

Міністерство освіти і науки України
Донбаська державна машинобудівна академія (ДДМА)

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
Частина 1. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Стислий конспект лекцій

**для студентів спеціальності 102 «Хімія»
денної форми навчання**

Краматорськ
ДДМА
2019

УДК 54.061

Аналітична хімія. Частина 1. Якісний аналіз: стислий конспект лекцій для студентів спеціальності 102 «Хімія» денної форми навчання / уклад. Ю. П. Холмовой. – Краматорськ : ДДМА, 2019. – 52 с.

Посібник містить стислий конспект лекцій з дисципліни «Якісний аналіз». У посібнику наведено теоретичні основи аналітичної хімії взагалі і якісного аналізу зокрема: основні положення і термінологія, теорія сильних і слабких електролітів, застосування закону діючих мас до рівноваг кислотно-основних взаємодій, осадження, комплексоутворення, окисно-восстановительним реакціям. Посібник складено з метою зменшення непродуктивних витрат часу студента на підготовку до занять та сприяння більш раціональному плануванню часу.

Укладач

Ю. П. Холмовой, доц.

Відп. за випуск

А. П. Авдєєнко, проф.

ЗМІСТ

Вступ	4
1 Аналітична хімія та хімічний аналіз	5
1.1 Загальні положення. Терміни та визначення	5
1.2 Характеристики чутливості аналітичних реакцій	9
2 Основні положення теорії сильних електролітів	10
3 Застосування закону діючих мас в аналітичній хімії	13
4 Кисотно-основні рівноваги	15
5 рН розчинів	18
6 Буферні розчини, розрахунок рН	20
7 Гетерогенні рівноваги в розчинах електролітів. Умови утворення і розчинення осадів	24
7.1. Рівновага реакції осадження – розчинення	24
7.2 Повнота осадження і фактори, які впливають на неї	28
7.3 Розчинення осадів	30
8 Застосування ЗДМ до рівноваг комплексоутворення	33
8.1 Поняття комплексної сполуки і процесу комплексоутворення. Типи комплексних сполук	33
8.2 Утворення комплексних сполук	36
8.3 Вплив іонної сили і рН на комплексоутворення	37
8.4 Інертні і лабільні комплексні сполуки. Фактори, що впливають на стійкість комплексних сполук	37
8.5 Вплив комплексоутворення на розчинність осадів, кисотно- основну рівновагу, окислювально-відновний потенціал системи	38
8.6 Використання комплексоутворення в аналітичній хімії	39
9 Окислювально-відновні рівноваги в розчинах електролітів	40
9.1 Типи окислювально-відновних реакцій	40
9.2 Константа рівноваги окислювально-відновних реакцій	45
9.3 Вплив різних факторів на величину електродного потенціалу	46
Література	51

ВСТУП

Для майбутніх кваліфікованих фахівців харчової промисловості вивчення основ аналітичної хімії – однієї з фундаментальних хімічних дисциплін – створює основи для подальшого вивчення ряду інших профільних дисциплін. Крім того, вивчення курсу аналітичної хімії сприяє розширенню ерудиції, виробляє навички логічного мислення, дозволяє отримати уявлення про вимірювання кількості хімічної форми руху матерії. Необхідно засвоїти найважливіші закони і теорії аналітичної хімії, оволодіти технікою специфічної лабораторної роботи і хімічних розрахунків, виробити навички самостійної роботи з хімічної літературою, навички в узагальненні хімічної інформації.

В ході самостійної роботи над 1 частиною курсу аналітичної хімії – якісним аналізом – студент повинен вивчити теоретичні основи аналітичної хімії, методи якісного аналізу неорганічних речовин, прийоми лабораторної роботи. Ці питання будуть викладені в другий методичних посібниках, присвячених безпосередньо хіміко-аналітичним реакцій якісного аналізу та вирішення практичних завдань по окремим теоретичним розділах даного курсу.

1 Аналітична хімія та хімічний аналіз

1.1 Загальні положення. Терміни та визначення

Аналітична хімія – це розділ хімічної науки, який розробляє на основі фундаментальних законів хімії та фізики принципові методи і прийоми якісного і кількісного аналізу. Під хімічним аналізом розуміють сукупність дій, які мають на меті отримання інформації про хімічний склад об'єкта.

Залежно від виду ідентифікованих часток розрізняють: **елементний, молекулярний, функціональний, ізотопний і фазовий аналізи**. **Елементний** аналіз – це якісний і (найчастіше) кількісний хімічний аналіз, в результаті якого визначають, які хімічні елементи і в яких кількісних співвідношеннях входять до складу аналізованої речовини. **Функціональний** аналіз – відкриття і визначення різних функціональних груп, наприклад, аміногрупи $-\text{NH}_2$, нітрогрупи $-\text{NO}_2$, карбонильної $-\text{C}=\text{O}$, карбоксильної $-\text{COOH}$, гідроксильної $-\text{OH}$, нітрильної $-\text{CN}$ груп і ін. **Молекулярний аналіз** – відкриття молекул і визначення молекулярного складу аналізованої речовини, тобто з'ясування того, з яких молекул і в яких кількісних співвідношеннях складається даний аналізований об'єкт. **Фазовий аналіз** – відкриття і визначення різних фаз (твердих, рідких, газоподібних), що входять в дану аналізовану систему.

Залежно від маси сухої речовини або об'єму розчину аналізованої речовини методи аналізу поділяються на: макро-, полумікро-, мікро- і т.д. (див. табл. 1).

Таблиця 1. Характеристика методів аналізу за величиною наважки

Метод аналізу	Маса наважки, г	Об'єм, мл
Макроаналіз (грам-метод)	1-10	10-100
Полумікроаналіз (сантіграм-метод)	0,05-0,5	1-10
Мікроаналіз (міліграм-метод)	10^{-3} - 10^{-6}	10^{-1} - 10^{-4}
Ультрамікрометод (мікрограм-метод)	10^{-6} - 10^{-9}	10^{-4} - 10^{-6}
Субмікроаналіз (нанограм-метод)	10^{-9} - 10^{-12}	10^{-7} - 10^{-10}

Для хімічної ідентифікації найчастіше використовують реакції утворення забарвлених сполук, виділення або розчинення опадів, газів, утворення кристалів характерної форми, забарвлення полум'я газового пальника, утворення з'єднань, що люмінесціюють в розчинах.

Про аналітичну хімію кажуть, що це наука про **методи** та **засоби** хімічного аналізу і певною мірою встановлення хімічної будови. Під **засобами** мають на увазі прилади, реактиви, стандартні зразки, програми для комп'ютерів і т.д. Методи і засоби постійно змінюються: залучаються нові підходи, використовуються нові принципи явища з різних областей знань. Аналітична хімія це сфера наукового пошуку, так за створення багатьох методів аналізу присуджені Нобелівські премії (органічний мікроаналіз, полярографія, різні види хроматографічного аналізу, фотоелектронна спектроскопія і т.д.). Слід розрізняти **метод** і **методику** аналізу. **Метод**

аналізу речовини – це коротке визначення принципів покладених в основу аналізу речовини. **Методика** аналізу – це докладний опис всіх умов і операцій, які забезпечують правильність, відтворюваність і інші регламентовані характеристики результатів аналізу. **Правильність** аналізу характеризує якість аналізу, що відбиває близькість до нуля систематичної похибки результатів. **Відтворюваність** аналізу – показує ступінь близькості один до одного результатів окремих вимірювань (визначень) при аналізі проб. Таким чином під **аналізом** розуміють отримання дослідним шляхом даних про хімічний склад і кількість речовини будь-якими методами – фізичними, хімічними і фізико-хімічними. Сучасна аналітична хімія включає в себе чотири розділи: якісний хімічний аналіз, кількісний хімічний аналіз, інструментальні, тобто фізичні та фізико-хімічні методи і хімічну метрологію. Виділення інструментальних методів в самостійний розділ до деякої міри умовно, оскільки за допомогою цих методів вирішуються завдання як якісного, так і кількісного аналізу. **Якісний хімічний аналіз** – це виявлення (відкриття) хімічних елементів, іонів, атомів, атомних груп, молекул в аналізованій речовині. **Кількісний хімічний аналіз** – це визначення кількісного складу, тобто встановлення кількості хімічних елементів, іонів, атомів, атомних груп, молекул в аналізованій речовині. При проведенні якісного і кількісного аналізів використовують **аналітичні ознаки** речовин та **аналітичні реакції**. **Аналітичні ознаки** – це властивості аналізованої речовини або продуктів його перетворення, які дозволяють судити про наявність в ньому тих чи інших компонентів. Характерні аналітичні ознаки – колір, запах, кут обертання площини поляризації світла, радіоактивність, здатність до взаємодії з електромагнітним випромінюванням і ін. **Аналітична реакція** – це хімічне перетворення аналізованої речовини при дії аналітичного реагенту з утворенням продуктів з помітними аналітичними ознаками. Найчастіше використовують реакції:

- утворення забарвлених сполук
- виділення або розчинення опадів
- виділення газів
- утворення кристалів характерної форми
- забарвлення полум'я газового пальника
- утворення з'єднань, що люмінесціюють в розчинах.

Нерідко під час проведення хімічного аналізу, застосовуваний метод виявлення або визначення потрібних компонентів не забезпечує надійних результатів:

- а) без попереднього усунення впливу компонентів, що заважають
- б) коли концентрація визначуваної речовини дуже мала (нижче обумовленого мінімуму).

Усунути компоненти що заважають можна різними способами: **маскування, розділення, концентрування**.

Маскування – це переведення компонентів що заважають в таку форму, яка не робить впливу що заважає. При цьому не відбувається утворення нової фази, в чому і полягає перевага цього методу перед розділенням.

Виключаються операції, пов'язані з відділенням фаз одна від одної. Але, маскування не завжди вдається здійснити, тоді використовують розділення речовин (або концентрування).

Розділення – це операція (процес), в результаті якого компоненти, що складають початкову суміш, відокремлюються один від одного.

Концентрування – операція (процес), в результаті якого підвищується відношення концентрації або кількості мікрокомпонентів до концентрації або кількості макрокомпонентів. Розрізняють **абсолютне** і **відносне концентрування**. **Абсолютне концентрування** – це переведення мікрокомпонента з більшої маси (або об'єму) зразка в малу масу (або об'єм). **Відносне концентрування** – це коли мікрокомпонент відділяється від макрокомпонента таким чином, що підвищується відношення концентрації мікрокомпонента до концентрації макрокомпонента. Відносне концентрування можна розглядати як окремий випадок розділення. Розділення і концентрування мають багато спільного як з точки зору теорії, так і в техніці використання. В основі більшості методів розділення лежить один і той же принцип – виборче розподілення компонентів аналізованої проби між двома роздільними фазами. Компонент суміші що виявляється переводять по можливості повністю в одну з фаз. Методи засновані на використанні відмінностей у властивостях компонентів аналізованої системи, таких як: розчинність, температура, швидкість руху частинок у зовнішньому електричному полі та ін. До числа найбільш поширених методів відносяться наступні:

- випаровування: упарювання і випарювання (насухо);
- озолення – аналізований матеріал шляхом термічної обробки на повітрі перетворюється в мінеральний залишок (золу);
- кристалізація;
- екстракція (відмінність в розчинності компонента що витягується в двох контактуючих фазах що не змішуються);
- сорбційні (адсорбція, абсорбція і хемосорбція);
- електрохімічні;
- хроматографічні;
- осадження і співосадження.

Співосадження – одночасне осадження зазвичай розчинного мікрокомпонента з випаданим в осад макрокомпонентом з одного і того ж розчину, внаслідок утворення змішаних кристалів. Осад макрокомпонента називають **колектором** (або носієм мікрокомпонента) **Колектори** (носії) – це малорозчинні неорганічні або органічні сполуки, які повинні захоплювати потрібні і не захоплювати заважаючи мікрокомпоненти і компоненти матриці. Співосадження використовують для підвищення повноти виділення того чи іншого компонента з розчину разом з осадом. При осадженні має місце адсорбція, іонний обмін, ізоморфне співосадження, утворення хімічних сполук та інші види взаємодії мікрокомпонентів з компонентами осаду. На

співосадження мікрокомпонентів впливають стан мікрокомпонента в розчині, кристалохімічні властивості осаду (структура, поверхня і ін.), Процес старіння осаду, кислотність розчину, порядок додавання реагентів, температура, час та інші чинники.

Розділення методом осадження засноване на різній розчинності сполук поділюваних іонів при дії реагентів. Для підвищення селективності осадження варіюють рН розчину, використовують комплексоутворення, зміну ступеня окислення елементів та інші. При правильному підборі осаджувачів і умов осадження вдається розділити практично будь-які суміші катіонів та аніонів. Практично всі неорганічні і органічні реагенти для осадження неорганічних іонів придатні для розділення.

Екстракція – це метод розділення і концентрування речовин, заснований на розподілі речовини між двома фазами що не змішуються. В якості однієї з фаз зазвичай використовують воду, в якості другої – органічний розчинник. Метод вважається універсальним, оскільки він використовується практично для всіх елементів. Переваги екстракції перед іншими методами пов'язані з великою швидкістю досягнення міжфазної рівноваги, швидким відділенням однієї фази від іншої, а так само з тим, що соекстракція елементів, що заважають, мала.

Якісний аналіз. Основним завданням якісного хімічного аналізу катіонів та аніонів є ідентифікація (відкриття) того чи іншого іона, тобто доказ його присутності або відсутності в аналізованому об'єкті. Методи якісного аналізу базуються на іонних реакціях. В ході реакцій для виявлення елементів або іонів використовують речовини, які називаються **реактивами** або **реагентами** виявлення. Реагенти поділяються на **специфічні** (характерні), **селективні** (виборчі) і **групові**. **Специфічними** називаються реагенти, які дають характерну реакцію тільки з одним іоном і дозволяють виявити його в суміші багатьох інших іонів. Наприклад, виявлення іона йоду (крохмаль). **Селективні** реагенти дозволяють виявляти кілька речовин або іонів. Наприклад: реактив $K_4[Fe(CN)_6]$ утворює забарвлені сполуки з іонами Fe^{3+} і Cu^{2+} . **Груповими** називаються реагенти, які виявляють іони певної аналітичної групи. Наприклад, якщо до розчину, який містить іони Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} та інші, додати розчин HCl , то ці іони випадуть в осад ($AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2) і їх можна відокремити від інших іонів. За допомогою групових реактивів здійснюється **систематичний хід аналізу**, тобто проводять розділення і виявлення іонів в певному порядку. Специфічність реактивів можна підвищити зміною середовища розчинів, зв'язуванням іонів, що заважають і ін. Але через недостатність специфічності багатьох реактивів, в якісному аналізі найбільш широко використовується метод розділення іонів, тобто систематичний аналіз. Якісний аналіз характеризується **межею виявлення**, тобто мінімальною кількістю надійно ідентифікованої речовини, і **граничною концентрацією** розчину $C_{x,min}$. Ці дві величини пов'язані один з одним співвідношенням $C_{x,min} = [Межа\ виявлення\ (мкг) / Об'єм\ (мл)]$. Застосовують тільки такі реакції, межі виявлення яких не перевищують 50 мкг. Якісний хімічний аналіз включає **дробний** і **систематичний аналіз**. **Дробний аналіз** –

виявлення іона або речовини в аналізованій пробі за допомогою специфічного реагенту в присутності всіх компонентів проби. **Систематичний аналіз** передбачає поділ суміші аналізованих іонів по аналітичним групам з подальшим виявленням кожного іона.

