

## Основы химического анализа

Определение состава и качества природных вод и установление контроля за сточными водами невозможно без использования методов аналитической химии.

**Аналитическая химия (АХ) или аналитика** – это наука об определении химического состава веществ и отчасти их химического строения. АХ наряду с другими разделами химии (общая, неорганическая, органическая, физическая, коллоидная) является частью химической науки. Особенность аналитики состоит в огромном практическом значении в жизни современного общества, т.к. именно эта дисциплина создает методы и средства для химического анализа и в значительной степени определяет общий прогресс в науке и технике. Создание и совершенствование методов и средств анализа является главным содержанием АХ. **Средства анализа** – это реактивы, стандартные образцы, приборы и др. **Методы анализа** – это универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава вещества. Метод анализа – это принцип, положенный в его основу (пример: спектроскопические, электрохимические, хроматографические методы). Методы АХ позволяют дать ответ на вопрос: из чего состоит данное вещество, какие компоненты (составные части) входят в его состав?

Задачи аналитической химии включают в себя: 1) установлением химического состава вещества, 2) в отдельных случаях и установление структуры молекул, твердых тел 3) контроль производственных процессов 4) экологический контроль объектов окружающей среды 5) создание новых методов и средств анализа

б) разработка теоретических основ химического анализа.

Основная тенденция современной аналитики – все возрастающая роль инструментальных методов анализа. В последние десятилетия аналитическая химия переживает период бурного развития: ежегодно возникают десятки новых методов исследования, основанных на сложных физических явлениях и высоких технологиях приборостроения. Изучить в данном курсе все современные методы исследования невозможно. В данном курсе будут рассмотрены основы классических и физико-химических методов исследования с единых позиций, основанных на фундаментальных химических законах, составляющих теоретическую базу аналитической химии.

### **Основные понятия аналитической химии:**

Предмет аналитического исследования называется **пробой** или **образцом**. Примеры: сточная или минеральная вода, руда, строительный материал или объект неизвестной химической природы.

**Химический анализ** – это совокупность действий, которые имеют своей целью получение информации о химическом составе объекта.

В зависимости от поставленной аналитической задачи выполняют: **элементный, молекулярный, вещественный, фазовый** и другие виды анализа.

Очень часто под химическим анализом подразумевают определение элементного состава образца. Такой вид анализа называют **«элементным»** (дает ответ на вопрос: из каких химических элементов состоит данное вещество?).

Пример: Выполнен элементный анализ неизвестного органического соединения.

В результате было установлено, что анализируемое вещество содержит 4 химических элемента: углерод, водород, азот и кислород.

**Массовые доли элементов равны  $\omega\%$ : 58,54; 4,07; 11,38; 26,01**  
(данные элементного анализа)

	C	H	N	O
(атомные массы) $A_r$	12,01	1,00	14,01	15,99

В результате химического расчета установлена брутто-формула соединения  $C_6H_5NO_2$  (нитробензол).

**Молекулярный анализ** состоит в обнаружении и определении индивидуальных химических соединений. Пример: анализ смеси газов при определении состава воздуха. Необходимо при этом, определить как основные компоненты:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , инертные газы, озон, так и примеси: оксиды азота и серы ( $NO_2$ ,  $NO$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ).

В **вещественном анализе** определяют в какой форме присутствует искомый компонент (степень окисления или валентность) и каково его содержание. Пример: Медь может присутствовать в минералах в виде оксида  $CuO$  или сульфида  $CuS$  или же в виде смеси этих двух соединений.

**Фазовый анализ** включает в себя анализ различных включений в неоднородном объекте (руда, минералы).

Наиболее распространенная **современная классификация методов АХ**:

1) **Химические методы исследования**, их ещё называют классическими: гравиметрия, титриметрия. В основе классических химических методов должна лежать химическая реакция (обязательное условие).

2) **Физико-химические методы анализа** – базируются на измерении физических характеристик вещества. Обязательный этап определения – химическая реакция. Пример: группа электрохимических, хроматографических методов анализа.

3) **Физические методы анализа** – основаны на измерении физических характеристик вещества. Пример: рентгеновские методы анализа.

Две последние группы методов часто объединяют под одним общим названием: **инструментальные методы исследования**.

Классификация методов может базироваться на масштабе работы, объеме или массе пробы. В таблице 1 приведены диапазоны массы и объемы растворов пробы, рекомендуемые комиссией по аналитической химии Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК)

Табл. 1 Масштабы аналитического эксперимента.

Термин	Масса пробы, г	Объем раствора, мл
Макроанализ	> 0,1	10 до 1000
Полумикроанализ	0,1 – 0,01	1 - 10
Микроанализ	<0,01	0,01 - 1
Субмикроанализ	$10^{-3} - 10^{-4}$	< 0,01
ультрамикроанализ	< $10^{-4}$	< 0,001

При выполнении анализа перед исследователем стоят две основные задачи: обнаружение элементов в образце и установление количественных соотношений между ними. Первая задача решается методами **качественного анализа**, вторая – **количественного анализа**. Задача качественного анализа состоит в обнаружении компонентов (элементов, ионов, функциональных групп, индивидуальных химических соединений), содержащихся в исследуемом образце.

Качественный анализ позволяет установить состав образца с точки зрения его химической природы. Задача количественного анализа состоит в определении количественных соотношений между составными частями исследуемой пробы. Результаты количественного анализа часто выражают в массовых долях или процентах ( $\omega$ ). Например, в цементном производстве методы количественного анализа позволяют определять содержание диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ , оксидов кальция  $\text{CaO}$ , магния  $\text{MgO}$ , алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др.

Традиционный курс АХ начинается с изучения принципов и приемов качественного анализа, далее – количественного. Связано это с ходом аналитических исследований неизвестного соединения. В начале аналитик устанавливает, из каких элементов (или ионов) состоит данное вещество, затем определяют их количественные соотношения. В случае если качественный состав соединения известен, тогда сразу приступают к количественному анализу, используя соответствующий

метод анализа. В настоящее время, многие инструментальные методы анализа производят одновременно качественный и количественный анализы. Теоретические основы этих двух разделов едины.

**Предметом качественного анализа является идентификация и определение состава вещества или смеси веществ.**

**Идентификация** – это установление (отождествление) идентичности (тождества) исследуемого химического соединения с уже известным веществом путем сравнения их физических и химических свойств. В случае анализа неорганических веществ идентификация может быть выполнена с помощью химических реакции катионов и анионов (так называемых аналитических реакциях). Идентификация органических веществ в лабораторных условиях часто производится путем определения физических констант (например, температуры плавления) и сравнения полученных данных с литературными.

Любой метод анализа основан на получении сигнала при воздействии на вещество. Сигнал, дающий информацию о химическом составе вещества, называется **аналитическим сигналом**. В химических методах обнаружения сигнал, возникающий в результате химической реакции, наблюдают, как правило, визуально (пример: выделение газа, осадка, изменение окраски и др.). В физических и физико-химических методах аналитический сигнал обычно получают и регистрируют с помощью специальной аппаратуры.

В качественном анализе помимо химических методов широко используются различные физико-химические и физические методы: оптические, электрохимические и хроматографические. Наиболее широкое распространение среди оптических методов получили эмиссионный спектральный анализ, пламенная фотометрия, спектрофотометрия, инфракрасная спектроскопия и др.

Для целей качественного анализа из хроматографических методов используют тонкослойную, бумажную, осадительную, газо-жидкостную, высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ). Из электрохимических методов в качественном анализе применяют полярографию. Использование физико-химических (инструментальных) методов с целью установления качественного состава объекта будет рассмотрено при изучении соответствующих тем.

Результат качественного анализа бывает двух видов: содержится данный компонент в анализируемой пробе (положительный результат) или нет (отрицательный результат). Величина аналитического сигнала служит критерием для принятия решения о наличии компонента в образце. В химических методах обнаружения основанием для принятия решения о присутствии компонента в образце является, например, ин-

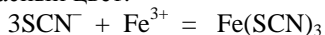
тенсивность окраски раствора. Если окраска раствора (или осадка) достаточно интенсивна, делается вывод о присутствии данного компонента в образце. Если же не наблюдается тех визуальных эффектов, которые предусмотрены по методике, делается вывод об отсутствии тех или иных компонентов. Однако, следует помнить, что результат качественного анализа зависит от возможностей выбранного метода. В случае выбора другой более чувствительной реакции (или другого более чувствительного метода, например, атомной спектроскопии) возможно обнаружение более низких содержаний данного компонента. Правильней говорить о том, что данный отрицательный результат свидетельствует не об абсолютном отсутствии компонента, а о невозможности его обнаружения выбранным методом или о том, что его содержание не превышает ту или иную границу, называемую пределом обнаружения. **Предел обнаружения** – это наименьшее количество или концентрация компонента, которое может быть обнаружено с помощью данной методики (реакции).

**Качественный химический анализ** основан, главным образом, на так называемых **качественных аналитических реакциях (или просто аналитических реакциях)**. Их ещё называют реакциями обнаружения. Эти реакции сопровождаются визуальным эффектом (видимыми изменениями): выделением осадка определенного цвета и формы (аморфный или кристаллический), или наоборот растворением осадка, выделением газов (со специфическими физическими и химическими свойствами), а так же изменением цвета раствора. Примеры качественных реакций:



При смешении растворов оксалата аммония и любой растворимой соли кальция выделяется в осадок оксалат кальция белого цвета. В данном случае выделение белого осадка из прозрачных растворов реагентов является аналитическим сигналом.

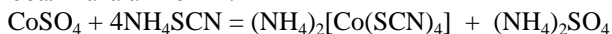
2) Взаимодействие тиоцианата аммония с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к образованию комплексных соединений кроваво-красного цвета. В данном случае аналитический сигнал – изменение окраски раствора на красный цвет:



Качественных реакций не так много, поскольку они должны удовлетворять ряду жестких требований, например, они должны протекать достаточно быстро и полно. Качественные реакции и условия их выполнения подробно описаны во многих практических руководствах по аналитической химии.

По способу выполнения качественные реакции делятся на реакции «мокрым» и «сухим» путем. Реакции «сухим» способом можно выполнять, используя пирохимические приемы и метод растирания. Пирохимические приемы включают в себя: пробы на окрашивание пламени, получение цветных стекол (перлов), рассмотрение металлических «корольков». Пробы на окрашивание пламени можно выполнить в любой лаборатории, они легки в исполнении и дают хороший результат, обычно их используют в качестве предварительного исследования пробы. Известно, что катионы щелочных и щелочноземельных металлов окрашивают пламя в различные цвета, окраска которого не исчезает в течение некоторого времени. Например, ярко-малиновый цвет пламени придает катион лития Li, желтый – натрия Na, фиолетовый – калия K, кирпично-красный – кальция Ca, карминово-красный – стронция Sr, желто-зеленый – бария Ba.

Перлы готовят сплавлением исследуемого вещества с бурой в ушке платиновой проволоки над пламенем. Окраска перла указывает на присутствие того или иного металла, хром окрашивает перл в зеленый цвет, кобальт – в синий, марганец – в фиолетовый. Метод растирания исследуемого вещества с твердым реактивом применяют в тех случаях, когда при растирании образуются окрашенные соединения или выделяются газы. Пример: образование синей комплексной соли тетрааминакобальтата аммония:



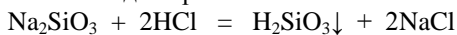
Если исследуемое вещество содержит железо (III) то при растирании получается красно-бурое окрашивание. При растирании солей аммония с гидроксидом кальция выделяется аммиак, обнаруживаемый по характерному резкому запаху.

Анализ «сухим» способом используют в основном в полевых условиях для анализа минералов и руд.

Наибольшее значение имеют реакции «мокрым» путем. При этом, анализируемую пробу предварительно необходимо растворить в воде. Если объект не растворится в воде, тогда используют растворы кислот или щелочей. В отдельных случаях производят сплавление анализируемой пробы со щелочами, при этом получают плав, который уже растворяется в воде или в кислоте.

В качественном анализе неорганических веществ преимущественно используют растворы кислот, щелочей и солей, большинство из которых являются электролитами. В этом случае химический анализ водных растворов сводится к открытию отдельных ионов (катионов и анионов), а не элементов или индивидуальных соединений. Качественные реакции основных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{K}^+$ ,

Na<sup>+</sup>) и анионов (SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>), имеющих важнейшее значение, в анализе строительных материалов подробно изложены в практических руководствах по аналитической химии. Многие из этих аналитических реакций используются в инструментальных и классических химических методах для количественного определения ионов. Примеры: приведенная выше реакция образования кроваво-красного комплекса роданида железа (III) используется для количественного определения ионов железа методом фотоэлектроколориметрии. В качественном анализе силикат-ион можно легко обнаружить действием разбавленных растворов кислот. При этом выделяется белый студенистый осадок кремниевой кислоты:

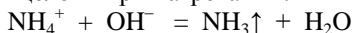


Эта же реакция используется в количественном анализе (определение содержания диоксида кремния в цементных материалах гравиметрическим способом).

Обнаружение элементов при совместном присутствии можно проводить дробным и систематическим методами анализа.

**Дробным** называется анализ, основанный на применении реакций, при помощи которых можно в любой последовательности обнаружить искомые ионы в присутствии всех остальных компонентов системы. Для этого используют специфические и селективные реакции.

**Специфическими реакциями** (реагентами) называются реакции (реагенты), позволяющие обнаружить данный ион (или вещество) в присутствии других ионов или веществ. Таких реакций немного, Примеры – синее окрашивание раствора крахмала в присутствии молекулярного йода; выделение аммиака из растворов его солей под действием щелочи при нагревании:

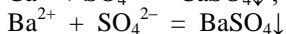
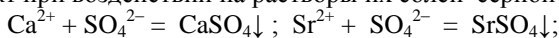


**Селективные (или избирательные) реакции** (реагенты) позволяют обнаружить несколько ионов или веществ. Таких реакций значительно больше, чем специфических. Селективные реакции дают сходный внешний эффект с несколькими ионами, пример: Реактив Чугаева (органический реагент - диметилглиоксим) реагирует с ионами железа (II) и никеля (II) с образованием комплексных соединений красного цвета.

**Систематический анализ** позволяет определять искомые ионы только после предварительного их разделения, с тем, чтобы устранить мешающее действие других ионов. В основе этого анализа лежит деление ионов на аналитические группы. Каждая группа обладает определенными общими химическими свойствами. Сложную по составу

смесь предварительно разделяют с помощью **групповых реагентов** на группы и подгруппы. Например, групповым реагентом

на ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  является раствор серной кислоты, поскольку все перечисленные ионы металлов дают сходный аналитический эффект при воздействии на растворы их солей серной кислоты:



В результате образуются нерастворимые в воде осадки белого цвета.

Систематический анализ сложной смеси выполняется в строго определенной последовательности в соответствии со схемой анализа, соответствующей своему названию. Обычно свое название систематические методы анализа получают по применяемым групповым реагентам: **сероводородная** схема анализа, **кислотно-щелочная**, **аммиачно-фосфатная** и другие. В ходе анализа каждый ион обнаруживают только после того, как будут обнаружены и удалены все мешающие его определению ионы.

Дробный анализ гораздо более экспрессен, менее трудоемок, чем систематический анализ. Недостаток дробного анализа состоит в том, что специфических реакций немного, поэтому возможности этого метода ограничены.

Систематический анализ гораздо более трудоемок, но универсален. В настоящее время систематический метод анализа значительно утратил свое практическое применение, однако он имеет огромное учебно-методическое значение. В настоящем курсе он подробно не рассматривается.

### **ТЕМА: Теоретические основы аналитической химии.**

Вопросы: Закон действующих масс. Химическое равновесие.

Теория Дебая-Хюккеля. Химическое равновесие в реальных системах (с учетом электростатических и химических взаимодействий).

Термодинамические и концентрационные константы равновесий.

Теория химического анализа основана на законах химического равновесия, так как большинство реакций, используемых в анализе, являются обратимыми.

Из курса неорганической химии известно, что обратимые реакции протекают одновременно в двух противоположно направленных направлениях:





В результате протекания обратимой реакции устанавливается **подвижное химическое равновесие**, при котором в системе в тех или иных количествах присутствуют все участвующие в реакции вещества (как исходные, так и продукты их взаимодействия). Химические равновесия играют большую роль не только в классических, но и в спектроскопических, электрохимических, хроматографических методах анализа.

Фундаментальным законом химического равновесия является закон действующих масс, который гласит: **Для идеальных систем в состоянии химического равновесия отношение произведения концентраций продуктов реакции в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данных температуре, давлении и в данном растворителе.**

Идеальными называются системы, в которых между компонентами не действуют силы притяжения и при смещении которых не происходит никакого изменения энергии системы. На практике идеальные системы не встречаются. К ним приближаются бесконечно разбавленные растворы.

Данная величина, характеризующая постоянство соотношений равновесных концентраций реагентов (при постоянной  $T, P$ ) была названа Вант-Гоффом (выдающимся голландским физико-химиком) **константой химического равновесия или просто константой равновесия**. Обозначается данная величина символом **K**.

Для химической реакции вида:  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$  выражение константы равновесия имеет вид: 
$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

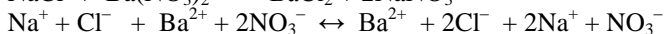
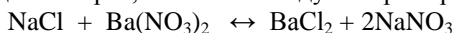
где квадратные скобки  $[A]$  обозначают равновесные концентрации веществ, выраженные в единицах молярности. Например:  $[C]$  – концентрация вещества  $C$  в состоянии химического равновесия, выраженная в моль/л.

Сущностью закона действия масс является независимость величины константы равновесия  $K$  от концентрации раствора (или реагентов).

Константа равновесия зависит только от природы веществ и имеет постоянное значение при данных условиях ( $T, P$ ), т.е. является функцией температуры и давления  $K = f(T, P)$ . Знание числового значения константы химического равновесия  $K$  позволяет оценить направление и глубину протекания химической реакции, т.е. это количественная оценка равновесия. Если  $K > 1$ , это благоприятствует протеканию ре-

акции в прямом направлении (слева направо), если  $K < 1$  – в обратном (справа налево).

Если же  $K = 1$  в смеси находятся исходные вещества и продукты реакции приблизительно в эквивалентных количествах, про такие реакции говорят, что «они не идут». Пример:



Для аналитических реакций важна полнота их протекания, так как, чем выше степень превращения исходных веществ, тем меньше погрешность (ошибка) анализа. Чем больше численное значение  $K$ , тем полнее протекает реакция. Необходимо, чтобы прореагировало не менее 99,99 % исходного вещества или значение константы химического равновесия должно быть не менее  $10^{+8}$  ( $K \geq 10^{+8}$ ). В этом случае считается, что реакция практически необратима.

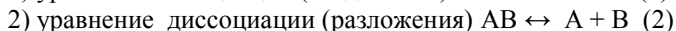
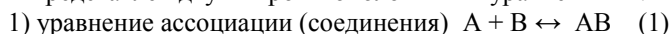
Константы химического равновесия для многих реакций имеют очень высокие или очень низкие значения, поэтому часто в справочной литературе приводят не только сами эти величины, но и их десятичные логарифмы или, же их показатели со знаком минус:  $\lg K$  и  $\text{p}K = -\lg K$ .

В аналитической практике используются разного вида константы равновесий. Необходимо научиться в них ориентироваться. **Вид константы равновесия определяется типом химической реакции и формой записи уравнения реакции.**

В аналитической химии используются 4 основных типа химических реакций:

1. Кислотно-основное взаимодействие;
2. Реакции комплексообразования
3. Равновесие в системе осадок–раствор (гетерогенные реакции);
4. Окислительно-восстановительное равновесие.

В каждом из перечисленных типов реакций константы равновесия имеют собственные названия и общепринятую форму записи. Рассмотрим некоторые общие закономерности. Один и тот же процесс может быть представлен двумя противоположными уравнениями:



В соответствии с этим существуют 2 вида констант одного и того же равновесия.

Для уравнения ассоциации (1) константа равновесия записывается в виде:

$$K_{\text{асс.}} = [\text{AB}] / [\text{A}] \cdot [\text{B}] ; \text{ это константа ассоциации.}$$

Для уравнения диссоциации (2) константа будет иметь следующий вид:

$K_{\text{дисс.}} = [A] \cdot [B] / [AB]$  и называться будет **константой диссоциации**.

Очевидно, что  $K_{\text{асс.}} = 1/K_{\text{дисс.}}$ . Константы ассоциации и диссоциации являются взаимно обратными величинами.

Из курса химии известно, что многие процессы протекают в несколько ступеней, то есть являются многоступенчатыми. Поэтому, каждая ступень будет характеризоваться своей константой равновесия:  $K_1$ ,  $K_2$  и т.д.

Константы равновесий, описывающие последовательные процессы ассоциации или диссоциации называются **ступенчатыми**. Константы равновесий, описывающие суммарный процесс ассоциации или диссоциации называются **общими**. **Общие константы равновесий равны произведению ступенчатых констант соответствующих равновесий**  $K_{\text{общ.}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$  и т.д.

