$14 - \text{pK}_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$
3. Смесь средней и кислой соли слабой кислоты ($\text{Na}_2\text{S} + \text{NaHS}$)	$\frac{K_{\text{HA}^-} \cdot C_{\text{HA}^-}}{C_{\text{A}^{2-}}}$	$\text{pK}_{\text{HA}^-} + \lg \frac{C_{\text{A}^{2-}}}{C_{\text{HA}^-}}$

4. Смесь двух кислых солей слабой кислоты ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$)	$\frac{K_{\text{H}_2\text{A}^-} \cdot C_{\text{H}_2\text{A}^-}}{C_{\text{HA}^{2-}}}$	$pK_{\text{H}_2\text{A}^-} + \lg \frac{C_{\text{HA}^{2-}}}{C_{\text{H}_2\text{A}^-}}$
---	--	---

Буферная ёмкость тем выше, чем больше концентрация его компонентов. Кроме того, буферная емкость достигает своего максимального значения при рН близком рКа слабого протолита, что достигается равенством концентраций компонентов буферного раствора.

Область буферирования – интервал рН, в котором буферная система способна поддерживать постоянное значение рН. Обычно он равен $pK_a \pm 1$.

Пример 9. Вычислите рН буферного раствора, в котором концентрация уксусной кислоты равна 0,1 М, а концентрация ацетата натрия 0,02 М. $pK(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$.

Р е ш е н и е.

В табл. 4 находим формулу для вычисления рН буферных растворов, образованных слабой кислотой и солью этой слабой кислоты:

$$pH = pK_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,02} = 4,76 - \lg 5 = 4,06.$$

Пример 10. Рассчитайте рН буферного раствора, состоящего из 0,1 М раствора Na_2CO_3 и 0,2 М NaHCO_3 . $pK(\text{HA}^-) = 10,32$.

Р е ш е н и е.

В табл. 4 находим формулу для вычисления рН буферных растворов, образованных из средней и кислой соли слабой двухосновной кислоты и рассчитываем рН: $pH = pK_{\text{HA}^-} + \lg \frac{C_{\text{A}^{2-}}}{C_{\text{HA}^-}} = pH = 10,32 + \lg \frac{0,1}{0,2} = 10,02$.

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение кислоты и основания по теории Бренстеда-Лоури.
2. Что такое сопряженная кислотно-основная пара? Какие вещества называются амфипротными (амфолитами)?
3. Приведите примеры кислот, оснований и амфолитов согласно теории Бренстеда-Лоури.
4. Что такое кислотно-основная реакция? Приведите примеры.
5. Какова роль растворителя в проявлении кислотных или основных свойств веществ?
6. В чем заключается нивелирующее и дифференцирующее действие

растворителей?

7. Каковы недостатки теории Бренстеда-Лоури?
8. Что представляет собой автопротолиз воды? Напишите соответствующее уравнение химической реакции.
9. Какова формула и численное значение ионного произведения воды?
10. Что такое водородный и гидроксильный показатели? Как их вычисляют?
11. Какие факторы влияют на величину ионного произведения воды?
12. Какие растворы называются буферными? Для каких целей они применяются?
13. В чем заключается механизм буферного действия?
14. Что называется буферной емкостью? Как ее рассчитывают? От каких факторов зависит буферная емкость растворов?
15. Приведите примеры основных типов буферных растворов.
16. Какая реакция называется гидролизом?
17. Какими количественными характеристиками характеризуется гидролиз?

Напишите их математические выражения и дайте определения.

18. Как вычисляется рН в растворах солей, подвергающихся гидролизу?
19. Какие факторы влияют на степень гидролиза солей?

Лекция № 3. Равновесия в растворах комплексных соединений

План лекции

1. Понятие о комплексных соединениях, атомы-комплексообразователи и лиганды.
2. Типы лигандов.
3. Типы взаимодействий, приводящих к образованию комплексных соединений.
4. Количественные характеристики реакций комплексообразования.
5. Области применения в анализе реакций комплексообразования.

Примеры решения задач. Контрольные вопросы.

1. Понятие о комплексных соединениях. Атомы-комплексообразователи и лиганды.

Комплексная частица – молекулярная частица, образованная из способных к самостоятельному существованию в растворе лигандов и центральных атомов.

Центральным **атомом-комплексообразователем** могут быть:

- а) атомы металлов (Co, Fe, Cr и т.д., в основном, d- и f-элементы, реже s- и p-элементы);
- б) атомы неметаллов (Si, P, As);
- в) их одно- и более высокозарядные ионы.

В составе комплексного соединения центральный атом-комплексообразователь чаще всего несет на себе положительный заряд, эффективное значение которого колеблется от +0,3 до +2 единиц электронного заряда.

Способность комплексообразователя образовывать определенное число химических связей с лигандами характеризуется его **координационным числом**.

Атом-комплексообразователь – атомная частица, которая в составе комплекса может координировать вокруг себя определенное число лигандов.

Комплексообразователь, связанный с лигандами ковалентными и донорно-акцепторными связями, образует устойчивую заряженную частицу, которую можно рассматривать как внутреннюю сферу комплексного соединения. Внешняя сфера имеет противоположный заряд и связана с внутренней ионной связью.