Широке поширення в систематичному аналізі катіонів та аніонів отримали групові реагенти. У зв'язку із застосуванням різних групових реагентів сформувалися і різні аналітичні класифікації катіонів по групах або різні хімічні методи якісного аналізу катіонів: сірководневий (сульфідний), аміачно-фосфатний, кислотно-основний, карбонатний, біфталатний, сульфідно-основний, тіоацетамідний. Найбільш поширеними є три аналітичні класифікації катіонів по групах: **сірководнева** (сульфідна), **аміачно-фосфатна** (або фосфатно-аміачна) і **кислотно-основна**, причому сірководневий метод аналізу в останні десятиліття застосовуються все рідше, так як він вимагає отримання та застосування токсичного сірководню і досить тривалий. Кожна класифікація заснована на хімічних властивостях катіонів, пов'язана з положенням відповідних елементів періодичної системи і їх електронною будовою. У нашому курсі перевага віддається кислотно-основній схемі якісного аналізу, яка є досить простою в експериментальному виконанні і забезпечує вирішення завдань якісного аналізу в досить повній мірі.

1.2 Характеристики чутливості аналітичних реакцій

Найважливішими характеристиками методів аналізу є їх **чутливість** і **точність**. **Чутливістю** методу називають найменшу кількість речовини, яку можна достовірно визначити даним методом. **Точністю** аналізу називають відносну помилку визначення, яка представляє собою відношення різниці знайденого (x_I) і істинного (x) вмісту речовини до істинного вмісту речовини. За справжній вміст приймають середньоарифметичний вміст речовини, знайдений при аналізі проби в 5 – 7 паралельних визначеннях.

Можливість виявлення речовини в розчині визначається наступними характеристиками чутливості аналітичних реакцій:

– **граничне розведення** V_{lim} [мл/г] – максимальний об'єм розчину, до якого може бути розбавлена проба, що аналізується та яка містить 1 грам визначаємої речовини, який може бути виявлений за допомогою даної аналітичної реакції;

– **гранична концентрація** c_{lim} (або c_{min}) [г/мл] – найменша концентрація визначаємої речовини, яка може бути виявлене в розчині даною аналітичною реакцією (іноді граничну концентрацію називають чутливістю реакції [мкг/мл]). c_{lim} і V_{lim} пов'язані співвідношенням:

$$c_{lim} = 1/V_{lim}; \quad (1.1)$$

– **показник чутливості аналітичної реакції** pc_{lim} – визначається співвідношенням:

$$pc_{lim} = -\lg c_{lim} = -\lg(1/V_{lim}) = \lg V_{lim}; \quad (1.2)$$

– **межа виявлення** (мінімум що відкривається) m_{\min} [мкг] ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$; позначається грецькою буквою γ : $1 \text{ мкг} = 1\gamma$) – найменша маса речовини, що визначається та яка може бути виявлена даної аналітичної реакцією в мінімальному об'єму гранично розведеного розчину;

– **мінімальний об'єм гранично розведеного розчину** V_{\min} [мл] – найменший об'єм аналізованого розчину, що містить мінімум що відкривається та необхідний для виявлення речовини що відкривається даної аналітичної реакцією;

Ці характеристики також пов'язані з c_{\lim} и V_{\min} співвідношенням:

$$m_{\min} = c_{\lim} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = V_{\min} \cdot 10^6 / V_{\lim}. \quad (1.3)$$

Таким чином, аналітична реакція тим чутливіша, чим менше її мінімум що відкривається, мінімальний об'єм гранично розведеного розчину, гранична концентрація і чим більше граничне розведення.

2 Основні положення теорії сильних електролітів

Отже, будь-який розчин складається з розчинника і розчиненої речовини. Якщо взаємодія між ними полягає лише в хаотичних зіткненнях елементарних об'єктів, розчин називається **ідеальним**. Близькими до ідеальних є такі розчини, в яких розчинені речовини існують у вигляді електронейтральних молекул, сольватація яких молекулами розчинника виражена слабо.

У **реальних** розчинах до хаотичних зіткнень додається ряд інших взаємодій. Електроліти в розчинах в результаті процесу дисоціації існують у вигляді заряджених частинок – іонів.

Кількісною характеристикою процесу дисоціації електролітів на іони в загальному вигляді:



є ступінь дисоціації α , яка представляє собою відношення числа молекул $n_{\text{дис}}$, що продисоціювали, до початкового числа молекул $n_{\text{общ}}$ речовини і виражається в частках або відсотках:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n_{\text{общ}}} \cdot 100\%. \quad (2.2)$$

Іони значно сильніше сольвнуються – вони наводять в молекулах розчинника індукований момент диполя. Крім того, між іонами існує сильна електростатична взаємодія: протилежно заряджені іони притягуються, а однойменно заряджені – відштовхуються.

Тому іони, які знаходяться в розчині, не здатні в повній мірі до хімічних реакцій внаслідок заважаючого впливу асоціатів і іонної атмосфери. Тому ефективна концентрація іонів, які вступають в реакцію, менше їх істинної концентрації в розчині. Для врахування впливу іонної атмосфери Г. Льюїс в

1901 р. ввів поняття активності іона, яка описує їх ефективну концентрацію в розчині.

Під **активністю** іона **a** розуміють ту ефективну концентрацію його, відповідно до якої він взаємодіє в хімічних реакціях.

Концентрація **C** і активність **a** пов'язані між собою:

$$a = f \cdot C \quad (2.3)$$

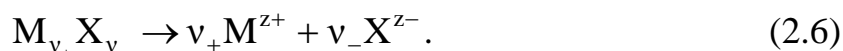
де **f** – коефіцієнт пропорційності, що називається **коефіцієнтом активності**. Це безрозмірна величина. Зі зменшенням концентрації коефіцієнт активності прагне до 1, і в гранично розведених розчинах **a = c**.

Активності і коефіцієнти активності речовин в розчинах визначають, вимірюючи колігативні властивості розчинів. Однак неможливо експериментально визначити активності і коефіцієнти активності індивідуальних катіонів або аніонів в розчині. Тому визначають середньоіонну активність **a_±** і середньоіонний коефіцієнт активності **f_±**:

$$a_{\pm} = f_{\pm} c_{\pm}, \quad (2.4)$$

$$c_{\pm} = (c_+^{v_+} c_-^{v_-})^{1/v}, \quad (2.5)$$

де **c_±** – середньоіонна концентрація; **c₊** і **c₋** – концентрація катіона і аніона (відповідно); **v = v₊ + v₋**; **v₊** и **v₋** – стехіометричні коефіцієнти у формулі сильного електроліту **M_{v₊}X_{v₋}**, що дисоціює на катіони **M^{z+}** і аніони **X^{z-}**:



Для електронейтральних молекул коефіцієнт активності близький до одиниці, а для іонів може сильно відрізнятись від одиниці. Це зумовлюється присутністю інших іонів, які створюють іонну атмосферу. Її вплив на хімічну активність іона і для формального опису сумарної електростатичної взаємодії всіх іонів в розчині введено поняття іонної сили **I**:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2, \quad (2.7)$$

I (або **μ**) – іонна сила розчину;

Z_i – заряд **i**-того іона;

C_i – концентрація **i**-того іона, моль/л.

Якщо концентрація електроліту в розчині дуже мала, то концентраційна константа рівноваги наближається до термодинамічної:

$$\lim_{c \rightarrow 0} K_c \rightarrow K_a \quad (2.8)$$

Якщо іонна сила розчину розрахована, її використовують для розрахунку коефіцієнтів активності іонів. Коефіцієнти активності індивідуальних іонів можна теоретично оцінити за формулами Дебая-Хюккеля:

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I_c} \quad (2.9)$$

де: A – коефіцієнт, що залежить від температури і природи розчинника (діелектричної проникності). Для водних розчинів при температурі 25°C величина $A \sim 0,512$. Це рівняння називається першим наближенням теорії Дебая і Хюккеля. Воно справедливо при значеннях іонної сили, що не перевищують 10^{-3} моль/л.

У другому наближенні теорії Дебая і Хюккеля залежність коефіцієнта активності іона від іонної сили водного розчину описується рівнянням

$$\lg f_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} \quad (2.10)$$

Це рівняння другого наближення теорії Дебая і Хюккеля і воно справедливо при $f_c < 10^{-2}$ моль/л.

При більш високих концентраціях водних розчинів для обчислення коефіцієнтів активності використовується рівняння

$$\lg f_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} + \text{const} \cdot I_c \quad (2.11)$$

де: const – деяка постійна, визначається дослідним шляхом для кожної системи. Це співвідношення може бути застосоване в досить широкому інтервалі концентрацій: аж до $I_c = 3 - 4$ моль/л.

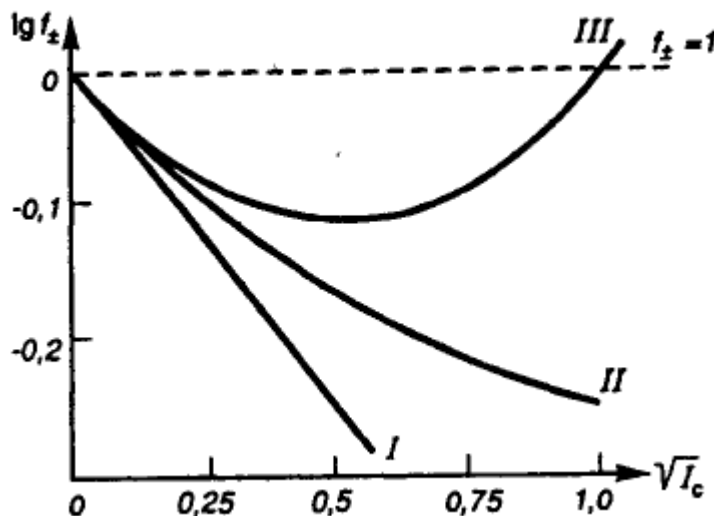


Рис. 2.1. Залежність логарифма середньоіонного коефіцієнта активності $\lg f_{\pm}$ від кореня квадратного з іонної сили розчину $\sqrt{I_c}$: графік функції (2.3) – пряма I; графік функції (2.4) – крива II; крива III відповідає експериментальним даним для середньоіонного коефіцієнта активності

Експериментально можна знайти лише середній коефіцієнт активності f_{\pm} електроліту $A_m B_n$, який пов'язаний з коефіцієнтами активності індивідуальних іонів f_A і f_B співвідношеннями:

– для бінарного електроліту AB :

$$f_{\pm} = \sqrt{f_A f_B}; \quad (2.12)$$

– для електроліту складу $\mathbf{A}_m \mathbf{B}_n$:

$$f_{\pm} = \sqrt[m+n]{f_A^m f_B^n}. \quad (2.13)$$

Знаючи коефіцієнти активності можна оцінити активність іона або електроліту в розчині. Для полегшення розрахунків користуються припущеннями:

1. Коефіцієнти активності іонів однакового заряду незалежно від радіуса іонів приблизно рівні. Тому в довідниках іноді наводяться усереднені величини коефіцієнтів активності одно-, дво- і трехзарядних іонів.

2. Коефіцієнти активності нейтральних частинок в розведених розчинах електролітів рівні 1.

3. Дуже розбавлені розчини електролітів можна вважати ідеальними.

Принцип постійної іонної сили. Якщо концентрація індиферентного електроліту (що не бере безпосередньої участі в іонних рівновагах) в аналізованому розчині висока (вище концентрації визначеного іона) і залишається постійною, то в хіміко-аналітичних розрахунках замість активностей можна використовувати рівноважні концентрації.

3 Застосування закону діючих мас в аналітичній хімії

Закон діючих мас визначає, що швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, чисельно рівних стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції, тобто для хімічної реакції загального вигляду



яка протікає в прямому напрямку, швидкість визначається виразом:

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (3.2)$$

а для тієї, що протікає в зворотному напрямку:

$$\tilde{v} = \tilde{k} \cdot c_D^d \cdot c_E^e. \quad (3.3)$$

де: \vec{k} и \tilde{k} – коефіцієнти пропорційності, які називаються константами швидкості прямої і зворотної реакцій (відповідно).

При протіканні будь-якої хімічної реакції за певних зовнішніх умов (температура, тиск) рано чи пізно настає такий стан, коли співвідношення між концентраціями продуктів реакції і вихідних речовин в даній хімічній системі стає постійним. При цьому швидкості прямої \vec{v} і зворотної \tilde{v} реакцій стають рівні один одному. У цей момент настає стан системи, яке називається рівноважним. Однак реакція в системі не припиняється: одночасно протікає і прямий, і зворотний процеси, але з однаковими швидкостями, тому така

рівновага називається рухомою або динамічною, а концентрації компонентів системи залишаються постійними і тому називаються рівноважними і позначаються відповідним компонентом в квадратних дужках. Тоді:

$$\vec{k} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = \overleftarrow{k} \cdot [D]^d \cdot [E]^e \quad (3.4)$$

або, розділяючи константи швидкості і концентрації:

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_c. \quad (3.5)$$

Отримана величина K_c називається концентраційної (індекс c) константою рівноваги реакції. Звідси випливає, що константа рівноваги є відношенням добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій початкових реагентів у ступенях, чисельно рівних стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції.

Якщо рівноважні концентрації замінити активностями:

$$K_a = \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (3.6)$$

то така константа рівноваги K_a є термодинамічною (індекс a).

