ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 9

РАЗДЕЛ I. ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (АНАЛИТИКИ) 11

Глава 1. Введение. Аналитическая химия (аналитика) и химический анализ ... 13
1.1. Аналитическая химия (аналитика), её значение и задачи, связь с другими науками 13
1.2. Краткая история развития аналитической химии (аналитики) 14
1.3. Методы химического анализа 21
1.4. Требования, предъявляемые к анализу веществ 25
1.5. Контрольные вопросы 32

Глава 2. Растворы. Химическое равновесие. Закон действующих масс 34
2.1. Способы выражения состава раствора 34
2.2. Химическое равновесие. Закон действующих масс 36
2.2.1. Химическое равновесие 36
2.2.2. Константа химического равновесия 39
2.3. Контрольные вопросы 43
2.4. Задачи к главе 2 43

Глава 3. Растворы электролитов. Кислотно-основные равновесия 45
3.1. Сильные и слабые электролиты 45
3.2. Характеристика pH (водородного показателя) водных растворов электролитов 47
3.3. Протолитические равновесия 48
3.3.1. Протолитические равновесия 48
3.3.2. Протолитические равновесия в воде 50
3.3.3. Равновесия в растворах кислот и оснований 51
3.3.4. Гидролиз. Константа и степень гидролиза 54
3.3.5. Буферные системы (растворы) 57
3.4. Контрольные вопросы 63
3.5. Задачи к главе 3 64

Глава 4. Гетерогенные равновесия в системе осадок — насыщенный раствор малорастворимого электролита 66
4.1. Гетерогенные равновесия в аналитической химии (в аналитике) 66
4.2. Способы выражения растворимости малорастворимых сильных электролитов 67
4.3. Произведение растворимости малорастворимых сильных электролитов 68
4.4. Условие образования осадков малорастворимых сильных электролитов 70
4.4.1. Условие образования осадков 70

4.4.2. Дробное осаждение и дробное растворение осадков 71
4.4.3. Перевод одних малорастворимых электролитов в другие 73
4.5. Влияние добавок посторонних электролитов на растворимость малорастворимых сильных электролитов 74
4.5.1. Влияние добавок электролита с одноимённым ионом 74
4.5.2. Влияние добавок постороннего (индифферентного) электролита 75
4.6. Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение 76
4.7. Контрольные вопросы 78
4.8. Задачи к главе 4 78

Глава 5. Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии 80
5.1. Окислительно-восстановительные системы 80
5.2. Использование окислительно-восстановительных реакций в химическом анализе 82
5.3. Контрольные вопросы 86

Глава 6. Комплексные (координационные) соединения в аналитической химии 87
6.1. Общая характеристика комплексных (координационных) соединений металлов 88
6.2. Равновесия в растворах комплексных соединений 93
6.3. Применение комплексных соединений в химическом анализе 94
6.4. Контрольные вопросы 94
6.5. Задачи к главе 6 95

РАЗДЕЛ II. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ 97

Глава 7. Введение в качественный химический анализ 99
7.1. Характеристика чувствительности аналитических реакций 99
7.2. Основные правила работы в химической лаборатории 102
7.3. Материальное обеспечение химико-аналитической лаборатории при работе полумикрометодом (минимальные требования) 103
7.4. Техника выполнения основных операций 103
7.5. Аналитическая классификация катионов по группам 105
7.6. Контрольные вопросы 107
7.7. Задачи к главе 7 107

Глава 8. Катионы первой аналитической группы по кислотно-основной классификации 108
8.1. Аналитические реакции катионов первой аналитической группы по кислотно-основной классификации: Na^+, K^+, NH_4^+, Li^+ 108
8.2. Анализ смеси катионов первой аналитической группы: Na^+, K^+, NH_4^+ 113
8.3. Контрольные вопросы 115

Глава 9. Катионы второй аналитической группы по кислотно-основной классификации 116
9.1. Аналитические реакции катионов второй аналитической группы по кислотно-основной классификации: Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} 116
9.2. Анализ смеси катионов второй аналитической группы по кислотно-основной классификации 123
9.3. Контрольные вопросы 125

Глава 10. Катионы третьей аналитической группы по кислотно-основной классификации 126
10.1. Аналитические реакции катионов третьей аналитической группы по кислотно-основной классификации: Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+} 126
10.2. Анализ смеси катионов третьей аналитической группы: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} 130
10.3. Контрольные вопросы 132

