

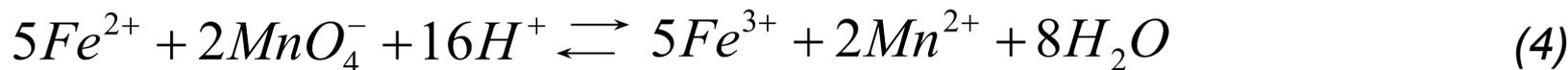
Аналитические химические реакции. Классификация аналитических химических реакций

Многообразие химических аналитических реакций сводится к следующим 4-м основным классам:

1) Кислотно-основные реакции



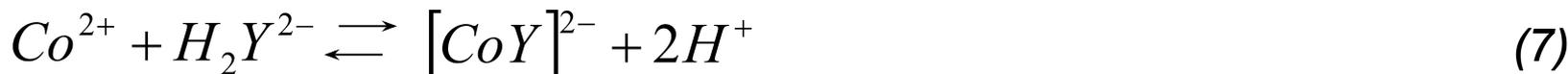
2) Окислительно-восстановительные реакции (редокс-реакции)



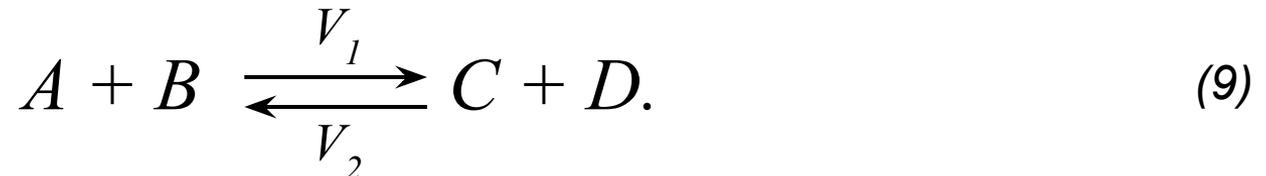
3) Осаждения – растворения



4) Комплексообразования



Запишем уравнение обратимости в общем виде:



В ходе экспериментальных наблюдений установлено, что скорость химической реакции в каждый ее момент прямо пропорциональна молярным концентрациям реагирующих веществ. Тогда скорость прямой реакции:

$$V_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \quad (10)$$

где V_1 – скорость прямой химической реакции; k_1 – константа скорости;

C_A, C_B – молярные концентрации.

Скорость обратной реакции

$$V_2 = k_2 \cdot C_C \cdot C_D. \quad (11)$$

Т.к. в состоянии равновесия

$$V_1 \stackrel{\cdot}{=} V_2 \quad (12)$$

то

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad (13)$$

[] обозначены молярные концентрации в состоянии равновесия, когда число образующихся в единицу времени молекул C и D становится равным числу получающихся из них молекул A и B.

Уравнение (13) можно записать в другой форме и получить выражение для константы равновесия (K):

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K \quad (14)$$

В реальных растворах вместо концентрации вводится понятие активности

$$a_A = f_A \cdot [A] \quad (15)$$

Величина K характеризует сдвиг равновесия обратимой химической реакции в прямом или обратном направлении:

при $K > 1$ $V_1 > V_2$, равновесие сдвинуто вправо;

при $K < 1$ $V_2 > V_1$, равновесие сдвинуто влево;

при $K = 1$ $V_2 = V_1$, состояние равновесия.