З огляду на співвідношення

$$a = f \cdot c, \quad (3.7)$$

можна записати:

$$K_a = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{f_D^d \cdot f_E^e}{f_A^a \cdot f_B^b}. \quad (3.8)$$

або

$$K_a = K_c \cdot \frac{f_D^d \cdot f_E^e}{f_A^a \cdot f_B^b}. \quad (3.9)$$

Звідси:

$$K_c = K_a \cdot \frac{f_A^a \cdot f_B^b}{f_D^d \cdot f_E^e} \quad (3.10)$$

У гранично розбавленому розчині концентрація $c \rightarrow 0$, $f \rightarrow 1$, $a \rightarrow c$, а це означає, що в гранично розбавленому розчині концентраційна константа прагне до термодинамічної:

$$\lim_{c \rightarrow 0} K_c \rightarrow K_a \quad (3.11)$$

Звідси випливає, що концентраційна константа рівноваги залежить від іонної сили, а термодинамічна – ні. Якщо створити умови, при яких іонна сила буде високою і постійною, для чого в аналізовану систему додають який-небудь індиферентний електроліт (KCl, Na₂SO₄, KNO₃, KClO₄ з концентрацією 1 моль/л і може навіть вище, так, щоб іонна сила отримала значення 1...4), то в такому випадку зміна концентрацій реагентів-учасників аналітичної реакції навіть у досить широких межах практично не буде позначатися на зміні іонної сили, і концентраційну константу рівноваги можна буде використовувати в розрахунках рівноваг без помітних похибок.

Дуже часто константи рівноваг мають дуже низькі або дуже високі значення. Тому для зручності в довідковій літературі приводять значення показника константи:

$$pK = -\lg K. \quad (3.12)$$

Крім того, в довідковій літературі вказують також умови (температура, іонна сила), при яких отримано значення константи.

В аналітичній хімії, як правило, використовуються реакції, які протікають практично до кінця: до 99,99 % початкової речовини. Наприклад, нехай для реакції



при початкових концентраціях реагентів $c_A = c_B = 1$, тоді їх кінцеві концентрації відповідно до вимоги 99,99 %-вої повноти протікання повинні скласти $c_A = c_B = 10^{-4}$ (0,01 %), а $c_D \approx 1$. У цьому випадку концентраційна константа рівноваги

$$K_c = \frac{[D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{1}{10^{-4} \cdot 10^{-4}} = 10^8. \quad (3.14)$$

Таким чином, в аналітичній хімії доцільно використовувати хімічні реакції з концентраційною константою $K_c \geq 10^8$, або для зворотних процесів – $K_c \leq 10^{-8}$.

4 Кислотно-основні рівноваги

Слабкі електроліти – кислоти і основи – розчиняючись у воді, також піддаються дисоціації, причому кислоти, дісоціюючи, є джерелами катіонів H_3O^+ :



або для простоти запису:



а основи – джерелом аніонів OH^- :



Надлишок катіонів H_3O^+ (або для простоти H^+) в розчині обумовлює кисле середовище, а надлишок а OH^- – лужне.

Рівновага (4.2) відповідно до закону діючих мас характеризується термодинамічною константою дисоціації кислоти HA:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}. \quad (4.4)$$

Значення цих констант для багатьох кислот табульовані, тобто наведені в довідкових таблицях. Однак при проведенні розрахунків користуватися ними не дуже зручно, тому що вони, будучи дуже маленькими величинами,

являють собою вираження з негативними низькими ступенями (наприклад, для оцтової кислоти $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$). Тому користуються величинами, які називаються показниками констант:

$$pK_a = -\lg K_a. \quad (4.5)$$

Процес, зворотний рівноваги (4.2), називається процесом протонування:



для нього термодинамічна константа протонування має вигляд:

$$K_n = \frac{a_{HA}}{a_{H^+} a_{A^-}}. \quad (4.7)$$

Значення цих констант або їх показників також наводяться в довідковій літературі. Легко бачити, що константа дисоціації і константа протонування – взаємодоповнюючі величини:

$$K_a = \frac{1}{K_n}. \quad (4.8)$$

У практичній роботі частіше користуються не активностями, а рівноважними концентраціями, тому при проведенні розрахунків і при відповідних умовах (див. розділ 2) можна перейти від активностей до рівноважних концентрацій і від термодинамічної константи до концентраційної:

$$K_c = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad (4.9)$$

і така константа рівноваги називається константою кислотності: $K_K \equiv K_c$.

Ще однією характеристикою процесу дисоціації слабких кислот є ступінь дисоціації α (див. розділ 2).

Нехай початкова концентрація одноосновної кислоти HA дорівнює c , α – ступінь її дисоціації в розчині. Тоді для процесу (4.2) рівноважні концентрації іонів $[H^+]$ і $[A^-]$ дорівнюватимуть

$$[H^+] = [A^-] = \alpha c, \quad (4.10)$$

а рівноважна концентрація кислоти складе:

$$[HA] = c - \alpha c = c(1 - \alpha). \quad (4.11)$$

Підставляючи ці значення рівноважних концентрацій в вираз для константи рівноваги (9), отримуємо:

$$K_K = \frac{\alpha^2 c^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (4.12)$$

Вираз (4.12) описує закон розведення Оствальда для слабого бінарного електроліту. І якщо ступінь дисоціації слабкої кислоти $\alpha \ll 1$ (характерно для більшості слабких кислот), то:

$$K_k \approx \alpha^2 c, \text{ и } \alpha = \sqrt{\frac{K_k}{c}}. \quad (4.13)$$

Тепер можна знайти значення рН цього розчину зі співвідношення (4.10):

$$[H^+] = \alpha c = c \cdot \sqrt{\frac{K_k}{c}} = \sqrt{K_k c}. \quad (4.14)$$

Звідси:

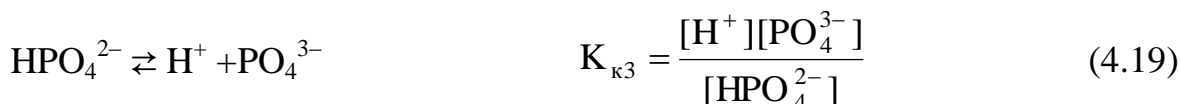
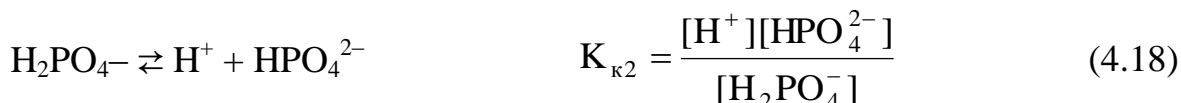
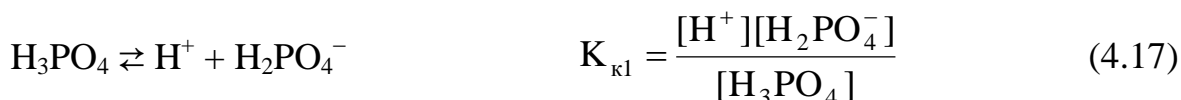
$$pH = -\lg[H^+] = -\lg \sqrt{K_k c} = -0,5(\lg K_k + \lg c) = 0,5(-\lg K_k - \lg c). \quad (4.15)$$

Використовуючи співвідношення $-\lg K_k = pK_k$ і $-\lg c = pc$, отримуємо:

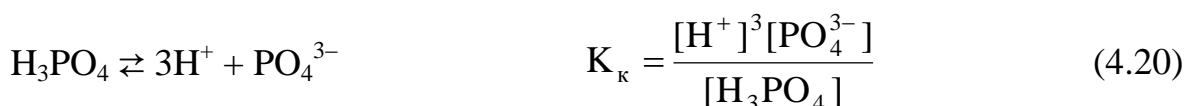
$$pH = 0,5(pK_k + pc). \quad (4.16)$$

Це означає, що для розрахунку значення рН розчину слабкої одноосновної кислоти потрібно знати її константу дисоціації K_c і її початкову концентрацію c .

Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто, як, наприклад, ортофосфорна кислота:



Если теперь сложить уравнения равновесий, то получим следующее:



І якщо тепер перемножити ступінчасті константи дисоціації:

$$K_{k1} \cdot K_{k2} \cdot K_{k3} = \frac{[H^+]^3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = K_k, \quad (4.21)$$

то виявиться, що їх добуток дорівнює загальній константі дисоціації фосфорної кислоти.

Аналогічний підхід можна використовувати і при розгляді поведінки слабких основ в розчині. Відповідно до протолітичної теорії кислот і основ Бренстеда-Лоурі для іонізації однокислотної слабкої основи у водних розчинах можна записати:



Якщо ступінь іонізації основи $\alpha \ll 1$, то за константу цієї хімічної рівноваги можна прийняти концентраційну константу:

$$K = \frac{[B][OH^-]}{[BH^+][H_2O]}. \quad (4.23)$$

Групуючи постійні величини K і $[H_2O]$, отримаємо:

$$K[H_2O] = \frac{[B][OH^-]}{[BH^+]} = K_o. \quad (4.24)$$

Величина K_o називається константою дисоціації слабкої основи або константою її основності, а показник константи визначається виразом:

$$pK_o = -\lg K_o. \quad (4.25)$$

Аналогічно співвідношенню (4.12) за законом розведення Оствальда константу основності можна записати:

$$K_o = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (4.26)$$

а ступінь дисоціації основи:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_o}{c}}. \quad (4.27)$$

Тоді, аналогічно рівнянням (5.14) і (5.16), можна записати:

$$[OH^-] = \alpha c = c \cdot \sqrt{\frac{K_o}{c}} = \sqrt{K_o c}. \quad (4.28)$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 0,5(pK_o + pc), \quad (4.29)$$

тобто для визначення pH розчину слабкої основи необхідно знати константу її основності і її концентрацію.

Ступінчасті і загальна константи основності для многокислотних основ розраховуються так само, як і для многоосновних кислот, а загальна константа основності є добутком ступінчатих (наприклад, для $Al(OH)_3$):

$$K_{o1} \cdot K_{o2} \cdot K_{o3} = \frac{[Al^{3+}][OH^-]^3}{[Al(OH)_3]} = K_o. \quad (4.30)$$

5 pH розчинів

Вода як слабкий електроліт піддається дисоціації:



Однак катіон водню H^+ , що утворюється, є протон, який в розчині існувати не може, а по донорно-акцепторного механізму взаємодіє з молекулою води з утворенням катіона гідроксонію H_3O^+ :



Сумарний процес дисоціації води виражається рівнянням:



Кількісно цей процес описується відповідно до закону діючих мас виразом:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}. \quad (5.4)$$

Звідси:

$$K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}. \quad (5.5)$$

Величину $K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2$ позначають як K_b і називають константою автопротолізу води або іонним добутком води. Тобто:

$$K_b = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}. \quad (5.6)$$

K_b є величиною постійною і при нормальних умовах має значення 10^{-14} :

$$K_b = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}. \quad (5.7)$$

Так як при дисоціації води кількість іонів H_3O^+ і OH^- , що утворюються, однаково, то

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{OH}^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}. \quad (5.8)$$

Оперувати з величинами в ступенях не дуже зручно, набагато простіше перейти до логарифмічної форми:

$$\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -7, \quad (5.9)$$

але і негативні величини не надто зручні. Тому використовують наступне позначення:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}, \quad (5.10)$$

яке називають «**показник кислотності**» і формулюють так: «*Показник кислотності середовища дорівнює негативному логарифму активності катіонів гідроксонію*».

Для спрощення використовують запис:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}, \quad (5.11)$$

а при постійній іонній силі розчину або в сильно розбавлених розчинах, коли активність іонів дорівнює їх рівноважній концентрації:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (5.12)$$

Аналогічно показнику кислотності існує показник основності:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-], \quad (5.13)$$

але використовується дуже рідко.

Цілком очевидно, що в воді, коли $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{OH}^-}$, тобто середовище нейтральне, то:

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7. \quad (5.14)$$

У лужному середовищі $\text{pH} > 7$, а в кислому – $\text{pH} < 7$, а з виразу (5.14) випливає, що:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (5.15)$$

У розведених розчинах сильних кислот і основ, коли активності їх катіонів та аніонів близькі до їх рівноважних концентрацій, кислотність середовища визначається для кислот співвідношенням:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{к}}, \quad (5.16)$$

і для основ:

$$\text{pH} = 14 + \lg c_{\text{осн}}. \quad (5.17)$$

У концентрованих розчинах сильних кислот і основ для розрахунків pH потрібно використовувати вирази (5.11) або (5.12).

6 Буферні розчини, розрахунок pH

Буферні розчини – це розчини, які здатні зберігати постійне значення pH при додаванні до них невеликих кількостей кислот або основ, а також при розведенні їх водою.

Механізм буферної дії

Для розуміння механізму дії буферних систем необхідно розглянути наступні їх варіанти:

– **Буферний розчин: слабка кислота і її сіль** ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$).

При додаванні іонів H^+ :



При додаванні іонів OH^- :



При розведенні водою такого розчину відбувається однаково пропорційне зменшення концентрації і солі, і кислоти, тому pH залишається постійним.

– **Буферний розчин: слабка основа і її сіль** ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$).

При додаванні H^+ -іонів:



При додаванні OH^- -іонів:



Розведення водою такого буферного розчину призводить до однаково пропорційного зменшення концентрації і основи і солі, тому pH залишається постійним.

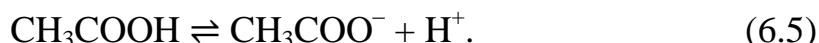
Типи буферних розчинів

1. Концентровані розчини сильних кислот і основ

Механізм буферної дії, звичайно, тут відрізняється. Зрозуміло, що при високій концентрації кислоти або лугу для помітної зміни рН розчину необхідно додати кислоти або лугу досить багато. Додавання ж невеликих кількостей кислоти або лугу практично не змінює рН.

2. Суміш слабкої кислоти і її солі

Наприклад, ацетатний буфер $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$.



$$K_a^c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (6.6)$$

Так як ацетат-іони в розчині утворюються не стільки за рахунок дисоціації слабкої ацетатної кислоти, скільки завдяки дисоціації (практично повної) сильного електроліту – ацетату натрію, то $[\text{H}^+] \neq [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, але:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{CH}_3\text{COONa}} \quad (6.7)$$

Тому

$$[\text{H}^+] = K_a^c \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (6.8)$$

Оскільки, ацетатна кислота – слабка кислота, то її дисоціація незначна, а в присутності своєї солі (значна концентрація ацетату-іона з солі) повністю пригнічена. Тому $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кисл}}$.