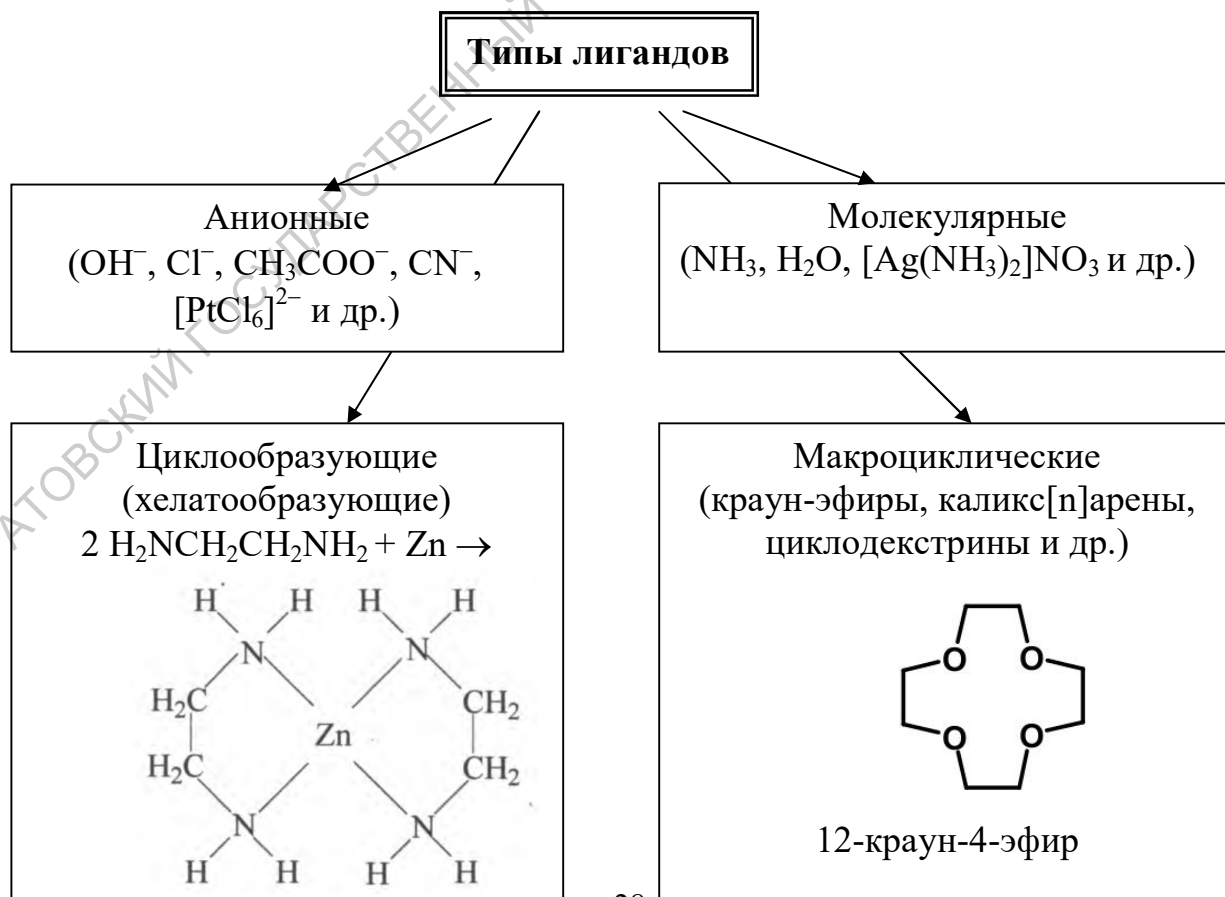


Лиганды - атомы или изолированные группы атомов, располагающиеся вокруг комплексобразователя.

Число связей, которые единичный лиганд образует с комплексобразователем называют **денатностью** лиганда.

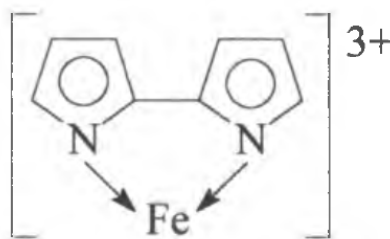
2. Типы лигандов

В качестве лигандов могут выступать разнообразные простые и сложные ионы и молекулы.

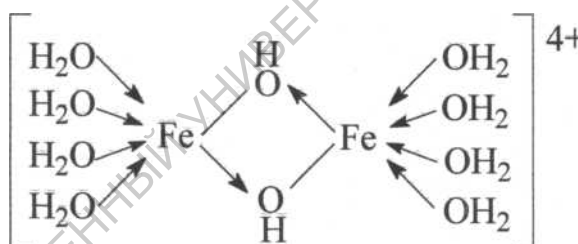


Также лиганды могут быть классифицированы на **моодентатные** (когда с одним комплексообразователем взаимодействует только один атом лиганда) и **полидентатные** (бидентатные, три-, тетрадентатные и т.д.), когда с одним комплексообразователем взаимодействуют 2,3,4 и большее число атомов лиганда. Полидентатные лиганды – органические соединения, содержащие такие группы как –ОН, –SH, =NH, –COOH, –SO₃H, –AsO₃H₂.

Комплексообразование металлов с полидентатными лигандами с образованием циклических систем называют хелатообразованием, а образующиеся комплексы – **хелатами**:



Комплексные соединения могут иметь несколько центров координации - **многоядерные**. Например, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$:

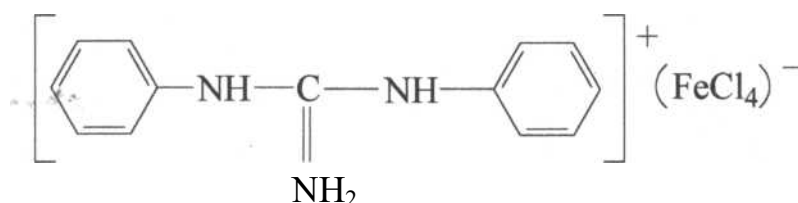


В зависимости от характера лигандов комплексные соединения также делят на группы.

3. Типы взаимодействий, приводящих к образованию комплексных соединений

I. Чисто **электростатическое**, приводящее к образованию ионных ассоциатов.

Катион дифенилгуанидиния:



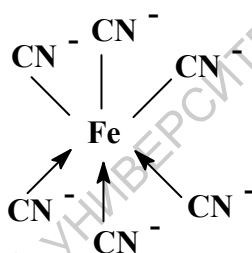
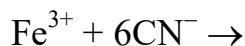
Образует комплекс с Fe в соляной кислоте.

Sc, Nb(V), Mo(VI), Pt(II), Au(III), Hg(II), Tl(III), Ge, B(III), Sb(V).

В воде условия для существования ионных ассоциатов неблагоприятные (диэлектрическая проницаемость $\epsilon=78,5$), в неводных средах – обычное явление.

II. В водных средах обычно устойчивые комплексные соединения образуются за счет более сильного – **донорно-акцепторного** взаимодействия. Лиганды обычно предоставляют неподеленную пару электронов, которую на свободную орбиталь принимает комплексообразователь. Электронная пара становится общей, возникает донорно-акцепторная связь. Если при этом также происходит нейтрализация зарядов иона-комплексообразователя и иона-лиганда связь обозначается чертой —, если нейтрализации заряда не происходит – стрелкой \rightarrow , обращенной от донора неподеленной пары электронов к акцептору.

Пример:



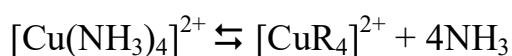
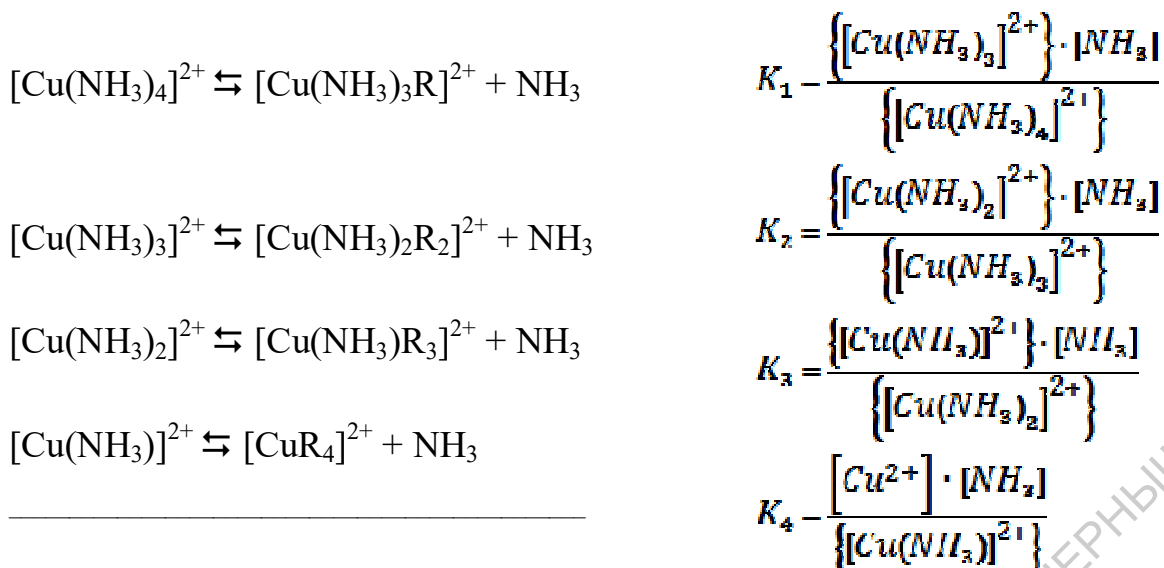
4. Количественные характеристики реакций комплексообразования

В водных растворах комплексные соединения диссоциируют в два этапа.