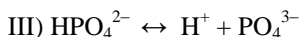
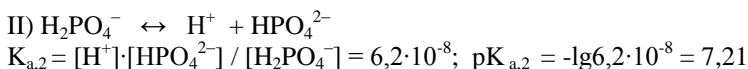
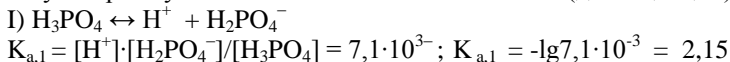
Рассмотрим применение закона действия масс к основным типам химических реакций, используемых в анализе: кисотно-основные равновесия, реакции комплексообразования и равновесия в гетерогенных системах (осадок - раствор).

В каждом из этих случаев будут получены константы равновесия, имеющие собственные названия. Реакции окисления-восстановления будут рассмотрены отдельно.

### Реакции кислотно-основные

Традиционно эти реакции записывают как процессы диссоциации. Для кислот константы равновесия носят названия **констант кислотности**  $K_a$ , а для оснований – **константы основности**  $K_b$ . Ранее они обозначались как константы диссоциации (или ионизации). Для диссоциации многоосновных кислот принято использовать только ступенчатые константы! Общие константы в данном случае не применяются!

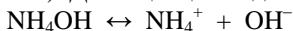
Примеры: 1) Фосфорная кислота является трехосновной, поэтому её диссоциация протекает по трем ступеням, соответственно существуют три ступенчатые константы кислотности (диссоциации).



$$K_{a,3} = [H^+] \cdot [PO_4^{3-}] / [HPO_4^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-13}; \quad pK_a = -\lg 5,0 \cdot 10^{-13} = 12,30$$

На основании величин констант кислотности фосфорной кислоты можно сделать вывод о том, что кислота является электролитом средней силы и её диссоциация протекает, в основном, по первой ступени. Диссоциация фосфорной кислоты по второй и третьей ступени значительно слабее, приблизительно в  $10^5$  и в  $10^{10}$  раз соответственно. Такие же выводы можно сделать на основании рассмотрения показателей кислотности.

2) Диссоциация водного раствора аммиака:



$$K_b = [NH_4^+] \cdot [OH^-] / [NH_4OH] = 1,76 \cdot 10^{-5}; \quad pK_b = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = 4,755$$

На основании величины константы основности раствора аммиака заключаем, что это слабый электролит и соответственно слабое основание, слабая щелочь.

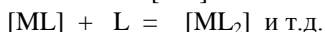
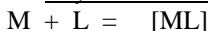
### Реакции комплексообразования

Константы равновесий реакций комплексообразования имеют специальное название – **константы устойчивости**.

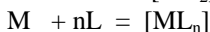
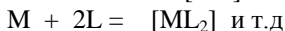
Реакции комплексообразования в настоящее время принято записывать как процессы ассоциации, и возможно использование как ступенчатых ( $K_1$ ,  $K_2$  и т.д.), так и общих констант устойчивости  $\beta$  (бэта).

Уравнения реакций комплексообразования принято представлять в следующем виде:

Ступенчатое комплексообразование:



Суммарные реакции комплексообразования:



Где, М – атом металла комплексообразователя; L – лиганды;  $[ML_n]$  – внутренняя сфера комплекса.

Пример:  $K_2$  – ступенчатая константа устойчивости,

$$K_2 = [ML_2] / [ML] \cdot [L]$$

Произведение констант ступенчатого комплексообразования равно общей (полной, суммарной) константе образования комплекса (полная константа устойчивости):

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

Например,  $\beta_2 = [ML_2]/[M] \cdot [L]^2$  и  $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$

**Чем больше константа устойчивости, тем прочнее комплекс в растворе, тем полнее ионы металла связываны в комплексное соединение.**

С увеличением числа присоединенных лигандов комплексообразующая способность центрального иона металла уменьшается. Уменьшаются также и значения ступенчатых констант устойчивости.

Ранее использовали **константы нестойкости** для комплексных соединений, которые обозначались  $K_{\text{нест}}$ : (через уравнения диссоциаций).

Константы устойчивости и константы нестойкости для одного и того же комплекса являются взаимнообратными величинами:  $K_{\text{нест}} = 1/K_{\text{уст}}$ .

Константы устойчивости комплексов часто имеют высокие значения, поэтому обычно приводят не величины самих констант, а их десятичные логарифмы  $\lg \beta$ ,  $\lg K_{\text{уст}}$ . Для констант нестойкости принято давать их показатели  $pK_{\text{нест}} = -\lg K_{\text{нест}}$ . Очевидно, что  $\lg K_{\text{уст}} = pK_{\text{нест}}$ : Десятичные логарифмы констант устойчивости равны показателям констант нестойкости для одного и того же комплекса.

Пример. Рассмотрим реакцию образования гидроксокомплекса алюминия:

1)  $Al^{3+} + OH^- = [Al(OH)]^{2+}$  (первая ступень комплексообразования)

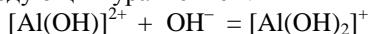
$$K_1 = [Al(OH)]^{2+} / [Al^{3+}] \cdot [OH^-] = 1,072 \cdot 10^9$$

$$\beta_1 = [Al(OH)]^{2+} / [Al^{3+}] \cdot [OH^-] = 1,072 \cdot 10^9$$

$$K_1 = \beta_1$$

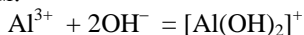
Ступенчатая константа устойчивости по первой ступени  $K_1$  равна общей константе устойчивости по первой ступени  $\beta_1$ .

2) Процесс комплексообразования по второй ступени описывается следующим уравнением:



$$K_2 = [Al(OH)_2]^+ / [Al(OH)]^{2+} \cdot [OH^-] = 4,677 \cdot 10^9$$

Составим общее уравнение комплексообразования по двум ступеням:



$$\beta_2 = [Al(OH)_2]^+ / [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^2 = 5,01 \cdot 10^{18}$$

Общая константа устойчивости по двум ступеням  $\beta_2$  равна произведению ступенчатых констант  $K_1$  и  $K_2$ :

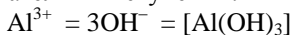
$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 1,072 \cdot 10^9 \cdot 4,677 \cdot 10^9 = 5,01 \cdot 10^{18}$$

3) Ступенчатый процесс комплексообразования по третьей ступени:



$$K_3 = [\text{Al}(\text{OH})_3] / [[\text{Al}(\text{OH})_2]^+ \cdot [\text{OH}^-]] = 1,995 \cdot 10^8$$

Составим общее уравнение комплексообразования по трем последовательным ступеням:



$$\beta_3 = [\text{Al}(\text{OH})_3] / [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 1 \cdot 10^{27}$$

Общая константа устойчивости по трем ступеням  $\beta_3$  равна произведению ступенчатых констант  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ :

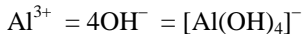
$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 5,01 \cdot 10^{18} \cdot 1,995 \cdot 10^8 = 1 \cdot 10^{27}$$

4) Ступенчатый процесс комплексообразования по четвертой ступени:



$$K_3 = [[\text{Al}(\text{OH})_4]^-] / [[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot [\text{OH}^-]] = 1 \cdot 10^6$$

Составим общее уравнение комплексообразования по четырем ступеням:



$$\beta_4 = [[\text{Al}(\text{OH})_4]^-] / [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^4 = 10^{33}$$

Общая константа устойчивости по четырем ступеням  $\beta_4$  равна произведению ступенчатых констант  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  и  $K_4$ :

$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 1 \cdot 10^{27} \cdot 1 \cdot 10^6 = 1 \cdot 10^{33}$$

Константы устойчивости комплексов часто имеют высокие числовые значения, поэтому в справочных таблицах, как правило, приводят не величины констант устойчивости, а их десятичные логарифмы (чаще всего, общих констант устойчивости). Зная связь общих и ступенчатых констант легко найти нужную величину.

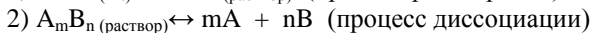
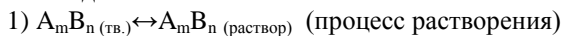
### **Гетерогенные равновесия в системе осадок-раствор.**

Закон действия масс применим как к гомогенным равновесиям, так и к гетерогенным. Гомогенная система – это система, состоящая только из одной фазы (Т, Ж, Г). Жидкие растворы – типичные гомогенные сис-

темы. Гетерогенная система – это система, состоящая из нескольких фаз. (Т/Ж, Т/Г, несмешивающиеся жидкости). Гетерогенное равновесие – это равновесие, устанавливающиеся на границе раздела фаз.

К гетерогенным равновесиям, имеющим наибольшее значение для химического анализа, относятся **реакции растворения и образования осадков**. Итогом таких реакций является установление равновесия между веществом в растворе и твердой фазой (осадком). Осадок малорастворимого соединения (твердая фаза) находится в равновесии с насыщенным раствором того же вещества (жидкости).

Рассмотрим насыщенный водный раствор малорастворимого соединения  $A_mB_n$ . Процесс растворения вещества  $A_mB_n$  можно представить 2 стадиями:



Если вещество  $A_mB_n$  - сильный малорастворимый электролит, существованием недиссоциированных молекул можно пренебречь:  $A_mB_n (тв.) \leftrightarrow mA + nB$

Применим закон действия масс к данной реакции, т.е. выразим соответствующую данному процессу константу химического равновесия:

$$K = [A]^m \cdot [B]^n / [A_mB_n (тв.)];$$

Концентрация твердой фазы является величиной постоянной, поэтому перемножим две константы и получим выражение константы равновесия в особой форме:

$$K \cdot [A_mB_n (тв.)] = K_s = [A]^m \cdot [B]^n$$

Данную константу называют **произведением растворимости**

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

Константа равновесия реакции осаждения – растворения носит название **произведение растворимости** и обозначается  $K_s$  (международное обозначение, символ s от англ. слова solution - раствор) или ПР (общепринятое обозначение в отечественной литературе).

Произведения растворимости для многих веществ имеют очень низкие значения, поэтому часто в справочной литературе приводят не только сами эти величины, но и их показатели:

$$pPR = -\lg PR$$

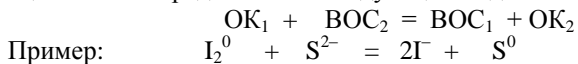
Примеры величин произведений растворимости нескольких малорастворимых соединений:

$$PR (HgS) = 4,0 \cdot 10^{-53} \quad pPR = 52,40;$$

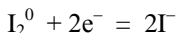
$$PR (CuI) = 1,1 \cdot 10^{-12} \quad pPR = 11,96$$

## Окислительно-восстановительное равновесие

Реакции окисления-восстановления происходят с переносом электронов, в результате чего изменяются степени окисления участников процесса. Схематично окислительно-восстановительную (или редокс-) реакцию можно представить в следующем виде:



В данной реакции иод  $\text{I}_2$  является окислителем (принимает электроны), при этом он восстанавливается до иодид-иона  $\text{I}^-$ , вместе они образуют окислительно-восстановительную пару ( $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ), условно обозначенную под номером 1:



Сульфид-ион  $\text{S}^{2-}$  является восстановителем (отдает электроны), при этом окисляется до серы, вместе они образуют окислительно-восстановительную пару,  $\text{S}^0/\text{S}^{2-}$ , обозначенную условно под номером 2:

$$\text{S}^{2-} = \text{S}^0 + 2\text{e}^-$$

**Для характеристики окислительно-восстановительной способности пары используют величину окислительно-восстановительного (или электродного) потенциала (E).** Данная величина оказалась гораздо более удобной в сравнении с константой равновесия окислительно-восстановительной реакции. Использование констант равновесия окислительно-восстановительных процессов для оценки способности пары к редокс-процессам не принято! С этой целью используют величины стандартных электродных потенциалов  $E^0$ . Электродные потенциалы, как для гомогенных, так и для гетерогенных систем описываются уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{OK}]}{[\text{BOC}]}$$

$E$  – равновесный электродный потенциал (В)

$E^0$  – стандартный электродный потенциал (В)

$R$  – универсальная газовая постоянная (8,3144 Дж·град.<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>)

$T$  – абсолютная температура (К)

$n$  – общее число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции

$F$  – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль

Постоянные величины констант и коэффициента перехода от натуральных логарифмов к десятичным (2,3) можно заменить температурным коэффициентом, равным при 298 К (25°C) 0,059. В этом случае уравнение Нернста примет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OK}]}{[\text{BOC}]}$$



Величины стандартных электродных потенциалов  $E^0$ , измеренные относительно стандартного водородного электрода приведены в справочниках (химических, технических и др.). Они не зависят от концентраций реагентов и определяются природой окислительно-восстановительной пары.

Приведем значения  $E^0$  для рассмотренных двух систем:

$$E^0(I_2^0 / 2I^-) = +0,536 \text{ В} \qquad E^0(S^0 / S^{2-}) = -0,476 \text{ В}$$

Следует запомнить, что по соглашению с ИЮПАК полуреакции в таблицах всегда записывают в форме восстановления (окислителя), т.е. вначале пишется окислитель (окисленная форма пары), через черту восстановитель (восстановленная форма пары):  $E^0(\text{ОК.} / \text{ВОС.})$

**Чем больше  $E^0$ , тем более сильным окислителем является окисленная форма пары, и тем более слабым восстановителем является её восстановленная форма.**

Исходя из приведенных данных можно сделать вывод, что  $I_2$  является гораздо более сильным окислителем, чем сера, а более сильным восстановителем является сульфид-ион  $S^{2-}$  в сравнении с иодид-ионом  $I^-$ .

**Окислительно-восстановительная реакция между двумя редокс-парами протекает в направлении образования более слабых окисленных и восстановленных форм.**

Другими словами, для определения направления окислительно-восстановительного процесса между двумя парами необходимо сравнить их стандартные потенциалы  $E^0_1(\text{ОК}_1/\text{ВОС}_1)$  и  $E^0_2(\text{ОК}_2/\text{ВОС}_2)$ .

Если  $E^0_1 > E^0_2$ , значит окислителем в реакции будет служить  $\text{ОК}_1$ , а восстановителем  $\text{ВОС}_2$ :  $\text{ОК}_1 + \text{ВОС}_2 = \text{ВОС}_1 + \text{ОК}_2$

Если  $E^0_2 > E^0_1$ , значит окислителем в реакции будет служить  $\text{ОК}_2$ , а восстановителем  $\text{ВОС}_1$ .  $\text{ОК}_2 + \text{ВОС}_1 = \text{ВОС}_2 + \text{ОК}_1$

Количественной характеристикой полноты протекания химической реакции является константа равновесия. Для окислительно-восстановительных процессов константу равновесия можно рассчитать, используя уравнение

$$\lg K = \frac{(E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восстм.}}) \cdot nF}{2,3RT}$$

где  $K$  - константа равновесия,  $E^0_{\text{окисл.}}$  и  $E^0_{\text{восстан.}}$  - соответственно стандартные окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций превращения окислителя и восстановителя.

Удобней пользоваться преобразованным уравнением:

$$\lg K = \frac{(E_{\text{окисл.}}^0 - E_{\text{восст.}}^0) \cdot n}{0,059}$$

В соответствии с приведенным уравнением, константа окислительно-восстановительного процесса  $K$  тем выше чем больше разность стандартных электродных потенциалов. Чем больше  $K$ , тем полнее и глубже протекает окислительно-восстановительная реакция.

Рассчитаем  $K$  для нашего случая, подставив все необходимые значения

$$\lg K = \frac{E^0(I_2^0/2I^-) - E^0(S^0/S^{2-}) \cdot 2}{0,059} = \frac{(0,536 - (-0,476)) \cdot 2}{0,059} = 34,305$$

$$\lg K = 34,305; K = 2 \cdot 10^{34}$$

На основании рассчитанной величины константы равновесия заключаем, что данная реакция практически необратима.

### Идеальные и реальные системы.

Рассмотренный закон действия масс был сформулирован для идеальных систем, которые на практике редко встречаются. Чаше всего аналитику приходится иметь дело с реальными системами, поведение которых значительно отличается от идеальных. В реальной системе, ионы и молекулы испытывают влияние со стороны окружающих их частиц, поэтому их поведение и отличается от идеального. В химических реакциях они ведут себя, так как будто их концентрация меньше или больше действительной. Поэтому для описания поведения ионов в реальных системах вместо концентрации используют величину, называемую **активностью (а)**. Активность была предложена американским ученым Г.Н. Льюисом.  $a = c$  (в идеальной системе),  $a < c$  (в реальной системе).

Отклонение поведения ионов от идеального может быть вызвано 2 основными причинами: электростатическими и химическими взаимодействиями между ионами в растворе.

### Влияние электростатических взаимодействий

Слабые электролиты при диссоциации дают незначительную концентрацию ионов, которые находятся на больших расстояниях друг от друга. Сильные электролиты при диссоциации дают высокие концентрации ионов, и расстояния между ионами невелики. Поэтому, диссоциация слабых электролитов приводит к установлению химического

равновесия в системе и характеризуется определенной константой равновесия  $K_{\text{дис}}$ . Для растворов слабых электролитов принято не учитывать действие электростатических сил.

Для растворов сильных электролитов действие электростатических сил значительно и диссоциация сильных электролитов закону действия масс не подчиняется, т.е. сильные электролиты констант диссоциации не имеют! Неподчинение растворов сильных электролитов закону действия масс в настоящее время объясняется с точки зрения **Теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля** (1923). Суть этой теории состоит в том, что каждый ион в растворе испытывает электростатические силы притяжения и отталкивания со стороны других ионов. Вследствие этого концентрация ионов одинакового заряда вблизи отрицательного иона уменьшается, в то время как концентрация ионов противоположного знака увеличивается. Таким образом, вокруг иона создается ионная атмосфера, (сферической формы определенной протяженности) которая влияет на поведение иона. В результате эти межионные силы вызывают отклонение поведения сильных электролитов от законов идеальных растворов, например, понижается подвижность ионов, что сказывается на многих физико-химических свойствах ионов. В результате электролит ведет себя, так как будто его концентрация меньше или больше исходной. Учесть влияние этих факторов можно с помощью термодинамической величины, называемой **активностью а**

**Активность иона – это та условная концентрация его, согласно которой он ведет себя при химических реакциях.** Отклонение активности от концентрации проявляется внешне в изменении температур замерзания и кипения растворов, растворимости соединений, электрической проводимости и других физических и химических свойств. Степень отклонения активности от концентрации выражается **коэффициентом активности**. Коэффициент активности отражает отклонение реальной системы от идеальной и связывает концентрацию иона и его активность:

$$a = \gamma \cdot [C]$$

Коэффициент активности является мерой степени электростатических взаимодействий. При коэффициенте активности меньше 1, ион ведет себя, так как будто его концентрация меньше существующей. Например, в 0,1М растворе  $\text{HNO}_3$  активность ионов водорода  $\text{H}^+$  равна 0,081 моль/л. Это означает, что в химических реакциях ион водорода ведет себя, так как, будто его концентрация равна именно этой величине - 0,081 моль/л (а не 0,01 М).

Для идеальных растворов коэффициент активности равен 1 и активность равна концентрации  $a = c$ .

Характеристикой электростатического поля в растворе является **ионная сила** (I), которая вычисляется как полусумма произведений концентраций всех ионов ( $C_i$ ) в растворе на квадрат их заряда ( $Z_i$ ):

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

Ионная сила раствора имеет размерность концентрации и численно ей равна для растворов сильных однозарядных электролитов. На величину ионной силы раствора оказывают влияние все ионы, находящиеся в растворе. Ионная сила раствора позволяет определять величину **коэффициента активности** каждого иона. Связь между ионной силой раствора и коэффициентами активности ионов очень сложная, для разбавленных растворов выражается формулами Дебая-Хюккеля:

$$-\lg \gamma_i = 0,5 z_i^2 \sqrt{I} ; \text{ при } C \leq 0,01 \text{ M.}$$

При более высоких концентрациях используются другие формулы. Измерить величину коэффициента активности индивидуального иона невозможно, поэтому пользуются средним коэффициентом активности:

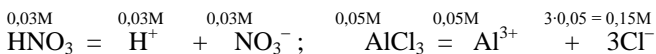
$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$ . На практике для определения коэффициентов активности используют таблицы, в которых приведены значения для одно- и многозарядных ионов (в независимости от знака заряда) при определенных значениях ионной силы раствора. Следует запомнить, что в концентрированных растворах ( $I \geq 1 \text{ M}$ ) поведение сильных электролитов не укладывается в рамки этой теории, а коэффициенты активности могут достигать больших значений.

Для того чтобы перейти от концентраций ионов к их активностям необходимо:

- 1) рассчитать ионную силу раствора
- 2) далее, используя табличные данные (или формулу), найти коэффициенты активности ионов, находящихся в растворе.
- 3) По этим данным рассчитать активность ионов.

**Задача:** Рассчитать активность ионов водорода  $H^+$  в 0,03M растворе  $HNO_3$  в присутствии 0,05M раствора  $AlCl_3$ . Определить также активность всех остальных ионов.