Враховуючи це:

$$[\text{H}^+] = K_a^c \cdot \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \quad (6.9)$$

Прологарифмуємо цей вираз:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg[K_a^c] - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \quad (6.10)$$

А це означає:

$$\text{pH} = \text{p}K_a^c - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \quad (6.11)$$

3. Суміш слабкої основи і її солі (аміачний буфер; наприклад $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$).



$$K_b^c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (6.13)$$

$$[\text{OH}^-] = K_b^c \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (6.14)$$

Аналогічно, як і в разі ацетатного буфера, можна записати:

$$[\text{NH}_3] \approx C_{\text{осн}}, \quad (6.15)$$

$$[\text{NH}_4^+] \cong C_{\text{соли}}. \quad (6.16)$$

Тоді:

$$[\text{OH}^-] = K_b^c \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}. \quad (6.17)$$

Прологарифмуємо цей вираз:

$$-\lg[\text{OH}^-] = -\lg K_b^c - \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}; \quad (6.18)$$

$$p\text{OH} = pK_b^c - \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}; \quad (6.20)$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH}; \quad (6.21)$$

$$p\text{H} = 14 - pK_b^c + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}. \quad (6.22)$$

4. Кисла сіль може бути буферним розчином: NaHCO_3 , KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 і т.д.

5. Суміш кислих солей може бути буферним розчином: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$.

6. Суміш кислої і середньої солі може бути буферним розчином: $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Часто використовуваними буферними розчинами в аналітичній хімії є розчини:

- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$;
- $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$;
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$;
- $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$;
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$;
- гідрофталат калію + HCl ;
- гідрофталат калію + NaOH ;
- триетаноламін + HCl ;
- борна кислота – тетраборат натрію: $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$;
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$;
- оксалатні, тартратні, цитратні буфери.

Здатність буферних сумішей підтримувати практично постійне значення pH базується на тому, що окремі їх компоненти пов'язують H^+ - або OH^- -іони кислот або основ, які вводяться або утворюються. Звичайно, ця здатність не безмежна, межа її залежить від концентрацій компонентів буферної суміші. Наприклад, якщо до 1 л 0,1 моль/л аммонійної буферної суміші (тобто суміші, яка містить $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ в концентраціях, рівних

0,1 моль/л) додати більше 0,1 моль HCl або NaOH, то в обох випадках відбудеться дуже різка зміна рН розчину, так як наявних в ньому кількостей NH₄OH або NH₄Cl не вистачить для зв'язування H⁺ або OH⁻. При цьому в розчині залишиться надлишок доданої сильної кислоти або лугу, що і викличе різку зміну рН.

Виходячи з цього, можна вказати наступні властивості буферних розчинів:

Будь-яка буферна суміш практично зберігає стабільність рН лише при додаванні певної кількості кислоти або лугу, тобто володіє буферною ємністю.

Буферна ємність (π) – це кількість еквівалентів (або молей) сильної кислоти або сильної основи, яке необхідно додати до 1 л буферного розчину, щоб його рН змінилося на 1.

Для розрахунку буферної ємності буферного розчину, який містить слабку кислоту і її сіль (поєднану основу), в більшості випадків застосовують формулу:

$$\pi = 2,3 \frac{C_A C_B}{C_A + C_B} \quad (6.23)$$

1. Максимальна буферна ємність характерна для тих розчинів, які містять рівні концентрації слабкої кислоти і її солі або слабкої основи і її солі.

2. Буферна ємність розчину тим більше, чим вище концентрація компонентів буферної суміші.

3. У міру додавання до буферного розчину кислоти або лугу стійкість розчину до зміни рН поступово зменшується.

Таким чином, застосовуючи буферні суміші в аналізі, необхідно враховувати їх ємність.

Змінюючи концентрації компонентів буферної суміші, можна змінювати і значення рН буферної суміші. Щоб буферна ємність змінювалася при цьому не дуже сильно (щоб буферна дія була досить ефективною), концентрація одного з компонентів не повинна перевищувати концентрацію другого компонента більше, ніж в 10 разів. Оскільки, зміна концентрацій одного з компонентів в 10 разів викличе зміну рН на одиницю, то зрозуміло, що область ефективного використання буферних сумішей знаходиться на одиницю по одну і іншу сторону від наведених значень рН:

Буферна суміш	рН	Область рН ефективного буферування
HCOOH + HCOONa	3,8	2,8 – 4,8
C ₆ H ₅ COOH + C ₆ H ₅ COONa	4,2	3,2 – 5,2
CH ₃ COOH + CH ₃ COONa	4,8	3,8 – 5,8
NaH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄	6,6	5,6 – 7,6
NH ₄ OH + NH ₃	9,2	8,2 – ≈10,2

7 Гетерогенні рівноваги в розчинах електролітів. Умови утворення і розчинення осадів

7.1 Рівновага реакції осадження – розчинення

Реакції осадження-розчинення – одні з найважливіших для аналітичної хімії видів гетерогенної рівноваги і широко використовуються як в якісному, так і в кількісному аналізі.

Розчинення хімічних сполук у воді – складний фізико-хімічний процес, при якому відбувається розрив міжмолекулярних і іонних зв'язків кристалічної решітки і перехід речовини в розчин у вигляді окремих молекул або іонів, які рівномірно розподіляються серед молекул розчинника. Для такого руйнування кристалічної решітки треба затратити досить велику енергію. Ця енергія звільняється зазвичай в процесі гідратації – хімічної взаємодії розчинної речовини з водою. Так, здатність речовини розчинятися залежить від співвідношення двох величин: енергії кристалічної решітки і енергії гідратації. Якщо величина енергії гідратації більше за величину енергії кристалічної решітки речовини, остання повинна бути легко розчинною. При зворотному співвідношенні цих величин речовина малорозчинна.

Залежність між хімічним складом речовин і їх розчинністю описують *певними емпіричними правилами*, які мають статистичний характер:

1. Неорганічні і органічні кислоти в більшості випадків добре розчиняються. Винятки: H_2SiO_3 , H_2SnO_3 , HSbO_3 .

2. Всі основи є малорозчинними, за винятком лугів: KOH , NaOH , Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2 .

3. За розчинністю солі діляться на дві великі групи:

а) Солі сильних кислот добре розчиняються. Виняток – BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 , PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2 , AgCl , AgBr , AgI , Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 .

б) Солі слабких кислот розчиняються погано, за винятком солей Na^+ , K^+ , а також солей оцтової та азотної кислот.

Хоча наведені правила приблизні, проте вони допомагають орієнтуватися в розчинності сполук різних типів і дають можливість передбачати спрямування хімічних реакцій, які відбуваються між іонами в розчинах і в результаті яких утворюються нерозчинні осадки.

Наприклад, фосфат вісмуту BiPO_4 – нерозчинна сіль, так як фосфорна кислота належить до слабких кислот, а переважна більшість солей цього типу важко розчиняється.

При змішуванні розчинів хлориду натрію та нітрату кобальту ніякої хімічної взаємодії не відбувається, так як в розчині знаходяться тільки аніони сильних кислот, а солі цих кислот, як правило, добре розчиняються.

При змішуванні розчинів сульфату натрію і хлориду барію повинна відбуватися реакція, так як в розчині присутні катіони натрію і аніони хлору і сульфату. Іони SO_3^{2-} – аніони слабкої кислоти, а більшість солей слабких кислот, так і сіль барію, в воді не розчиняються. Рівняння реакції буде:



Розчинність сполук, як було з'ясовано, обумовлена їх хімічним складом. Але на розчинність в значній мірі впливають зовнішні умови проведення реакції, зокрема концентрація і температура.

Розчинність переважної кількості солей збільшується з підвищенням температури. Так, розчинність сульфату кобальту збільшується майже вдвічі при підвищенні температури розчину від 15 до 100°C. Аналогічна залежність характерна і для хлориду срібла, сульфату барію і т.п. У якісному аналізі збільшення розчинності солей з підвищенням температури іноді використовують для виявлення деяких іонів. Так, іони свинцю відділяють від іонів срібла, переводячи іони в хлориди і нагріваючи розчини з осадами до температури кипіння. При цьому осад $PbCl_2$ розчиняється практично повністю, тоді як $AgCl$ залишається у твердій фазі.

Більшої мірою розчинність залежить від концентраційних співвідношень іонів в розчині. Розглянемо рівновагу, яка встановлюється між твердою фазою малорозчинної солі і іонами цієї солі, які знаходяться в розчині. Добре відомо, що абсолютно нерозчинних речовин не існує. Тверда фаза – осад завжди виділяє в розчин певну кількість іонів, які входять до складу осаду:



При утворенні в розчині осаду малорастворимого сильного електроліту між осадом і розчином встановлюється динамічна рівновага. Невелика частина молекул речовини постійно переходить з осаду в розчин, розпадаючись на іони. При цьому одночасно з розчину в осад переходять інші аналогічні молекули. Ці рівноважні процеси характеризуються константою утворення осаду. Наприклад, осад сульфату свинцю знаходиться в рівноважному стані з розчином:



Дану рівновагу може бути описано, якщо прийняти концентрацію осаду незмінною, концентраційною константою рівноваги (константою іонізації осаду)

$$K_c = \frac{[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]}{[PbSO_4]}; \quad (7.4)$$

звідки

$$K_c[PbSO_4] = K_{S,C}^\circ = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]. \quad (7.5)$$

$K_{S,C}^\circ$ називається концентраційним (реальним) добутком розчинності.

У загальному випадку з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів реакція



описується добутком розчинності виду:

$$K_{S,C}^\circ = [A]^m \cdot [B]^n. \quad (7.7)$$

Часто в аналітичній хімії для спрощення розрахунків використовують негативний логарифм добутку розчинності – показник добутку розчинності

$$pK_{S,C}^{\circ} = -\lg K_{S,C}^{\circ}. \quad (7.8)$$

Добуток розчинності – найважливіша аналітична константа, яка характеризує основну закономірність рівноважного стану в системі осад – розчин: в розчині над осадам добуток концентрацій іонів – величина постійна за даних умов (t° , розчинник).

У присутності сторонніх електролітів в розчині створюється певна іонна сила, і в вираз добутку розчинності слід підставити активності іонів. При цьому отримують термодинамічний добуток розчинності, який дорівнює добутку активностей іонів:

$$K_{S,T}^{\circ} = a_A^m a_B^n = K_{S,C}^{\circ} \cdot f_A^m f_B^n. \quad (7.9)$$

Цей вираз пов'язує термодинамічну константу добутку розчинності $K_{S,T}^{\circ}$ і концентраційну константу добутку розчинності $K_{S,C}^{\circ}$.

Якщо при осадженні малорозчинної сполуки можливе протікання побічних реакцій, то слід ввести коефіцієнти конкуруючих реакцій. Наприклад, при осадженні AgCl великим надлишком HCl може йти розчинення AgCl з утворенням комплексної сполуки:



Загальна концентрація Аргентуму c_{Ag^+} складається з двох складових: з концентрації іонів Аргентуму $[\text{Ag}^+]$, які перейшли в розчин внаслідок розчинності AgCl , і з концентрації Аргентуму, який входить до складу комплексу $[\text{AgCl}_2]^-$:

$$c_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-]. \quad (7.12)$$

Звідси $[\text{Ag}^+]$ буде менша, ніж загальна аналітична концентрація срібла:

$$[\text{Ag}^+] < c_{\text{Ag}^+}; \quad (7.13)$$

$$[\text{Ag}^+] = c_{\text{Ag}^+} \cdot \alpha_{\text{Ag}^+}, \quad (7.14)$$

причому $\alpha_{\text{Ag}^+} < 1$. Добуток c_{Ag^+} на c_{Cl^-} називають умовним добутком розчинності:

$$K_{S,y} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}. \quad (7.15)$$

Всі три константи добутків розчинності пов'язані між собою наступним співвідношенням:

$$\begin{aligned} K_{S,T}^{\circ} &= a_A^m a_B^n = [A]^m \cdot [B]^n \cdot f_A^m f_B^n = K_{S,C}^{\circ} \cdot f_A^m f_B^n = \\ &= c_A^m c_B^n \alpha_A^m \alpha_B^n f_A^m f_B^n = K_{S,y} \alpha_A^m \alpha_B^n f_A^m f_B^n. \end{aligned} \quad (7.16)$$

Коефіцієнти α не завжди можна легко розрахувати, тому зазвичай їх враховують, коли необхідно провести дуже точні розрахунки. У тих випадках,

якщо побічні (конкуруючі) реакції протікають лише в незначній мірі, то достатньо вводити тільки коефіцієнти активності.

У довідниках наводяться лише термодинамічні константи добутків розчинності $K_{S,T}^{\circ}$. Тому, якщо необхідно розрахувати концентрації іонів в розчині, то спочатку по термодинамічній константі визначають активність даних іонів, а далі, розділивши їх активності на коефіцієнти активності, знаходять шукані концентрації. Згідно з правилом добутку розчинності в той момент, коли добуток активностей (або, спрощено, концентрацій) іонів ("іонний добуток") малорозчинного електроліту досягає значення його добутку розчинності при даній температурі, розчин стає насиченим щодо цього електроліту. Якщо іонний добуток менше добутку розчинності, розчин є ненасиченим. Якщо ж іонний добуток перевищує добуток розчинності, розчин стає перенасиченим, і з нього рано чи пізно виділиться частина розчиненої речовини у вигляді твердої фази (осаду).

Щодо осаду AgCl це правило виражається:

а) в ненасиченому розчині

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_{S,C}^{\circ}; \quad (7.17)$$

б) в насиченому розчині

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{S,C}^{\circ}; \quad (7.18)$$

в) в пересиченому розчині

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_{S,C}^{\circ}. \quad (7.19)$$

Ненасичений розчин якогось електроліту можна зробити насиченим і навіть пересиченим, додаючи до нього електроліт з одноіменним іоном. Дійсно, якщо до ненасиченого розчину AgCl додавати по трошки HCl або KCl , то іонний добуток, який спочатку менше ніж $K_{S,C}^{\circ}$, поступово досягне його, а потім і перевищить. Відповідно до цього розчин з ненасиченого перетворюється в насичений, а потім і в перенасичений.

З цього випливає, що розчинність малорозчинних електролітів знижується при введенні в їх розчин якихось сильних електролітів з одноіменним іоном.

Якщо замість AgCl взяти більш розчинну сіль, наприклад хлорат калію KClO_3 , то дія однойменного іона проявиться наочніше. Так, якщо до насиченого розчину KClO_3 додати потроху при безперервному перемішуванні концентрований розчин KCl або NaClO_3 , то через деякий час випаде білий кристалічний осад KClO_3 .

Таким чином, відповідно до правила добутку розчинності розчинність KClO_3 в присутності KCl або NaClO_3 виявляється менше, ніж в чистій воді. Це ж спостерігається і в інших аналогічних випадках.

Досвід показує, що не тільки солі з однойменним іоном, а й солі, які не мають такого іона, впливають на розчинність електролітів. Однак при цьому розчинність зазвичай підвищується. Описане явище називається "сольовим ефектом". Наприклад, розчинність PbSO_4 в присутності KNO_3 , NaNO_3 і інших

солей підвищується, і при цьому тим більше, чим більше концентрація відповідної солі.