I этап (*первичная диссоциация*) – отщепление внешней сферы – протекает по типу сильного электролита, т.е. полностью:



II этап (*вторичная диссоциации*) – замена лигандов на молекулу растворителя – протекает ступенчато по типу слабого электролита и характеризуется константами равновесия – константами диссоциации (нестойкости):



Суммируя стадии диссоциации, получаем в общем виде выражение для константы равновесия, называемой *константой нестойкости* комплексного иона:

$$K_{\text{нест}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \frac{\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\} \cdot [\text{NH}_3]}{\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}$$

Обратный процесс – образования комплексных соединений – характеризуется константами образования (устойчивости). В общем случае:



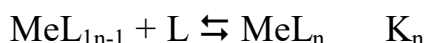
$$K = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{Me}][\text{L}]^n} = K_{\text{уст}}$$

$$K_{\text{уст}} = 1/K_{\text{нест}}$$

$K_{\text{уст}}$ также подразделяют на ступенчатые и суммарные:



.....



Реакции комплексообразования в растворе обычно исследуют при постоянной ионной силе, поддерживаемой присутствием большого

количества индифферентного электролита. Следовательно, обычно определяют *концентрационную* $K_{\text{равн}}$, хотя известны и *условная*, и *термодинамическая*.

Графическое выражение равновесий комплексообразования

Находят функцию образования и мольные доли отдельных комплексов.

Функция образования \bar{n} – среднее число лигандов, связанное с комплексообразователем

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{Me}}$$

где C_L – суммарная концентрация лиганда (рис. 1).

Мольная доля отдельного комплекса – отношение концентрации данного комплекса к суммарной концентрации комплексообразователя.

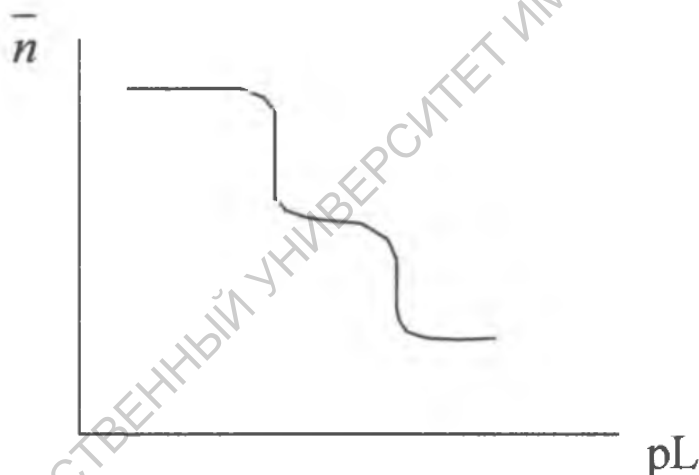
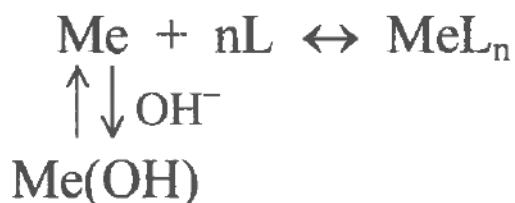


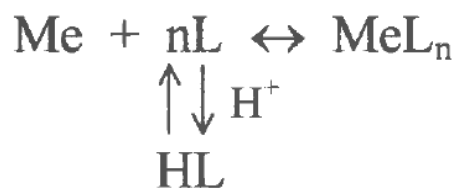
Рис. 1. Зависимость функции образования комплекса от отрицательного логарифма концентрации лиганда

Конкурирующие реакции при процессах комплексообразования

1. Образование гидроксокомплексов ионов металлов:



2. Протонирование лигандов



В связи с протеканием 2-го процесса – протонирования лигандов, константы устойчивости комплексов зависят от pH раствора. Например, на рис. 2 представлена эта зависимость для системы $\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$.

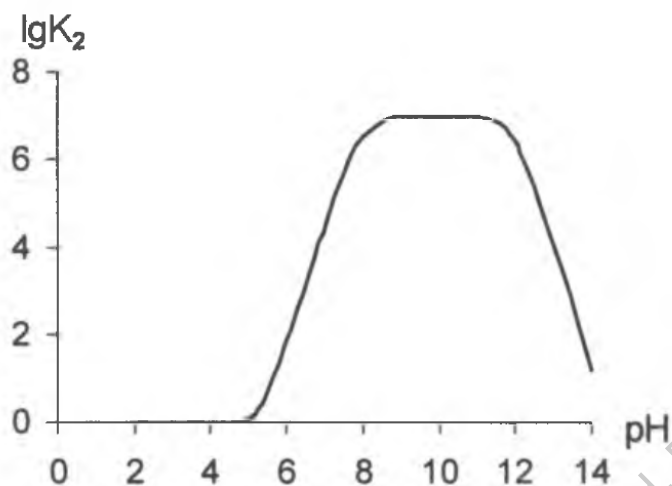
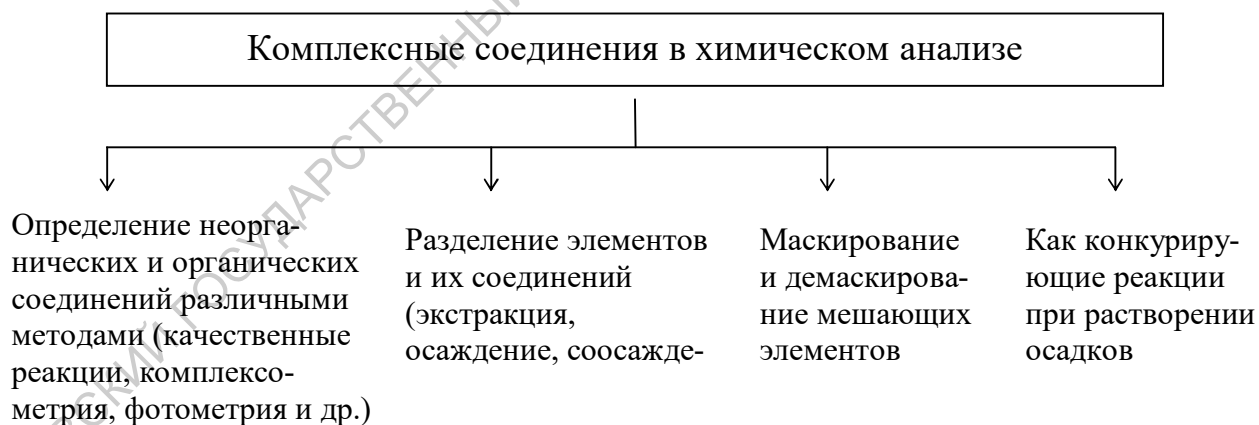