Глава 11. Катионы четвёртой аналитической группы по кислотно-основной классификации 133
11.1. Аналитические реакции катионов четвёртой аналитической группы по кислотно-основной классификации: Zn^{2+}, Al^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Cr^{3+} 133
11.2. Анализ смеси катионов четвёртой аналитической группы: Zn^{2+}, Al^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Cr^{3+} 137
11.3. Контрольные вопросы 138

Глава 12. Катионы пятой аналитической группы по кислотно-основной классификации 139
12.1. Аналитические реакции катионов пятой аналитической группы по кислотно-основной классификации: Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Bi^{3+}, Mn^{2+} 139
12.2. Анализ смеси катионов пятой аналитической группы: Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Bi^{3+}, Mn^{2+} 147
12.3. Контрольные вопросы 147

Глава 13. Катионы шестой аналитической группы по кислотно-основной классификации 149
13.1. Аналитические реакции катионов шестой аналитической группы по кислотно-основной классификации: Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} 149
13.2. Анализ смеси катионов шестой аналитической группы: Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} 154
13.3. Контрольные вопросы 154

Глава 14. Качественный анализ анионов. Анионы первой аналитической группы 156
14.1. Аналитическая классификация анионов по группам 156

14.2. Аналитические реакции анионов первой аналитической группы по классификации, основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра 159
14.3. Контрольные вопросы 170

Глава 15. Анионы второй и третьей аналитических групп 171
15.1. Аналитические реакции анионов второй аналитической группы: Cl^-, Br^-, I^-, BrO_3^-, CN^-, SCN^-, S^{2-} 171
15.2. Аналитические реакции анионов третьей аналитической группы: NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^- 175
15.3. Контрольные вопросы 180

Глава 16. Качественный химический анализ вещества 181
16.1. Упрощённый вариант анализа (анализ соли) 182
16.2. Контрольные вопросы 184

РАЗДЕЛ III. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ 187

Глава 17. Количественный анализ 189
17.1. Классификация методов количественного анализа 189
17.2. Требования, предъявляемые к реакциям в количественном анализе 190
17.3. Ошибки (погрешности) количественного анализа 190
17.4. Контрольные вопросы 194

Глава 18. Гравиметрический анализ (гравиметрия) 195
18.1. Общее понятие о гравиметрическом анализе 195
18.2. Классификация методов гравиметрического анализа 196
18.3. Метод осаждения 198
18.4. Применение гравиметрического анализа 204
18.5. Примеры гравиметрических определений 205
18.5.1. Методика определения массовой доли кристаллизационной воды в кристаллогидрате бария хлорида 205
18.5.2. Методика определения массовой доли железа(III) в растворимых солях железа(III) 207
18.6. Контрольные вопросы 209
18.7. Задачи к главе 18 209

Глава 19. Химические титриметрические методы анализа 212
19.1. Титриметрический (объёмный) анализ. Основные понятия 212
19.2. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе 213
19.3. Реактивы, применяемые в титриметрическом анализе 214
19.4. Типовые расчёты в титриметрическом анализе 215
19.5. Классификация методов титриметрического анализа 217
19.6. Виды титрования, применяемые в титриметрическом анализе 218
19.7. Методы установления конечной точки титрования 221
19.8. Контрольные вопросы 222