1)  $I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2$ . В соответствии с уравнениями диссоциации соединений, определим концентрации всех ионов, находящихся в растворе, учитывая их 100% диссоциацию (как сильных электролитов):



$$I = \frac{1}{2} (C(H^+) \cdot Z^2(H^+) + C(NO_3^-) \cdot Z^2(NO_3^-) + C(Al^{3+}) \cdot Z^2(Al^{3+}) + C(Cl^-) \cdot Z^2(Cl^-)) = \frac{1}{2} (0,03 \cdot 1^2 + 0,03 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 3^2 + 0,15 \cdot 1^2) = 0,33$$

2) По справочным таблицам (Справочник по аналитической химии, Ю.Ю.Лурье) находим значения коэффициентов активности ионов при  $I = 0,33$  (учитывая, что в разбавленных растворах электролитов с одинаковой ионной силой раствора равнозарядные ионы имеют близкие их значения):  $\gamma(\text{H}^+) \approx \gamma(\text{NO}_3^-) \approx \gamma(\text{Cl}^-) \approx 0,81$ ;  $\gamma(\text{Al}^{3+}) \approx 0,14$

3) По формуле  $a = \gamma \cdot [C]$  рассчитаем активность каждого иона:

$$a(\text{H}^+) = a(\text{NO}_3^-) = 0,81 \cdot 0,03 = 0,024; \quad a(\text{Al}^{3+}) = 0,14 \cdot 0,05 = 0,007;$$

$$a(\text{Cl}^-) = 0,81 \cdot 0,15 = 0,122$$

### Влияние химических взаимодействий

Если в химической системе наряду с главной реакцией протекает ещё какие-либо конкурирующие (побочные) равновесия, тогда говорят о влиянии химических взаимодействий.

Например, рассмотрим водные растворы неорганических солей ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и др.). Главной, основной реакцией во всех этих случаях является реакция диссоциации. Однако, наряду с ней протекают ещё побочные равновесия (в гораздо меньшей степени) – это реакции гидролиза. Поэтому, концентрации ионов в действительности оказываются, немного другими, чем должны быть. В этих случаях говорят о влиянии химических взаимодействий. В качестве побочных реакций могут выступать: реакции кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования, окисления-восстановления, образования малорастворимых соединений. **Влияние химических взаимодействий учитывают с помощью соответствующего коэффициента, называемого мольной долей (альфа)  $\alpha_A$** . Данный коэффициент связывает равновесную концентрацию каждой формы с общей концентрацией этого вещества:

$$[A] = \alpha_A \cdot C_A \quad \text{или} \quad \alpha = [A] / C_A$$

$\alpha$  – коэффициенты представляют собой мольную долю каждой формы вещества А и являются мерой степени химических взаимодействий в системе. Их величины могут принимать значения от 0 до 1. Если  $\alpha$ -коэффициент какой-либо формы равен нулю - это означает, что данная форма отсутствует в растворе, её равновесная концентрация  $[A]$  равна 0. Если  $\alpha$ -коэффициент равен 1, это означает, что в растворе отсутствуют конкурирующие, побочные реакции и общая концентрация вещества А равна её равновесной концентрации:  $C_A = [A]$ . При всех остальных значениях  $\alpha$ -коэффициента, равновесные концентрации вещества А не равны общей её концентрации:  $[A] \neq C_A$ .

В аналитической химии различают – **общую или аналитическую концентрацию** –  $C_A$ , и **равновесную** –  $[A]$ . Условие материального баланса гласит, что общая концентрация атомов данного типа равна сумме концентраций всех его равновесных форм.

Рассмотрим 0,1 М раствор  $Na_2CO_3$

$Na_2CO_3 = 2Na^+ + CO_3^{2-}$  (диссоциация соли – главная реакция)

$CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^-$  (гидролиз по 1 ступени – побочная реакция)

$HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3$  (гидролиз по 2 ступени – побочная реакция)

В результате этих процессов в растворе одновременно присутствуют следующие карбонатсодержащие частицы:



В состоянии химического равновесия между всеми формами одного и того же компонента устанавливается определенное соотношение концентраций. Концентрация каждой формы называется равновесной, например:  $[H_2CO_3]$ ,  $[HCO_3^-]$ ,  $[CO_3^{2-}]$ . Общая концентрация  $C$  в данном примере равна 0,1 М. Составим уравнение материального баланса:  $C = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

Выразим равновесную концентрацию каждой формы через общую:

$$[CO_3^{2-}] = \alpha_{CO_3^{2-}} \cdot C \quad ; \quad [HCO_3^-] = \alpha_{HCO_3^-} \cdot C \quad ;$$

$$[H_2CO_3] = \alpha_{H_2CO_3} \cdot C$$

Используя приведенные соотношения и соответствующие константы равновесий (в данном случае константы побочных реакций – это  $K_{a,1}$  и  $K_{a,2}$  угольной кислоты) можно рассчитать равновесные концентрации всех форм, а так же их молярные доли в зависимости от параметра, вызывающего побочную реакцию. В данном случае – от концентрации ионов водорода (или от pH раствора). Если изобразить графически эти зависимости, то получим так называемую **диаграмму распределения**, которая позволяет иметь полную информацию о состоянии данного вещества при любой концентрации постороннего иона, вызывающего побочную реакцию. Распределительные диаграммы отражают зависимости долей компонентов системы от параметра, вызывающего побочную реакцию. В аналитической химии используют распределительные диаграммы для всех типов химических взаимодействий. Диаграммы распределения состоят из нескольких кривых, каждая из которых описывает определенную химическую форму. Например, диаграмма угольной кислоты состоит из 3 кривых, каждая из которых описывает состояние только одной из форм угольной кислоты:  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  (рис.1). Исходя из данных диаграммы, легко определить состав раствора при заданном значении pH. Из диаграммы следует, что свободная форма углекислоты  $H_2CO_3$  пре-

обладает при pH раствора от 0 до 4,3 (процентное содержание составляет 100 %), далее её содержание падает до 50% вблизи pH 6,35 и наконец, практически исчезает при pH = 8,3. Именно при этом значении pH преобладающей формой уголекислоты является гидрокарбонатная форма:

процентное содержание формы  $\text{HCO}_3^-$  равно 100%.

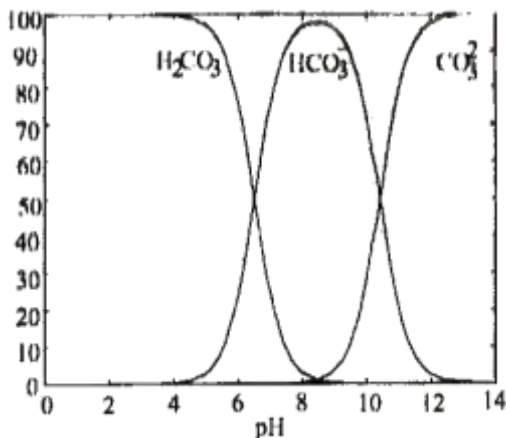


Рис.1 Диаграмма распределения равновесных форм угольной кислоты.

С данного значения pH (8,3 – 8,4) появляется карбонатная форма  $\text{CO}_3^{2-}$ , которая достигает своего максимального значения вблизи pH = 12. Анализируя диаграмму, следует отметить, что наибольшей областью распространения обладает гидрокарбонатная форма  $\text{HCO}_3^-$ . Она появляется в заметных количествах при pH около 5 и исчезает при pH – 12 (область распространения от слабо кислой до сильно щелочной). Гидрокарбонатная форма способна находиться в равновесии с двумя другими формами ( $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ), но две другие формы  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  вместе не могут сосуществовать.

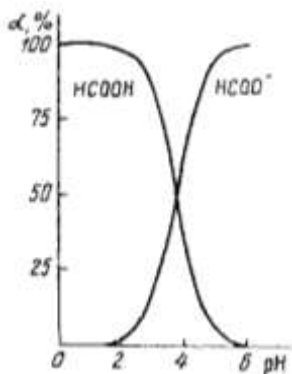


Рис. 2 Диаграмма распределения муравьиной кислоты.

Аналогичные выводы можно сделать на основании рассмотрения распределительной диаграммы муравьиной кислоты (рис.2).

### Термодинамические и концентрационные константы равновесий.

В соответствии с теорией Дебая-Хюккеля в уравнение закона действующих масс должны входить не концентрации ионов, а их активности. Для реакции вида:



термодинамическая константа имеет следующий вид:

$$K^T = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

**$K^T$**  называется термодинамической константой равновесия. Именно эта величина приводится в таблицах; она не зависит от концентрации компонентов реакции и посторонних ионов. **Данная константа применима для любого типа химических систем (как реальных, так и идеальных).**

В этом случае закон действия масс гласит: В состоянии химического равновесия отношение произведения активностей продуктов реакции в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данных температуре, давлении и в данном растворителе. Термодинамическая константа равновесия сохраняет своё постоянное значение при данных температуре, давлении и не зависит от концентрации компонентов.



В случае применения равновесных концентраций ( $[A]$ ) получаем **реальную константу  $K^P$** . Реальная константа характеризует положение равновесия с учетом влияния электростатических взаимодействий.  $K^P$  постоянная величина при определенной температуре, давлении и ионной силе раствора ( $T, P, I$ ).

В случае применения общих концентраций ( $C$ ) получают **условную константу  $K^Y$** . Условная константа равновесия характеризует положение равновесия с учетом суммарного влияния электростатических и химических взаимодействий.  $K^Y$  сохраняет своё постоянное значение при данных температуре, давлении, ионной силе раствора и только при постоянной концентрации веществ, вступающих в побочные реакции ( $T, P, I, \alpha$ ).

**$K^P$  и  $K^Y$  относятся к концентрационным константам равновесия.**

Значения концентрационных констант, как правило, не приводят в таблицах, хотя на практике нужны именно эти константы.

$$K^P = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{и} \quad K^Y = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

В действительности все 3 вида констант равновесия связаны между собой. Перейти от одного вида константы к другому можно с помощью

формул:  $[A] = \frac{a}{\gamma}$  и  $C_A = \frac{[A]}{\alpha}$

Таким образом, все виды констант равновесия связаны между собой при помощи следующих формул:

$$K^Y = K^P \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d} = K^T \cdot \frac{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d} \cdot \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d}$$

$$K^P = K^T \cdot \frac{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}$$

Их всех трех типов констант равновесия  $K^T$  зависит от наименьшего числа факторов, поэтому является наиболее фундаментальной величиной, характеризующей данное равновесие. Но для химического анализа наибольшее значение имеют концентрационные константы, т.к. именно они определяют поведение реальных химических систем в конкретных условиях.

### **Тема: Кисотно-основная теория Бренстеда-Лоури.**

Вопросы: Понятие о сопряженной кислотно-основной паре. Константы кислотности и основности. Автопротолиз растворителей. Константа автопротолиза.

Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей. Расчеты величин  $pH$  в растворах электролитов.

Теория кислот и оснований - один из основных вопросов химии. В настоящее время существует несколько теоретических концепций кислотно-основных превращений (Теория Льюиса, Пирсона, Усановича). Каждая из них служит для описания определенного круга явлений, например, теория Льюиса используется в органической химии. Первой теоретической концепцией кислот и оснований была теория Аррениуса, в основе которой лежит электролитическая диссоциация веществ в растворах. По этой теории кислотой называется электронейтральное вещество, которое при растворении в воде диссоциирует с образованием иона водорода  $H^+$ , а основанием – вещество, которое диссоциирует с образованием гидроксид-иона  $OH^-$ . Эта теория имеет много достоинств, широко известна и рассматривается в школьном курсе, рассмотрим некоторые её недостатки: 1) невозможно представить существование иона водорода  $H^+$  в растворе (из-за ничтожно малого размера протона) 2) не учитывается влияние растворителя, 3) теория Аррениуса не применима к неводным растворителям 4) теории не объясняет кислотных и основных свойств веществ, не содержащих ионов водорода  $H^+$  и гидроксид-ионов  $OH^-$  (например, солей, аммиака и его производных). Почему раствор  $AlCl_3$  имеет кислую реакцию, а  $Na_2CO_3$  - щелочную? Представленная ниже теория лишена перечисленных недостатков, т.к. рассматривает кислоты и основания с более обобщенной точки зрения.

В аналитической химии общепринятой является **Протолитическая теория** кислот и оснований, которую создали **Н. Бренстед** (датский физико-химик) и **Т. Лоури** (английский химик) в 1923 г. За создание этой теории оба ученых были удостоены Нобелевской премии. Достоинством этой теории является то, что она хорошо объясняет практически все процессы в растворах, особенно в неводных. Протолитическая теория получила всеобщее мировое признание, в аналитической химии - это основная теория.

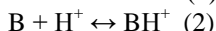
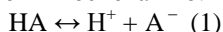
**ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ** основана на особенностях иона водорода. Протон (положительно заряженный ион водорода  $H^+$ ) лишен электронной оболочки, и приблизительно в 100 000 раз меньше других ионов, поэтому протон чрезвычайно подвижен. В соответствии с про-

толитической теорией, вещества, способные отдавать протон (доноры  $H^+$ ) называются **кислотами**, а вещества, принимающие протон (акцепторы  $H^+$ ) – **основаниями**. Есть вещества, способные быть и донором и акцептором  $H^+$ , их называют **амфолитами** (амфипротные или амфотерные протолиты).

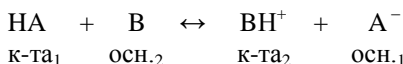
Кислоты, основания и амфолиты (иначе: протолиты) могут быть незаряженные и заряженные соединения (отличие от теории Аррениуса). Примеры протолитов приведены в табл.2.

### Описание протолитических равновесий.

Описание протолитических равновесий удобно проводить используя представления о так называемых кислотно-основных полуреакциях, которые являются обратимыми реакциями, сопровождающимися переносом протона, от кислоты к основанию:



Кислота HA может проявить свои свойства, только в присутствии акцептора протона B, т.е. основания (и наоборот)! Основание способно к приему протона только при его наличии, т.е. в присутствии кислоты.



Кислота и получившееся при отдаче протона основание составляют **сопряженную кислотно-основную пару**:

HA/A<sup>-</sup> – кислота и сопряженное с ней основание;

B/BH<sup>+</sup> – основание и сопряженная с ней кислота.

Таким образом, в одной реакции есть 2 сопряженные кислотно-основные пары.

Сущностью кислотно-основного взаимодействия является обратимый перенос протона от молекулы или иона кислоты к молекуле или иону основания.

В соответствии с теорией Бренстеда-Лоури, при взаимодействии кислоты и основания, образуются новые кислота и основание, «нейтрализации» в смысле исчезновения кислот и оснований нет. (отличие от теории Аррениуса, в соответствии с которой, при взаимодействии кислоты и основания образуется соль и вода, т.е. происходит нейтрализация).

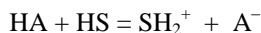
**Табл. 2 Примеры кислот и оснований**

Тип протолита	Примеры
---------------	---------

Незаряженные кислоты	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$ $\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_3^{2-} = \text{HSiO}_3^- + \text{OH}^-$
Кислоты-катионы	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^- = \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$
Кислоты-анионы	$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$
Незаряженные основания	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HSiO}_3^- = \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
Основания-катионы	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6] + \text{OH}^-$ $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5] + \text{OH}^-$
Основания-анионы	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$ $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
Кислоты в неводных растворах	$\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{Cl}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{HSO}_4^- + \text{CH}_3\text{COOH}_2^+$
Кислоты в газовой фазе.	$\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}$

### Сила кислот и оснований

Для количественного описания силы кислот и оснований используют закон действия масс. В общем случае, когда кислота находится в равновесии с сопряженным ей основанием в растворителе HS, можно записать:



Константа этого равновесия имеет вид (упростим запись, заменяя активности ионов на их равновесные концентрации):

$$K = \frac{[\text{SH}_2^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{HS}]}$$

Для основания:  $\text{B} + \text{HS} = \text{BH}^+ + \text{S}^-$  константа этого равновесия

равна 
$$K = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{S}^-]}{[\text{B}] \cdot [\text{HS}]}$$

Активность растворителя является постоянной величиной, поэтому включим её в константу, тогда получим константы кислотности и основности соответственно:

$$K_a = \frac{[SH_2^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

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

Понятие о силе кислоты и основания имеет смысл только применительно к определенному растворителю. Приведенные выше записи констант указывают на то, что одно и то же вещество будет иметь разные значения констант кислотности (основности) в зависимости от растворителя.

### Роль растворителя.

Теория Бренстеда-Лоури облегчает описание кислотно-основных свойств веществ в любых растворителях. Большинство аналитически важных реакций протекает в воде, поэтому рассмотрим, сначала реакции в водных растворах.

В соответствии с уравнением:



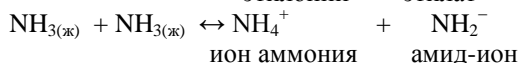
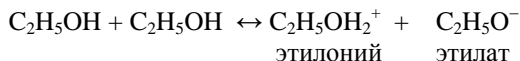
вода является амфолитом и сама по себе образует ионы – гидроксония  $H_3O^+$  и гидроксид-ионы  $OH^-$ . Данное уравнение носит название **автопротолиз** растворителя.

Амфипротные (амфотерные) растворители способны к переносу  $H^+$  от одной молекулы растворителя к другой. Обозначим протонсодержащий растворитель как  $HS$ .



В результате получают ионы: **ион лиония** **лиат-ион**

Примеры:



Константа этих и подобных равновесий называется **константой автопротолиза**  $K_s = a_{SH_2^+} \cdot a_{S^-}$

**Произведение активностей ионов лиония и лиата есть величина постоянная при данной температуре, давлении и называется она ионным произведением растворителя.**

Данная константа зависит от донорно-акцепторных свойств растворителя (химическая природа вещества), от его диэлектрической постоянной и температуры.

Если растворителем является вода, то константа носит название **ионное произведение воды:**

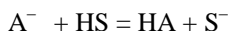
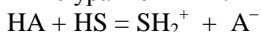
$$K_{H_2O} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (при } 25^0C)$$

Активность ионов лиония определяет среду в растворах. Для удобства используют р-функцию активности лиония (водородный показатель рН для воды):

**Показатель константы автопротолиза равен  $pK_s = -\lg K_s$**

Он показывает протяженность шкалы кислотности в данном растворителе. Если взять интервал кислотности от  $a_{SH_2^+} = 1$  до  $a_{S^-} = 1$ , то интервал значений рН будет составлять от 0 до  $pK_s$ , т.е. для воды он будет = 14,00; для метанола = 17,31; для уксусной кислоты 12,22

Установим связь константы кислотности и основности сопряженной пары с константой автопротолиза растворителя (для упрощения будем использовать концентрации вместо активностей). Пусть кислота НА растворена в растворителе HS. Выразим константу кислотности и константу основности данной сопряженной пары ( $HA/A^-$ ) в соответствии с уравнениями:



$$K_a = \frac{[SH_2^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$K_b = \frac{[HA] \cdot [S^-]}{[A^-]}$$

Перемножим константы кислотности и основности сопряженной к/о пары. Выполнив необходимые сокращения, получим следующие зависимости:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[SH_2^+] \cdot [A^-] \cdot [HA] \cdot [S^-]}{[HA] \cdot [A^-]} = [SH_2^+] \cdot [S^-] = K_{HS}$$

$$K_a \cdot K_b = K_{HS}$$

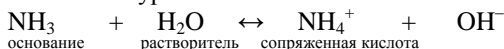
Из этого выражения следует, что **произведение констант кислотности и основности сопряженной кислотно-основной пары равно константе автопротолиза растворителя.**

Данное соотношение очень важно для расчетов, т.е. используя эту формулу можно рассчитывать константы заряженных кислот и оснований (в справочниках приведены только константы незаряженных кислот и оснований). Данная формула показывает что, чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное с ним основание.

**Для водных растворов:  $K_a \cdot K_b = K_{H_2O} = 1,0 \cdot 10^{-14}$**

Пример расчета: Рассчитать константу кислотности иона аммония  $K_a(NH_4^+)$ .

Составим уравнение:



Из таблиц констант диссоциации выписываем значение константы основности аммиака -  $K_{\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Далее расчет по формуле:  $K_{\text{NH}_3} \cdot K_{\text{NH}_4^+} = K_{\text{H}_2\text{O}}$

$$K_{\text{NH}_4^+} = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{NH}_3} = 1,0 \cdot 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

Ответ:  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,5 \cdot 10^{-10}$  (очень слабая кислота).

### **Нивелирующий и дифференцирующий эффект растворителей.**

По отношению к иону водорода  $\text{H}^+$  все растворители делятся на протогенные (сильные доноры протонов или кислотные), протофильные (сильные акцепторы протонов или основные), апротонные (не способные к приему или отдаче протонов) и амфипротные.

Чем сильнее акцепторные (основные) свойства растворителя, тем в большей степени выражены кислотные свойства, растворенной в нем кислоты.

И, наоборот, в растворителях с донорными свойствами кислотные свойства кислот подавлены.

Аналогично, чем более ярко выражены донорные (кислотные) свойства растворителя, тем более сильным будет растворенное в нем основание, и наоборот. В растворителях с акцепторными свойствами основные свойства оснований подавлены.

Поэтому, в воде, растворителе с достаточно сильно выраженными основными свойствами, такие кислоты как  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  полностью отдают свой протон и кажутся кислотами одинаковой силы. В жидком аммиаке растворителе с более сильными основными свойствами (чем вода) даже слабые кислоты отдают протон уравниваясь по силе с  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ .

**Выравнивание силы** кислот и оснований под действием растворителя называют **нивелирующим эффектом**.

Чем сильнее акцепторные свойства растворителя, тем больше кислот нивелируется в нем:

$\text{HClO}_4$   $\text{HCl}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{HNO}_3$ : нивелируются до протона  $\text{H}_3\text{O}^+$  в  $\text{H}_2\text{O}$  (вода амфипротный растворитель)

$\text{HClO}_4$   $\text{HCl}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{HNO}_3$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  нивелируются до иона аммония  $\text{NH}_4^+$  в  $\text{NH}_3$  (аммиак протофильный растворитель)

Аналогично, чем сильнее донорные свойства растворителя (кислотные растворители) тем больше оснований нивелируется в нем.