Рис. 2. Зависимость устойчивости комплекса серебра с аммиаком от pH

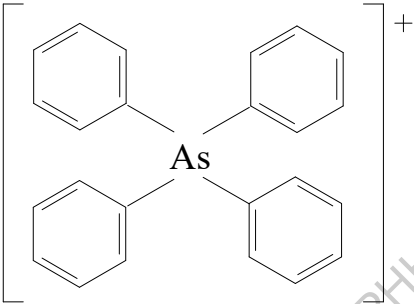
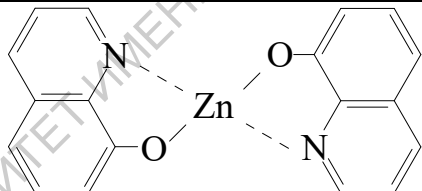
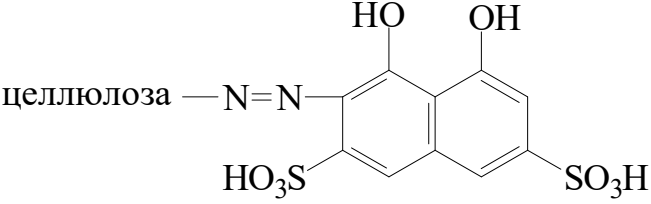
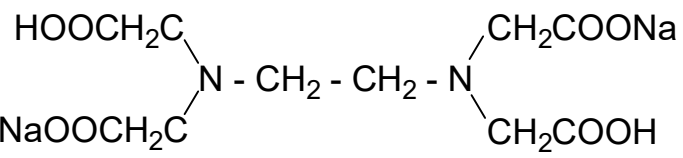
5. Области применения в анализе реакций комплексообразования

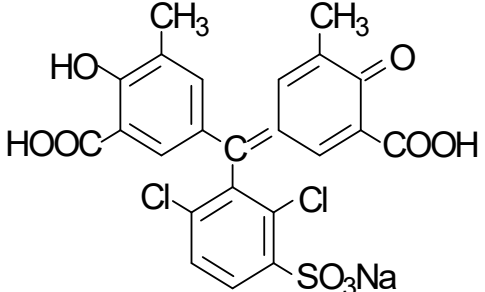
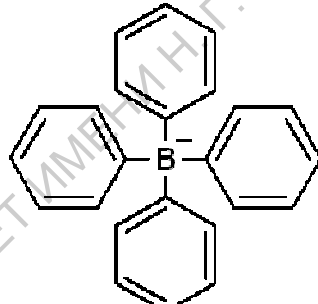
Реакции комплексообразования широко применяются как в методах качественного и количественного анализа различных веществ, так и в методах разделения и концентрирования (схема):



Примеры применения комплексных соединений в различных методах аналитической химии представлены в таблице 1.

Таблица 1. Примеры применения комплексных соединений в различных методах аналитической химии

Аналит	Метод	Реагент
Sn	Гравиметрия	<p>Катион тетрафениларсония:</p>  <p>образует с оловом осадок: $[(C_6H_5)_4As]^+ + [SnCl_6]^{2-} \rightarrow [(C_6H_5)_4As]_2[SnCl_6]$</p>
Металлы (например Zn)	Гравиметрия	 <p>Образование осадков – оксинатов</p>
Ni	Качественный анализ	$\begin{array}{c} H_3C - C = NOH \\ \\ H_3C - C = NOH \end{array}$ <p>Диметилглиоксим образует с никелем комплекс красного цвета</p>
Cu, Fe, Hg, Sr, Zn	Разделение (сорбционное концентрирование)	 <p>сорбент с привитыми лигандами</p>
Металлы	Титриметрия	<p>ЭДТА, комплексон III:</p>  <p>Образует с металлами комплексы 1:1, растворимые в воде, бесцветные или слабо окрашенные.</p>

Al	Фотометрия	 <p>Хромазуrol S образует с алюминием в кислой среде красно-фиолетовый комплекс</p>
ПАВ	Ионометрия	<p>Тетрафенилборат катион используется как электродноактивное вещество</p> 

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение понятий: комплексное соединение, комплексообразователь, лиганд, координационное число, дентатность.
2. Какие химические элементы обычно выступают в качестве атомов-комплексообразователей и почему?
3. Какие типы лигандов вы знаете? Что такое макроциклические лиганды?
4. Какие типы связей участвуют в образовании комплексных соединений?
5. Назовите комплексные соединения: $[PtCl_3(NH_3)_3]Br$, $Ba[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$, $[CoF_3(H_2O)_3]$, $[Pd(NH_3)_4][PdCl(NO_2)_3]$
6. Химические названия желтой и красной кровяной соли: калия гексацианоферрат (II) и калия гексацианоферрат (III). Напишите формулы этих солей.
7. Какие комплексные соединения называются хелатами, внутрикомплексными соединениями?
8. Как связаны константы нестойкости и константы устойчивости комплексов. Как связаны суммарная и ступенчатая константы?
9. Составьте уравнения реакций, протекающих в водном растворе, который содержит катионы серебра и аммиак. Выпишите из справочника значения

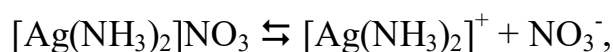
констант, описывающих эти равновесия. Проанализируйте, как меняется состав смеси комплексов при изменении концентрации лиганда?

10. Приведите примеры использования комплексных соединений в различных методах аналитической химии.

Пример 1. Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в 0,1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем дополнительно 1 моль/л аммиака. Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ составляет $6,8 \cdot 10^{-8}$.

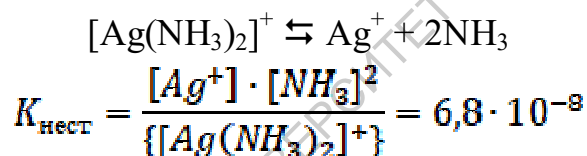
Решение.

Так как комплексная соль диссоциирует на внешнюю и внутреннюю сферы как сильный электролит по схеме:



то концентрация аммиачного комплекса в растворе принимается равной концентрации комплексной соли – 0,1 моль/л.

Запишем уравнение диссоциации комплексной частицы и соответствующую константу нестойкости:



В присутствии избыточного NH_3 равновесие диссоциации настолько сильно смещено влево, что можно пренебречь той ничтожно малой концентрацией аммиака, которая получается за счет диссоциации комплекса, и принять ее равной 1 моль/л. Считая $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ сильным электролитом и пренебрегая той долей комплексных ионов, которые подверглись диссоциации, можно приравнять концентрацию недиссоциированной части ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ к общей концентрации этих ионов, т.е. 0,1 моль/л.

Отсюда:

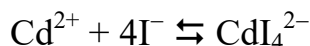
$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot 1^2}{0,1} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

Ответ: $[\text{Ag}^+] = 0,68 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Пример 2. Вычислить концентрацию ионов Cd^{2+} в растворе, 1 л которого содержит 0,1 моля $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 2 моля KI .

Решение.

В указанных условиях практически весь ион Cd^{2+} связывается в комплексный ион CdI_4^{2-} . Равновесие образования этого комплекса



характеризуется константой устойчивости:

$$\beta_{\text{CdI}_4^{2-}} = \frac{[\text{CdI}_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{I}^-]^4} = 1,26 \cdot 10^6$$

При значительном избытке лиганда и достаточно большой величине константы устойчивости можно принять, что $[\text{CdI}_4^{2-}] = C^0_{\text{Cd}^{2+}} = 0,1$ моль/л, $[\text{I}^-] = C^0_{\text{I}^-} - 4 C^0_{\text{Cd}^{2+}} = 2 - 4 \cdot 0,1 = 1,6$ моль/л. Равновесную концентрацию аква-ионов кадмия рассчитывают по формуле:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{C^0_{\text{Cd}^{2+}}}{\beta_{\text{CdI}_4^{2-}} \cdot (C^0_{\text{I}^-} - 4C^0_{\text{Cd}^{2+}})^4} = \frac{0,1}{1,26 \cdot 10^6 \cdot (1,6)^4} = 1,21 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Введение KI в раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ понизило концентрацию Cd^{2+} от 0,1 до $1,21 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Ответ: $[\text{Cd}^{2+}] = 1,21 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Лекция № 4. Окислительно-восстановительные процессы в растворах

План лекции

1. Окислительно-восстановительные реакции: основные определения и типы.