Глава 20. Кислотно-основное титрование.....223
20.1. Сущность метода.....223
20.2. Индикаторы метода кислотно-основного титрования 226
20.3. Кривые кислотно-основного титрования 229
20.4. Применение методов кислотно-основного титрования.....229
20.5. Примеры определений 230
20.5.1. Приготовление раствора хлороводородной кислоты (титранта) и его стандартизация 230
20.5.2. Определение массы щёлочи в анализируемом растворе 234
20.5.3. Определение массы карбоната натрия в анализируемом растворе 235
20.6. Контрольные вопросы 236
20.7. Задачи к главе 20.....236
Глава 21. Окислительно-восстановительное титрование.....238
21.1. Сущность метода 238
21.2. Перманганатометрическое титрование 239
21.2.1. Сущность метода.....239
21.2.2. Титрант метода.....241
21.2.3. Применение перманганатометрии 242
21.2.4. Общая оценка перманганатометрического титрования.....242
21.2.5. Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия.....243
21.2.6. Определение массы пероксида водорода в растворе 245
21.2.7. Определение массы железа(II) в растворе соли железа(II).....245
21.3. Иодиметрия, иодометрия 246
21.3.1. Иодиметрия.....247
21.3.2. Иодометрия.....249
21.4. Нитритометрия 253
21.5. Броматометрия..... 256
21.6. Бромометрия 257
21.7. Контрольные вопросы.....260
21.8. Задачи к главе 21 261
Глава 22. Осадительное титрование 263
22.1. Сущность метода.....263
22.2. Классификация методов осадительного титрования 264
22.3. Индикаторы метода осадительного титрования 264
22.4. Аргентометрия 265
22.5. Тиоцианатометрия.....268
22.6. Определение массы иодид-ионов в растворе по методу Фаянса–Фишера–Ходакова 269
22.7. Определение массы бромид-ионов по методу Фольгарда 270
22.8. Контрольные вопросы 271
22.9. Задачи к главе 22.....271

Глава 23. Комплексиметрическое титрование.....273
23.1. Сущность метода.....273
23.2. Комплексонометрия.....274
23.3. Определение катионов кальция Ca^{2+} методом комплексонометрии.....277
23.4. Комплексонометрическое определение массы цинка в анализируемом растворе.....278
23.5. Контрольные вопросы.....279
23.6. Задачи к главе 23.....280

Глава 24. Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа.....282
24.1. Общая характеристика инструментальных (физических и физико-химических) методов анализа.....282
24.2. Краткий обзор оптических методов анализа.....283
24.2.1. Классификация оптических методов анализа.....283
24.2.2. Основной закон светопоглощения (основной закон фотометрии).....285
24.2.3. Методы абсорбционного анализа (фотометрии).....287
24.2.4. Применение некоторых других оптических методов в количественном анализе.....291
24.3. Краткий обзор хроматографических методов анализа.....298
24.3.1. Тонкослойная хроматография.....299
24.3.2. Хроматография на бумаге (бумажная хроматография).....300
24.3.3. Газожидкостная хроматография.....301
24.3.4. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).....302
24.4. Краткий обзор электрохимических методов анализа.....303
24.4.1. Классификация электрохимических методов анализа.....303
24.4.2. Понятие о потенциометрическом анализе (потенциометрии).....304
24.4.3. Понятие о кондуктометрических методах анализа (кондуктометрии).....305
24.4.4. Понятие о полярографическом анализе.....306
24.4.5. Понятие о кулонометрическом анализе (кулонометрии).....307
24.4.6. Понятие об электрофорезе.....308
24.5. Контрольные вопросы.....309

Список литературы.....311

Справочное приложение.....312
1. Международная система единиц — система интернациональная (СИ).....312
2. Некоторые важнейшие физические постоянные.....319
3. Относительные атомные массы.....320

Предметный указатель.....325

Именной указатель.....330

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник «Аналитическая химия» предназначен для обучающихся по специальности 33.02.01 «Фармация» в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом (ФГОС) среднего специального образования (СПО) (медицинские, фармацевтические колледжи, училища), а также для учащихся других специальностей СПО, для которых предусмотрено освоение основ аналитической химии (аналитики) в том или ином объёме.

Термины «аналитическая химия» и «аналитика» в настоящее время принимаются как эквивалентные (синонимы), поскольку современный химический, физико-химический анализ (особенно фармацевтический анализ) основан на использовании не только химических реакций, но и физических, математических, биологических методов.

В соответствии с ФГОС и рекомендуемыми Примерными и рабочими программами учебной дисциплины «Аналитическая химия» данный учебник содержит три основных раздела: 1) Общие теоретические основы аналитической химии (аналитики); 2) Качественный химический анализ; 3) Количественный анализ (включая краткую общую характеристику основных физико-химических методов анализа). Учитывая специфику обучающихся в рамках СПО, все разделы изложены достаточно кратко с той степенью полноты, которая требуется для освоения основ аналитической химии в соответствии с требованиями ФГОС и программами по курсу. Помимо теоретического материала и примеров, рассматриваемых непосредственно в основном тексте, в конце большинства глав приводятся контрольные вопросы и задачи как для самостоятельной работы, так и для аудиторных занятий.