$\text{NaOH}$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$ : нивелируются до гидроксид-иона  $\text{OH}^-$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и

$\text{NaOH}$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ : нивелируются до  $\text{HSO}_4^-$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (протогенный или кислотный растворитель). По отношению к осно-

ваниям нивелирующий эффект проявляет также ледяная уксусная кислота.

В растворителях с более слабыми основными свойствами кислоты проявляют свою индивидуальную природу и различаются по силе. Например, в метилэтилкетоне  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{O}$  неорганические кислоты являются слабыми и располагаются в порядке увеличения силы в ряд:  $\text{HNO}_3 < \text{HCl} < \text{HClO}_4$

Это явление называется **дифференцирующим эффектом растворителя**. Аналогичные рассуждения справедливы для растворов оснований.

Таким образом, если в нивелирующих растворителях сила некоторых кислот и оснований становится одинаковой, то в дифференцирующих – разной. Пример: Величина константы кислотности  $\text{HCl}$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  равна  $K_{\text{HCl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \approx 1 \cdot 10^{-2}$

Благодаря дифференцирующему эффекту удалось определить константы кислотности сильных (в воде) кислот в других растворителях. Дифференцирующим эффектом по отношению к сильным кислотам обладает безводная уксусная кислота. Так, кислоты, в воде ведущие себя как сильные (а значит неразличимые по кислотным свойствам) в ледяной уксусной кислоте имеют следующие значения показателей кислотности  $pK_a$ :

$$pK_a(\text{HClO}_4) = 4,87; \quad pK_a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 7,24; \quad pK_a(\text{HCl}) = 8,55$$

Из представленных данных видно, что самой сильной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты является хлорная кислота  $\text{HClO}_4$ , а самой слабой – соляная  $\text{HCl}$ .

Это позволило расположить кислоты по донорной способности в ряд:  $\text{HClO}_4 > \text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$

Рассмотренные закономерности представлены в таблице 3.

**Табл. 3. Влияние кислотно-основных свойств растворителя на диссоциацию кислот и оснований.**

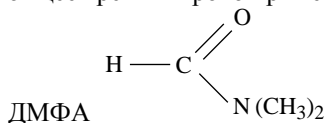
Характер растворителя	Влияет на диссоциацию			
	Кислоты	основания	Смеси кислот	Смеси оснований
кислотный, протогенный	подавляет (↓)	↑	дифференцирующий	нивелир.
основной, прототфильный	усиливает (↑)	↓	нивелирующий	диффер.

Использование в анализе:

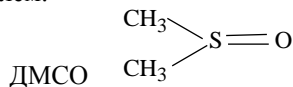


Примеры: Нивелирующий эффект ледяной уксусной кислоты используется для титрования тех слабых оснований, которые в водном растворе напрямую оттитровать нельзя. В ледяной уксусной кислоте они становятся сильными и могут быть оттитрованы (т.е. количественно определены) раствором хлорной кислоты. Очень слабые кислоты, такие как угольная или фенолы, можно оттитровать в среде диметилформамида\* или диметилсульфоксида\*. Титрантом в этом случае служит спиртовой раствор щелочи. При определении органических веществ плохо растворимых в воде, титрование ведут в смешанных средах, таких как вода-этанол.

\* Диметилформамид ДМФА является превосходным апротонным растворителем как для полярных (даже соли) так и неполярных веществ и в настоящее время широко применяется в промышленности:



\* Диметилсульфоксид ДМСО также является диполярным апротонным растворителем.



### Расчеты величин pH в растворах электролитов

Расчеты кислотно-основных равновесий широко используют в химии для решения 2 основных типов задач:

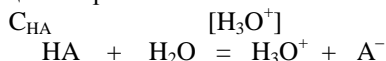
- 1) нахождения pH раствора по известным равновесным концентрациям растворенных веществ
- 2) определение равновесных концентраций частиц в растворе или состава раствора по известному значению pH.

Данные расчеты используют в количественном анализе, и в некоторых физико-химических методах, где используются протолитические равновесия.

Для упрощения расчетов заменим активности концентрациями, примем ионную силу раствора равной нулю. При необходимости её всегда можно учесть. Все приведенные ниже формулы являются упрощенными.

### Раствор сильной кислоты

Кислота как сильный электролит диссоциирована нацело, равновесие полностью смещено вправо:



В дальнейшем для простоты будем обозначать  $H_3O^+$  как  $H^+$

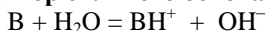
Равновесная концентрация ионов водорода равна общей аналитической концентрации кислоты  $C_{\text{HA}}$  в растворе:  $[H^+] = C_{\text{HA}}$

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

Пример: Вычислить pH 0,02 М раствора хлорной кислоты  $HClO_4$

$$pH = -\lg C_{\text{HA}} = -\lg 0,02 = -\lg 2 \cdot 10^{-2} = 2 - 0,30 = 1,70$$

### Раствор сильного основания



Основание как сильный электролит диссоциировано нацело (100%), поэтому равновесная концентрация гидроксид-иона  $[OH^-]$  равна исходной концентрации основания  $C_B$ :  $[OH^-] = C_B$

$$pOH = -\lg[OH^-] \rightarrow pOH = -\lg C_B \quad \text{или} \quad pOH = pC_B$$

$$\text{т.к. } [H^+][OH^-] = K_{H_2O} \quad \text{и} \quad pH + pOH = 14, \text{ то}$$

$$[H^+] = K_{H_2O} / [OH^-] \quad pH = 14 - pOH = 14 - pC_B;$$

Пример: Рассчитать pH 0,001 М раствора гидроксида калия.

Так как имеем раствор сильного основания, то равновесная концентрация гидроксид-ионов равна общей концентрации щелочи в растворе  $[OH^-] = C_{\text{кон}} = 0,001$ ;  $pOH = -\lg 10^{-3} = 3$   $pH = 14 - 3 = 11,00$

### Раствор слабой кислоты HA

В этом случае расчет концентрации ионов водорода можно вести по формуле:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{HA}}}$$

Аналогично, для **слабого основания**:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

Данные формулы можно использовать для расчета только в случае, если соответствующие константы  $K \leq 1 \cdot 10^{-5}$ .

### Буферные растворы

Буферные растворы с точки зрения протолитической теории представляют собой сопряженную кислотно-основную пару, т.е. смесь сопряженных кислот и оснований:  $(HA + A^-)$  так называемые кислотные буферы),  $(BH^+ + B)$  – основные буферы). Буферные смеси поддержива-

ют постоянным значение pH раствора при введении небольших количеств кислот или оснований, а также при разбавлении и концентрировании. Они играют огромную роль в химическом анализе, поэтому необходимо знать наиболее распространенные буферные смеси и уметь вычислять pH таких растворов.

Состав наиболее распространенных буферных растворов, используемых в анализе:

ацетатный буферный раствор - смесь уксусной кислоты и её соли ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (сопряженная к/о пара  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

аммонийный буферный раствор - смесь водного раствора аммиака со своей солью  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$  (сопряженная к/о пара  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ )

фосфатный буфер - смесь двух кислых солей дигидрофосфата натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (сопряженная к/о пара  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ )

Расчет pH таких растворов ведут по формулам:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}} \quad \text{или} \quad [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}$$

Общее уравнение для расчета pH буферных растворов (как для незаряженных, так и для заряженных кислот).

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{кисл.}}}$$

Возможно использование следующих формул (для щелочных буферов):

$$[\text{OH}] = K_b \frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}} \quad [\text{OH}] = K_b \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{кисл.}}}$$

Область буферного действия определяется следующим выражением:  $pH = pK_a \pm 1$

Определим область буферного действия трех буферных смесей, предварительно выписав табличные значения соответствующих констант:

1. ацетатный буфер:  $pH = 4,76 \pm 1$  от 3,76 до 5,76 (слабо-кислая среда)

2. аммонийный буфер  $pH = 14 - pK_b \pm 1 = 14 - 4,755 \pm 1$  pH от 10,2 до 8,2 (слабощелочная среда)

3. фосфатный буфер  $pH = pK_2 \pm 1 = 7,21 \pm 1$  pH от 6,21 до 8,21 (область близкая к нейтральной среде)

Поэтому, ацетатный буфер используют, когда необходимо поддерживать слабокислую среду, аммонийный буфер используют для сохранения слабощелочной среды, фосфатный буфер – для нейтральной среды.

При равенстве концентраций сопряженной кислоты и основания pH буферного раствора равен показателю кислотности  $pK_A$ .

### Раствор амфолита

В качестве амфолитов выступают растворы «кислых солей» ( $Na_2HPO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $NaHCO_3$ ), аминокислот, солей катионокислот ( $CH_3COONH_4$ ,  $HCOONH_4$ ) и др. Расчет концентрации ионов водорода можно вести по формуле:  $[H^+] = \sqrt{K_{a,1} \cdot K_{a,2}}$

Пример: рассчитать pH раствора гидрокарбоната натрия  $NaHCO_3$ . Выписываем табличные значения соответствующих констант угольной кислоты:  $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$

$$[H^+] = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} = \sqrt{21,6 \cdot 10^{-18}} = 4,6 \cdot 10^{-9};$$
$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 4,6 \cdot 10^{-9} = 8,34$$

### ТЕМА: Классический химический анализ.

Вопросы: Гравиметрический и титриметрический методы анализа. Кисотно-основное титрование.

Основа химических методов анализа – применение химических реакций для определения веществ. Эти методы ещё называют «классическими». Традиционно, к классическим методам относят гравиметрический, титриметрический и газовольюметрический анализы. Наибольшее значение среди классических химических методов имеют первые два вида анализа. Название «классические» не означают устаревшие. Большинство основных принципов классических методов сохраняют свое значение для инструментальных методов анализа. Относительная погрешность определения классических методов составляет 0,1 – 0,2 %. Для сравнения, во многих инструментальных методах относительная погрешность больше в десятки раз, это, как правило, 2 -10 %. Химические методы являются стандартом для оценки правильности определений. Их основная область применения – прецизионное определение больших и средних количеств веществ. К недостаткам этих методов можно отнести длительность определений и ограниченную область применения. Кроме того, классические методы не используют для определения примесей в соединениях, т.к. они не обладают достаточной чувствительностью.

### Гравиметрический (весовой) метод анализа

Данный вид анализа основан на измерении массы ( $m$ ) веществ. Аналитическим сигналом здесь является масса соединения. Гравиметрия – это количественный метод анализа и один из немногих **абсолютных, т.е. безэталоновых методов**. В гравиметрии существуют методы отгонки и методы осаждения. В методах отгонки определяемый компонент анализируемого объекта отгоняют (т.е. удаляют летучий компонент нагреванием). В анализе строительных материалов его используют, например, для определения гигроскопической влаги в цементных материалах.

Сущность метода осаждения состоит в том, что часть анализируемого вещества с точно известной массой (**навеску**) переводят в раствор, прибавляют к нему раствор осадителя и выделяют определяемый элемент (компонент) в виде практически нерастворимого соединения, которое отделяют от раствора, высушивают или прокаливают и взвешивают. Далее по полученным данным производят окончательный расчет, как правило, определяют массовую долю анализируемого компонента.

Соединение, которое выделяют в осадок, называют **осаждаемой формой**. Оно должно быть практически нерастворимым, легко отфильтровываться и полностью превращаться во взвешиваемое соединение. Соединение считается практически нерастворимым, если его растворимость (т.е. концентрация насыщенного раствора) не превышает  $10^{-6}$  моль/л.

Взвешиваемое соединение называют **гравиметрической (весовой) формой**. Оно должно точно соответствовать определяемой химической формуле и быть устойчивым на воздухе. Желательно, чтобы массовая доля определяемого элемента в гравиметрической форме, была небольшой. При выполнении этого условия уменьшается относительная погрешность анализа. Состав осаждаемой и весовой формы может совпадать, но может и отличаться. Примеры гравиметрического определения отдельных элементов представлены в табл. 4

Существенным недостатком этого метода является его трудоемкость.

Таблица 4. Примеры гравиметрического определения некоторых ионов

Определяемый ион	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{BaSO}_4$	$\text{BaSO}_4$
$\text{SiO}_3^{2-}$	$x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO}$
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbSO}_4$	$\text{PbSO}_4$
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{ZnS}$	$\text{ZnO}$
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$

### Титриметрический метод анализа

**Виды концентраций. Сущность титриметрии. Закон эквивалентов Дальтона. Требования к реакциям, используемым в титриметрии. Первичные и вторичные стандарты. Кривая титрования. Скачок титрования. Методы установления точки эквивалентности. Общие приемы титрования. Основные методы титриметрического анализа. Кислотно-основное титрование.**

Титриметрия относится к количественным методам анализа. В титриметрическом анализе количественное определение веществ осуществляется путем точного измерения объемов реагентов. Причем, концентрация одного из реагентов известна, а концентрация другого устанавливается в ходе анализа. В этом виде анализа чаще имеют дело с количеством вещества в определенном объеме, т.е. с концентрацией. В СИ основной единицей объема служит м<sup>3</sup> или куб. дециметр дм<sup>3</sup>, который в точности равен 1 л. Рассмотрим и повторим все основные виды концентраций:

1) **Молярная концентрация**  $C_m$  равна отношению числа молей (количества вещества  $\nu$  «ню») растворенного вещества к объёму рас-

твора: 
$$C_m = \frac{\nu}{V} \quad [\text{моль} / \text{л}]$$

Этот термин распространяется на атомы, ионы, молекулы и т.д. Молярную концентрацию выражают сокращенно буквенным обозначением М. Пример правильного обозначения молярной концентрации:  $C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$  или  $C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ М}$

**Массовая концентрация** равна отношению массы растворенного вещества к объёму раствора. Единицы массовой концентрации кг/дм<sup>3</sup> или кг/л а так же кратные дольные единицы. К массовым концентрациям относятся титр и моляльность.

**Титр** показывает число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора (титр по исходному веществу)

$$T = \frac{m}{V} ; \quad [\text{г/мл}] ;$$

$T_{\text{HCl}} = 0,00036 \text{ г/мл}$ . Данная запись означает, что 1 мл раствора содержит 0,00036 г соляной кислоты.

**Титр по определяемому веществу** показывает число граммов определяемого вещества, с которым реагирует 1 мл данного раствора. Пример:  $T_{\text{HCl/CaCO}_3} = 0,005 \text{ г/мл}$ . Данная запись означает, что 1 мл раствора HCl реагирует с 0,005 г карбоната кальция (определяемое вещество).

**Моляльность** показывает количество вещества в единице массы (1 кг) растворителя.

Однако, главным видом концентрации в титриметрическом анализе является **нормальная концентрация**, которая основана на понятии «эквивалент».

В кисотно-основных реакциях эквивалент – это условная или реальная частица, которая в данной реакции соединяет, замещает, высвобождает 1 ион водорода или каким-то другим образом равноценна 1

иону водорода. В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент – это условная или реальная частица, которая в данной реакции присоединяет или отдает 1 электрон или каким-то другим образом равноценна 1 электрону.

Таким образом, эквивалентом называют условную или реальную частицу какого-либо вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна 1 иону водорода или в данной реакции окисления-восстановления - 1 электрону. Определение эквивалента вещества удобно выполнять при помощи фактора эквивалентности. Фактор эквивалентности является безразмерной величиной, равной или меньшей 1. **Фактор эквивалентности** – это число, обозначающее какая доля реальной частицы вещества X эквивалента 1 иону водорода в данной кислотно-основной реакции или 1 электрону в данной реакции окисления-восстановления.

Пример:  $2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3 \quad /:2$

Для определения фактора эквивалентности  $f_{\text{экв}}$  в данной кислотно-основной реакции, необходимо коэффициенты, стоящие перед исходными веществами разделить на величину максимального коэффициента (в данном случае это 2). Получим уравнение с дробными стехиометрическими коэффициентами, которые и будут являться факторами эквивалентности:

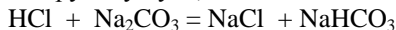


$f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$ , а эквивалент – условная частица  $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ . В этом случае эквивалент соответствует половине молекулы карбоната натрия.

$f_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 1$ , а эквивалент – реальная частица HCl. В данном случае эквивалент соответствует молекуле HCl.

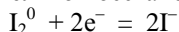
Фактор эквивалентности и эквивалент данного вещества являются не постоянными величинами, а зависят от стехиометрии реакции, в которой они принимают участие.

Пример: уравнение взаимодействия кислоты с солью может пойти по другому пути, если взять их эквимольные количества:



В данном случае,  $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$ . а эквивалент  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - это реальная частица  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Для окислительно-восстановительной реакции:



$f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$ , а эквивалент – условная частица  $1/2 \text{I}_2$

**Молярной массой эквивалента** вещества X называют массу 1 моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X.



$$M(\text{Э}) = M \cdot f \text{ [г/моль]}$$

Эту величину называют так же эквивалентной массой и обозначают  $\text{Э} = M \cdot f$ .

Ранее эту величину (в старых учебниках) называли **грамм-эквивалентом**.

**Молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация равна отношению количества вещества эквивалента (n) в растворе к объёму этого раствора.**

$$C(f_{\text{экв.}} X) = n(f_{\text{экв.}} X) / V$$

Пример:  $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$  или  $1 \text{Н H}_2\text{SO}_4$ ;

Приведенная запись означает, что 1 л раствора содержит 1 моль  $\frac{1}{2}$  молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В целях лучшего усвоения нового материала приведены для сравнения формулы для расчета молярной концентрации (слева) и нормальной концентрации:

$$\nu = \frac{m}{M}; C_M = \frac{\nu}{V} = \frac{m}{M \cdot V}; \quad n = \frac{m}{\text{Э}}; C_H = \frac{n}{V} = \frac{m}{\text{Э} \cdot V}$$

$\nu$  – количество вещества;  $n$  – количество вещества эквивалента.

Раствор, содержащий моль эквивалентов в литре называют **нормальным**. При этом обязательно надо указывать  $f_{\text{экв.}}$ .

Примеры: децинормальный раствор

$0,1 \text{Н Na}_2\text{CO}_3$  ( $f = 1$ ) (в 1 л раствора растворено 10,6 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ );

$0,1 \text{Н Na}_2\text{CO}_3$  ( $f = 1/2$ ) (в 1 л раствора растворено 5,3 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Если  $f_{\text{экв.}} = 1$ , то молярная и нормальная концентрация совпадают и вполне можно обойтись молярными концентрациями. Однако, в силу традиций ещё широко используется нормальная концентрация. Для перевода нормальной концентрации в молярную можно использовать формулу:  $C(M) = C(n) \cdot f$

### Сущность титриметрии.

Название метода произошло от слова «титр». Титр – один из видов массовой концентрации, в переводе с французского означает титул, качество. Титриметрический анализ основан на **законе эквивалентов Дальтона**, который гласит, что вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах (или согласно своим химическим эквивалентам):  $n_1 = n_2$

Используя данный закон можно определять концентрации растворов. Выразим эквиваленты веществ через их нормальные концентрации:  $n = C_H \cdot V$ . Тогда для двух реагирующих соединений, в соответствии с законом Дальтона имеем:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 ;$$

По данной формуле можно рассчитать неизвестную концентрацию определяемого вещества  $C_2$  если известна концентрация другого вещества, а так же определены объёмы реагирующих веществ:  $C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}$ .

Данный метод основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Чтобы зафиксировать конец реакции, который называют **точкой эквивалентности (ТЭ)**, раствор с известной концентрацией вещества (так называемый **титрант**) постепенно, небольшими порциями добавляют к раствору определяемого вещества. Данный процесс называют **титрованием**. Титрант или титрованный раствор часто называют также **рабочим раствором или стандартным**. В точке эквивалентности количество добавленного титранта, химически эквивалентно количеству титруемого вещества, т.е.  $n_1 = n_2$ . На практике фиксируют точку конца реакции, которая с какой-то степенью приближения соответствует ТЭ. В химических методах анализа её фиксируют визуально по заметному аналитическому эффекту (изменению окраски раствора, выделению осадка) вызываемому или исходным соединением или продуктом реакции, но чаще всего специально введенным в систему веществом – **индикатором**. В физико-химических методах анализа конечную точку определяют по резкому изменению измеряемого параметра – pH, потенциала, электрической проводимости и т.д.

Реакции, используемые в титриметрии, должны соответствовать определенным требованиям: реакция должна быть стехиометричной (т.е. строго протекать по химическому уравнению), не осложняться побочными реакциями, протекать быстро, количественно, поэтому константа равновесия должна быть высокой и обязательно должен существовать способ определения окончания реакции. В титриметрии используют реакции всех типов – с переносом протонов, электронов, а также процессы осаждения и комплексообразования. Титриметрические методы подразделяют по типу реакции, лежащей в основе метода на 4 большие группы. В каждой из этих групп выделяют частные методы, связанные с применяемым титрантом. Классификация методов титриметрии приведена в табл.5. В таблице приведены далеко не все используемые методы, в действительности их гораздо больше!