2. Понятие окислительно-восстановительного потенциала. Стандартный и реальный электродные потенциалы. Уравнение Нернста.

3. Факторы, влияющие на окислительно-восстановительные процессы.

4. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций.

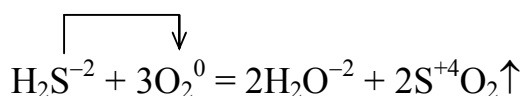
Примеры решения задач. Контрольные вопросы.

1. Окислительно-восстановительные реакции: основные определения и типы

Химические элементы, имеющие переменную степень окисления, могут быть количественно определены, т.к. изменение степени окисления сопровождается изменением свойств (окраска, растворимость и т.д.).

Процессы окисления-восстановления лежат в основе многих титриметрических и электрохимических методов анализа.

Реакции окисления-восстановления сопровождаются изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, в результате перемещения электронов от одного атома (восстановителя) к другому (окислителю).



Отдает электроны - восстановитель, принимает электроны – окислитель.

Отдача электронов и их присоединение в процессе окисления-восстановления происходит одновременно, т.к. электрон не может существовать в свободном состоянии.

<u>Важнейшие окислители</u>	<u>Важнейшие восстановители</u>
O ₂ , галогены Г ₂ , HNO ₃ , H ₂ O ₂ , KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇	C, H ₂ , HI, H ₂ S, SO ₂ , Sn ²⁺ , Fe ²⁺

Окислительно-восстановительные реакции

Межмолекулярные

(окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы находятся в разных веществах)
 $H_2S^{-2} + 3O_2^0 = 2H_2O^{-2} + 2S^{+4}O_2$

Внутримолекулярные

(окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы находятся в одном веществе)
 $(N^{-3}H_4)_2Cr_2^{+6}O_7 = N_2^0 + Cr_2^{+3}O_3 + 4H_2O$

Диспропорционирования

Внутримолекулярные процессы, в результате которых образуются соединения с элементом в разных валентных состояниях. Характерны для Cl, Sn, Hg, S, Np, Pu, Am:



Эти реакции могут протекать и без изменения валентности:



2. Понятие окислительно-восстановительного потенциала. Стандартный и реальный электродные потенциалы. Уравнение Нернста

Количественной мерой окислительной способности редокс-системы служат окислительно-восстановительные потенциалы, измеренные относительно нормального водородного электрода (Н.В.Э.), потенциал которого условно принят равным нулю.

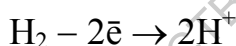
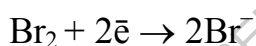
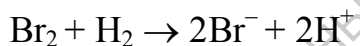
Стандартными потенциалами E_0 называют окислительно-восстановительные потенциалы при 25°C и при концентрациях ионов окислителя и восстановителя 1 моль/дм^3 . Выражают в вольтах (В) или милливольтмах (мВ).

Стандартные потенциалы могут иметь как *положительное*, так и *отрицательное* значение по отношению к Н.В.Э:

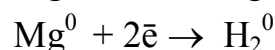
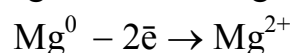
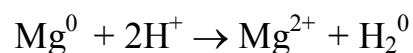
$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = +1,087$$

$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 = -2,34$$

Положительный потенциал означает, что в системе $\text{H}_2/2\text{H}^+/\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ бром – более сильный окислитель, чем ионы H^+ и реакция протекает в направлении:



Отрицательный потенциал означает, что в системе $\text{H}_2/2\text{H}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$ магний – более сильный восстановитель, чем молекула H_2 и реакция протекает в направлении:



Стандартные потенциалы найдены экспериментально и сведены в таблицы для большинства редокс-процессов.

Они играют важную роль при решении целого ряда вопросов. Например, по величине E^0 при $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$ $[\text{H}^+] = 1$ **оценивается** возможность, направление, интенсивность протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах, определяют окислитель и восстановитель.

Правила применения значения E^0 для оценки окислительно-восстановительной способности реактантов:

1. Пара с бóльшим абсолютным значением E^0 играет роль окислителя по отношению к паре с меньшим значением E^0 .
2. Окислительно-восстановительная реакция будет протекать в заданном направлении в том случае, если разность потенциалов реакции (ЭДС) имеет положительное значение. Чем больше ЭДС, тем интенсивнее протекает реакция.
3. Окислительно-восстановительные реакции идут в сторону образования более слабых окислителей и восстановителей, чем исходные.
4. Из всех возможных в данных условиях окислительно-восстановительных процессов преимущественно будет протекать тот, которому отвечает наибольшая ЭДС.

Реальные потенциалы окислительно-восстановительных процессов могут значительно отличаться от стандартных. Зависимость реальных потенциалов от природы реагирующих веществ учитывается через E_0 . Зависимость E от концентрации и температуры выражается **уравнением Нернста**.

Для полуреакции $aOx + n\bar{e} \rightarrow bRed$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b}$$

где E – реальный потенциал, E^0 - стандартный потенциал,

R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/град·моль,

T – температура, К,

n – число электронов,

F – число Фарадея, равное 96500 К,

a, b – коэффициенты при окислителе и восстановителе.

a_{Ox}, a_{Red} – активности окислителя и восстановителя, моль/дм³.

Для разбавленных растворов активности можно заменить равновесными концентрациями:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

Если $\frac{[Ox]^a}{[Red]^b} = 1$, то $\lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} = 0$, $E = E_0$ - при равенстве концентраций окислителя и восстановителя.

3. Факторы, влияющие на окислительно-восстановительные процессы

Реакция (pH) среды

В уравнение Нернста вводят $[H^+]$:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^a [H^+]^q}{[Red]^b}$$

Иногда изменение $[H^+]$ может привести к изменению направления обменных окислительно-восстановительных реакций на противоположные.

Ионная сила

Заряды окисленной и восстановленной форм различны, поэтому и их коэффициенты активности изменяются различно. Влияние ионной силы удобно учитывать путем применения реальных стандартных потенциалов:

$$E^{0,r} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}}$$

Конкурирующие реакции комплексообразования

Как окисленная, так и восстановленная формы редокс-пары могут вступать в реакции комплексообразования с ионами или молекулами других веществ. Тогда вычисляют мольные доли свободных форм окислителя и восстановителя:

$$\chi_{Ox} = \frac{[Ox]}{C_{Ox}} = \frac{1}{1 + \sum_1^N K_n [L]^n}, \quad [Ox] = C_{Ox} \cdot \chi_{Ox}$$

$$\chi_{Red} = \frac{[Red]}{C_{Red}} = \frac{1}{1 + \sum_1^{N'} K_{n'} [L]^{n'}}, \quad [Red] = C_{Red} \cdot \chi_{Red}$$

Подставляем полученные выражения для $[Ox]$ и $[Red]$ в уравнение Нернста и сводим в значение *реального стандартного потенциала*:

$$E^{0,r} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\chi_{Ox}}{\chi_{Red}}$$

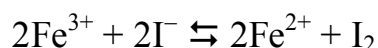
Таким образом связывание в комплекс Ox формы – понижает, а Red – повышает E системы

$$E = E^{0,r} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

4. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций

Большинство окислительно-восстановительных реакций в той или иной мере обратимы. В ходе реакции, в соответствии с накоплением продуктов реакции и расходом исходных веществ, скорость прямой реакции уменьшается, а обратной – увеличивается. Вместе с тем уменьшается E_{Ox} и возрастает $E_{восст.}$ Когда потенциалы выровняются и ЭДС = 0, наступает состояние равновесия.