Оскільки з KNO_3 або $NaNO_3$ не вводяться іони, які зв'язували б Pb^{2+} або SO_4^{2-} (так як $Pb(NO_3)_2$ і K_2SO_4 сильні електроліти), підвищення розчинності $PbSO_4$ не можна пояснити з позицій правила добутку розчинності в його спрощеній формі

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{S,C,PbSO_4}^\circ \quad (7.20)$$

Але це підвищення легко пояснюється, якщо виходити з точного рівняння

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]f_{Pb^{2+}}f_{SO_4^{2-}} = K_{S,T,PbSO_4}^\circ \quad (7.21)$$

яке можна виразити інакше

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = \frac{K_{S,T,PbSO_4}^\circ}{f_{Pb^{2+}}f_{SO_4^{2-}}} \quad (7.22)$$

Дійсно, величина $K_{S,T,PbSO_4}^\circ$ в даному рівнянні є строго постійною. Коефіцієнти активності $f_{Pb^{2+}}$ и $f_{SO_4^{2-}}$ при введенні в розчин якихось іонів зазвичай зменшуються внаслідок зростання іонної сили розчину. Тому добуток $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$, а відповідно, і розчинність сульфату п्लомбуму повинні збільшуватися.

Фізична причина підвищення розчинності зрозуміла: внаслідок межіонних взаємодій іони Pb^{2+} і SO_4^{2-} рідше стикаються з поверхнею кристалів $PbSO_4$ при введенні в розчин KNO_3 або $NaNO_3$. В результаті процес переходу Pb^{2+} і SO_4^{2-} в розчин стає більш інтенсивним, ніж процес їх осадження, тому рівновага встановлюється при новій, більшій концентрації іонів в розчині, розчинність $PbSO_4$ збільшиться.

Так як коефіцієнти активності іонів зменшуються, і якщо в розчин вводяться електроліти з одноіменним іоном, сольовий ефект повинен проявлятися і в цьому випадку. Однак він зазвичай маскується протилежним впливом однойменного іона на розчинність, і тому при якісному розгляді явища його можна не брати до уваги. Кількісне зниження розчинності завдяки наявності сольового ефекту зазвичай виявляється меншим, ніж це відповідає правилу добутку розчинності в його спрощеній формі.

7.2 Повнота осадження і фактори, які впливають на неї

У природі немає абсолютно нерозчинних речовин, і осадження не може бути абсолютно повним. Однак в аналітичній практиці намагаються досягти практично повного осадження. Осадження вважається практично повним, якщо концентрація іонів, які осідають, в розчині над осадом не перевищує $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. При концентрації осаду менше $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л осад візуально не спостерігається.

Повнота осадження осаду залежить від:

- його розчинності;

- наявності в розчині однойменних іонів;
- ступеня іонізації електроліту-осаджувача;
- рН розчину.

Найбільш повно проходить осадження, якщо осад характеризується найменшою розчинністю. Для Ba^{2+} , для прикладу, найкращим осадителем є SO_4^{2-} -іон.

Повнота осадження електроліту підвищується при введенні в розчин **надлишку однойменних іонів**. Це правило широко використовується в аналітичній хімії для отримання осадів. Зазвичай використовують надлишок осаджувача від його еквівалентної кількості. При меншому надлишку концентрація змінюється мало і повнота осадження не досягається. При надлишку осаджувача, більше 50%, може статися розчинення осадів за рахунок утворення комплексних сполук, кислих і/або подвійних солей, наприклад:



На повноту осадження впливає також ступінь іонізації електроліту-осаджувача. Наприклад, осадження Mg^{2+} проходить найбільш повно, якщо в якості осаджувача використовують розчин NaOH , а не аміаку. Концентрація OH^- в першому розчині в сто разів більше, ніж у другому, внаслідок того, що ступінь іонізації NaOH дорівнює 100%, а ступінь іонізації $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ близько 1%. Чим сильніше іонізація електроліту-осаджувача, тим повніше осадження.

На повноту осадження багатьох осадів дуже великий вплив має рН розчину. Практично повне осадження речовин відбувається при певному значенні рН. Так осад Ag_2CrO_4 випадає при $\text{pH} = 6,5 - 10,3$, при $\text{pH} < 6,5$ осад розчиняється, а при $\text{pH} > 10,3$ замість Ag_2CrO_4 випадає Ag_2O . Осад $\text{Zn}(\text{OH})_2$ випадає при $\text{pH} 5,9 - 8,4$, при $\text{pH} < 5,9$ (в кислому середовищі) осад розчиняється, а при $\text{pH} > 8,43$ (в лужному середовищі) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ переходить в солі $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -іона. У зв'язку з цим при виконанні реакцій осадження необхідно регулювати значення рН.

Вплив рН і ступеня іонізації протонуваних осаджувачів, які враховують за допомогою умовного добутку розчинності, вводячи коефіцієнт α , що вказує на мольну частку іонів осаджувача, які беруть участь в реакції.

Використовуючи значення K_S° , можна розрахувати умови і провести розділення різних іонів. Для розділення іонів необхідно, щоб вони утворювали однотипні осадів і щоб K_S° осадів значно відрізнялися. При взаємодії з одним і тим же осаджувачем першим випадає той осад, у якого найменша розчинність, яка в разі однотипності осаду відповідає найменшим значенням K_S° . Якщо ж в розчині є іони різні по заряду, то випадає першим той осад, розчинність якого найменша.

Наприклад, Ba^{2+} і Ca^{2+} можна розділити шляхом дробового (фракційного) осадження сульфатною кислотою, використовуючи велику різницю їхніх добутків розчинності. Найбільш низьке значення K_S° має BaSO_4 ($K_S^\circ = 1 \cdot 10^{-10}$), його осад буде випадати раніше при більш низькій концентрації

SO_4^{2-} , ніж CaSO_4 ($K_S^\circ = 2,3 \cdot 10^{-5}$). Щоб випав осад BaSO_4 , його іонний добуток має бути більше K_S° , але щоб не випав одночасно осад CaSO_4 необхідно, щоб іонний добуток

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] < K_{S,\text{CaSO}_4}^\circ, \text{ але } [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > K_{S,\text{BaSO}_4}^\circ. \quad (7.24)$$

Якщо в розчині знаходиться 10^{-2} М Ba^{2+} і 10^{-2} М Ca^{2+} , то концентрація $[\text{SO}_4^{2-}]$, необхідна для осадження Ba^{2+} , повинна бути вище від наступного значення:

$$[\text{SO}_4^{2-}] > \frac{K_{S,\text{BaSO}_4}^\circ}{[\text{Ba}^{2+}]} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.} \quad (7.25)$$

Щоб попередити при цьому осадження Ca^{2+} , концентрація SO_4^{2-} повинна бути менше значення:

$$[\text{SO}_4^{2-}] < \frac{K_{S,\text{CaSO}_4}^\circ}{[\text{Ca}^{2+}]} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \quad (7.26)$$

Найбільш повне осадження BaSO_4 відбудеться при концентрації SO_4^{2-} менша від тієї, при якій почнеться осадження CaSO_4 , наприклад при $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При цьому Ba^{2+} практично повністю буде видалений з розчину в осад і його концентрація в розчині буде дорівнювати:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{S,\text{BaSO}_4}^\circ}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 10^{-6} \text{ моль/л.} \quad (7.28)$$

Іони Ca^{2+} при цьому повністю залишаються в розчині. У разі необхідності їх можна осадити, додаючи відповідний осаджувач.

7.3 Розчинення осадів

Як правило, добуток розчинності застосовується при вирішенні різних питань, пов'язаних з осадженням іонів у вигляді малорозчинних сполук. Але не менш корисно воно і при вирішенні протилежних завдань – розчиненні осадів.

Для розчинення осаду необхідно, щоб його іонний добуток став менше добутку розчинності. Цього досягають зниженням концентрації іонів в розчині над осадом. Зменшення концентрації іонів може бути здійснено наступними способами:

- 1) сильне розведення розчину;
- 2) зв'язування іонів осаду в слабоіонізуючу сполуку, яка добре розчиняється в воді;
- 3) переведення іонів осаду в сполуку, яка розкладається з виділенням газів;
- 4) зв'язування іонів осаду в комплекс;
- 5) окислення або відновлення іонів осаду в іншу сполуку.

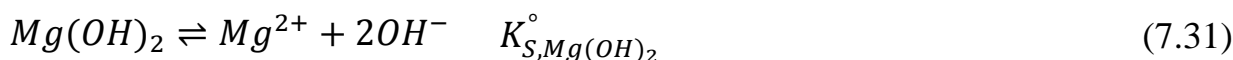
Сильне розведення розчину проводять до тих пір, поки концентрація осаду не стане рівною його розчинності.

Розчинення осаду при зв'язуванні одного з його іонів в сполуку, що слабо дісоціює, розглянемо на прикладі реакції



Константа цієї реакції

$$K_p = \frac{K_{S,\text{Mg(OH)}_2}^\circ}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}} = 1 \cdot 10^{-4}. \quad (7.30)$$



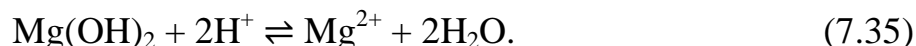
$$K_p = K_{S,\text{Mg(OH)}_2}^\circ \cdot \left(\frac{1}{K_b}\right)^2. \quad (7.33)$$

знаходиться в межах $10^{-4} < K_p < 1$. З реальних умов проведення хімічних реакцій доведено, що надлишок реактиву може вплинути на хід реакції, якщо

$$K_p > 1 \cdot 10^{-4}. \quad (7.34)$$

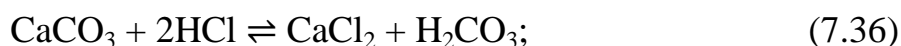
У цьому випадку ще можливо, ввівши в 10000 разів більше одного з початкових речовин, зрушити частково рівновагу в бік утворення продуктів реакції. При значеннях K_p , менше, ніж $1 \cdot 10^{-4}$, це здійснити не вдається.

Таким чином, реакція відбувається при надлишку солі амонію і осад розчиниться. В силу таких же причин багато осадів солей слабких кислот розчиняються в мінеральних кислотах, наприклад:



При цьому утворюються малодисоційовані молекули H_2O . Тут необхідно пам'ятати наступне правило: чим менше константа іонізації слабого електроліту, який утворюється, тим легше проходить розчинення осаду.

Перехід іона осаду в сполуку, яка розкладається з виділенням газу, здійснюється легше, ніж попередній спосіб, так як виділення газів швидше зміщує рівновагу в бік розчинення осаду. Наприклад:

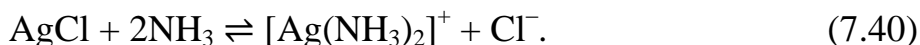


$$K_p = \frac{K_{S,\text{CaCO}_3}^\circ}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 1,5 \cdot 10^8. \quad (7.38)$$

Реакція відбувається в стандартних умовах. З цієї причини осад солей слабких летких кислот добре розчинні в мінеральних кислотах, наприклад:



Перехід іона осаду в комплекс здійснюється при низькому значенні константи нестійкості останнього або навпаки високому значенні константи стійкості. Наприклад:



$$K_p = \frac{K_{S,AgCl}^\circ}{1/\beta_{[Ag(NH_3)_2]^+}} = 2,6 \cdot 10^{-3}. \quad (7.41)$$

Реакція можлива при надлишку аміаку.

Подібно можна довести, що навіть концентрований розчин аміаку лише частково розчинить осад AgBr і не розчинить AgI:



Якщо один або обидва іона осаду беруть участь в реакції окислення-відновлення, то відбувається розчинення осаду.

Наприклад, при взаємодії CuS з HNO₃ відбувається окислення сульфідів-іонів, яке супроводжується розчиненням осаду:



а також одночасно випадає осад сірки.

Можливо, що осад ні розчиняється ні в одному з наведених випадків, тоді застосовують комбіноване розчинення, в якому об'єднують кілька фактів, які сприяють розчиненню: окислення-відновлення, переведення в малоіонізовану сполуку.

В аналітичній хімії часто доводиться мати справу з реакціями, в яких одна малорозчинна сполука при дії відповідного реагенту перетворюється в іншу малорозчинну сполуку:



Так досягається перетворення одних малорозчинних сполук в ще менш розчинні сполуки. Наприклад, осад SrSO₄ ($K_{S,SrSO_4}^\circ = 3,2 \cdot 10^{-7}$) легко перетворюється в SrCO₃ ($K_{S,SrCO_3}^\circ = 1,1 \cdot 10^{-10}$) при дії розчину Na₂CO₃. Це має велике практичне значення, так як SrSO₄, як сіль сильної кислоти, не розчиняється у кислотах. Тому, щоб перевести SrSO₄ в розчин його спочатку переводять в карбонат, тобто в сіль, яка розчинна в кислотах.

Якщо порівняти добутки розчинності BaSO₄ ($K_{S,BaSO_4}^\circ = 1,1 \cdot 10^{-10}$) і BaCO₃ ($K_{S,BaCO_3}^\circ = 5,1 \cdot 10^{-9}$), то може здатися, що перевести сульфат барію в карбонат неможливо. Однак це не так. Осад BaCO₃ утворюється завжди, якщо

$$[Ba^{2+}][CO_3^{2-}] > K_{S,BaCO_3}^\circ \quad (7.46)$$

або

$$[Ba^{2+}] > \frac{K_{S,BaCO_3}^\circ}{[CO_3^{2-}]}. \quad (7.47)$$

А $[Ba^{2+}]$ в розчині над осадом BaSO₄ буде:

$$[Ba^{2+}] = \frac{K_{S,BaSO_4}^\circ}{[SO_4^{2-}]} \quad (7.48)$$

Тоді перехід $BaSO_4$ в $BaCO_3$ повинен відбутися за умови

$$\frac{K_{S,BaSO_4}^\circ}{[SO_4^{2-}]} > \frac{K_{S,BaCO_3}^\circ}{[CO_3^{2-}]} \quad (7.49)$$

тоді

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > \frac{K_{S,BaCO_3}^\circ}{K_{S,BaSO_4}^\circ} \quad (7.50)$$

Підставивши чисельні значення K_S° отримуємо:

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}} \approx 50. \quad (7.51)$$

Таким чином, для того, щоб перехід $BaSO_4$ в $BaCO_3$ відбувався, необхідно тільки, щоб концентрація CO_3^{2-} в розчині перевищувала концентрацію SO_4^{2-} в 50 разів. Так як концентрація SO_4^{2-} в насиченому розчині $BaSO_4$ дуже маленька $\gg 10^{-5}$ М), то цю умову легко можна виконати:



У міру розчинення сульфату барію, розчин збагачується SO_4^{2-} іонами. Його потрібно видаляти з реакційного середовища, зливаючи рідину над осадом і додаючи нові порції карбонат-іона. Повторюючи цю операцію багато разів, можна повністю перевести $BaSO_4$ у $BaCO_3$.