**Таблица 5. Классификация титриметрических методов по типу химической реакции.**

Тип реакции, метод титрования	Подгруппа методов	Вещества, используемые для
-------------------------------	-------------------	----------------------------

		приготовления рабочих растворов
$H^+ + OH^- = H_2O$ кисотно-основное титрование	ацидиметрия алкалиметрия	HCl NaOH, $Na_2CO_3$
$OK_1 + BOС_2 = OK_2 + BOС_1$ окислительно-восстановительное титрование	Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия	$KMnO_4$ $I_2$ , $Na_2S_2O_3$ $K_2Cr_2O_7$ $KBrO_3$
$M + L = ML$ комплексометрическое титрование	Меркуриметрия комплексометрия	$Hg(NO_3)_2$ ЭДТА
$M + X = MX\downarrow$ осадительное титрование	аргентометрия меркурометрия	$AgNO_3$ $Hg_2(NO_3)_2$

По способу выполнения различают **прямое, обратное титрование и титрование заместителя**. При прямом титровании, титрант непосредственно добавляют к титруемому (определяемому) веществу. Такой способ применим только при выполнении всех требований, перечисленных выше. Прием обратного титрования используют в случае, если скорость реакции мала, или не удастся подобрать индикатор или наблюдаются побочные эффекты. В этом случае добавляют к определяемому веществу заведомый избыток титранта  $T_1$ , доводят реакцию до конца, и затем избыток оттитровывают другим титрантом  $T_2$  с концентрацией  $C_2$ . Далее производят расчет, с учетом того, что на определяемое вещество затрачивается количество титранта  $T_1$  равное разности  $C_{T1} \cdot V_{T1} - C_{T2} \cdot V_{T2}$

Титрование заместителя используют, если реакция нестехиометрична или протекает медленно. Поэтому, в начале, проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества с вспомогательным реагентом, а получающийся в эквивалентном количестве продукт (заместитель) оттитровывают подходящим титрантом. В данном случае,  $n$  (заместителя) =  $n$  (определяемого вещества).

Как правило, один и тот же определяемый раствор титруют 3-4 раза, выполняют так называемые параллельные опыты. При этом, возможны 2 варианта выполнения титрования: метод пипетирования и метод отдельных навесок. **Метод пипетирования** состоит в титровании равных порций раствора (**аликвот**), отбираемых пипеткой из мерной колбы определенного объема, в которой растворена навеска анали-

зируемого вещества. Данный метод титрования более экспрессен и менее трудоёмок, чем **метод отдельных навесок**, суть которого заключается в том, что на аналитических весах берут несколько навесок определяемого вещества, далее их растворяют в небольших объёмах растворителя, и проводят титрование в каждом растворе. Данный метод более точен, чем первый. В аналитической лаборатории более распространён метод пипетирования, как более экспрессный. Титрант с известной концентрацией называется стандартным раствором. По способу приготовления различают **первичные и вторичные стандартные растворы**. Первичный стандарт готовят растворением точно взвешенного количества чистого химического вещества известного стехиометрического состава в определенном объёме растворителя. Титр первичного стандарта рассчитывают по формуле  $T = a/V$ . При необходимости производят пересчет в нормальную концентрацию. Первичные стандарты должны отвечать следующим требованиям:

- 1) их состав должен строго соответствовать химической формуле.
- 2) содержание примесей не должно превышать 0,05 %.
- 3) Вещество должно быть устойчивым при комнатной температуре, не взаимодействовать с компонентами воздуха.
- 4) Вещества не должны претерпевать изменений при высушивании и обладать большой молярной массой эквивалента.
- 5) Первичный стандарт должен быть безводным и нелетучим.

К вторичным стандартам относятся вещества не соответствующие перечисленным требованиям. Их получают следующим образом: готовят раствор с приблизительной концентрацией, близкой к желаемой, далее определяют его концентрацию (стандартизируют) по подходящему первичному стандарту.

### **Кривые титрования**

В процессе титрования происходит постоянное изменение равновесных концентраций реагирующих веществ. При этом соответственно изменяются свойства раствора. Например, при кислотно-основном титровании изменяется рН раствора, при окислительно-восстановительном титровании меняется потенциал системы и т.д. (табл.6).

**Таблица 6. Методы титрования и параметры, определяющие свойства титруемой системы.**

Метод титрования	свойство	Параметры, определяющие свойства системы

Кислотно-основное	$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$	$\text{pH}$ растворов протолитов
Окислительно-восстановительное	$E_{\text{ox/red}}$	$E_{\text{A}}^0, E_{\text{B}}^0$
Комплексонометрия	$\text{pM} = -\lg a_{\text{M}^{n+}}$	$\beta$ (константа устойчивости комплекса)
Осадительное	$\text{pM} = -\lg a_{\text{M}^{n+}}$	$K_s$ (ПР)

Ход реакции титрования может быть изображен графической моделью, называемой **кривой титрования**.

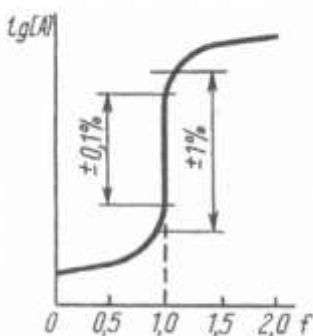


Рис. 3 Монологарифмическая кривая титрования

Где  $\lg[A]$  – логарифм концентрации определяемого вещества;

Где  $f$  - степень оттитрованности, величина, показывающая, сколько титранта добавлено в анализируемую смесь по отношению к количеству определяемого компонента.

Если  $f = 1$ , это означает, что количество добавленного титранта эквивалентно количеству определяемого компонента, это ТЭ.

Если  $f < 1$ , то количество добавленного титранта меньше количества определяемого компонента (раствор недотитрован).

Если  $f > 1$ , то количество добавленного титранта больше количества определяемого компонента (раствор перетитрован).

Иногда по оси абсцисс вместо степени оттитрованности откладывают объём титранта  $V$  (мл).

Логарифмические кривые имеют s-образную форму. На любой кривой титрования имеются области плавного (до и после ТЭ) и резкого (вблизи ТЭ) изменения рассчитываемого параметра.

Практическое значение для анализа имеет область кривой титрования, называемая **скачком титрования**, в которой происходит резкое

скачкообразное изменение свойства системы (эта область отмечена на рис.3 стрелками). Границы скачка устанавливаются в зависимости от заданной точности титрования. Чем выше требования к точности определения, тем уже скачок титрования. Это связано с тем, что в области скачка происходит изменение концентрации реагирующих веществ на несколько порядков. Началом скачка считается момент добавления 99,9% титранта (недотитровано 0,1% анализируемого вещества), а концом титрования – добавление 100,1% титранта (вещество перетитровано на 0,1%). Например, в случае титрования сильной кислоты сильным основанием ( $C = 1\text{М}$ ) скачок титрования составляет  $\Delta\text{pH} = 6$  единиц! (т.к.  $[\text{H}^+]$  меняется с  $10^{-4}$  до  $10^{-10}$  моль/л), т.е. концентрация ионов водорода уменьшается в миллион раз.

При визуальном фиксировании точки конца реакции с помощью вводимых в систему специальных веществ – индикаторов необходимо провести предварительный расчет области скачка титрования, чтобы правильно выбрать индикатор. Индикатор выбирают так, чтобы его изменение окраски происходило в пределах установленного скачка титрования (не обязательно в ТЭ). При этом точка изменения индикатора (конечная точка титрования) не совпадает с ТЭ, что вызывает погрешность титрования (положительное – если титрование заканчивается после достижения ТЭ, и отрицательное – если раньше).

### **Кисотно-основное титрование.**

Данный метод ещё иногда называют методом нейтрализации.

В основе метода кислотно-основного титрования лежит протолитическая реакция:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

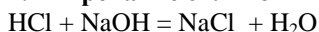
В данном методе основной является реакция передачи протонов. Реакции кислотно-основного взаимодействия отличаются высокой скоростью ( $\approx 10^{-11}$  с), протекают строго стехиометрично. В зависимости от того, какие вещества используются в качестве титрантов, в кислотно-основном титровании выделяют 2 больших раздела. В алкалиметрии, титрантами являются основания ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ), а определяемыми веществами – кислоты. В ацидиметрии, титрантами являются кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), а определяемыми веществами – основания. В качестве первичных стандартов используют карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , буру  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , бензойную кислоту  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и др.

Измеряемым параметром в данном методе является pH раствора. Кривые титрования строят в координатах  $V(\text{титранта})$  или  $f(\text{степень}$

оттитрованности) - pH. Данным методом можно определять кислоты, основания, некоторые соли.

В кислотно-основном методе различают следующие случаи титрования:

**1. Титрование сильной кислоты сильным основанием:**

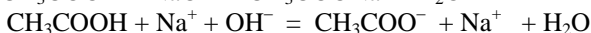
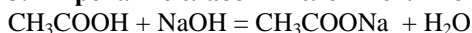


В результате реакции образуется не гидролизующаяся соль и вода, поэтому среда будет нейтральная и pH в ТЭ равен 7.

**2. Титрование сильного основания сильной кислотой.**

Аналогично предыдущему случаю.

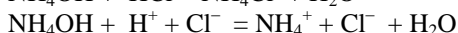
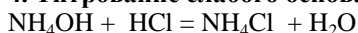
**3. Титрование слабой кислоты сильной щелочью.**



В результате реакции образуется гидролизующаяся соль  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , поэтому ТЭ будет лежать в щелочной среде (pH > 7).

Исходя, из протолитической теории определяем, что образующийся ацетат-ион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  является заряженным основанием, поэтому среда будет щелочная в ТЭ.

**4. Титрование слабого основания сильной кислотой:**



В результате реакции образуется гидролизующаяся соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , поэтому ТЭ будет лежать в кислой среде (pH < 7). Исходя, из протолитической теории определяем, что образующийся ион аммония является заряженной кислотой, поэтому среда будет кислая в ТЭ.

Титрование слабого протолита слабым протолитом не выполняется, в виду отсутствия заметного скачка титрования.

Процесс к/о титрования можно изобразить графически при помощи кривых титрования, отложив по оси ординат pH раствора, а по оси абсцисс – степень оттитрованности или объём прилитого титранта. Для построения кривых титрования необходимо выполнить предварительный расчет, который удобно представлять в виде таблицы. По полученным данным строится кривая, которая характеризует изменение pH раствора в зависимости от количества добавленного титранта.

**Табл. 7. Расчет кривой титрования 0,1 М HCl раствором титранта NaOH (0,1М)**

f (%)	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула для расчета pH	Величина pH
0	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	pH = -lgC <sub>к-ты</sub>	1,0
50	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	то же	1,3
90	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	>>>	2,0

99	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	>>	3,0
99,9	HCl, H <sub>2</sub> O	HCl	>>	4,0
100	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	$pH = 1/2K(H_2O)$	7,0
100,1	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	$pH = 14 - pC_{(шел.)}$	10,0
101	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	то же	11,0
110	NaOH, H <sub>2</sub> O	NaOH	>>	12,0

Расчет кривых титрования проводится с использованием формул для расчета pH (см. тему «Протолитическая теория»).

Используя данные таблицы, можно установить границы скачка титрования в зависимости от требуемой точности титрования. Чем выше эти требования, тем уже скачок титрования (см. рис.3).

Например, требуемая точность составляет 0,1%, в данном случае скачок титрования будет лежать в пределах pH 4 – 10, а

$\Delta pH = 6$  ( $f = 99,9 - 100,1$ ); при точности 1% - в пределах pH 3 – 11, а  $\Delta pH = 7$  ( $f = 99 - 101$ ).

Кривые титрования необходимы для правильного выбора индикатора (подробно об этом ниже).

На рис. 4 и 5 приведены примеры кривых титрования первых двух случаев:

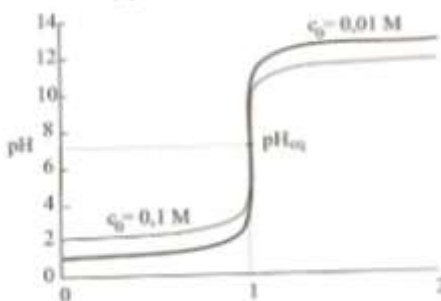


Рис. 4. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием.



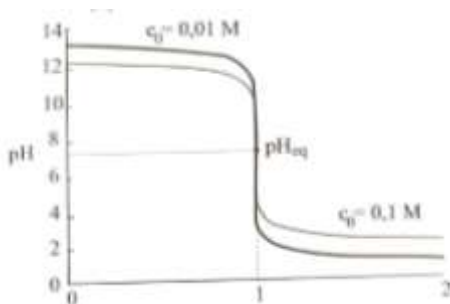


Рис. 5. Кривая титрования сильного основания сильной кислотой.

Сильные кислоты и щелочи определяют прямым титрованием. Аналогичные вычисления выполняют в случае титрования слабого основания сильной кислотой и слабой кислоты сильным основанием. Только формулы для расчета другие, соответствующие слабым протолитам.

Определение слабых электролитов возможно, если, их константы диссоциации больше  $10^{-8}$ . В противном случае, невозможно зафиксировать скачок титрования (рис. 6).

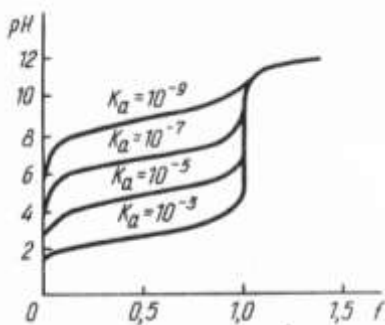


Рис. 6. Влияние силы кислоты (констант кислотности) на величину скачка титрования.

На величину скачка влияет ряд факторов:  $K_{\text{дисс.}}$ , концентрация веществ, температура раствора, ионная сила и др.

1) Влияние констант диссоциации хорошо проиллюстрировано на рис.6: чем больше  $K_{\text{дисс.}}$ , тем больше скачок титрования. Самые большие скачки наблюдаются в случае титрования сильного протолита сильным протолитом. При титровании слабого протолита сильным,

скачок титрования значительно меньше. К примеру, при титровании 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1М  $\text{NaOH}$  скачок титрования ( $\Delta\text{pH}$ ) равен 4,3 при точности 1% (для данного случая это максимальная точность).

2) Чем меньше концентрация титруемого раствора, тем меньше скачок титрования (и наоборот). Предельная концентрация анализируемого раствора в случае сильного протолита -  $10^{-4}$  М; в случае слабого протолита -  $10^{-2}$  М.

3) При повышении температуры скачок титрования уменьшается т.к. меняется ионное произведение воды, входящие в расчетные формулы.

4) Ионная сила влияет незначительно (т.к. меняются концентрационные константы диссоциации).

Интересный случай представляет собой **титрование многоосновных кислот и оснований**. Их титрование возможно по ступеням, если их последовательные константы кислотности различаются более чем в  $10^4$  раз, т.е. если  $K_1/K_2 \geq 10^4$ .

В этом случае, на кривой титрования наблюдаются отчетливые отдельные скачки титрования. В противном случае 2 скачка сливаются в один большой скачок.

**Пример:** Серную кислоту нельзя оттитровать по двум ступеням, т.к. она является сильной, и на кривой титрования будет наблюдаться 1 скачок, соответствующий оттитрованию сразу двух протонов (т.е. двух кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HSO}_4^-$ ).

На кривой титрования щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  наблюдается 1 скачок, т.к.  $K_{a,1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{a,2} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ .

В случае титрования сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$  раствором щелочи отчетливо фиксируются 2 скачка титрования, т.к.  $K_{a,1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{a,2} = 6,8 \cdot 10^{-8}$ . Первый скачок фиксируют с помощью индикатора метилового оранжевого (м.о.) в кислой среде, второй скачок - при помощи фенолфталеина (ФФ) в щелочной среде.

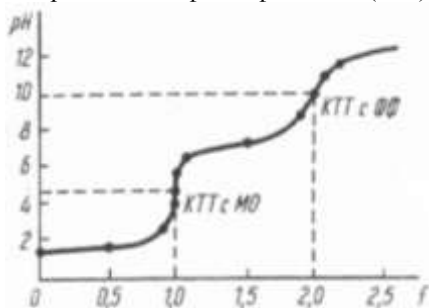


Рис. 7. Кривая титрования 0,1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_3$  0,1М раствором  $\text{NaOH}$  с двумя индикаторами.

Для определения конечной точки титрования используют кислотно-основные индикаторы, которые являются органическими соединениями, проявляющие свойства слабых кислот или оснований. Если индикатор является слабой кислотой, то его диссоциацию можно представить уравнением:



При этом, молекулярная и ионная формы индикатора имеют различную окраску. На данное равновесие влияет изменение pH раствора. Поэтому, в ходе кислотно-основного титрования будет так же меняться и окраска индикатора. Существуют одноцветные (фенолфталеин) и двухцветные индикаторы (метиловый оранжевый). Как слабые электролиты, кислотно-основные индикаторы характеризуются своей константой диссоциации  $K_{\text{дисс.}}$  и показателем индикатора  $pK_{\text{Ind}} = -\lg K_{\text{Ind}}$ . Числовые значения констант диссоциации индикаторов значительно различаются, поэтому окраска индикаторов меняется при различных значениях pH. Интервал pH, в котором изменяется окраска индикатора, называется интервалом перехода окраски индикатора. Чем меньше интервал перехода окраски, тем лучше и ценнее индикатор. Примеры:

Метиловый оранжевый ( $pK_{\text{инд.}}=3,4$ ) имеет интервал перехода окраски в области pH от 3,1 до 4,4.

Метиловый красный ( $pK_{\text{инд.}}=5$ ) имеет интервал перехода окраски в области pH от 4,4 до 6,2.

Фенолфталеин ( $pK_{\text{инд.}}=9,5$ ) имеет интервал перехода окраски в области pH от 8,2 до 9,8.

Примеры практического применения метода нейтрализации:

- 1) Определение карбонатной жесткости воды
- 2) Определение кислотности и щелочности воды
- 3) Определение суммы оксида и гидроксида кальция (свободной извести) в силикатных вяжущих материалах.
- 4) Определение кремнефторида натрия в техническом продукте и др.

**ТЕМА: Комплексометрическое титрование.  
Окислительно-восстановительное титрование.**

**Комплексометрическое титрование.**

**Комплексометрическим титрованием или комплексометрией** называется титриметрический метод, основанный на реакциях образования растворимых комплексов. Комплексометрическое титрование используют уже более 150 лет, это один из старейших титриметрических методов. Комплексометрически можно определить как ионы металлов - комплексообразователей, так и ионы или молекулы, служащие лигандами. Но в основном, этот метод применяют при титровании ионов металлов лигандами в качестве титрантов. Из множества реакций с участием неорганических лигандов в титриметрии применяют реакции образования фторидов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и цианидов некоторых тяжелых металлов ( $\text{Ag}^{+1}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). На образовании этих комплексов основаны методы фторидометрии и цианидометрии, имеющие ограниченное применение.

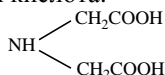
В настоящее время наибольшее распространение среди всех титриметрических методов имеет метод **комплексометрии**. Комплексометрическое титрование основано на использовании реакций образования комплексонатов (комплексных соединений ионов металлов с комплексонами). Комплексоны – это органические полидентатные лиганды.

Требования к реакциям, используемым в комплексометрии, соответствуют общим требованиям титриметрического анализа относительно полноты протекания и скорости реакции, а также стехиометрических соотношений между реагентами.

Однако, реакцию комплексообразования в титриметрических целях можно использовать лишь при условии минимального числа лигандов в комплексе, наилучший вариант – если образуется только 1 комплекс типа ML (молярное соотношение 1:1), в котором к каждому иону металла присоединен только один лиганд. Такое наблюдается в случае если лиганд полидентатный и содержит донорные группы, способные занимать несколько мест в координационной сфере атома металла. Полидентатные лиганды при реакции с ионом металла обычно образуют комплексы, содержащие цикл – замкнутую группировку атомов. Полидентатный лиганд как клешня краба прочно захватывает ион металла при образовании комплексного соединения. Такие комплексы, содержащие полидентатные лиганды, и образующие с ионом металла циклические структуры называются **хелатными** (от английского слова *chelate* – клешня краба) или просто **хелаты**. Характерная особенность хелатов – наличие циклов, состоящих из атомов лиганда и включающих комплексообразователь. Чем больше хелатных циклов образуется во внутренней сфере комплекса, тем он прочнее (хелатный эффект).

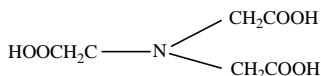
В подобных случаях благодаря хелатному эффекту образующиеся комплексы, обладают высокой устойчивостью, которая обеспечивает полное связывание иона металла при титровании.

Начало применению комплексонов в анализе положил швейцарский химик Шварценбах (1945). Комплексонами называют группу полиаминополикарбоновых кислот, содержащих иминодиацетатные фрагменты  $N(CH_2COOH)_2$  связанные с различными алифатическими или ароматическими радикалами. Простейший представитель комплексонов – иминодиуксусная кислота:

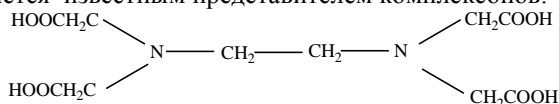


В настоящее время синтезировано и исследовано более 200 комплексонов. Наиболее распространенными являются следующие комплексоны:

**1) Комплексон I** или нитрилотриуксусная кислота имеет следующее строение:

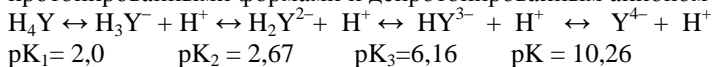


**2) Комплексон II** или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) является известным представителем комплексонов:



Как следует из формулы, ЭДТУ может отдавать четыре водорода  $H^+$  карбоксильных групп, поэтому сокращенно ее обозначают  $H_4Y$ . Анион ее обычно обозначают символом  $Y^-$ .