Например, для реакции:



константа равновесия выразится:

$$K_p = K_{Ox/Red} = \frac{[Fe^{2+}]^2 [I_2]}{[Fe^{3+}]^2 [I^-]^2},$$

а состояние равновесия – равенством реальных потенциалов:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{I_2/2I^-}^0$$

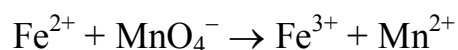
Раскрывая и преобразуя последнее равенство, получаем соотношение, связывающее $K_{Ox/Red}$ со стандартными потенциалами окислителя и восстановителя:

$$\lg K_{Ox/Red} = \frac{n(E_{Ox}^0 - E_{Red}^0)}{0,059},$$

где n – число электронов в реакции.

Из формулы видно, что $K_{равн.}$ возрастает с увеличением разности потенциалов обеих пар. По величине $K_{Ox/Red}$ определяют полноту протекания реакции. Практически необратимой считается реакция с $K_{Ox/Red} \geq 10^3$.

Пример 1. Найдите стехиометрические коэффициенты для реакции окисления Fe^{2+} раствором перманганата калия в кислой среде:



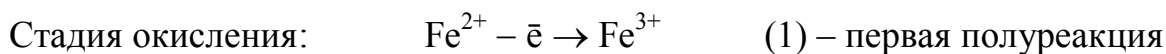
Р е ш е н и е.

Чтобы правильно составить уравнение окислительно-восстановительной реакции необходимо:

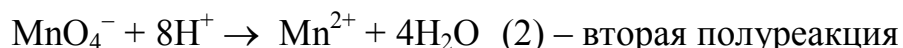
1. Знать состав веществ, вступающих в реакцию, и продуктов реакции.
2. При выводе уравнения не учитывается степень окисления иона, а принимается во внимание заряд иона.

3. Учитывать возможное участие в реакции H^+ или OH^- .

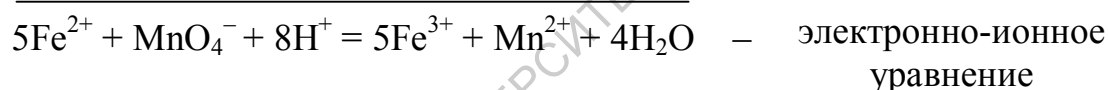
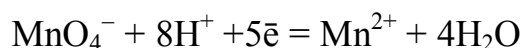
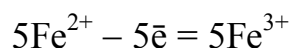
Каждую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций, одна из которых отражает превращение окислителя, другая – восстановителя. В данном примере:



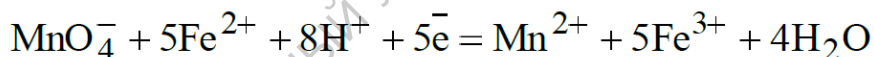
Этот процесс перераспределения с потерей кислорода может осуществляться лишь при участии в реакции H^+ , т.е. надо ввести в полуреакцию H^+ :



Затем суммируем уравнения полуреакций (1) и (2), применяя правило: число отданных электронов равно числу присоединенных. В полуреакции (1) отдан 1 e^- , а в полуреакции (2) присоединено 5 e^- . Поэтому, для сохранения электронейтральности следует все члены полуреакции (1) умножить на 5:



Пример 2. Рассчитайте константу равновесия реакции



Р е ш е н и е.

Из таблицы стандартных потенциалов (приложение) находим, что $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51В$; $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 В$.

Тогда уравнение для константы равновесия

$$\lg K_p = \frac{n(E^0(1) - E^0(2))}{0,058}$$

в случае указанной системы имеет вид:

$$\lg K_p = \frac{n(E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}))}{0,058}$$

$$\lg K_p = \frac{5(1,51 - 0,77)}{0,058} = 62,7;$$

$$K_p = 10^{62,7} = 5 \cdot 10^{62}$$

Контрольные вопросы:

1. В чем особенности окислительно-восстановительных реакций?
2. Назовите важнейшие окислители и восстановители. От чего зависит сила окислителя (восстановителя)?
3. Как можно классифицировать окислительно-восстановительные реакции?
4. Что такое стандартный и реальный электродный потенциалы?
5. Как влияет температура и концентрация реагентов на электродный потенциал?
6. Как определить направление окислительно-восстановительной реакции? Можно ли сдвинуть направление на обратное?
7. Для чего используется константа равновесия окислительно-восстановительной реакции?
8. Как влияет ионная сила, рН, конкурирующие реакции на протекание окислительно-восстановительных процессов?
9. Приведите примеры различного протекания окислительно-восстановительных процессов в зависимости от кислотности среды.
10. Изменится ли потенциал системы, если в раствор ввести реагент, связывающий окисленную (восстановленную) форму в прочное комплексное соединение?

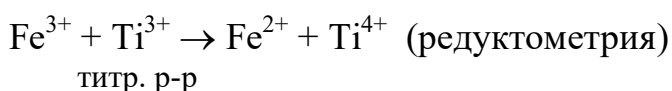
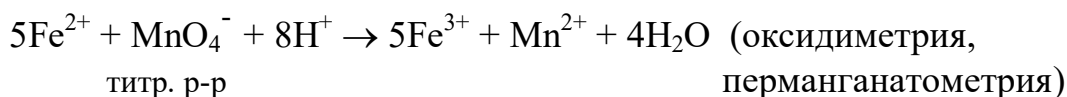
Лекция №5. Титриметрические методы анализа

План лекции

1. Классификация титриметрических методов анализа. Достоинства и недостатки.
2. Способы приготовления титрованных растворов.
3. Понятия точки эквивалентности и конечной точки титрования.
4. Ошибки кислотно-основного титрования.
5. Вычисления в титриметрии.

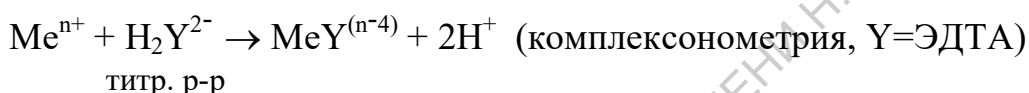
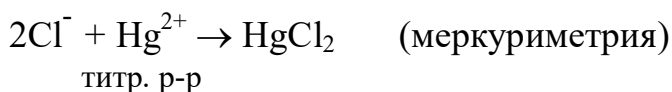
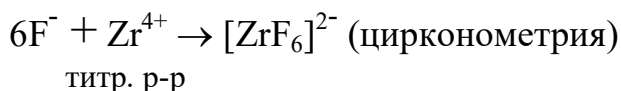
Примеры решения задач. Контрольные вопросы.

тельно-восстановительный потенциал.



3. Методы комплексообразования (*комплексометрия*).

В точке эквивалентности изменяется концентрация иона металла С.



4. Методы осаждения.