8 Застосування ЗДМ до рівноваг комплексоутворення

8.1 Поняття комплексної сполуки і процесу комплексоутворення.

Типи комплексних сполук

Комплексними називають складові об'єкти, які утворені з більш простих об'єктів (іонів, молекул), здатних до самостійного існування в розчинах.

У багатьох випадках в комплексному іоні (молекулі) є один або кілька центральних атомів (іонів), які володіють вакантними електронними орбіталями і називаються **комплексоутворювачами**. Навколо комплексоутворювача розміщуються (координуються) інші, елементарні об'єкти, які мають неподілені електронні пари і називаються **лігандами (аддендами)**. Їх електронна пара займає вакантну орбіталь комплексоутворювача і стає загальною для ліганда і комплексоутворювача: утворюється донорно-акцепторний (або координаційний) зв'язок. Він має *неіонний характер*. Тому внутрішня координаційна сфера перебуває у водних розчинах у вигляді комплексного іона.

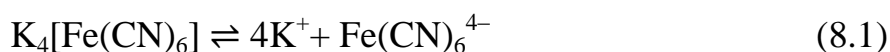
Речовини, які складаються з таких елементарних об'єктів, мають загальну назву – **координаційні сполуки**.

Однак, відомі також комплексні сполуки, в елементарних об'єктах яких *центру координації немає*. Так, наприклад, органічні речовини гідрохінон $C_6H_4(OH)_2$ і хінон $C_6H_4O_2$ взаємодіють з утворенням комплексного речовини – хінгідрона. При цьому молекула гідрохінону зв'язується з молекулою хінону за рахунок взаємодії їх π -електронів.

Звідси випливає, що поняття «*комплексна сполука*» ширше, ніж поняття «*координаційна сполука*». Однак на практиці зазвичай відмінностей між ними не роблять, тому що більшість комплексних елементарних об'єктів містить координаційний центр.

Комплексоутворювач разом з лігандами складає *внутрішню координаційну сферу* сполуки. Крім внутрішньої сфери, в більшості випадків є також *зовнішня координаційна сфера*, яка складається з негативних або позитивних іонів.

Іони зовнішньої сфери пов'язані з комплексним іоном *іоногенно*, тобто при розчиненні речовини у воді вони дисоціюють на вільні іони:



Загальна кількість лігандів, які координуються з даними комплексоутворювачем в комплекс, називається *координаційним числом* комплексоутворювача. У більшості комплексообразователів (Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{4+} та ін.) координаційне число дорівнює **6**. Координаційне число **4** спостерігається у іонів Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} та ін. Існують також комплекси, в яких комплексоутворювач може мати і інші координаційні числа, наприклад **2**, **3**, **8**. За деяких певних умов характерне для даного комплексоутворювача максимальне координаційне число може не досягатися, причому утворюються так звані *координаційно ненасичені сполуки*.

Як показали дослідження, велике значення мають *концентраційні умови*. Наприклад, при реакції між солями Fe(III) і роданидами (SCN^-) комплексний іон $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, який відповідає максимальному координаційному числу Fe^{3+} , утворюється лише при дуже великому надлишку SCN^- . При менших концентраціях SCN^- утворюються інші комплекси заліза з меншими координаційними числами аж до $[Fe(SCN)]^{2+}$.

Лігандами в більшості випадків служать однозарядні негативно заряджені іони, а також молекули, подібні NH_3 , H_2O , C_2H_5OH , і інші, які можуть займати лише одне координаційне місце в комплексі. Відомі, однак, ліганди, які можуть займати одночасно два і більш місця. Такі ліганди називають полідентатними (*бідентатними*, *трідентатними*, *тетрадентатними* і т.д., в залежності від того, скільки місць займає у внутрішній сфері ліганд). *Полідентатними* лігандами часто є органічні речовини. Якщо вони містять такі групи, як $-OH$, $-SH$, $=NH$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-AsO_3H_2$, при комплексоутворенні на місце протона встає комплексоутворювач, утворюючи ковалентний зв'язок. А атоми в тому ж лігандами, які володіють неподіленою електронною парою, взаємодіють з комплексоутворювачами за допомогою своїх електронних пар, які утворюють донорно-акцепторні зв'язки між комплексоутворювачем і лігандами.

Органічна речовина може грати роль хелатоутворюючого (полідентатного) ліганда при наявності в його складі не менше 2-х груп, які можуть утворювати хімічні зв'язки з неорганічними аніонами.

Через велике розмаїття комплексні сполуки доцільно розділити на окремі групи, які володіють тими чи іншими особливостями.

1. **Прості комплексні сполуки.** У водних розчинах комплексні елементарні об'єкти, як правило, утворюються за рахунок більш-менш сильної взаємодії між електронними орбіталами комплексоутворювача і лігандів. Ліганди найчастіше надають свою електронну пару, яку комплексоутворювач приймає на вільну орбіталь. Електронна пара стає загальною і внаслідок цього виникає хімічний зв'язок між комплексоутворювачем і лігандом, який називається донорно-акцепторним зв'язком. Якщо при цьому відбувається нейтралізація зарядів іона-комплексоутворювача і іона-ліганда, то зв'язок прийнято позначати рисою. Якщо ж нейтралізації зарядів не відбувається, то зв'язок позначають стрілкою, яка оборотна від донора електронної пари до акцептору. Наприклад, якщо іони Fe(III) утворюють комплексний аніон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, три зв'язки позначають рисою, а три – стрілкою.

2. **Іонні асоціати** (іонні пари) в розчинах утворюються в результаті тільки електростатичного взаємодії між протилежно зарядженими іонами, наприклад:



У водних розчинах умови для утворення іонних асоціатів несприятливі, так як вода має високу діелектричну проникність ($\epsilon_r = 78,5$ при 25°C). Однак в розчинниках з низькою діелектричною проникністю утворення іонних асоціатів – звичайне явище.

3. Якщо в комплексоутворенні беруть участь полідентатні ліганди, то комплекси, які утворюються, називають **хелатами**. Характерна особливість хелатів – **наявність циклів**, які складаються з атомів ліганда і включають комплексоутворювач.

4. Хелати, у яких полідентантний ліганд зв'язаний з металом-комплексоутворювачем як ковалентним зв'язком, так і координаційним, називають **внутрішньоконкомплексними сполуками**.

Наприклад, комплекс Fe(III) з 2,2'-дипіридиллом і комплекс алюмінію (III) з 8-оксихіноліном – хелати. Однак, оксихінолінат алюмінію – одночасно і внутрішньоконкомплексна сполука.

5. Комплексні елементарні об'єкти можуть містити як один, так і кілька центрів координації (кілька металів-комплексоутворювачів). Відповідні сполуки називають поліядерними комплексними сполуками. Наприклад, комплексний іон $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, є двоядерним комплексом.

До основних типів КС належать:

1. Одноядерні:

- амміакати: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и т.д.;
- аквакомплекси: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ и т.д.;
- ацидокомплекси: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$; $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$;

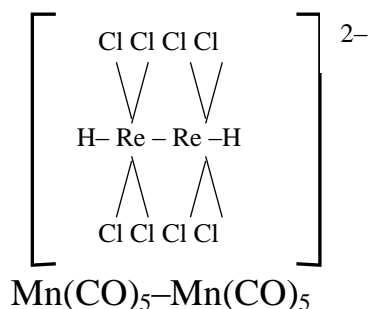
– змішанолігандні: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$; $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$.

– циклічні (хелати): → внутрішньокмплексні

2. Поліядерні:

– місткові $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{-OH-}(\text{NH}_3)_5\text{Cr}]\text{Cl}_5$

– кластери (в яких метали-кмплексоутворювачі пов'язані один з одним):

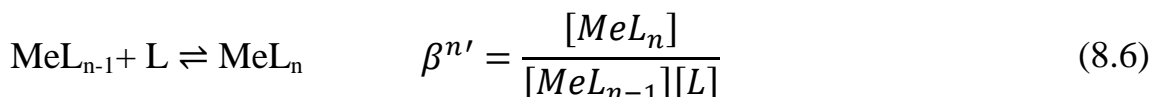
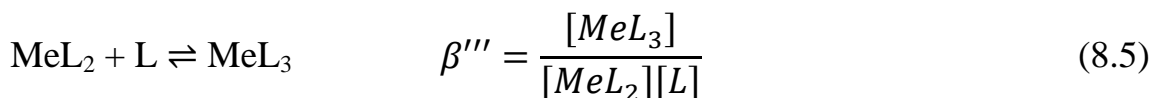
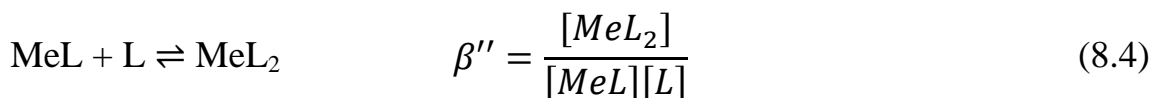
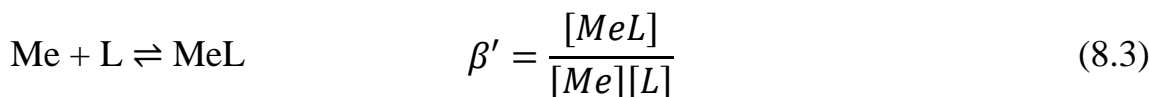


– ізополікислоти $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и т.д.

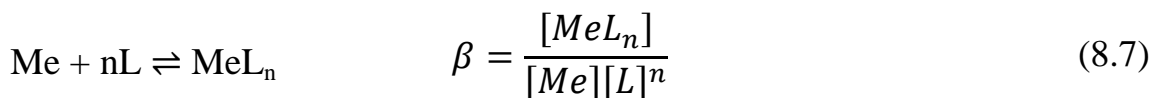
– гетерополікислоти $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ фосфорномолібденова
 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ фосфорновольфрамова
 $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кремніймолібденова
 $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кремнійвольфрамова

8.2 Утворення кмплексних сполук

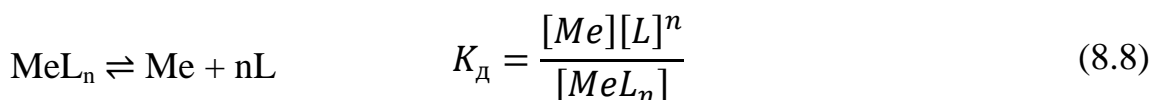
Кмплексоутворення в розчинах, як правило, проходить поступово і характеризується відповідними константами рівноваги, які називаються ступінчастими константами утворення або ступінчастими константами стійкості:



Константи сумарних рівноваг називають загальними або сумарними константами стійкості кмплексів:



До рівноваги кмплексоутворення можна підійти і з іншого боку: розглядати не утворення, а дисоціацію кмплексу:



Таким рівновагам відповідають константи, які називаються константами дисоціації або константами нестійкості комплексів.

В даний час переважно використовуються константи стійкості. Ці два типи констант пов'язані між собою:

$$\beta = \frac{1}{K_d} \quad (8.9)$$

і є взаємно зворотними.

8.3 Вплив іонної сили і рН на комплексоутворення

Зміна іонної сили розчину викликає зміну коефіцієнтів активності іонів, тоді як коефіцієнти активності незаряджених комплексних елементарних об'єктів практично не змінюються і дорівнюють одиниці. **Вплив іонної сили враховують через коефіцієнти активності.** Всі подальші розрахунки проводять в **концентраційній формі**.

Кислотність водних розчинів може двояко впливати на комплексоутворення:

– **іони Me** (комплексоутворювача) утворюють з гідроксид-іонами гідроксокомплекси;

– **вільні ліганди** протонуються:

$$C_{\text{Me}} = [\text{Me}] + [\text{Me}(\text{OH})] + [\text{Me}(\text{OH})_2] + \dots + [\text{Me}(\text{OH})_n]; \quad (8.10)$$

$$C_{\text{L}} = [\text{L}] + [\text{MeL}] + 2[\text{MeL}_2] + \dots + n[\text{MeL}_n]; \quad (8.11)$$



Умовна константа рівноваги залежить від рН розчину.

8.4 Інертні і лабільні комплексні сполуки.

Фактори, що впливають на стійкість комплексних сполук

Реакції комплексоутворення в більшості випадків являють собою реакції заміни лігандів у вихідних, термодинамічно менш стійких комплексах на такі ліганди, які утворюють більш стійкі комплекси. Так, наприклад, при утворенні амміакатів у водних розчинах відбувається заміна лігандів в аквакомплексах іонів металів:



Заміна лігандів, зазвичай, проходить ступінчасто, і наведене рівняння зображує сумарний процес. Для здійснення заміни зазвичай спочатку відривається ліганд з існуючого комплексу. Потім вільне координаційне місце займає новий ліганд.

Швидкість процесу, як правило, визначається швидкістю відривання лігандів. Якщо відривання минає швидко, весь процес перетворення одного комплексу в іншій також проходить швидко.

Залежно від швидкості обміну лігандів комплексні сполуки ділять на інертні і лабільні.

Лабільними називаються комплекси, які легко обмінюються лігандами і для встановлення рівноваги необхідно не більше 1 хв. Більшість комплексів s- і p-елементів лабільні.

Інертними називаються такі комплекси, в яких обмін лігандів проходить повільно. Більшість комплексів d-елементів інертні. Особливо слід відзначити комплекси Cr(III), Co(III) і платинових металів.

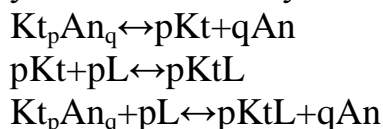
Фактори, які впливають на стійкість комплексних сполук:

- природа іона металу і ліганду;
- заряд іона металу;
- іонний радіус комплексоутворювача;
- природа середовища.

8.5 Вплив комплексоутворення на розчинність осадів, кислотно-основну рівновагу, окислювально-відновний потенціал системи

– на осадження – розчинення:

Катіон малорастворимого електроліту $K_t p A_n q$, який представляє собою іон металу, в розчині може координувати навколо себе ліганди L – іони або молекули. У загальному випадку мають місце наступні рівноваги



Ступінь утворення комплексних іонів з катіонами металу залежить від концентрації L і константи стійкості комплексу.

– вплив на red-ox-процеси:

Як окислена, так і відновлена форми редокс-пари можуть вступати в реакції комплексоутворення з іонами або молекулами ліганду інших розчинених речовин. Якщо при цьому утворюються тільки одноядерні комплекси, ці форми в розчині існують у вигляді наступних елементарних об'єктів:



Заряди тут не показані, а індексами n позначені вищі значення відповідних координаційних чисел.