В растворах ЭДТА устанавливается равновесие между различными протонированными формами и депротонированным анионом (рис.8):



$$pK_1 = 2,0 \quad pK_2 = 2,67 \quad pK_3 = 6,16 \quad pK = 10,26$$

В сильноокислых растворах образуется катионокислота  $H_6Y^{2+}$ , в которой оба атома азота протонированы. Полностью депротонированный анион  $Y^{4-}$  образуется только при  $pH \geq 11$ .

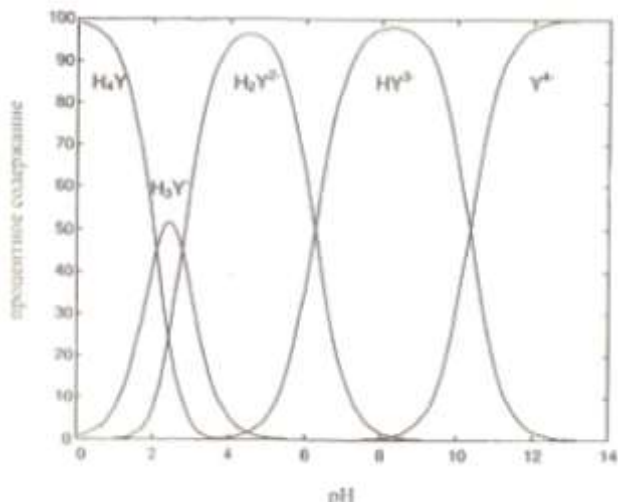
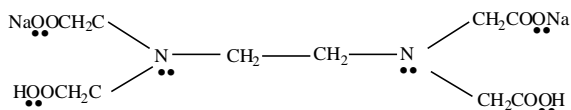


Рис.8. Диаграмма распределения форм ЭДТУ.

$\text{H}_4\text{Y}$  – представляет собой белое кристаллическое вещество, плохо растворимое в воде (при  $22^\circ\text{C}$  – 2 г/л), поэтому из-за низкой растворимости сама кислота не подходит для приготовления титранта.

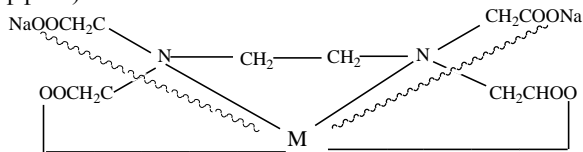
**3) Комплексон III** является ее двуназиевой солью и носит название **этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА)**. Данный комплексон известен так же под торговым названием **Трилон Б**. ЭДТА кристаллизуется с 2 моль воды, условная формула -  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Данная соль хорошо растворима в воде ( $22^\circ\text{C} - 108 \text{ г/л}$ ) и отвечает всем требованиям, предъявляемым к первичным стандартам в титриметрии.

Анион ЭДТА гексадентатный лиганд, способен занимать до шести координационных мест во внутренней сфере комплексоната. Координационные связи образуются за счет неподеленных электронных пар двух атомов азота и четырех атомов кислорода. Валентные электроны, за счет которых, образуются связи с ионом металла, представлены на схеме:

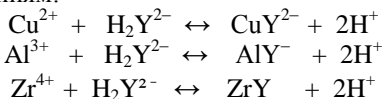


ЭДТА предоставляет несколько мест для связи с ионами металла. Обычно дентатность ЭДТА равна 6, может быть 4 (при взаимодействии с Mg, Ba, Ca) и 5 (с Ni). При комплексообразовании образуются 5

циклов, чем и обусловлена очень высокая устойчивость комплексов! (хелатный эффект):



Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе протекает по уравнениям:



Как видно, независимо от заряда катиона в реакции комплексообразования принимает участие один анион и один катион, а так же происходит выделение ионов водорода. Так как состав комплексов, отвечает соотношению  $\text{M}:\text{Y} = 1:1$ , поэтому молярные массы эквивалента титранта и определяемого катиона равны их молярным массам. С различными ионами металлов образуются комплексы одного состава, но разного заряда.

Во время комплексообразования выделяются ионы водорода, поэтому избирательность реакции можно повысить, регулируя pH раствора.

Хелаты, в которых замыкание цикла сопровождается вытеснением из кислотных групп лиганда одного или нескольких ионов водорода ионом металла, называются **внутрикомплексными соединениями**. Таким образом, образующиеся хелаты являются внутрикомплексными соединениями.

При образовании комплексонатов металла возникают несколько хелатных циклов, именно поэтому, комплексонаты – очень устойчивые соединения. Исключения составляют катионы щелочных металлов, они образуют малостойкие комплексонаты, поэтому щелочные металлы не определяют методом комплексометрического титрования. Многозарядные катионы металлов образуют весьма прочные комплексы, поэтому большинство таких металлов определяются комплексометрически. Катионы металлов, образующие особо устойчивые комплексы, могут быть определены в кислой среде ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Менее устойчивые комплексонаты ( $\lg \beta \approx 8 - 12$ ) определяют в щелочной среде ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ).

Высокая устойчивость образующихся комплексов и образование комплексов состава 1:1 является особенностью данного метода, кото-

рое обеспечивает высокую точность результатов анализа. Титрованием раствором этой соли сейчас осуществляют подавляющее большинство (более 95%) комплексонометрических определений.

### **Способы комплексонометрического титрования**

В комплексонометрии используют все три способа титрования.

1) Прямое титрование применяют при достаточно высокой скорости образования комплексоната металла, отсутствии побочных реакций, достаточно контрастном переходе окраски индикатора ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Этим способом определяют большинство ионов металлов  $\approx 30$ .

2) Обратное титрование используют в случае невыполнения одного из перечисленных условий. При этом к раствору титруемого иона добавляют избыток ЭДТА и оттитровывают не вступивший в реакцию титрант раствором другого металла с точно известным титром. Например, для определения  $Al^{3+}$ , медленно реагирующего с ЭДТА, избыток титранта оттитровывают растворами солей  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Этим же способом определяют ионы  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ .

3) Косвенное титрование применяют для определения анионов, вступающих в реакцию с ионами металла, способными к образованию комплексонов. Например, определение сульфат-иона  $SO_4^{2-}$  проводят, оттитровывая избыток ионов бария  $Ba^{2+}$ , добавленных для осаждения сульфата бария  $BaSO_4$ , раствором ЭДТА. Этим способом можно определить фосфат-, сульфид-ионы и др.

При комплексонометрическом титровании конечную точку титрования чаще всего устанавливают при помощи металлоиндикаторов. **Металлоиндикаторы** – это индикаторы, окраска которых зависит от концентрации катионов металлов. Они являются, как правило, слабыми кислотами, протонированные и депротонированные формы которых имеют различную окраску, при этом они образуют с ионами металлов интенсивно окрашенные соединения. Наиболее распространенные индикаторы - мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты), эриохром черный Т, др.

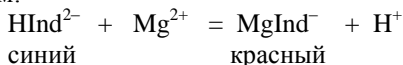
Эриохром черный Т в зависимости от pH раствора существует в одной из трех окрашенных форм:

pH раствора	от 0 до 6,3	от 6,3 до 11,5	от 11,5 до 14
преобладающая форма индикатора	$H_2Ind^-$	$HInd^{2-}$	$Ind^{3-}$
окраска	красная	синяя	желто-оранжевая

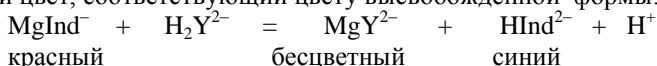


С катионами металлов эриохром черный Т образует комплексные соединения красного цвета. При pH 8 – 10 преобладающая форма индикатора -  $\text{HInd}^{2-}$  (синяя). Поэтому, эриохром черный Т используют для титрования при pH больше 7, где преобладает синяя форма индикатора.

При добавлении индикатора к раствору соли магния последний окрашивается в красный цвет за счет образования комплекса с индикатором:



Протоны, выделяющиеся в ходе реакции, поглощаются аммонийной буферной смесью. При титровании ЭДТА образующийся комплексонат магния бесцветный, поэтому раствор остается окрашенным в красный цвет до тех пор, пока весь магний не будет связан с ЭДТА. При приближении к точке эквивалентности произойдет полное вытеснение индикатора из магниевого комплекса, и раствор окрасится в синий цвет, соответствующий цвету высвобожденной формы:



С эриохромом черным Т окрашенные соединения образуют свыше 20 катионов, но методами титрования могут быть определены лишь некоторые  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . ( $\leq 10$ ).

Значение комплексонов очень велико. Их появление открыло широкие перспективы и многообразные возможности применения в аналитической химии. С их помощью может быть определено более 60 элементов. Почти ни один раздел аналитической химии не обходится в настоящее время без применения комплексонов.

Метод комплексонометрии в водоподготовке используется при определении жесткости воды.

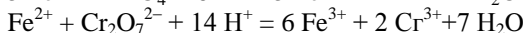
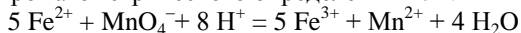
### **Окислительно-восстановительное титрование.**

В основе метода лежат окислительно-восстановительные реакции. Часто эти методы объединяют под названием оксидиметрия или редоксметрии. Рабочими растворами в этих методах являются растворы окислителей и восстановителей. Как правило, название данного метода определяется названием главного рабочего раствора. Например, перманганатометрия основана на окислении соединений перманганатом калия, иодометрия – на окислении иодом, дихроматометрия – на окислении дихроматом калия.

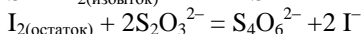
Измеряемым параметром здесь является окислительно-восстановительный потенциал раствора. Величина скачка титрования будет зависеть от всех факторов, влияющих на потенциал: pH раствора, температура, концентрация окислителя и восстановителя и др.

Как в любом методе титриметрического анализа, в редоксиметрии можно использовать прямое титрование, обратное титрование, а также титрование заместителя.

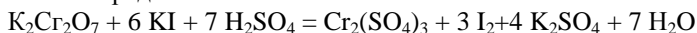
1) Прямое титрование применяют для перманганатометрического и дихроматометрического определения  $\text{Fe}^{2+}$ :



2) Обратное титрование, то есть титрование по остатку, используют, например, для определения сульфидов:

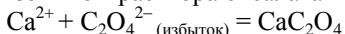


3) Титрование заместителя используется, например, при иодометрическом определении окислителей:

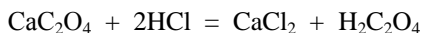


4) Косвенный метод позволяет определять с помощью растворов окислителей и восстановителей вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но осаждающиеся в виде нерастворимых соединений при действии окислителей или восстановителей. Определение такого рода веществ основано на предварительном их осаждении и последующем титровании либо ионов, связанных в осадок, либо избытка окислителя или восстановителя, не вступившего в реакцию. Например, перманганатометрическое определение иона кальция косвенным методом основано на следующих реакциях:

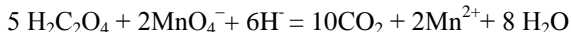
1) Осаждение  $\text{Ca}^{2+}$  избытком раствора оксалата



2) Растворение осадка оксалата кальция в серной или соляной кислоте



3) Титрование образующейся щавелевой кислоты раствором перманганата калия

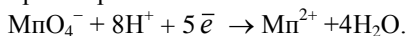


Реакции окисления-восстановления часто протекают с небольшой скоростью. Это затрудняет их использование в объемном анализе, так как титровать приходится очень медленно. Поэтому при использовании реакций окисления-восстановления в объемном анализе принима-

ют меры для повышения скорости реакции; увеличивают концентрации реагирующих веществ, повышают температуру.

### Перманганатометрия

Перманганатометрией называется метод титриметрического анализа, в котором рабочим раствором является раствор перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . В зависимости от условий, в которых проводится реакция окисления-восстановления, перманганат-ионы могут принимать различное число электронов, образуя различные продукты восстановления. Однако практически окисление перманганатом калия в аналитических целях проводят только в кислой среде, так как продуктом восстановления перманганат-ионов являются катионы  $\text{Mn}^{2+}$ , образующие бесцветный раствор:



Это позволяет при прямом титровании перманганатом калия определять точку эквивалентности по появлению бледного розового окрашивания, вызываемого первой избыточной каплей раствора перманганата. Поэтому перманганатометрия является безиндикаторным методом, роль индикатора играет титрант. В нейтральной и щелочной среде продукты восстановления мешают определению конечной точки титрования (в виду образования окрашенных продуктов).

Электродный потенциал системы имеет высокое значение и способен окислять многие вещества:  $E^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ В}$

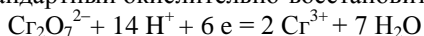
$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Прямым перманганатометрическим титрованием можно определять восстановители, например, оксалаты, нитриты, железо (II). Обратным перманганатометрическим титрованием можно определять окислители, например, диоксид марганца  $\text{MnO}_2$ . В этом случае раствором перманганата калия титруют избыток раствора восстановителя, не вступившего в реакцию с анализируемым окислителем. Косвенным методом перманганатометрически можно определить концентрацию веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами, например, кальций.

### Дихроматометрия

Главным достоинством метода заключается в том, что рабочий раствор окислителя - дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - можно приготовить по точной навеске, потому что дихромат калия удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к стандартным веществам. В кислой среде

дихромат калия проявляет свойства довольно сильного окислителя: стандартный окислительно-восстановительный потенциал для системы

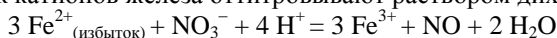


равен  $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2 \text{Cr}^{3+}) = +1,36 \text{ В}$ .

Таким образом, дихромат-ион в кислой среде более сильный окислитель, чем элементный иод, но менее сильный, чем перманганат-ион.

Дихроматометрию применяют для определения катионов железа (II) и органических веществ в почвах, и водах (окисляемость по дихромату). Дихромат калия используют и для определения окислителей, например, нитратов, пероксида водорода, катионов железа (III). При этом используют один из двух способов определения:

1. Обратное титрование, при котором к анализируемому раствору окислителя, например, нитрата, прибавляют избыток раствора восстановителя, например, соли железа (II), после завершения реакции остаток катионов железа оттитровывают раствором дихромата калия:



2. Окислители предварительно восстанавливают до соединений, содержащих определяемые элементы в низших степенях окисления, а затем оттитровывают полученные восстановленные формы раствором дихромата калия.

Растворы дихромата калия очень устойчивы, их титр не изменяется в течение длительного времени под влиянием различных факторов окружающей среды: кислорода, диоксида углерода, изменений температуры. При титровании дихроматом калия кислую среду можно создавать не только при помощи серной кислоты, но и разбавленной (не более 2н. раствор) хлороводородной кислоты, потому что в отличие от перманганата калия он не окисляет хлорид-ионы до свободного хлора.

Главным недостатком дихроматометрии является относительно низкая скорость протекания окислительно-восстановительных реакций. Скорость реакций заметно повышается в кислых средах, так как окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{3-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e} = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$  возрастает по мере увеличения концентрации катионов водорода.

Для определения конечной точки титрования используют редокс-индикаторы - дифениламин и его производные. Редокс-индикаторы - это органические соединения, окисленная и восстановленная форма которых имеют различные окраски.

Методы окислительно-восстановительного титрования используют в анализе строительных материалов для определения содержания: 1) оксида хрома (III) в жаростойких бетонах. При этом используется метод обратного титрования.

- 2) кальция в шлаках (косвенный перманганатометрический метод).
- 3) оксида марганца в шлаках.
- 4) свободного фенола в строительных полимерах (метод иодометрии) и др.

### **ТЕМА: Общая характеристика физико-химических методов анализа. Спектроскопические методы анализа**

Физико-химические методы анализа основаны на использовании зависимости между измеряемыми физическими свойствами веществ и их химическим составом (как качественным, так и количественным). Так как физические свойства веществ измеряются с помощью различных приборов или «инструментов», то эти методы анализа называются также **инструментальными**.

Из разнообразных инструментальных методов анализа наибольшее значение имеют 3 следующие группы:

1. Спектроскопические методы (основаны на изучении спектральных характеристик вещества)
2. Хроматографические методы основаны на использовании способности различных веществ к избирательной сорбции.
3. Электрохимические методы основаны на изучении электрохимических параметров системы.

Общими достоинствами инструментальных методов анализа являются:

1. Экспрессность выполнения анализов, как правило, не более нескольких минут, большая часть времени уходит на подготовку пробы к физико-химическому анализу, чем на сам анализ;
2. Низкий предел обнаружения (от 1 до  $10^{-9}$  мкг);
3. Малая предельная концентрация (до  $10^{-12}$  г/мл) определяемого вещества.

Достаточно часто физико-химические методы дают возможность проведения анализа непосредственно в исследуемой смеси, без предварительного выделения и разделения компонентов, что свидетельствует о высокой селективности методов. Возможность автоматизации и

компьютеризации физико-химических методов является большим преимуществом этих методов.

К недостаткам физико-химических методов можно отнести следующие факты: в сравнении с классическими химическими методами, погрешности определений инструментальных методов в десятки раз больше: от 5 до 10%, в сравнении с величиной от 0,1 до 0,5%. Воспроизводимость результатов физико-химических методов иногда оказывается хуже, чем в случае гравиметрии и титриметрии. Часто проблематично приобретение нужной аппаратуры, в виду ее высокой стоимости.

### Спектроскопические методы анализа

**Спектроскопическими методами анализа называют методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением (ЭМИ).**

Взаимодействие вещества с ЭМИ сопровождается явлениями, из которых наиболее важны: **испускание, поглощение и рассеяние**. Возникающие при этом сигналы несут качественную и количественную информацию о веществе. Качественную информацию несет частота сигнала, связанная с природой вещества, а количественную – интенсивность сигнала, зависящая от его концентрации. Следует знать, что спектроскопические методы отличаются очень большим разнообразием, поэтому освоение этого раздела задача сложная. Целью нашей лекции является ознакомление с основами спектроскопических методов анализа.

#### **Общая характеристика спектроскопических методов.**

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением часто приводит к поглощению или к испусканию его. Сущность явлений испускания и поглощения, в общих чертах, одинакова. При воздействии излучения на вещество, частицы его (атомы, молекулы) переходят в возбужденное состояние. Это состояние длится короткое время ( $\approx 10^{-8}$  с.), спустя которое, частицы испускают избыточную энергию в виде электромагнитного излучения и переходят в основное энергетическое состояние. Эти процессы в веществе связаны с электронными переходами в атомах или молекулах. Согласно квантовой теории **энергия электронов** в атомах и молекулах **строго дискретна** (или квантована), т.е. может принимать только определенные дискретные значения. Переход из одного энергетического состояния в другое возможен только в том случае, если энергия поглощаемого (или испускаемого) фотона равна разности энергий этих двух состояний:

$$\Delta E = E_2 - E_1 .$$

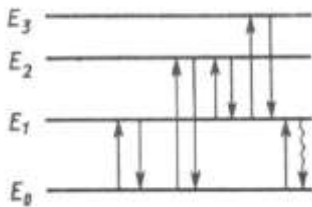


Рис.9. Энергетические переходы в атоме.

Энергия фотона, в соответствии с уравнением Планка равна  $E = h \cdot \nu$ ; где  $h$  – постоянная Планка  $= 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $\nu$  – частота излучения Гц.

Энергетические переходы в атомах и молекулах значительно различаются. Энергетические переходы в атомах связаны с электронными переходами, т.е. с переходами электронов с одних орбиталей на другие. Молекулы обладают более сложным строением, поэтому возможностей изменения своего энергетического состояния, гораздо больше. Внутренняя энергия молекул состоит из энергии электронных переходов  $E_e$ , колебательной энергии  $E_{\text{кол.}}$  молекул и энергии вращения молекулы в целом  $E_{\text{вращ.}}$ .

**Полная энергия молекулы равна:  $E = E_e + E_{\text{кол.}} + E_{\text{вращ.}}$**

Энергия молекулы квантована в соответствии с тремя составляющими, которые отличаются по величине друг от друга приблизительно в десять раз:  $E_e / E_{\text{кол.}} \approx 10$ ;  $E_{\text{кол.}} / E_{\text{вращ.}} \approx 10$ . Наибольший вклад в полную энергию молекулы вносит энергия электронов, наименьший – энергия вращения молекул.

Каждому электронному уровню основного ( $E$ ) и возбужденного энергетического состояния ( $E^*$ ) молекулы соответствует серия колебательных уровней; а каждому колебательному – серия вращательных уровней. Именно поэтому, число энергетических состояний молекул велико (в сравнении с энергетическими переходами в атоме) и энергии отдельных переходов бывают настолько близки, что различить их невозможно. Поэтому в молекулярных спектрах линии с близкими частотами сливаются в одну широкую полосу поглощения.