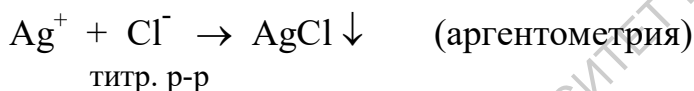


Таблица 1. Классификация титриметрических методов по типу используемой химической реакции

Реакция	Метод	Титрант	Вариант метода	Определяемые вещества
Протолиз	Метод нейтрализации	HCl, HClO ₄ , HNO ₃	Ацидиметрия	Основания
		KOH, NaOH и др.	Алкалиметрия	Кислоты
Комплексообразование	Комплексометрия	ЭДТА и др. комплексоны, дающие полидентатные лиганды	Комплексометрия	Металлы и их соединения
		NaF, KCN и др. соли, дающие низкодентатные лиганды	Фторидометрия, цианидометрия и др.	Некоторые металлы, органические вещества
Окисление-восстановление	Редоксметрия	KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , NaVO ₃ , KBrO ₃ и др. сильные окислители	Перманганатометрия, хроматометрия, ванадометрия и т. п.	Восстановители
		KI и Na ₂ S ₂ O ₃	Иодометрия	Восстановители, окислители, кислоты
		Аскорбиновая кислота, гидразин и др. сильные восстановители	Аскорбинометрия, гидразинометрия и др.	Окислители
Осаждение	Седиметрия	AgNO ₃	Аргентометрия	Галогениды
		Hg ₂ (NO ₃) ₂	Меркуриметрия	
		KSCN	Роданометрия	Некоторые металлы
		Ba(NO ₃) ₂	Бариеметрия	

Для приготовления титрованных растворов применяют также *фиксаны*². Растворение содержимого фиксана в мерной колбе на 1 литр позволяет получать, как правило, 0,1 н растворы соответствующего титранта.

3. Понятия точки эквивалентности и конечной точки титрования

Для вычисления количества определяемого вещества титриметрически необходимо найти точку эквивалентности.

Момент титрования когда достигнуто эквивалентное соотношение реагирующих между собой веществ называется *точкой эквивалентности*

Точка эквивалентности определяется *объемом титранта*, содержащим количество реагента, эквивалентное количеству определяемого компонента в соответствии со стехиометрией реакции.

Точка эквивалентности экспериментально определяется либо по кривым титрования либо с помощью индикаторов (момент *конечной точки титрования*)

Индикаторы – вещества, обладающие способностью вблизи точки эквивалентности резко изменять окраску.

Критерии выбора индикаторов в различных вариантах титрования

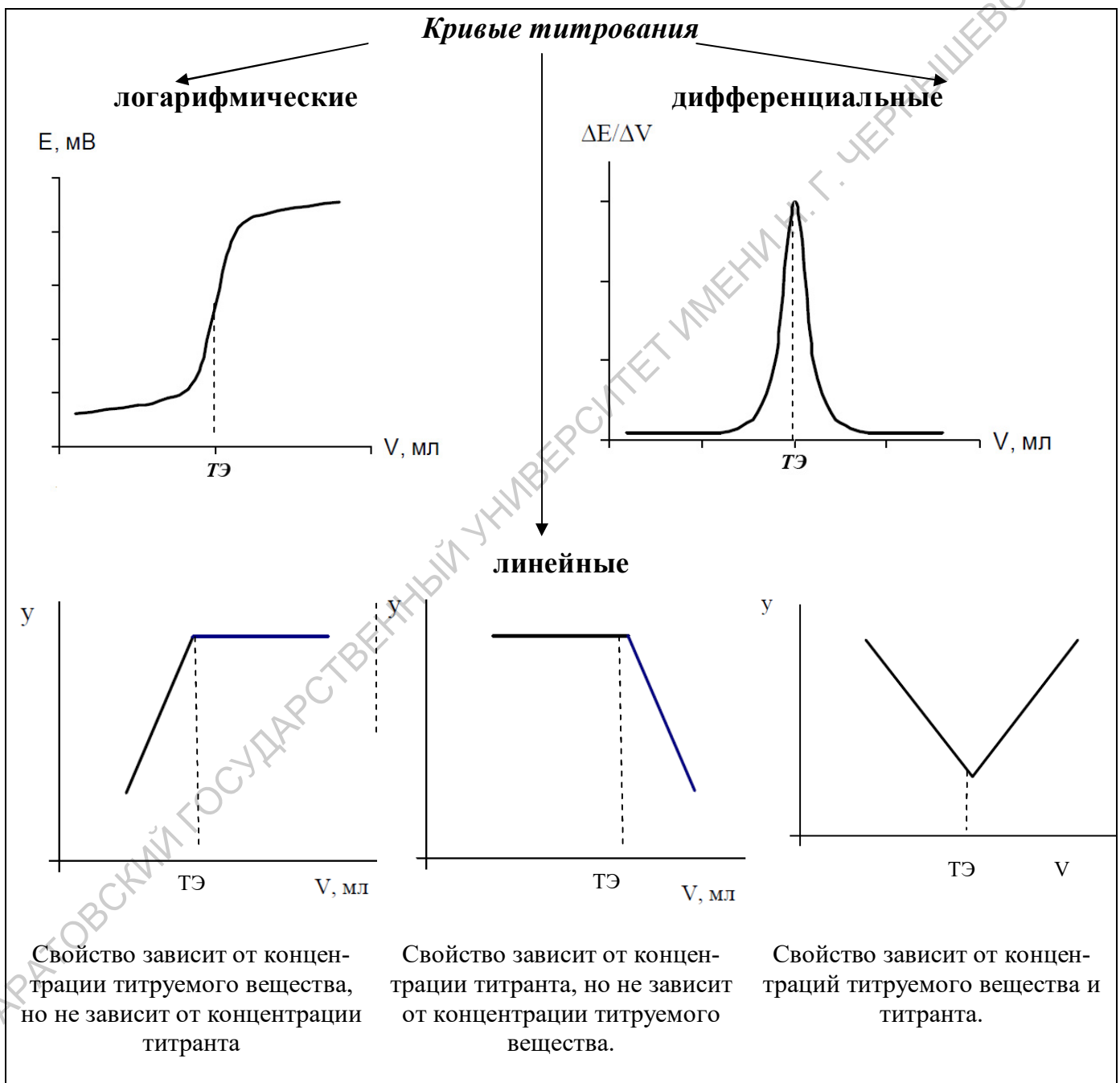
<i>Кислотно-основное титрование</i>	<i>Редоксиметрия</i>	<i>Комплексонометрия</i>	<i>Осадительное титрование</i>
1. Близость показателя титрования pT^3 к величине pH в точке эквивалентности. 2. Контрастный переход окраски протонированной (ионизированной) и депротонированной форм индикатора.	1. Близость потенциала перехода окраски индикатора к потенциалу в точке эквивалентности. 2. Контрастный переход окраски окисленной и восстановленной форм индикатора.	1. Индикатор должен образовывать с определяемым ионом окрашенный комплекс, отличающийся по окраске с самим индикатором. 2. Комплекс с индикатором должен быть по устойчивости намного меньше, чем комплекс определяемого иона с титрантом.	1. Близость величины IP индикатора к IP в точке эквивалентности. 2. Индикаторы, действуют по разному принципу: а) образующие с титрантом цветной комплекс (метод Фольгарда); б) образующие с титрантом цветной осадок (метод Мора); в) адсорбционные