Молярні частки вільних комплексоутворювачів, тобто форм:

$$\alpha_{Ox} = \frac{[Ox]}{C_{Ox}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}; \quad \alpha_{Red} = \frac{[Red]}{C_{Red}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i} \quad (8.14)$$

Пам'ятаючи, що $a = f[C]$, запишемо рівняння Нернста для рівноважного редокс-процесу:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (8.15)$$

та враховуючи:

$$[Ox] = C_{Ox}\alpha_{Ox}; \quad [Red] = C_{Red}\alpha_{Red}, \quad (8.16)$$

і підставляючи ці значення в рівняння Нернста, отримуємо:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}. \quad (8.17)$$

При $\mu = \text{const}$ і $[L]=\text{const}$, маємо:

$$\lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} = \text{const}; \quad \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} = \text{const}, \quad (8.18)$$

і тоді при $\mu = \text{const}$ і $[L]=\text{const}$:

$$E^{0,\mu} = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} = \text{const}. \quad (8.19)$$

Тоді при цій іонній силі розчину і концентрації вільних лігандів потенціал буде залежати від загальних аналітичних концентрацій C_{Ox} і C_{Red} :

$$E = E^{0,\mu} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}. \quad (8.20)$$

Якщо редокс-пару утворюють іони одного і того ж металу, наприклад Fe^{3+}/Fe^{2+} , Tl^{3+}/Tl^{+} і т.п., то більш стійкі комплекси зазвичай утворює окислена форма. В таких випадках $a_{Ox} < a_{Red}$ і внаслідок комплексоутворення реальний стандартний потенціал менше стандартного потенціалу. Рідше зустрічаються випадки, коли більш стійкі комплексні частинки утворює відновлена форма. Комплексоутворення тоді викликає збільшення потенціалу.

8.6 Використання комплексоутворення в аналітичній хімії

В аналітичній хімії широко використовують комплексні сполуки для рішення ряду аналітичних задач:

Комплексні сполуки часто використовують для **маскування** окремих іонів, які заважають якісному виявленню або визначенню інших іонів. Если потрібно маскувати іони Fe^{3+} , то це можна зробити з допомогою іонів F^- , наприклад, які утворюють з іонами Fe^{3+} стійкі комплексні іони $[FeF_6]^{3-}$, стійкість котрых настільки велика, що закомплексовані іони Fe^{3+} не можна виявити навіть характерною реакцією з іонами SCN^- .

Багато комплексних сполук має інтенсивне забарвлення, що використовують в якісному аналізі для **виявлення** окремих іонів (Cu^{2+} з NH_3 , Fe^{3+} з SCN^- , Ni^{2+} з диметилгліоксимом і багато інших) та **визначення** в кількісному аналізі у фотометричних та спектрофотометричних методах.

Іони багатьох елементів, які містяться в аналізованій пробі в дуже низьких концентраціях, можна екстрагувати з великих обсягів проби у

вигляді різних комплексних сполук малим об'ємом будь-якого органічного розчинника, і домогтися таким чином їх **концентрування** у багато разів. Цим же методом можна добитися **відділення** одного з визначених елементів від інших.

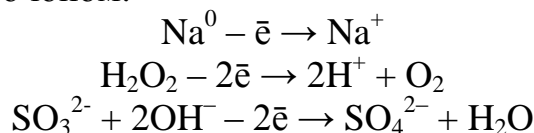
Крім фотоколориметричного і спектрофотометричного визначення ряду металів, які утворюють різні забарвлені комплексні сполуки, існує величезна кількість методик **визначення** різних металів методом комплексонометричного титрування.

З допомогою комплексоутворення навіть можливо **стабілізувати** малохарактерні ступені окиснення окремих металів. Наприклад, іон Cu^+ можна стабілізувати, перевівши в комплексний іон с 2,9-діметілфенантроліном.

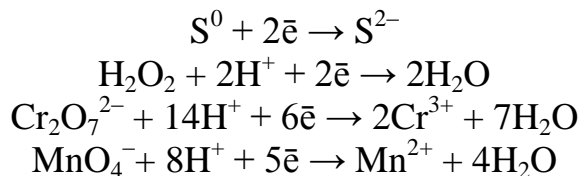
9 Окислювально-відновні рівноваги в розчинах електролітів

Окислювально-відновні реакції – це реакції, які супроводжуються переходом електронів від одних частинок (атомів, молекул та іонів) до інших, що призводить до зміни ступенів окислення елементів.

Окислення – це процес, при якому відбувається віддача електронів атомом, молекулою або іоном:



Відновлення – це процес, при якому відбувається приєднання електронів атомом, молекулою або іоном:



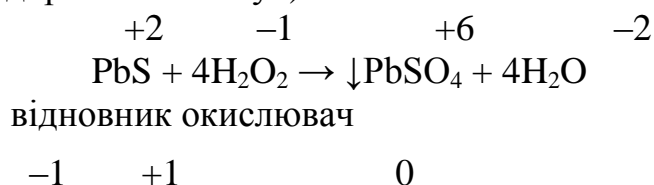
Як відновники в аналітичній хімії найчастіше застосовують: H_2O_2 , SnCl_2 , H_2S , H_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; як окислювачі – Cl_2 ; Br_2 ; H_2O_2 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; KMnO_4 ; HNO_3 и другие.

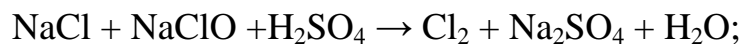
У реакціях окислення-відновлення завжди беруть участь дві речовини, одна з яких є відновником, а інша окислювачем. При цьому кількість електронів, прийнятих окислювачем, завжди має дорівнювати кількості електронів, відданих відновником.

9.1 Типи окислювально-відновних реакцій

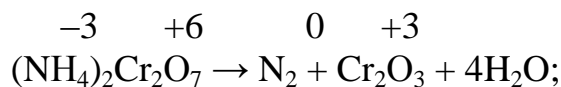
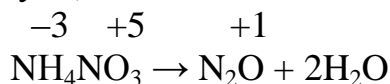
До основних типів окисно-відновних реакцій належать такі:

1. Міжмолекулярні (елементи, що змінюють ступінь окислення, знаходяться в складі різних молекул):

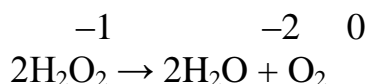
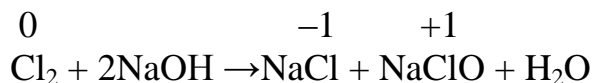




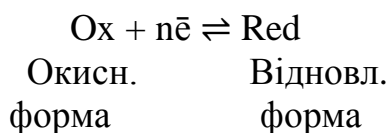
2. Внутрішньомолекулярні (елементи, що змінюють ступінь окислення, входять до складу однієї молекули):



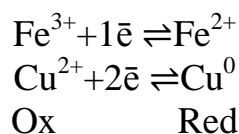
3. Реакції диспропорціонування (самоокислення-самоокиснення) (атоми одного і того ж елемента по-різному змінюють ступінь окислення):



У загальному вигляді окислювально-відновний процес виражається наступним чином:

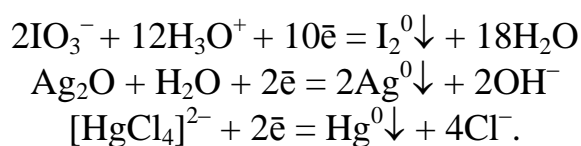


Ox і Red взаємопов'язані і являють собою окислювально-відновну пару (редокс-пара).



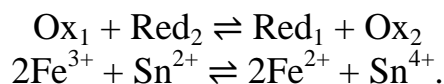
Рівняння $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ зображує окислювально-відновний перехід або окислювально-відновну напівреакцію.

Перехід може бути оборотним або необоротним.



Таким чином, редокс-пара, тобто сукупність окисленої форми з відповідною відновленою формою, мають певні редокс-здібностями. Вони обумовлені здатністю окисленої форми приєднувати електрони і відновленої форми їх віддавати. Для кількісної оцінки редокс-здібностей оборотних редокс-пар використовують електродні потенціали.

У будь-якій ОВ реакції беруть участь не менше двох редокс-пар – не менше ніж одного окислювача і одного відновника. Продукти реакції є новими окислювачем і відновником (більш слабким, ніж початкові):



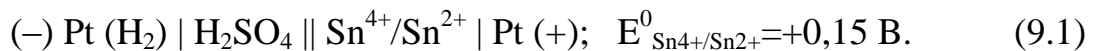
Спостерігається аналогія з кислотно-основними реакціями:

Кислота 1 + основание 2 \rightleftharpoons основание 1 + кислота 2.

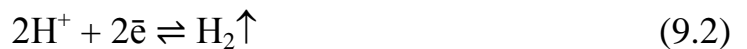
Це є електронна теорія ОВ реакцій. Можливість протікання ОВ реакцій визначається хімічною активністю редокс-пар, які беруть участь в ній. Хімічну активність редокс-пари характеризують величиною стандартного (нормального) окисно-відновного потенціалу E^0 .

Стандартний (нормальний) окислювально-відновний потенціал редокс-пар, які є розчинними формами, – це різниця потенціалів, яка виникає між стандартним водневим і неактивним (платиновим) електродом, зануреним у розчин, який містить окислену і відновлену форми однієї редокс-пари (при 25°C і активності компонентів пари, рівних 1 моль/дм³).

Наприклад, для визначення потенціалу пари $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ збирають гальванічний елемент:



Тобто потенціал вимірюють в електрохімічній комірці типу гальванічного елемента, яка складається з стандартного і індикаторного електрода, на якому проходить електрохімічна реакція відновлення або окислення компонента редокс-пари. Вимірювання потенціалу індикаторного (частіше Pt) електрода проводять щодо стандартного (нормального) водневого електрода. Він являє собою платиновий електрод, занурений в 1 н розчин H_2SO_4 (або 1,25 М HCl). Через розчин пропускають водень під тиском 101,3 кПа при кімнатній температурі. На електроді проходить реакція:



і виникає потенціал окислювально-відновної пари $2\text{H}^+/\text{H}_2$, який умовно прийнято за нуль. По відношенню до цього електрода вимірюють потенціал інших редокс-пар. Фактично в електрохімічній комірці вимірюють різницю потенціалів між індикаторним і стандартним водневим електродами. ОВ пара може складатися з форм, які знаходяться в одному агрегатному стані, наприклад рідкому – $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, і в різних, наприклад, рідкому і твердому – $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$. Залежно від цього визначення стандартного ОВ потенціалу різних пар дещо відрізняється через різну техніку його вимірювання.

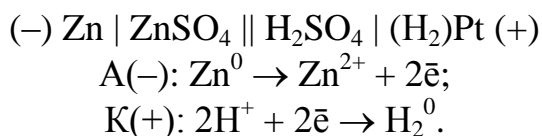
Стандартний (нормальний) ОВ потенціал редокс-пар E^0 , які містять метал (електронеутральний), – це різниця потенціалів, які виникають між металом, зануреним у розчин своєї солі (з активністю іона металу 1 моль/л) і стандартним водневим електродом при 25°C.

Стандартний потенціал редокс-системи використовують в якості об'єктивної характеристики окисно-відновних властивостей сполук. Чим більше позитивне значення стандартного потенціалу, тим сильніше окислювач. У той же час відновлені форми сильних окислювачів мають слабо виражені відновні властивості і, навпаки, окислені форми сильних відновників мають слабкі окислювальні властивості. Таким чином, окислювально-відновні реакції протікають в бік утворення більш слабких окислювачів і відновників з сильніших.

Порівняння величин стандартних потенціалів може бути використано для передбачення напрямку окисно-відновної реакції.

Однак слід враховувати, що стандартні потенціали можуть значно відрізнятися від реальних і напрямок реакції може змінюватися.

Для визначення потенціалу пари E^0 (Zn^{2+}/Zn^0) складають гальванічний елемент:



Якщо електрони переходять від водневого електроду до металевого, то потенціал береться з позитивним знаком; якщо ж від металевого до водневого, то потенціал пари умовно приймають за негативну величину.

За значенням і при порівнянні E^0 редокс-пари можна визначити принципову можливість проходження ОВ реакції. Наприклад, порівняння значень E^0 при взаємодії пар Fe^{2+}/Fe^0 ($E^0 = -0,44$ В) і Cu^{2+}/Cu^0 ($E^0 = +0,34$ В) показує, що окислювачем всюди буде форма Cu^{2+} , відновником – Fe^0 , так як потенціал другої системи більше потенціалу першої системи:



Напрямок проходження реакції залежить від значення електрорушійної сили (ЕРС):

$$ЕРС = E^0(\text{окислювача}) - E^0(\text{відновника}). \quad (9.4)$$

Якщо $ЕРС > 0$, то проходить пряма реакція. Якщо $ЕРС < 0$, то зворотна реакція.

В разі Fe^0 і Cu^{2+} :

$$ЕРС = +0,34 - (-0,44) = +0,78 \text{ В.}$$

Чим більше ЕРС, тим енергійніше проходить взаємодія.

Стандартні ОВ потенціали визначають при активності рівній 1 моль/л. При інших значеннях активності потенціали необхідно розраховувати за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (9.5)$$

Перейдемо від натурального логарифма до десяткового:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (9.6)$$

об'єднаємо константи:

$$\frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 0,059 \text{ В} \quad (9.7)$$

і отримаємо (при $t = 25^\circ\text{C}$):

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (9.8)$$

При $a_{Ox} = a_{Red}$: $lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = 0$, тоді $E = E^0$.

У тому випадку, якщо одна з форм знаходиться в твердій або газоподібній фазах, то в рівняння Нернста підставляють тільки значення активності тієї форми, яка знаходиться в рідкій фазі:

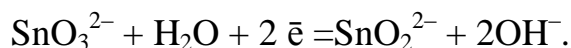
$$E_{Fe^{2+}/Fe^0} = E_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot lg a_{Fe^{2+}},$$

$$E_{Cl_2/2Cl^-} = E_{Cl_2/2Cl^-}^0 - \frac{0,059}{2} \cdot lga_{Cl^-}^2.$$

Якщо при переході однієї форми в іншу беруть участь іони або молекули води, то активність іонів теж вводять до складу окисленої або відновленої форм. Складають електронно-іонне рівняння окислення або відновлення:



$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \cdot lg \frac{a_{MnO_4^-} a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}}.$$

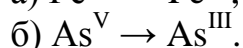
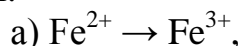


$$E_{SnO_3^{2-}/SnO_2^{2-}} = E_{SnO_3^{2-}/SnO_2^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot lg \frac{a_{SnO_3^{2-}}}{a_{SnO_2^{2-}} \cdot a_{OH^-}^2}.$$

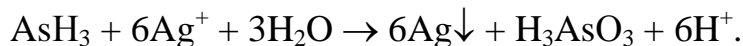
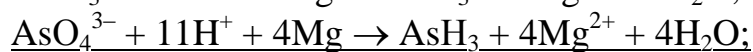
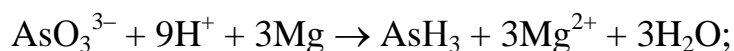
Застосування:

Окислювально-відновні реакції широко використовуються в якісному і кількісному аналізі. У якісному аналізі вони використовуються для:

1. Переведення сполук з нижчих ступенів окислення до вищих і навпаки:



2. Для виявлення іонів, які дають характерні реакції з окислювачем або відновником:



3. Для відділення іонів, які окислюються або відновлюються з утворенням малорозчинних сполук.