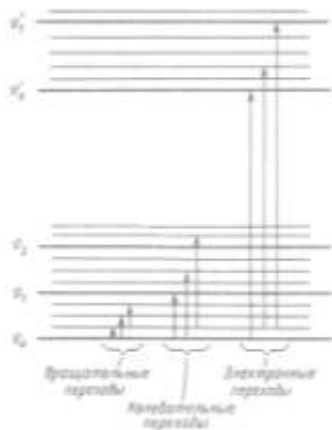


Рис.10. Схема энергетических переходов в молекуле.

ЭЛМИ представляет собой особый вид энергии, который распространяется в вакууме со скоростью близкой к  $3 \cdot 10^8$  м/с и которая, может выступать в различных формах, в зависимости от её длины волны (или частоты). Совокупность всех длин волн электромагнитного излучения составляет электромагнитный спектр. Диапазон электромагнитного спектра простирается от  $\gamma$ -лучей (коротковолновая область, порядок длин волн  $\lambda$   $10^{-11}$  м) до радиоволн (длинноволновая область, с длинами волн  $\lambda$  более 0,1 см). Любое излучение характеризуется определенным интервалом длин волн (или частот), который охватывает некоторый участок ЭЛМИ спектра. Для характеристики этого интервала используют термин «полоса излучения». Для аналитических целей важной характеристикой ЭЛМИ является его монохроматичность. Излучение с постоянной длиной волны называют монохроматичным. Излучение, состоящее из волн различной длины, называют полихроматичным.

Избирательное поглощение атомами и молекулами электромагнитного излучения с определенными длинами волн (в соответствии с  $\Delta E = E_2 - E_1$ ), приводит к тому, что каждое вещество обладает своим характерным поглощением и испусканием, так называемыми индивидуальными спектральными характеристиками. Изучение спектральных характеристик веществ составляет основную задачу спектроскопических методов.

## Классификация спектроскопических методов



Классификация спектроскопических методов анализа может быть произведена по различным признакам.

1) Спектроскопические методы подразделяются по природе изучаемого объекта на **атомные и молекулярные**. В методах атомной спектроскопии получают узкие линейчатые спектры, а в методах молекулярной спектроскопии получают широкие слабоструктурированные спектры.

2) Спектроскопические методы подразделяются по характеру взаимодействия с веществом:

а) на **эмиссионный спектральный анализ**, основанный на измерении интенсивности света испускаемого веществом при его энергетическом возбуждении

б) на **абсорбционный спектральный анализ**, основанный на измерении поглощения (абсорбции) монохроматического излучения веществом.

в) к особой группе методов относятся методы, основанные на рассеянии или поглощении света твердыми или коллоидными частицами вещества **Нефелометрический анализ** основан на измерении интенсивности света, рассеянного твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии.

**Турбидиметрический анализ** основан на измерении ослабления интенсивности света при его прохождении через дисперсную среду, содержащей взвешенные частицы. Интенсивность уменьшается вследствие поглощения и рассеяния светового потока.

3) Спектроскопические методы подразделяются по **области используемого электромагнитного спектра**. В табл. 7 приведены основные области ЭЛМИ, используемые в химическом анализе, диапазоны величин, характеризующих излучение и характер соответствующих физических процессов. Как следует из таблицы, с отдельными областями электромагнитного спектра связаны различные методы анализа. В зависимости от изучаемой области, спектр **называют рентгеновским, ультрафиолетовым (УФ-), видимым, инфракрасным, микроволновым**. Очень часто ультрафиолетовую и видимую области спектра обозначают сокращенно «УВИ-область». Ультрафиолетовые, видимый и инфракрасные спектры объединяют общим названием оптические спектры, а соответствующие им методы так же называют оптическими.

4) Спектроскопические методы подразделяются по природе энергетических переходов. В спектроскопии различают **электронные, колебательные и вращательные спектры**.

Спектры в аналитической химии используют в целях качественного и количественного анализов.

Качественный анализ проводят по положению максимумов линий (или полос) в электромагнитном спектре. Максимумы полос в спектре однозначно характеризуются длиной волны (частотой) или энергией, эти величины определяются только природой анализируемого вещества и не зависят от его концентрации. Для идентификации веществ используют спектральную ось абсцисс. Кроме того, важнейшим показателем для качественного анализа является ширина и форма полосы. Для количественного анализа используют интенсивность спектральной линии, которая является функцией концентрации вещества и которая представлена на оси ординат в спектре.

**Таблица 8. Электромагнитный спектр и методы анализа.**

Переходы	Название излучения	Длина волны, $\lambda$	Энергия $E$ ,	Метод анализа
Ядерные	$\gamma$ -излучение	3 нм	40 МДж/моль	нейтронно-активационный
внутренние	рентгеновское	до 30 нм	до 4 МДж/моль	Рентгеновская спектроскопия: эмиссионная, абсорбционная, флуоресцентная
Внешние	Дальнее УФ	200 нм	600 кДж/моль	Абсорбционная и эмиссионная спектроскопия в УФ- и видимой области (спектрофотометрия и люминесценция).
	Ближнее УФ	200-400 нм	600-300 кДж/моль	
	Видимое	400 - 800 нм	300-150 кДж/моль	
Молекулярные колебания	Ближнее ИК	до 2,5 мкм	до 50 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Абсорбционная ИК-спектроскопия
	Дальнее ИК	40 мкм	3 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	
молекулярные	микроволновое	3 см	4 Дж/моль	Микроволновая спек-

куляр- ное враще- ние	волно- вое			троскопия, ЭПР – электронный пара- магнитный резонанс
ядерно- спино- вые	ядер- ный магнит нит- ный резо- нанс	3 км	40 мкДж/моль	ЯМР - ядерный маг- нитный резонанс

### Молекулярная абсорбционная спектроскопия

Молекулярная абсорбционная спектроскопия основана на избирательном поглощении ЭЛМИ веществами. В зависимости от энергии поглощаемых фотонов различают абсорбционную спектроскопию в: рентгеновской, ультрафиолетовой, видимой, инфракрасной и микроволновой областях. Совокупность всех поглощенных частот составляет спектр поглощения молекулы (молекулярный абсорбционный спектр). Измеряя поглощение излучения различных длин волн анализируемым веществом можно получить спектр поглощения, который будет являться качественной характеристикой вещества, его «отпечатками пальцев». По характеру спектров поглощения, особенно в инфракрасной области, можно идентифицировать вещества.

**Спектроскопию в видимой и УФ-областях традиционно называют спектрофотометрией.** Это самый распространенный и доступный спектроскопический метод анализа. Остановимся на нем подробнее. Объектами исследований являются, как правило, растворы. Анализируемый раствор помещается в «кювету» - специальный сосуд, предназначенный для фотометрических измерений. Кювета сделана из материала, хорошо пропускающего лучи света, для каждой области спектра свой материал, например, в случае измерений в видимой области спектра – это стекло, для УФ-области – это кварц.

Рассмотрим поток монохроматического излучения с интенсивностью  $I_0$  проходящим через слой раствора с концепцией поглощающих частиц  $C$  и толщиной  $L$ . При этом какая-то часть светового потока рассеивается, другая часть отражается, а третья – поглощается. В результате выходящий поток с интенсивностью  $I_t$  будет ослаблен  $I_t < I_0$ . Отношение  $I_t / I_0 = T$  называют **пропусканием**. Данная величина показывает, какая доля падающего на раствор света поглощается; доля рассе-

янного и отраженного света обычно мала, и ею пренебрегают. Пропускание выражают в %, в случае абсолютно прозрачных растворов  $T = 100\%$ , а для абсолютно непрозрачных  $T = 0\%$ .

Величина  $A = \lg \frac{I_0}{I_t}$  называется **оптической плотностью**. Для аб-

солютно прозрачного раствора  $A = 0$ , для абсолютно непрозрачного раствора оптическая плотность стремится к бесконечности и  $A = \lg 1/T$

Единой теоретической базой всех разновидностей абсорбционных спектроскопических методов является **закон Бугера-Ламберта-Бера или основной закон светопоглощения**, который гласит, что количество поглощенной энергии пропорционально концентрации поглощающего вещества в растворе и толщине поглощающего слоя:

$$A = \epsilon CL$$

Где  $A$  – оптическая плотность;  $L$  – толщина слоя раствора выраженной в [см],  $C$  – концентрация вещества [моль/л];  $\epsilon$  – молярный коэффициент поглощения.

Следует помнить, что этот закон справедлив только в случае монохроматического излучения! Данный закон является основой для количественного анализа, связь между концентрацией и оптической плотностью прямо пропорциональная. Линейная зависимость между оптической плотностью и концентрацией раствора (или толщиной слоя) наблюдается только в некотором интервале концентраций растворов, для каждого вещества существует своя индивидуальная предельная концентрация, выше которой наблюдаются отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера.

Светопоглощение подчиняется также **закону аддитивности**: Оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них (при условии подчинения закону Бугера– Ламберта – Бера и в отсутствии химического взаимодействия между ними).

Оптическая плотность измеряется в процессе анализа на приборе; величина молярного коэффициента поглощения является характеристикой чувствительности, чем больше она, тем меньшие количества вещества можно определить. Большинство катионов металлов в водных растворах и многие анионы слабо поглощают излучение видимой области спектра, поэтому их, как правило, переводят путем химической реакции в интенсивно окрашенные комплексные соединения, а затем проводят измерение.

Для измерений используют спектральные приборы двух типов: фотозлектроколориметры (ФЭК) и спектрофотометры. ФЭК являются приборами с грубой монохроматизацией (10 – 40 нм) и используются

для измерений поглощения в видимой области спектра, в основном для серийных анализов на различных производствах. Спектрофотометры являются приборами с более тонкой монохроматизацией (0,5 – 1 нм) и используются, в основном, для исследовательских целей, в отдельных случаях – для определения концентрации веществ ( $10^{-5}$  -  $10^{-4}$  моль/л).

**Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)** основана на способности свободных атомов селективно поглощать резонансное излучение. Для перевода вещества в атомарное состояние исследуемый раствор при помощи пульверизатора впрыскивают в пламя газовой горелки или помещают в графитовую кювету с электрическим подогревом. В результате раствор испаряется или сгорает, а твердое вещество атомизируется, т.е. молекула распадается на атомы, которые не должны возбуждаться (легко возбуждаемые щелочные и щелочноземельные металлы не определяются). Большая часть атомов остается в невозбужденном состоянии, и только незначительная часть возбуждается с последующим испусканием излучения:

$$N_1 = N_0 \cdot A \cdot e^{-\frac{E_1 - E_0}{KT}}$$

$N_1$  – число атомов в энергетическом состоянии 1;  $N_0$  – число атомов в невозбужденном основном энергетическом состоянии;  $T$  – температура;  $A$  и  $K$  – константы. При пропускании излучения через атомарный газ атомы поглощают фотоны с энергией, соответствующей переходу из состояния  $E_0$  в возбужденное состояние  $E_1$ , т.е. резонансное излучение.

Источником возбуждения является лампа с полым катодом. Катодом служит материал, который определяют, анодом является тугоплавкий металл (молибден или вольфрам). Методом ААС можно определять  $\approx 70$  элементов, в основном металлы. Непосредственно, неметаллы, как правило, определить нельзя. Этот метод широко используется для массовых, быстрых, селективных определений металлов. Методом ААС можно определять и следовые количества металлов, вплоть до нескольких фемтограммов.

Погрешность метода составляет 1 – 5 %. Серьезным недостатком метода является необходимость отдельного источника излучения для каждого определяемого элемента.

**Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)** основана на измерении интенсивности света, излучаемого возбужденными атомами. Излучение происходит вследствие поглощения энергии электронами внешних оптических (валентных) уровней. Источниками возбуждения

могут быть пламя (в простейшем случае), а так же атолизаторы на основе дугового и искрового разряда и плазменные (с индуктивной или емкостной связью). В пламени можно развить температуру до 3000 К. При таких температурах в достаточных для анализа количествах возбуждаются лишь атомы щелочных и щелочноземельных металлов, с наименьшим потенциалом возбуждения. Пламя широко используется на практике для определения элементов подгруппы лития и кальция. Для получения спектров испускания анализируемую пробу в виде раствора или порошка вводят в пламя (источник возбуждения), где происходит превращение вещества в газообразное состояние и частичный распад на атомы. Особенность метода состоит в отсутствии отдельного внешнего источника излучения, так как сама проба, её возбужденные атомы служат источником излучения. Далее испускаемый свет попадает в монохроматор, где разлагается на отдельные спектральные линии. По характерному излучению в видимой области спектра определяют щелочные и щелочноземельные элементы.

Пламенно-эмиссионными фотометрами для определения s-элементов оснащены лаборатории, выполняющие определение этих металлов. АЭС применяется там, где требуется многоэлементный анализ: исследование руд, минералов, силикатов, металлургическое производство и др.

Чувствительность метода определяется природой анализируемого элемента, и наиболее высока для щелочных металлов ( $\approx 10^{-7} \%$ ). Погрешность анализа составляет 10 – 15 %.

Для аналитических целей из спектроскопических методов наиболее широко используют метод спектрофотометрии, а так же атомно-абсорбционную и атомно-эмиссионную спектроскопию.

#### Применение спектроскопических методов в анализе строительных материалов:

1) Широкое применение имеет метод фотоколориметрии (спектрофотометрия в видимой области спектра). С его помощью определяют в цементах, сырьевых смесях, в сырье для цементного производства следующие элементы:  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (несколькими способами в зависимости от массовой доли железа в объекте),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{F}^-$  ионы.

2) Используется так же фототурбидиметрический метод для определения оксида серы (VI)  $\text{SO}_3$ , оксида бария  $\text{BaO}$  и хлорид-иона  $\text{Cl}^-$ .

3) Пламенно-фотометрическим методом определяют оксиды калия, натрия.

## ТЕМА: Электрохимические методы анализа

**Электрохимические методы основаны на изучении и использовании процессов, происходящих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве.**

Измерение электрических величин для определения состава веществ является одним из основных приемов аналитической химии. На электродах происходят различные физические и химические процессы, о степени, протекания которых можно судить путём измерения напряжения  $U$ , силы тока  $I$ , сопротивления  $R$  или электрического заряда  $Q$ . Определяемое вещество, как правило, находится в растворе электролита. Все электрохимические измерения проводятся с использованием **электрохимической ячейки** – раствора, в который погружено не менее двух электродов. Электрод представляет собой систему, состоящую, как минимум из 2 фаз, одна из которых обладает электронной, а другая – ионной проводимостью.

Электродный процесс представляет собой гетерогенную реакцию, суть которой заключается в переносе заряженных частиц через границу раздела двух фаз. В результате этого переноса на поверхности электрода образуется двойной электрический слой, что вызывает возникновение разности потенциалов. Электродная реакция с течением времени приходит к электрохимическому равновесию, при котором её скорость в обоих направлениях одинакова. Именно поэтому, электрический ток через границу раздела фаз не протекает, и на электроде устанавливается равновесный потенциал  $E$ .

Электрохимические методы анализа можно классифицировать по природе измеряемого параметра электрохимической ячейки:

1) **Потенциометрические методы или потенциометрия.** Задачей данного метода анализа является измерение величин равновесных электродных потенциалов. При этом, электрохимическая ячейка состоит из двух электродов, один из которых **индикаторный**, а другой – **электрод сравнения**. Компенсационным методом измеряют ЭДС гальванического элемента в отсутствии тока в цепи. Аналитическим сигналом здесь является потенциал.

2) **Кулонометрический метод или кулонометрия.** В этом методе определяемое вещество количественно подвергается электролизу и измеряется количество электричества, затраченное на его электропревращение. Аналитическим сигналом в этом случае служит количество электричества.

3) **Вольтамперометрический метод или вольтамперометрия.** Данный метод основан на изучении зависимости силы тока от налагае-

мого на электрохимическую ячейку внешнего напряжения. Прибор при этом регистрирует вольтамперограмму, по характеру которой судят об электродных процессах, протекающих на индикаторном электроде. Если индикаторным электродом служит ртутный капаящий электрод, метод называют **полярографией**. Аналитическим сигналом является сила тока.

4) **Кондуктометрический метод или кондуктометрия**. Этот метод позволяет определять концентрацию электролита по измерению электропроводности раствора с уже известным качественным составом. Аналитическим сигналом является удельная электропроводность.

5) **Электрогравиметрический метод или электрогравиметрия**. Данный метод основан на измерении массы определяемого элемента, выделившегося из раствора в результате электролиза. Аналитическим сигналом здесь служит масса вещества, выделившаяся на поверхности электрода.

Электрохимические методы можно разделить на **прямые и косвенные**. В прямых методах, измеряют электрический параметр как функцию концентрации раствора и по показаниям измерительного прибора определяют содержание исследуемого вещества в растворе. Косвенные методы представляют собой методы титрования, в которых точку эквивалентности определяют электрохимическим способом.

Электрохимические методы анализа являются важнейшими методами исследования в современной аналитической химии, поскольку характеризуются низкими пределами обнаружения, высокой чувствительностью, простотой и доступной стоимостью аппаратуры. Электроаналитические методы позволяют проводить как количественное определение и идентификацию разнообразных веществ (металлов, оксидов, органических соединений) так и определение следовых количеств токсичных веществ в объектах окружающей среды.

### Потенциометрия

В основе потенциометрического метода анализа лежит измерение электродвижущей силы (ЭДС) обратимых гальванических элементов. Аналитическим сигналом здесь является электродный потенциал. Потенциал электрода связан с концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OK]}{[BOC]}$$

$E$  – равновесный электродный потенциал (В)

$E^0$  – стандартный электродный потенциал (В)



где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8,3144 \text{ Дж} \cdot \text{град.}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ )

$T$  - абсолютная температура (К)

$n$  - общее число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции

$F$  - постоянная Фарадея,  $96485 \text{ Кл/моль}$

$[OK]$  – равновесная концентрация окисленной формы (моль/л)

$[BOC]$  – равновесная концентрация восстановленной формы (моль/л)

Постоянные величины констант и коэффициента перехода от натуральных логарифмов к десятичным (2,3) можно заменить температурным коэффициентом, равным при  $298 \text{ К}$  ( $25^\circ\text{C}$ )  $0,059$ . В этом случае уравнение Нернста примет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OK]}{[BOC]}$$

Из уравнения Нернста следует, что равновесный потенциал  $E$  зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм окислительно-восстановительной пары, т.е. **потенциал является функцией состава раствора. Именно эта зависимость положена в основу метода потенциометрии.**

Метод потенциометрии основан на измерении напряжения на электродах ячейки в отсутствии тока. Компенсационным методом измеряют ЭДС гальванического элемента в отсутствии тока в цепи.

Гальванический элемент состоит из двух электродов: **индикаторного и электрода сравнения**. Потенциал индикаторного электрода зависит от концентрации анализируемого (или **потенциалопределяющего**) вещества в исследуемом растворе. Индикаторный электрод называют ещё **измерительным**. Потенциал электрода сравнения не зависит от концентрации исследуемых веществ в растворе и в условиях проведения анализа остается постоянным. Потенциал электрода сравнения всегда известен и служит опорным при измерении ЭДС гальванического элемента. Электрод сравнения часто называют **вспомогательным**.

Потенциометрия бывает:

1) **прямая**; в ходе анализа происходит непосредственное измерение равновесного потенциала  $E$  и определение активности ионов в растворе. Этот вид потенциометрии ещё называют **ионометрией**. Метод прямой потенциометрии позволяет определять активность или отношение активностей соответствующих ионов. Самое известное и распространенное применение потенциометрии состоит в измерении pH растворов при помощи стеклянного электрода.

2) **косвенная или потенциометрическое титрование**; в ходе этого вида анализа происходит регистрация изменения потенциала в процессе химической реакции между определяемым ионом и титрантом. По полученным результатам вычисляют концентрацию вещества. Фактически косвенная потенциометрия представляет собой метод титрования, в котором точку эквивалентности определяют электрохимическим способом. Конечную точку титрования находят по скачку (резкому изменению величины) потенциала, отвечающему моменту завершения взаимодействия между компонентами реакции.

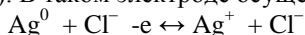
В потенциометрическом титровании используют все 4 основных типа химических реакций: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, реакции осаждения и комплексообразования.

Индикаторный электрод выбирается в зависимости от типа химической реакции и природы анализируемого иона. В результате потенциометрического титрования определяется концентрация анализируемого вещества (также как и в классическом титровании). Достоинствами этого метода являются высокая избирательность и точность, возможность определять несколько компонентов, производить определение в мутных и окрашенных средах.

Кроме того, потенциометрическое титрование позволяет дифференцированно титровать смеси кислот и оснований или многоосновных кислот и оснований, при условии если последовательные константы диссоциации отличаются более  $K_1: K_2 \geq 10^4$ , при этом  $K_{\text{дисс. электролита}}$  должна быть  $\geq x \cdot 10^{-8}$ .

Методика выполнения титрования в данном случае, такая же, как и в классическом титровании. Вначале титрант добавляют небольшими порциями к исследуемому раствору. В обычном титровании добавление избытка титранта недопустимо (перетитрование), а в потенциометрическом оно необходимо, особенно в случае графического способа определения точки эквивалентности. Точку эквивалентности определяют по точке перегиба на кривой титрования, построенной в координатах ЭДС – V (титранта).