² Фиксанал – запаянная стеклянная ампула, содержащая точное количество какого-либо вещества

³ pT – величина pH , при котором происходит резкая смена окраски индикатора

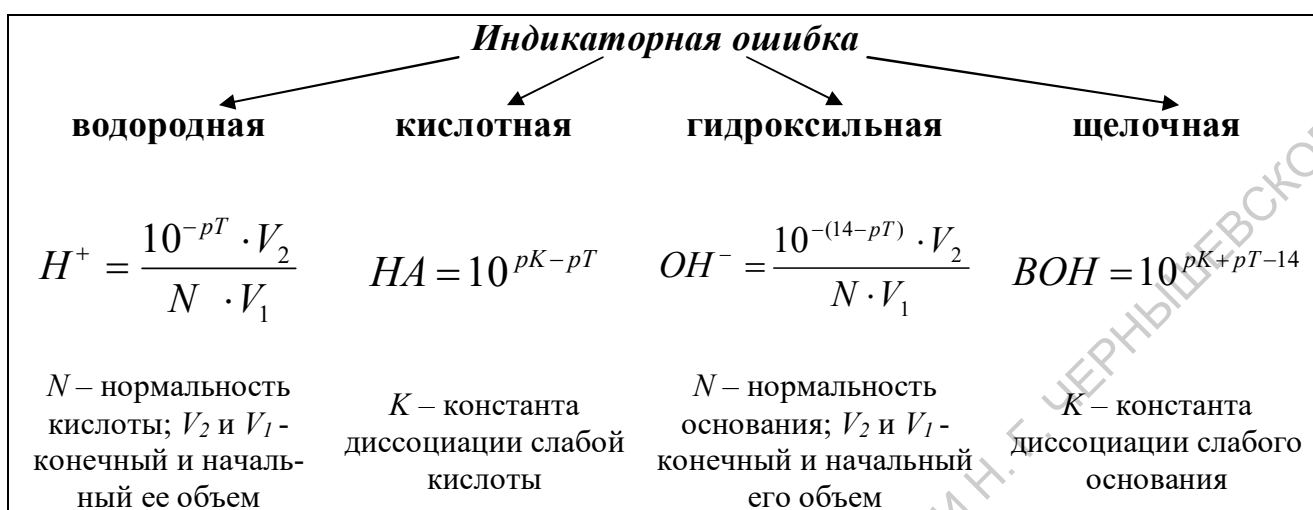
		3. Кинетика образования и распада комплексов должна быть быстрой.	индикаторы (метод Фаянса) и т.д.
--	--	---	----------------------------------

Кривые титрования – графические зависимости какого-либо свойства (например,) системы от объема титранта.



4. Ошибки кислотно-основного титрования

1. Индикаторная. Возникает из-за несовпадения pT индикатора и pH в точке эквивалентности.



2. Концентрация индикатора. Концентрация индикатора не должна превышать 0,1%, поскольку с увеличением содержания индикатора в растворе возрастает несовпадение величин pT и pH в точке эквивалентности.

3. Температурная ошибка. Повышение температуры растворов приводит к смещению величины pT индикатора.

4. Органические растворители. Присутствие органических растворителей понижает диссоциацию кислот и оснований, поэтому интервал перехода окраски индикатора будет смещаться в более щелочную область (для H^+ -форм индикаторов) или в кислую (для OH^- -форм индикаторов).

5. Белковая. В присутствии белковых веществ индикатор может терять свои свойства изменять окраску. В этом случае вводят соответствующую белковую поправку.

6. Солевая. Солевой фон увеличивает ионную силу раствора, что приводит к искажению результатов.

5. Вычисления в титриметрии

Расчеты в титриметрии основаны на законе эквивалентов, из которого следует основная формула:

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$$

Искомая величина	Что известно	Формула для расчета
$N(B)$, моль/л (нормальность титранта В)	m_A , г V_T , мл $M(fA)$, г/моль	$N(B) = \frac{m_A \cdot 1000}{M(fA) \cdot V_T}$
$N(A)$, моль/л (нормальность титранда А)	V_A , мл V_T , мл $N(A)$, моль/л	$N(A) = \frac{V_T \cdot N(B)}{V_A}$
m_A (масса определяемого компонента А в пробе), г	V_T , мл $N(B)$, моль/л $M(fA)$, г/моль	$m_A = M(fA) \cdot \frac{V_T \cdot N(B)}{1000}$
$\omega(A)$ (массовая доля определяемого компонента А в пробе), %	a , г V_T , мл $N(B)$, моль/л $M(fA)$, г/моль	$\omega(A) = M(fA) \cdot \frac{V_T \cdot N(B)}{10 \cdot a}$

Пример 1. Для приготовления 500 мл раствора взято 2,5 г Na_2CO_3 . Рассчитайте для этого раствора T_B , $N(B)$, $C(B)$.

Р е ш е н и е.

Находим сначала титр раствора Na_2CO_3 по формуле: $T_B = \frac{m(B)}{V_{p-pa}}$ (см.

раздел II), $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,5/500 = 0,005$ г/мл; далее находим молярную концен-

трацию эквивалентов Na_2CO_3 : $N(B) = N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{T_B \cdot 1000}{M_3(B)} =$

$(0,005 \cdot 1000)/52,83 = 0,0943$ н; и молярную концентрацию раствора Na_2CO_3 $c(B)$

$= c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{T_B \cdot 1000}{M_r(B)} = (0,005 \cdot 1000)/105,66 = 0,0472$ М.

Ответ: $T_B = 0,005$ г/мл, $N(B) = 0,0943$ н, $c(B) = 0,0472$ М.

Пример 2. Сколько грамм $\text{Ba}(\text{OH})_2$ находилось в мерной колбе емкостью

250 мл, если после растворения его и разбавления водой до метки, на титрование 10 мл полученного раствора израсходовано 12,20 мл HCl ($N(\text{HCl}) = 0,09876 \text{ н.}$)?

Р е ш е н и е.

$N(\text{Ba}(\text{OH})_2) / N(\text{HCl}) = V(\text{HCl}) / V(\text{Ba}(\text{OH})_2)$, следовательно:

$N(\text{Ba}(\text{OH})_2) = (V(\text{HCl}) \cdot N(\text{HCl})) / V(\text{Ba}(\text{OH})_2) = (12,20 \cdot 0,0987) / 10 = 0,1204 \text{ н.}$

Находим T_B : $T(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{N(B) \cdot M_3(B)}{1000} = (0,1204 \cdot 85,68) / 1000 = 0,01032$

г/мл. Далее m_B : $m(\text{Ba}(\text{OH})_2) = T_B \cdot V_B = 0,01032 \cdot 250 = 2,58 \text{ г.}$

Ответ: $m(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 2,58 \text{ г.}$

Контрольные вопросы:

1. На чем основан титриметрический метод анализа?
2. Какой раствор называется титрованным, рабочим, стандартным?
3. Как классифицируют титриметрические методы анализа?
4. Какие способы титрования применяются в аналитической химии?
5. Требования, предъявляемые к первичным стандартам в титриметрии?
6. Какие требования предъявляют к реакциям, лежащим в основе титрования?
7. Точка эквивалентности. Каким образом она устанавливается?
8. Что такое «кривые титрования», и какие они бывают?
9. Конечная точка титрования, чем она отличается от точки эквивалентности?
10. Индикаторы. По каким критериям их подбирают для различных вариантов титриметрии?