Формируемые компетенции: ОК 01, 02, 03, 04, 07, 09; ПК 1.1, 1.6, 2.1–2.3.

В разделе «Качественный химический анализ» воспроизведены многочисленные экспериментальные методики, необходимые для приобретения учащимися практических навыков и умений. Особое внимание уделено фармакопейным реакциям (включённым в Государственные фармакопеи).

В разделе, посвящённом физико-химическим методам анализа, даётся краткий обзор оптических, хроматографических и электрохимических методов в объёме, который позволяет получить устойчивые понятия о сущности и возможностях этих методов, их использовании в фармации, медицине и других областях человеческой деятельности.

В настоящее время в различных учебных заведениях используются как отечественные, так и импортные приборы, оборудование, химиче-

ская посуда, инструментарий разных производителей с неодинаковыми конструкционными версиями. Поэтому в учебнике не приводятся описания схем, моделей и конструкций различных приборов и инструментария. В этом отношении каждое учебное заведение следует своим традициям, возможностям, материально-техническому обеспечению лабораторных занятий, что обычно предусматривается локальными учебно-методическими разработками и указаниями, создаваемым коллективами преподавателей соответствующего учебного заведения. При этом, конечно, в любом случае должны выдерживаться основные принципы тех или иных методов и методик.

При проведении учебных занятий рекомендуется использовать в качестве наглядных пособий таблицы по аналитической химии, изданные централизованно или же созданные коллективом преподавателей, ведущих соответствующую учебную дисциплину.

Оценка качества каждого лекарственного препарата проводится во всех странах по значительному числу аналитических показателей в строгом соответствии с аналитическими методиками, разработанными и регламентированными для каждого лекарственного препарата, рекомендованного и разрешённого для применения в практическом здравоохранении в пределах установленного для него срока годности. Эти требования накладывают особую ответственность на аналитическую подготовку обучающихся и профессиональный уровень работающих с ними преподавателей.

ГЛАВА 2

РАСТВОРЫ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

2.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

Раствор — это гомогенная смесь двух или нескольких веществ, способная непрерывно изменять свои свойства. Растворы бывают жидкие и твёрдые. В аналитике используют преимущественно жидкие растворы, чаще всего водные растворы. Состав раствора можно выражать различными способами. Наиболее распространённые из них следующие.

Мольная доля N_i (или X_i), или *рациональная концентрация,* — безразмерная величина, равная:

$$N_i = n_i / \sum n_i,$$

где n_i — число молей i-го компонента в растворе. Суммирование проводится по всем компонентам раствора, включая растворитель. Мольная доля выражается либо в долях единицы, либо в мольных процентах. *Мольная доля не зависит от температуры.*

Массовая доля W_i определяется как безразмерная величина, равная:

$$W_i = m_i / \sum m_i = m_i / m,$$

где m_i — масса i-го компонента раствора; $m = \sum m_i$ — общая суммарная масса всех компонентов раствора. Суммирование проводится по всем компонентам раствора. Массовая доля выражается либо в долях единицы, либо в массовых процентах (процентная концентрация). *Массовая доля не зависит от температуры.*

Объёмная доля Φ_i i-го компонента раствора определяется как безразмерная величина, равная

$$\Phi_i = V_i / \sum V_i = V_i / V,$$

где V_i — *исходный* объём *i*-го компонента, взятый для получения раствора; $V = \sum V_i$ — общий объём раствора (в том случае, когда при смешивании компонентов их объёмы V_i не изменяются). Суммирование проводится по всем компонентам раствора, включая растворитель. Объёмная доля выражается либо в долях единицы, либо в объёмных растворах. Объёмная доля *зависит от температуры*, так как при изменении температуры объёмы V_i разных компонентов изменяются. Обычно объёмная доля используется для выражения состава смесей *жидких* компонентов.

В фармацевтической практике иногда используется практическая *массово-объёмная концентрация*, которая определяется как масса растворённого вещества в граммах, содержащаяся в 100 мл растворителя (реже раствора). Измеряется в единицах г/100 мл растворителя (или реже раствора). Массово-объёмная концентрация *зависит от температуры*, так как с изменением температуры несколько меняется объём растворителя. Использование на практике массово-объёмной концентрации обусловлено более чем трёхсотлетней традицией (особенно в аптечной деятельности), когда лекарственные растворы готовили в аптеках путём растворения навески фармакологически активного вещества (например, в форме порошка) в определённом объёме растворителя (вода, спирт, их смесь), например, в 100 мл растворителя.