4. У кількісному аналізі – окислювально-відновне титрування і деякі електрохімічні методи.

Так реакції окислення пероксидом водню в лужному середовищі використовуються в аналізі катіонів IV аналітичної групи для переведення сполук Sn(II), As(III), Cr(III) в гідроксо- і оксоаніони цих елементів у вищих ступенях окиснення.

Окислювально-відновні реакції широко використовують не тільки в якісному аналізі катіонів, а й в аналізі аніонів.

Так в ході аналізу на аніони виконують пробу на аніони-окисники ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , NO_3^-) дією розчину КІ в кислому середовищі в присутності хлороформу. При цьому утворюється вільний йод, що забарвлює шар хлороформу в червоно-фіолетовий колір.

Крім того, проводять пробу на аніони-відновники ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , I^- , NO_2^-), засновану на знебарвленні розчину йоду в слабкокислому середовищі (за винятком AsO_3^{3-} , які виявляють в слабколужному середовищі).

На окисно-відновних реакціях заснована проба з концентрованою H_2SO_4 (Cl^- , Br^- , I^- , CrO_4^{2-} , NO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ та ін.), при цьому виділяються газоподібні продукти (Cl_2 , I_2 , CO_2 та ін.).

Для виявлення таких аніонів-відновників, як SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ і NO_2^- використовують реакції, в результаті яких знебарвлюються розчини KMnO_4 .

9.2 Константа рівноваги окислювально-відновних реакцій

У багатьох випадках необхідно знати не тільки напрямок окисно-відновної реакції, але і наскільки повно вона протікає. Так в кількісному аналізі використовують ті реакції, які практично протікають на 100% (або наближаються до цього). Ступінь протікання реакції визначається константою рівноваги.

Повнота проходження ОВ реакції визначається константою рівноваги:

$$k\text{Ox}_1 + l\text{Red}_2 = k\text{Red}_1 + l\text{Ox}_2. \quad (9.9)$$

$$k\text{Ox}_1 + n\bar{e} = k\text{Red}_1; \quad E_1 = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}^k}{a_{\text{Red}_1}^k} \quad (9.10)$$

$$l\text{Red}_2 + n\bar{e} = l\text{Ox}_2; \quad E_2 = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}^l}{a_{\text{Red}_2}^l} \quad (9.11)$$

При рівновазі $E_1 = E_2$:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}^k}{a_{\text{Red}_1}^k} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}^l}{a_{\text{Red}_2}^l} \quad (9.12)$$

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}^l a_{\text{Red}_1}^k}{a_{\text{Red}_2}^l a_{\text{Ox}_1}^k} \quad (9.13)$$

$$\frac{a_{\text{Ox}_2}^l a_{\text{Red}_1}^k}{a_{\text{Red}_2}^l a_{\text{Ox}_1}^k} = K_{\text{равн}} \quad (9.14)$$

Тоді:

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{n} \cdot \lg K_{\text{равн}} \quad (9.15)$$

тому:

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n}{0,059} \quad (9.16)$$

звідси:

$$K_{\text{равн}} = 10^{\frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n}{0,059}} \quad (9.17)$$

n – загальне число електронів, які беруть участь в реакції. Реакції, які проходять повністю, повинні мати константу більше 10^8 (за умови зв'язування 99,99% початкових речовин).

Тобто:

$$\frac{(E_1^0 - E_2^0)}{0,059} \geq 8. \quad (9.18)$$

При $n = 1$: $\Delta E^0 \geq +0,4$ В;

При $n = 2$: $\Delta E^0 \geq +0,2$ В.

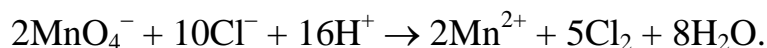
З останнього рівняння випливає, що чим більше різниця потенціалів ($E_{\text{Ох}}^0 - E_{\text{Red}}^0$), тим більше константа рівноваги і тим повніше буде протікати реакція зліва направо. Однак слід пам'ятати, що велике значення константи рівноваги не свідчить про високу швидкість протікання процесу.

На швидкість протікання реакції впливають такі фактори, як механізм реакції, концентрація реагентів, температура розчину, наявність каталізаторів або інгібіторів.

Швидкість реакції зростає при збільшенні концентрації реагентів, а також при підвищенні температури. Зазвичай збільшення температури на 10° призводить до прискорення реакції в 2 – 4 рази. Так, наприклад, при взаємодії перманганату калію з розчином щавлевої кислоти реакція йде повільно і для її прискорення розчин підігривають.

Крім того, ця реакція відноситься до автокаталітичних (каталізатором є один з продуктів реакції – іони Mn^{2+}).

У ряді випадків мають місце так звані зв'язані або індуковані окислювально-відновні реакції: наприклад, при окисленні перманганатом калію іонів Fe^{2+} в розчині, підкисленим соляною кислотою, частина перманганату калію витрачається на окислення хлориду:



За відсутності іонів Fe^{2+} ця реакція не протікає, хоча різниця стандартних потенціалів дозволяє її протікання. Для запобігання побічної реакції вказаний процес проводять в розчинах, що підкисляють сірчаною кислотою.

9.3 Вплив різних факторів на величину електродного потенціалу

На величину реального потенціалу впливають такі фактори, як рН середовища, концентрації реагентів, комплексоутворення, утворення осадів і ін.

Слід зазначити, що рН середовища впливає на реальний потенціал не тільки в тих випадках, коли концентрації H^+ і OH^- іонів входять в рівняння Нернста, але іноді і в випадках їх відсутності в цьому рівнянні.

Це може бути пов'язано зі зміною форми існування іонів в розчині (вплив на гідролитические і інші рівноважні процеси).

Як зазначалося, потенціал редокс-пари $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ залежить від концентрації іонів водню (зазначена величина може змінюватися від 1,51 В до 1,9 В), в зв'язку з чим цю властивість використовують для фракціонованого окислення галогенід-аніонів до вільних галогенів.

Так при рН від 5 до 6 перманганат окисляє лише йодиди ($E^0_{I_2/2I^-} = 0,53$ В), при рН 3 окислюються броміди ($E^0_{Br_2/2Br^-} = 1,06$ В) і тільки при значно більш високій кислотності окислюються хлориди ($E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,395$ В).

1) *Вплив іонної сили розчину.*

Зміна іонної сили розчину викликає зміну коефіцієнтів активності іонів. Заряд іона окисленої форми зазвичай відрізняється від заряду відновленої форми, тому їх активності змінюються по-різному. Якщо при цьому відношення активностей у формулі Нернста збільшується, то редокспотенціал збільшується і навпаки.

Вплив іонної сили розчину враховують, застосовуючи реальні потенціали:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[OX]f_{Ox}}{[Red]f_{Red}} = \\ &= E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}. \end{aligned} \quad (9.19)$$

$$E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} = E^{0,\phi}.$$

$E^{0,\phi}$ – формальний (реальний) стандартний потенціал, який включає вираз, що містить відношення коефіцієнтів активності. Це відношення постійне при постійній іонній силі розчину. Тому при $\mu = \text{const}$ наступні розрахунки можна вести:

$$E = E^{0,\phi} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}. \quad (9.20)$$

Для приблизних розрахунків часто застосовують формулу:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (9.21)$$

тобто замість реального стандартного потенціалу беруть нормальний стандартний ОВ потенціал.

2) *Вплив концентрації компонентів редокспари*

З рівняння Нернста видно, що $E = f(C_{Ox}, C_{Red})$. Збільшення C_{Ox} і зменшення C_{Red} призводить до збільшення потенціалу і навпаки. Якщо

окисленої форми в 100 разів більше концентрації відновленої форми, то потенціал перевищує реальний стандартний потенціал на $\frac{0,059}{n} \cdot \lg 100 = 0,12/n$ В.

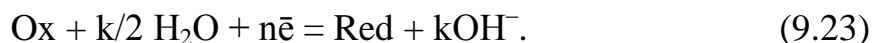
Так, зміна співвідношення концентрацій викликає відносно невелику зміну потенціалу. Тому можна сказати, що **головну роль в значенні потенціалу відіграє реальний стандартний потенціал**, тобто хімічна природа компонентів редокспари.

3) Вплив рН розчину.

У більшості випадків у водних розчинах в редокс-переходах беруть участь іони гідроксонію або гідроксид-іони. При цьому іони гідроксонію беруть участь в процесах відновлення окисленої форми:



а гідроксид-іони – в процесах окислення відновленої форми:



В обох випадках при врахуванні впливу рН розчину зручно користуватися реальними стандартними потенціалами:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox}} a_{\text{H}^+}^k}{a_{\text{Red}}} = \\ &= E_{\frac{\text{Ox}}{\text{Red}}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f_{\text{Ox}} f_{\text{H}^+}^k}{f_{\text{Red}}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + \frac{0,059}{n} \\ &\cdot \lg [\text{H}^+]^k = E^{0,\phi} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \end{aligned} \quad (9.24)$$

де:

$$\begin{aligned} E^{0,\phi} &= E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f_{\text{Ox}} f_{\text{H}^+}^k}{f_{\text{Red}}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [\text{H}^+]^k = \\ &= E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f_{\text{Ox}} f_{\text{H}^+}^k}{f_{\text{Red}}} - \frac{0,059k}{n} \cdot \text{pH}. \end{aligned} \quad (9.25)$$

Чим нижче рН розчину, тим вище реальний стандартний потенціал, тобто тим сильнішим окислювачем є окислена форма. Значення потенціалу пари в цих умовах залежить від співвідношення концентрацій обох форм редокс-пари:

$$E = E^{0,\phi} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} . \quad (9.26)$$

Існує таке правило для створення реакційного середовища, необхідного для оптимального перебігу процесу: якщо в результаті окислювально-відновної реакції накопичуються H^+ – або OH^- – іони, то необхідно створити середовище, яке володіє протилежними властивостями (лужну або кислу відповідно).

Крім того, для реакції потрібно брати компоненти (окислювач і відновник), які реагують в однаковому середовищі. В іншому випадку може мати місце гальмування процесу.

Якщо в редокс-переході беруть участь гідроксид-іони, то маємо:

$$K_b = [H^+][OH^-], [OH^-] = K_b/[H^+], 1/[OH^-] = [H^+]/K_b. \quad (9.27)$$

і тоді:

$$\begin{aligned} E &= E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red} a_{OH^-}^k} = \\ &= E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red} f_{OH^-}^k} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \\ &+ \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{1}{[OH^-]^k} = E^{0,\phi} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}, \end{aligned} \quad (9.28)$$

Визначимо вираз для формального потенціалу:

$$\begin{aligned} E^{0,\phi} &= E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red} f_{OH^-}^k} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg K_b - \frac{0,059}{n} \cdot \lg [H^+]^k \\ &= E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red} f_{OH^-}^k} + \frac{0,826}{n} - \frac{0,059k}{n} \cdot pH. \end{aligned} \quad (9.29)$$

І, як і в попередньому випадку:

$$E = E^{0,\phi} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}. \quad (9.30)$$

4) Вплив реакцій осадження

Конкурентна реакція осадження може сильно вплинути на величину потенціалу внаслідок різкого зменшення концентрації одного з компонентів пари. Вплив конкурентних реакцій осадження враховують за допомогою K_S^0 осадів.

Для рівноваги:



звідки:

$$[Ox] = K_S^0 / [\text{осаджувач}]. \quad (9.32)$$

Одночасно:

$$Ox + ne = Red; \quad E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}. \quad (9.33)$$

Тоді:

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \left(\frac{K_S^0}{[\text{осаджувач}][Red]} \cdot \frac{f_{Ox}}{f_{Red} f_{Oc}} \right) = \quad (9.34)$$

$$\begin{aligned}
&= E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg K_S^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}f_{Oc}} - \frac{0,059}{n} \\
&\quad \cdot \lg [Red][\text{осаджувач}] = \\
&= E^{0,\Phi} - \frac{0,059}{n} \cdot \lg [Red][\text{осаджувач}];
\end{aligned}$$

де:

$$E^{0,\Phi} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}f_{Oc}} + \frac{0,059}{n} \lg K_S^0. \quad (9.35)$$

І в кінцевому підсумку:

$$E = E^{0,\Phi} - \frac{0,059}{n} \cdot \lg [Red][\text{осаджувач}]. \quad (9.36)$$

5) Вплив комплексоутворення

Цей вплив дуже істотний. Наприклад, в разі титрування іонів Fe^{2+} біхроматом додавання H_3PO_4 дозволяє пов'язувати окислену форму Fe^{3+} в комплекс, внаслідок чого дуже збільшується величина стрибка титрування.

Кількісні характеристики впливу були розглянуті при вивченні реакцій комплексоутворення (розд. 8).

ЛІТЕРАТУРА

1. Слободнюк, Р. Є. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції: навчальний посібник / Р. Є. Слободнюк, А. Б. Горальчук. – К: Видавничий дім «Кондор», 2018. – 336 с.
2. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – Навчально-методичний посібник. – К.: ЦУЛ. – 2002. – 524 с.
3. Федущак Н.К. Аналітична хімія: Підручник / Н.К. Федущак, В.О. Калібабчук – Вінниця: Нова Книга, 2012. – 640 с.
4. Алемасова А.С. Аналітична хімія: підручник для вищих навчальних закладів / А.С. Алемасова, В.М. Зайцев, Л.Я. Єнальєва, Н.Д. Щепіна, С.М. Гождзінський | Під ред. В.М. Зайцева. – Донецьк: «Ноулідж», 2010. – 417 с.
5. Габ А.І. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: Навчальний посібник / А.І. Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев – К: Університет Україна, 2018. – 396 с.

Навчальне видання

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
Частина 1. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Стислий конспект лекцій

**для студентів спеціальності 102 «Хімія»
денної форми навчання**

Укладач Холмовой Юрій Петрович

За авторським редагуванням