Самое распространенное применение метода потенциометрии состоит в измерении pH растворов при помощи стеклянного электрода. Для измерения pH используют гальванический элемент, составленный из стеклянного индикаторного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения. Хлоридсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку с нанесенным на неё слоем AgCl, помещенную в насыщенный раствор KCl, находящийся в электродном сосуде (рис. 11). В таком электроде осуществляется равновесная реакция:



Стеклянный электрод состоит из стеклянной трубки с шариком на конце, выполненным из специального сорта стекла, содержащего ионы калия, натрия, лития. Внутри шарик заполнен раствором соляной кислоты с постоянной концентрацией ионов водорода (0,1 М), в которую погружен внутренний электрод сравнения – чаще всего хлоридсеребряный. Этот электрод соединен с измерительным устройством (потенциометром). На внутренней поверхности стеклянного шарика устанавливается равновесный обмен между ионами щелочных металлов стекла и ионами водорода раствора кислоты, т.е. сохраняется постоянная величина внутреннего потенциала. Когда стеклянный электрод помещается в раствор с неизвестной концентрацией ионов водорода, приповерхностный слой стекла шарика так же выступает в роли ионообменника, обменивая ионы щелочных металлов на ионы водорода. Процесс обмена ионами протекает до наступления состояния равновесия. Разность этих потенциалов - внешнего и внутреннего фиксируется с помощью электрода сравнения потенциометром.

При погружении в анализируемый раствор двухэлектродная система развивает ЭДС, зависящую от концентрации (активности) определяемого иона в растворе и его температуры. Электродвижущая сила такого элемента определяется разностью потенциалов катода и анода:  $E_{г.э.} = E_{кат.} - E_{ан.}$ . Катодом служит электрод, имеющий большую алгебраическую величину электродного потенциала. Зная потенциал электрода сравнения, и определяя в ходе анализа ЭДС гальванического элемента, можно рассчитать значение потенциала индикаторного электрода, а из него вычислить концентрацию вещества.

Электроды, используемые в электрохимических методах анализа, бывают следующих видов:

1) электронообратимые: 1-ого рода (металл в растворе собственной хорошо растворимой соли, Ag, Hg, Pb). Обратимость электродов означает, что у этих электродов скачок потенциала на межфазных границах зависит от активности участников электродных процессов. Зависимость равновесного потенциала электрода такого рода от концентрации выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}$$

К электродам первого рода относится водородный электрод.

2) Электроды 2-го рода (металл, покрытый труднорастворимой своей солью, погруженной в раствор, содержащий анионы, входящие в состав этой малорастворимой соли); Условная запись таких электродов:

электроды сравнения хлорсеребряный  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}$  и каломельный  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl}$  (рис. 11)

Потенциал таких электродов определяется уравнением Нернста следующего вида: 
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(\text{An}^-)$$

В соответствии с этим уравнением потенциал хлорсеребряного электрода равен: 
$$E_{\text{x.c.}} = E_{\text{x.c.}}^0 + 0,059 \lg a(\text{Cl}^-)$$

Таким образом, электроды второго рода обратимы по аниону.

3) окислительно-восстановительные или редокс-электроды ( $\text{Pt}$ );

4) Ион-селективные или мембранные электроды. Они ионообратимы (по катиону или аниону). Этим электродам присуща ионная проводимость. Такими свойствами обладают ионоселективные мембранные электроды, широко применяемые в настоящее время в ионометрии. Мембрана, как правило, проницаема для одного или немногих типов ионов, что обеспечивает ее достаточно высокую селективность. В то же время, выбрав подходящий материал, можно создать мембранный электрод, обратимо функционирующий относительно любого типа ионов. К этому типу электродов относится стеклянный электрод, широко используемый при определении  $\text{pH}$  растворов. Применяемое для его изготовления стекло имеет определенный химический состав и обладает специальными физическими свойствами. Кроме давно известных стеклянных электродов, функционирующих как водородные, создаются ценные сорта стекол для изготовления электродов, чувствительных к ионам  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и др.

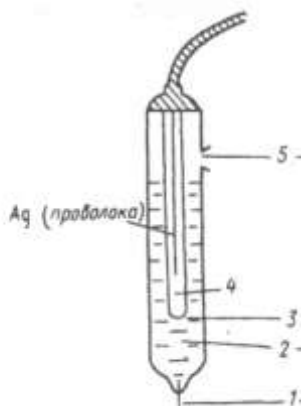


Рис.11. Строение хлоридсеребряного электрода.

- 1 – асбестовое волокно (обеспечивает контакт с исследуемым раствором)
- 2 – внешний раствор KCl (насыщенный)
- 3 – крошечное отверстие для контакта
- 4 – внутренний раствор KCl (насыщенный), AgCl (тв.)
- 5 – отверстие для ввода раствора KCl

#### Применение потенциометрического метода в анализе строительных материалов:

Потенциометрический метод с ионоселективным электродом. Метод основан на измерении иономером или pH-метром разности потенциалов между индикаторным фторидным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения в растворах, содержащих ионы фтора без отделения мешающих элементов, маскируемых раствором уротропина при pH = 6.

#### **ТЕМА: Хроматографические методы анализа.**

Вопросы: Хроматографические методы анализа. Сущность метода. Определение, цели и задачи хроматографии. Классификация методов. Способы получения хроматограмм. Качественный и количественный хроматографический анализ. Ионообменная хроматография, краткая характеристика метода и области её применения.

Хроматография является универсальным и эффективным физико-химическим методом разделения смесей соединений. В настоящее время это наиболее часто используемый аналитический метод, до 60 % всех анализов в мире выполняется с его помощью. Основатель метода - русский биолог М.С. Цвет, разделивший хлорофилл на составляющие (1906 г.). Для этого он использовал колонку, заполненную порошком карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  и петролейный эфир. При этом на колонке образовывались окрашенные зоны компонентов. Поэтому, Михаил Цвет назвал новый метод хроматография, что в переводе с греческого означает «цветопись». В данном методе, разделение веществ основано на распределении компонентов между двумя **фазами – неподвижной (НФ) и подвижной (ПФ)**. Неподвижной (стационарной) фазой обычно служит твёрдое вещество (его часто называют **сорбентом**) или плёнка жидкости, помещённая на твёрдое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через НФ. Анализируемая смесь, вместе с подвижной фазой, передвигается вдоль неподвижной фазы, которая помещена в стеклянную или ме-

таллическую трубку, называемую **колонкой**. Компоненты анализируемой смеси перемещаются вдоль колонки с разной скоростью, которая определяется силой их взаимодействия с поверхностью сорбента. Одни компоненты остаются в верхнем слое сорбента (с максимальной силой взаимодействия с сорбентом), другие с меньшей степенью взаимодействия с сорбентом оказываются в нижней части колонки, часть компонентов может покинуть колонку вместе с ПФ (в случае отсутствия взаимодействия с сорбентом). В результате такого процесса происходит разделение компонентов.

Хроматографический метод позволяет не только разделять компоненты сложной смеси, но и идентифицировать их, а так же, определять ее количественный состав. После хроматографического разделения смеси веществ, массу каждого компонента определяют различными методами: химическими, физико-химическими, физическими. Таким образом, с помощью хроматографии можно выполнить одновременно и качественный и количественный анализы. Хроматография используется в различных областях науки и техники для разделения сложных систем различного органического и неорганического происхождения на составные компоненты, для концентрирования веществ из сильно разбавленных растворов, а так же для очистки от примесей веществ (витамины, антибиотики и др.)

Очень ценным является то, что вещества при хроматографировании не изменяются химически!

Разделение веществ связано с сорбционно–десорбционными процессами и возможно только в том случае, если НФ (сорбент) обладает различной сорбционной способностью по отношению к разделяемым веществам. Сорбция – это процесс, связанный с накоплением того или иного компонента в неподвижной фазе или на границе раздела фаз. Десорбция – это процесс, обратный сорбции.

Различие в поведении отдельных компонентов заключается в том, что они перемещаются с неодинаковой скоростью и за один и тот же промежуток времени проходят различные отрезки пути (т.е. имеется разное время удерживания).

### **Классификация хроматографических методов.**

Хроматографические методы классифицируются по различным признакам:

1) природе фаз; 2) механизму разделения; 3) технике выполнения.

1) По агрегатному состоянию подвижной фазы хроматография подразделяется на **жидкостную и газовую**. В зависимости от природы твердой фазы различают **газо-твердофазную и газо-жидкостную**

**хроматографию, а также жидкостно-твердофазную, жидкостно-жидкостную.**

2) По механизму процесса разделения различают **адсорбционную, распределительную, ионообменную, ионную, осадочную и гель-фильтрационную хроматографию.**

3) Хроматографические методы с жидкой подвижной фазой на практике отличаются по технике выполнения. В случае если НФ помещена в колонку - **колоночная хроматография**, если нанесена в виде слоя на пластинку - **тонкослойная хроматография**, или если распределена в виде пленки на бумаге - **бумажная хроматография**. Последние два варианта применимы для жидкостной хроматографии. Колоночная хроматография применима для многих методов. В колоночной хроматографии различают насадочный и капиллярный вариант. В первом случае колонку засыпают твердым гранулированным адсорбентом (адсорбционная хроматография), или гранулированным инертным материалом - носителем, смоченным жидкостью (распределительная хроматография). В капиллярной хроматографии НФ наносят непосредственно на внутреннюю поверхность длинной капиллярной трубки, сделанной из стекла или другого материала.

**Способы получения хроматограмм.** Существуют 3 способа получения хроматограмм: элюентный (проявительный), фронтальный и вытеснительный способы.

Растворитель, проходящий через колонку, называется **элюентом**, процесс перемещения вещества вместе с элюентом - **элюированием**. Основным способом получения хроматограмм в химическом анализе является элюентный (или элюативный). В элюентной или проявительной хроматографии анализируемую смесь растворяют в подвижной фазе и помещают на вершину хроматографической колонки. Далее через колонку пропускают подвижную фазу (элюент) до тех пор, пока все компоненты смеси не выйдут из колонки и не будут зарегистрированы на выходе. В ходе такого процесса компоненты смеси непрерывно распределяются между новыми порциями элюента и неподвижной фазы. Чем слабее вещество взаимодействует с НФ, тем быстрее оно движется и тем меньше время находится в колонке. И наоборот, чем сильнее взаимодействие вещества с неподвижной фазой, тем медленнее скорость перемещения, и тем дольше вещество находится в колонке. Элюентная хроматография позволяет практически полностью разделить компоненты анализируемой смеси. В результате образуются отдельные хроматографические зоны компонентов смеси, получается хроматограмма.

**Фронтальная хроматография.** При этом способе анализируемый раствор (содержащий растворитель и разделяемые компоненты) непрерывно подают в колонку вплоть до окончания процесса хроматографирования. В начале процесса, из колонки будет выходить чистый растворитель. Далее начнет выходить раствор компонента, обладающего меньшим сродством к сорбенту, чем другие компоненты входящие в смесь. Этот компонент, будет быстрее других компонентов перемещаться и выходить вместе с растворителем. Другой компонент, обладающий большим сродством к сорбенту, будет отставать от зоны компонента вышедшего первым. В дальнейшем, из колонки начнет выходить смесь растворителя с обоими компонентами. Данным способом можно отделить только часть одного компонента, наименее сорбируемого, т.к. в колонку непрерывно поступает смесь обоих компонентов. Полного разделения смеси в данном случае не происходит.

Фронтальную хроматографию используют, в основном, как способ очистки (для устранения жесткости воды, для обезвреживания растворителей).

**Вытеснительная хроматография** отличается от фронтальной тем, что в качестве элюента используют смесь растворителя с веществом, обладающим наибольшим сродством к сорбенту, чем все компоненты анализируемой смеси. Данное соединение выполняет роль вытеснителя, оно вытесняет все компоненты из сорбента. Вытеснительная хроматография позволяет получать в чистом виде вещества многокомпонентной смеси, но количественного выделения не происходит.

### **Ионообменная хроматография**

**Ионообменная хроматография**, основана на явлении обменной сорбции. В ионообменной хроматографии НФ (сорбент) называют **ионообменником**. Данный вид хроматографии используют для разделения и определения ионов при помощи ионообменников. Наиболее широко этот метод применяют для определения неорганических ионов. При пропускании раствора, содержащего электролиты, через ионообменник происходит обратимый обмен ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Разделение ионов связано с различной способностью к обмену ионов раствора, проходящего через ионообменник.

Ионообменные материалы могут быть неорганического и органического происхождения, они подразделяются на **катионо- и анионообменники**, которые способны к обмену катионов  $K^+$  и анионов  $Аn^-$ , соответственно. Реакцию обмена между ионами одинакового заряда схематично можно записать так:





A и B – ионы в ПФ;

$\overline{B}$  и  $\overline{A}$  – в фазе ионообменника (НФ)

Применим к данному равновесию закон действия масс:

$$K_{\text{обм}} = \frac{\overline{A} \cdot A_B}{A_A \cdot \overline{A}}, \text{ где}$$

$K_{\text{обм}}$  – константа ионного обмена

$A_A$  и  $A_B$  – активность ионов в ПФ

$\overline{A}_A$  и  $\overline{A}_B$  – активность ионов в фазе ионообменника

Соотношение концентраций обменивающихся ионов в растворе и в фазе сорбента определяется константой ионообменного равновесия.

В основе методов ионообменной хроматографии лежит процесс замещения ионов, связанных с НФ, ионами элюента, поступающими в колонку. Основная цель хроматографического процесса – разделение органических и неорганических ионов с зарядом другого и того же знака.

Ионный обмен происходит при погружении в раствор электролита НФ. При этом, ионообменник поглощает из него ионы, выделяя в раствор эквивалентное число других ионов с зарядом того же знака. Между катионообменником и раствором происходит обмен катионами, между анионообменником – обмен анионами.

Катионообменники, как правило, являются специально синтезированными полимерными материалами, нерастворимыми в воде веществами, содержащими в своей структуре ионогенные группы кислотного характера:  $-\text{SO}_3\text{H}$  – сульфогруппа;  $-\text{COOH}$  – карбоксильная группа;  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  – фосфогруппа,  $-\text{OH}$  – фенольная группа и др.

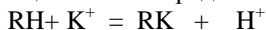
Введем условные обозначения: R – полимерная матрица

В этом случае химические формулы катионообменников схематически можно изобразить так:



Таким образом, катионообменники могут находиться в двух формах: в водородной форме и в солевой форме.

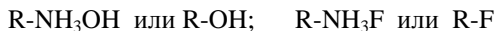
Катионообменную реакцию можно представить в виде:



В результате этого процесса ионы водорода, входящие в состав полимерной матрицы (НФ) переходят в раствор электролита (в подвижную фазу). Ионы калия, входящие в состав электролита переходят в полимерную матрицу, занимая там место ионов водорода.

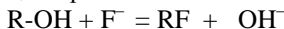
Анионообменники содержат в своей структуре ионогенные группы основного характера:  $\text{OH}^-$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ,  $=\text{NH}_2^+$ ,  $\equiv\text{NH}^+$ ; др.

Их химические формулы схематически представляют следующим образом:



Анионообменники так же могут находиться в двух формах: в основной форме и в солевой форме.

Анионообменная реакция протекает по схеме:



В результате этого процесса гидроксид-ионы, входящие в состав полимерной матрицы (НФ) переходят в раствор электролита (в подвижную фазу). Фторид-ионы, входящие в состав электролита переходят в полимерную матрицу, занимая там место гидроксид-ионов.

Известны **амфотерные ионообменники**, содержащие в своей структуре и кислотные и основные группы.

Ионообменники или иониты, представляют собой гранулы твердого вещества минерального или органического происхождения. Примеры минеральных ионитов:

природные сорбенты: слабокислые алюмосиликаты – катиониты; слабоосновные (оксиды, гидроксиды) – играют роль анионитов.

Ионообменные сорбенты органического происхождения получают в основном синтетическими методами (реакциями поликонденсации или полимеризации). Твердую основу их (или матрицу) составляют высокомолекулярные соединения, которые обладают трехмерной структурой (полистирол, фенолформальдегидная смола и др.). Далее к матрице «прививают» с помощью химической реакции разнообразные **ионогенные группы**.

Широко распространены ионообменные смолы на основе полистирола. В основном, их применяют в виде зерен или гранул, получаемых в процессе полимеризации стирола. Гранулы состоят из длинноцепных макромолекул полистирола, связанных редкими «мостиками» того же состава. В результате этого, полистирол, из которого состоят гранулы, имеет трехмерную шитую структуру. Гранулы пронизаны мельчайшими порами, в которые может проникать вода и другие жидкости. Сами гранулы полистирола являются инертными в отношении ионного обмена и представляют собой полимерную матрицу ионита. Для того чтобы инертную полимерную матрицу сделать активной для ионного обмена, её необходимо обработать химическими реагентами, например, концентрированной серной кислотой. При этом происходит связывание сульфогруппы с бензольными ядрами матрицы (реакция сульфирования):

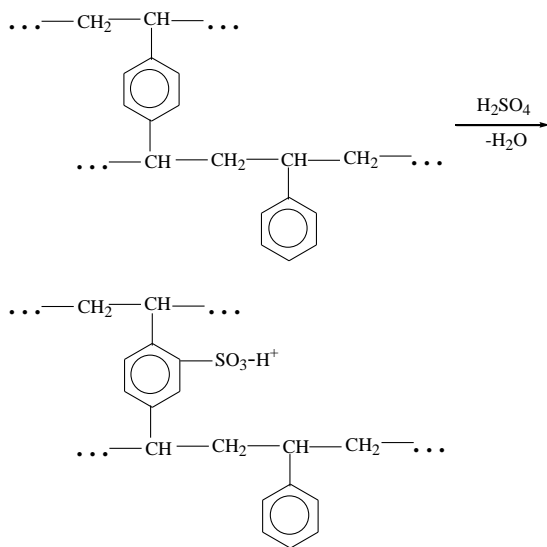
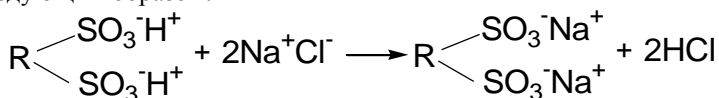


Рис. 12. Фрагмент полимерной матрицы полистирола

В результате реакции сульфирования группа  $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$  прочной ковалентной связью соединилась с полимерной матрицей (с бензольным ядром). Только после сульфирования гранулы полистирола приобретают способность к катионному обмену. Полимерную матрицу условно обозначим через R, тогда реакцию ионного обмена можно представить следующим образом:

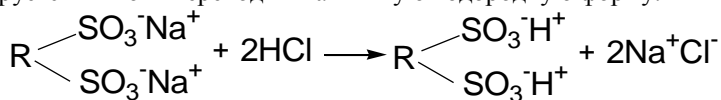


Важной характеристикой ионита является **теоретическая емкость ионообменника**, которая определяется максимальным количеством ионов, которое он может связать, и которая совпадает с содержанием в ионообменнике ионогенных групп. Емкость ионообменника выражается в миллиэквивалентах (устаревшее название миллиграмм-эквивалентах) или миллимолях на 1 г сухого или на 1 мл набухшего ионообменника. Пример: обменная емкость (катионообменник универсальный) КУ-2 = 4,8 мг-экв/г

Ионообменники нерастворимы в воде, но обладают способностью к набуханию, за счет наличия в их структуре гидрофильных ионогенных групп. Чем их больше, тем выше обменная емкость сорбента, тем более он склонен к набуханию. В случае сильного набухания ионообменника

может нарушиться его упаковка. Поэтому, целесообразней использование ионообменников малой емкости с достаточно прочной структурой матрицы.

Характерной особенностью ионного обмена является его обратимость. Поэтому, поглощенные ионы могут извлекаться сильной кислотой из ионообменника, который при этом вновь переходит в водородную форму. Это процесс называется регенерацией ионообменника. Таким образом, если после завершения ионного обмена на катионит (находящийся в солевой форме) подействовать кислотой, то он регенерируется и вновь переходит в активную водородную форму:



Аниониты соответственно регенерируют щелочью.

Метод ионного обмена позволяет быстро и достаточно точно определять анионы растворимых в воде солей, очищать воду, технические продукты от примесей, а также выделять вещества из разбавленных растворов. Данный метод доступен, дешев и экспериментально несложен. Исследуемый раствор, содержащий ионы пропускают с небольшой скоростью через колонку с ионитом. При этом происходит процесс химического взаимодействия активных ионогенных групп в твердой фазе с ионами раствора - ионный обмен, протекающий в строго эквивалентных соотношениях. Процессы ионного обмена протекают в гетерогенной двухфазной системе твердый ионит – жидкий электролит, поэтому протекают с вполне измеримой скоростью (в отличие от гомогенных реакций в растворах), определяющейся скоростью диффузии, наиболее медленной стадией ионного обмена. Поэтому, скорость ионного обмена падает с увеличением размеров зерна ионита.

При определении содержания растворенных в воде солей ионный обмен протекает таким образом, что катионы соли обмениваются с ионами водорода из неподвижной фазы (катионитом). Таким образом, пропускаемый через колонку раствор соли превращается в раствор кислоты, концентрация которой может быть определена титриметрическим методом. Подготовленный раствор, содержащий сульфат-ионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) пропускают через катионитовую смолу в Н-форме и далее титруют, образуя в результате ионного обмена серную кислоту, раствором щелочи. Серная кислота получается в результате ионного обмена между катионами растворимого сульфата ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др.) и ионами водорода катионита. По этому принципу работают Н и Na-катионитовые фильтры в водоподготовке.