Молярная концентрация (*молярность*) $c(A)$ — количество растворённого вещества A в молях, содержащееся в одном литре раствора:

$$c(A) = n(A) / V(A) = m(A) / M(A)\ V(A),$$

где $n(A)$ — количество растворённого вещества A, моль; $V(A)$ — объём раствора, л; $m(A)$ — масса растворённого вещества A, г; $M(A)$ — молярная масса растворённого вещества A, г/моль. Молярная концентрация измеряется в моль/л.

Молярная концентрация эквивалента $c(^1/_z A)$, или *нормальность* (устаревшее название), — количество растворённого вещества A в молях, соответствующее эквиваленту A, содержащееся в одном литре раствора:

$$c(^1/_z A) = n(^1/_z A) / V(A) = m(A) / M(^1/_z A)\ V(A),$$

где $^1/_z$ — фактор эквивалентности; рассчитывается для каждого вещества на основании стехиометрии реакции; $n(^1/_z A)$ — количество вещества, равное эквиваленту A в растворе, моль; $M(^1/_z A)$ — молярная масса эквивалента растворённого вещества A, г/моль. Молярная концентрация эквивалента измеряется в моль/л. Величина z (знаменатель фактора эквивалентности $^1/_z$) равна для кислотно-основных реакций количеству ионов водорода H^+ или гидроксильных групп OH^-, участвующих

в реакции; для окислительно-восстановительных реакций — числу электронов, участвующих в полуреакции окислителя или восстановителя (т.е. числу электронов, принимаемых окислителем или отдаваемых восстановителем).

Титр $T(A)$ растворённого вещества A — это масса растворённого вещества A, содержащаяся в одном миллилитре раствора:

$$T(A) = m(A) / V(A) = c(^1/_z)\, M(^1/_z A) / 1000,$$

где объём раствора $V(A)$ измеряется в мл. Титр измеряется в г/мл; в некоторых случаях — в мкг/мл. Иногда титр раствора обозначают символом $t(A)$.

В титриметрическом анализе используется понятие *титр раствора по определяемому веществу X*, или *титриметрический фактор пересчёта* $t(T/X)$ — масса титруемого вещества X, взаимодействующая с одним миллилитром титранта T:

$$t(T/X) = T(T)\, M(^1/_z X) / M(^1/_z T) = c(^1/_z T)\, M(^1/_z X) /1000.$$

Измеряется, как и титр раствора, в г/мл.

Моляльная концентрация (*моляльность*) c_m определяется как количество молей n_i растворённого i-го компонента, приходящееся на *один килограмм* растворителя:

$$c_m = n_i / m,$$

где m — масса растворителя, кг. Моляльность выражается в моль/кг. Моляльность *не зависит от температуры.*

Приведённые выше *обозначения* концентраций не являются единственно возможными. Встречаются и иные обозначения.

2.2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

2.2.1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Опыт показывает, что при протекании любой химической реакции в закрытой системе *при определённых внешних условиях* (например, при постоянной температуре и постоянном общем давлении или же при постоянной температуре и постоянном общем объёме) рано или поздно наступает такое состояние, когда соотношение между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ становится постоянным, вполне определённым для данной температуры и сохраняется таким

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

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

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

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

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

Итак, *состояние химического равновесия характеризуется постоянством соотношения равновесных концентраций всех продуктов реакции и исходных веществ при постоянной температуре, динамичностью, подвижностью, возможностью самопроизвольного достижения равновесия с различных сторон либо со стороны исходных веществ (когда для проведения реакции берутся только исходные вещества), либо со стороны продуктов реакции (когда в систему вводятся только продукты реакции)*. Указанное соотношение равновесных концентраций выражается через *константу равновесия* (см. далее).

Смещение химического равновесия

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

Так, например, повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермического (с поглощением тепла) процесса, а понижение температуры — в сторону протекания экзотермического (с выделением тепла) процесса. При повышении давления в системе начинают самопроизвольно протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением её объёма, а при понижении давления — процессы, сопровождающиеся увеличением объёма системы.

Принцип смещения подвижного равновесия впервые сформулировал в 1884 г. французский физико-химик и металловед Анри Луи Ле Шателье (1850–1936). Несколько позже, в 1887–1888 гг., его обосновал немецкий учёный К.Ф. Браун (1850–1918). Однако принцип смещения подвижного равновесия не позволяет проводить количественные расчёты, которые оказались возможными только после термодинамического обоснования *закона действующих масс*.

2.2.2. КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

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

$$aA + bB = dD + eE$$

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

В дальнейшем оказалось, что в сформулированной выше форме закон действующих масс справедлив *только для элементарных* (*простых*) *реакций,* т.е. для таких, которые осуществляются непосредственно в акте столкновения реагирующих частиц (протекают в одну стадию). Для *сложных* реакций, не являющихся элементарными (протекающих в несколько стадий), показатели степеней при концентрациях в выражениях для скоростей химических реакций часто не равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

При протекании любой реакции в закрытой системе при постоянной температуре рано или поздно наступит состояние химического равновесия, когда скорости прямой и обратной реакций равны. Предположим, что рассматриваемая реакция элементарная (простая). Тогда в соответствии с законом действующих масс $v_1 = k_1 c(A)^a c(B)^b$, $v_2 = k_2 c(D)^d c(E)^e$. При равновесии $v_1 = v_2$, т.е.

$$k_1 c(A)^a c(B)^b = k_2 c(D)^d c(E)^e,\ k_1 / k_2 = c(D)^d c(E)^e / c(A)^a c(B)^b,$$

где все концентрации *равновесные*. Поскольку при постоянной температуре $k_1 = \text{const}$, $k_2 = \text{const}$, то и соотношение $k_1 / k_2 = \text{const}$. Обозначим эту константу через K_c. Тогда

$$K_c = c(D)^d c(E)^e / c(A)^a c(B)^b.$$

Величина K_c, характеризующая при постоянной температуре (и постоянном объёме) постоянство соотношений равновесных кон-

центраций реагентов, была названа *концентрационной константой химического равновесия*, или сокращённо *константой равновесия*. Она зависит от природы химической реакции и температуры, но не должна зависеть от *исходных концентраций реагентов*. Рассмотренным способом можно ввести выражение для константы равновесия *только в случае элементарных* (*простых*) *реакций*. Однако практически все аналитические реакции не являются элементарными, а протекают в несколько стадий. Оказалось, что для любой реакции, в том числе и для аналитических реакций, можно получить выражение константы химического равновесия *на основании строгого термодинамического рассмотрения,* которое приводит к тому же соотношению для константы химического равновесия. Строго говоря, приведённое выше выражение для концентрационной константы равновесия справедливо *для разбавленных растворов*. Для растворов средних и высоких концентраций могут наблюдаться существенные отклонения значений K_c, полученных на основании экспериментальных данных, от постоянной величины, т.е. численные значения K_c могут изменяться с изменением исходных концентраций реагентов, так что величина K_c уже не будет константой. Для устранения этого противоречия в выражение для константы равновесия *вместо равновесных концентраций вводят так называемые активности* (*a*) *— величины, пропорциональные концентрациям*. При этом в расчётах получают реальное значение константы равновесия, не изменяющееся с изменением исходных концентраций реагентов. Такая константа равновесия называется *истинной (термодинамической) константой равновесия* и обозначается как K_a. Для разбавленных растворов K_a приблизительно равна K_c. В современной справочной литературе обычно приводят значения K_a.

В аналитической химии величину K_c часто используют в качестве истинной константы равновесия, если исходные концентрации реагентов не очень высокие или же рассматриваются очень слабые электролиты.

Равновесные концентрации, выраженные в единицах молярности (*моль/л*), часто обозначают символом вещества в квадратных скобках, например:

$$c(A) = [A],\ c(B) = [B],\ c(D) = [D],\ c(E) = [E] \text{ и т.д.}$$

Для одной и той же реакции, записанной разными способами, константа равновесия имеет неодинаковые *численные* значения. Так, например, запишем выражение для K_c реакции иода с тиосульфат-ионом:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-},\ K_c = [I^-]^2\,[S_4O_6^{2-}]/[I_2]\,[S_2O_3^{2-}]^2$$

$$0{,}5I_2 + S_2O_3^{2-} = I^- + 0{,}5S_4O_6^{2-},\ K_c^1 = [I^-]\,[S_4O_6^{2-}]^{0{,}5}/[I_2]^{0{,}5}\,[S_2O_3^{2-}].$$

Ясно, что K_c и K_c^1 — константы равновесия одной и той же химической реакции, однако их численные значения различны: $(K_c^1)^2 = K_c$. Поэтому, *приводя численное значение константы равновесия какой-нибудь химической реакции, необходимо записывать и химическое уравнение этой реакции.* Поскольку K_a, K_c для многих реакций имеют очень высокие или, наоборот, очень низкие значения, то часто приводят не сами эти величины, а их десятичные логарифмы $\lg K_a$, $\lg K_c$ или же показатели (десятичные логарифмы со знаком минус) $pK_a = -\lg K_a$, $pK_c = -\lg K_c$. Так, например, для реакций диссоциации бензойной кислоты C_6H_5COOH в водном растворе и образования аммиачного комплекса меди(II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ также в водном растворе при 25 °C можно написать (через равновесные активности):

$$C_6H_5COOH = H^+ + C_6H_5COO^-$$

$$K_a = a(H^+)\, a(C_6H_5COO^-) / a(C_6H_5COOH) = 6{,}3 \cdot 10^{-5};$$

$$pK_a = -\lg(6{,}3 \cdot 10^{-5}) = 4{,}20;$$

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

$$K_a = a([Cu(NH_3)_4]^{2+}) / a(Cu^{2+})\, a(NH_3)^4 = 10^{12{,}03};\ \lg K_a = 12{,}03.$$

Знание численного значения константы химического равновесия позволяет рассчитать такие важные величины, как степень превращения исходных веществ, равновесный выход продуктов реакции, степень диссоциации исходного вещества. Под *степенью превращения* исходного вещества в продукты реакции подразумевают отношение количества прореагировавшего вещества (числа молей) к количеству (числу молей) того же вещества, введённого в исходную реакционную смесь. Под *равновесным выходом продуктов реакции* часто понимают выраженное в процентах отношение количества продуктов реакции (числа молей) к общему количеству реагентов (обычно к общему числу молей) в равновесной смеси. За *степень диссоциации* исходного вещества принимают отношение количества продиссоциировавшего вещества к исходному количеству того же вещества.

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

$$A + B = D.$$

Если исходные концентрации реагентов A и B принять равными единице, то согласно указанному выше условию после протекания реакции равновесные концентрации веществ A и B должны быть равны $[A] = 10^{-4}$ и $[B] = 10^{-4}$ (0,01% от единицы). Равновесная концентрация вещества D оказывается равной $[D] = 1 - 10^{-4} \approx 1$. Тогда $K_c = [D]/[A][B] = 1/(10^{-4} \cdot 10^{-4}) = 10^8$.

Итак, для того чтобы реакция протекала практически до конца, необходимо, чтобы её концентрационная константа равновесия была бы не менее 10^8. Аналогично можно оценить численное значение константы равновесия для реакций других типов, исходя из требования практически полного превращения исходных веществ в продукты реакции (не менее чем на 99,99%).

Если реакция протекает в газовой фазе (все реагенты находятся в газообразном состоянии), то в выражение для константы равновесия обычно входят не равновесные концентрации, а *равновесные парциальные давления* газообразных реагентов. В этом случае константа равновесия обозначается символом K_p, например:

$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$; $\quad K_p = p(NH_3)^2 / p(N_2)\, p(H_2)^3$,

$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ (пар); $\quad K_p = p(H_2O)^2 / p(H_2)^2\, p(O_2)$,

$H_2 + I_2$ (пар) $= 2HI$; $\quad K_p = p(HI)^2 / p(H_2)\, p(I_2)$,

где парциальные давления всех газов равновесные.

Для одной и той же реакции в газовой фазе константы равновесия K_c, K_p связаны соотношением $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, где R — универсальная газовая постоянная, T — температура в кельвинах, Δn — изменение числа молей реагентов при протекании реакции в прямом направлении.

В случае *гетерогенных* химических реакций реагенты находятся в различных фазах (твёрдых, жидких, газообразных). Тогда в выражения констант равновесия для газов входят равновесные *парциальные давления*, для жидких и твёрдых фаз — концентрации (или активности). Например, при термическом разложении карбоната кальция по уравнению

$$CaCO_3 \text{ (твёрдый)} = CaO \text{ (твёрдый)} + CO_2 \text{ (газ)}$$

$CaCO_3$ и CaO образуют две твёрдые фазы, а CO_2 — газовую фазу. Тогда для константы равновесия можно написать:

$$K' = c(CaO)\, p(CO_2) / c(CaCO_3) = a(CaO)\, p(CO_2) / a(CaCO_3),$$

где $a(CaO)$, $a(CaCO_3)$ — соответствующие активности. Поскольку концентрации (и активности) чистых твёрдых веществ постоянны $c(CaO) = \text{const}$, $c(CaCO)_3 = \text{const}$, то можно написать:

$$K'_c(CaCO_3) / c(CaO) = p(CO_2) = \text{const} = K_p,$$

где $K_p = p(CO_2)$ — константа данного гетерогенного равновесия. Аналогично для гетерогенных равновесий:

$$FeO + CO = Fe + CO_2;\ K_p = p(CO_2) / p(CO),$$

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl\ (\text{газ});\ K_p = p(NH_3)\ p(HCl).$$

2.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятия «раствор».
2. Что такое *мольная доля (рациональная концентрация)*?
3. Что такое *массовая доля, процентная концентрация*?
4. Что такое *объёмная доля*?
5. Что такое *массово-объёмная концентрация*?
6. Что такое *молярная концентрация (молярность), молярная концентрация эквивалента*?
7. Что такое *титр раствора, титр раствора по определяемому веществу (титриметрический фактор пересчёта)*?
8. Что такое *моляльная концентрация (моляльность)*?
9. Чем характеризуется состояние химического равновесия?
10. В чём состоит сущность принципа смещения подвижного равновесия (принципа Ле Шателье–Брауна)?
11. Сформулируйте закон действующих масс.
12. Напишите выражение концентрационной константы равновесия для реакции $aA + bB = dD + eE$.
13. Какие величины, характеризующие химический процесс, позволяют рассчитать значение константы химического равновесия?

2.4. ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 2

1. Навеску дигидрата щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ массой 0,6303 г растворили в воде и получили 200 мл раствора. Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр щавелевой кислоты. Фактор эквивалентности щавелевой кислоты $^1/_2$. *Ответ:* 0,0250 моль/л; 0,0500 моль/л; $2{,}251 \cdot 10^{-3}$ г/мл.
2. Рассчитать массу навески дигидрата щавелевой кислоты, необходимую для приготовления 100 мл раствора с молярной концентрацией щавелевой кислоты 0,0250 моль/л. *Ответ:* 0,3152 г.

3. Вычислить массу навески аммония тиоцианата NH_4NCS, необходимую для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией данной соли 0,0500 моль/л.
   Ответ: 0,9515 г.
4. Рассчитать процентную концентрацию (массовую долю) хлорида натрия NaCl в водном растворе, молярную концентрацию и титр раствора, если в 300 мл раствора содержится 1,8233 г соли. Плотность раствора принять равной единице.
   Ответ: 0,6078%; 0,1040 моль/л; $6{,}078 \cdot 10^{-3}$ г/мл.
5. Рассчитать молярную концентрацию раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и его титриметрический фактор пересчёта по хлориду калия $t(AgNO_3/KCl)$, если в 400 мл водного раствора содержится 3,2560 г нитрата серебра. *Ответ:* 0,0479 моль/л; $3{,}572 \cdot 10^{-3}$ г/мл.
6. Константа равновесия реакции $N_2O_4 = 2NO_2$ в газовой фазе при 25 °C равна 0,1 моль/л. Рассчитайте равновесную концентрацию $c(NO_2)$, если равновесная концентрация $c(N_2O_4) = 0{,}02$ моль/л. *Ответ:* 0,0447 моль/л.
7. Рассчитайте равновесную концентрацию формиат-ионов $HCOO^-$ в 0,050 моль/л водном растворе муравьиной кислоты HCOOH, диссоциирующей по схеме $HCOOH = H^+ + HCOO^-$, если концентрационная константа равновесия этой реакции диссоциации равна $K_c = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$. Равновесную концентрацию муравьиной кислоты принять равной исходной концентрации 0,050 моль/л.
   Ответ: 0,003 моль/л.