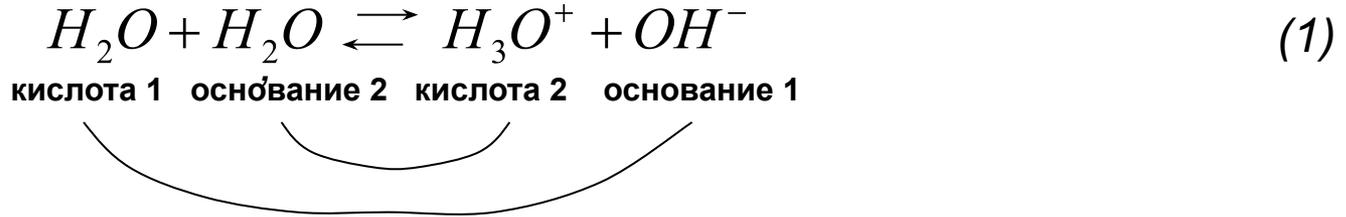
Применение кислотно-основных реакций в аналитической химии

Кислотно-основные аналитические реакции делятся на:

- 1) Кислотно-основное взаимодействие в чистом растворителе;*
- 2) Взаимодействие кислоты или основания с растворителем, т.е. диссоциация;*
- 3) Буферное взаимодействие;*
- 4) Гидролиз солей;*
- 5) Взаимодействие кислоты с основанием (реакция нейтрализации).*

Кислотно-основное взаимодействие в чистом растворителе

Кислотно-основное взаимодействие в чистом растворителе можно представить следующим образом:



или в сокращенной форме:



где H_3O^+ - ион гидроксония;

$C_2H_5O^-$ - лиат-ион;

$C_2H_5OH_2^+$ - лионий-ион;

Запишем выражение для константы равновесия реакции диссоциации воды – реакция (3). В данном случае она называется константой диссоциации

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad (5)$$

Величина K очень мала, что говорит о том, что H_2O очень слабый электролит, плохо диссоциирует на ионы. Равновесие смещено влево,

$$[H_2O] = const$$

поэтому

$$K \cdot [H_2O] = \underbrace{[H^+]}_{const} \cdot \underbrace{[OH^-]}_{const} = K_{H_2O} \quad (6)$$

Произведение равновесных концентраций ионов H^+ и OH^- при данной температуре есть величина постоянная, называемая ионным произведением воды.

$$\left. \begin{aligned} [H_2O] &\cong 55,5 \text{ моль} / \text{дм}^3 \\ K &= 1,8 \cdot 10^{-16} \end{aligned} \right\} \text{при } 25^\circ C$$

$$K_{H_2O} = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14}$$

Если перейти от чистого растворителя к концентрированным растворам электролитов K_{H_2O} должно быть выражено через активности, а не концентрации. Активность K_{H_2O} это некоторая эффективная концентрация, пропорциональная фактической концентрации вещества

$$a_{H^+} = f_{H^+} \cdot [H^+] \quad (7)$$

$$a_{OH^-} = f_{OH^-} \cdot [OH^-] \quad (8)$$

- $$K_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = f_{H^+} \cdot [H^+] \cdot f_{OH^-} \cdot [OH^-], \quad (9)$$

где f – коэффициенты активности, учитывающие межионные взаимодействия и взаимодействие с растворителем. f зависят от концентраций всех ионов, присутствующих в растворе – от величины ионной силы раствора

$$I = \frac{1}{2} (z_1^2 \cdot C_1 + z_2^2 \cdot C_2 + \dots + z_i^2 \cdot C_i), \quad (10)$$

$$I = \frac{\sum z_i^2 \cdot C_i}{2}, \quad (11)$$

где z_i – заряд иона;

C_i – концентрация иона (моль/дм³).

Из понятия K_{H_2O} вытекает ряд важных других понятий.

Прологарифмируем уравнение

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (12)$$

$$\lg K_{H_2O} = \lg [H^+] + \lg [OH^-] \quad (13)$$

Умножим правую и левую части уравнения (13) на (-1)

$$-\lg K_{H_2O} = -\lg[H^+] - \lg[OH^-] \quad (14)$$

$$-\lg[H^+] = pH \quad (15)$$

$$-\lg[OH^-] = pOH \quad (16)$$

При 25 °C

$$-\lg 10^{-14} = 14 = pH + pOH \quad (17)$$

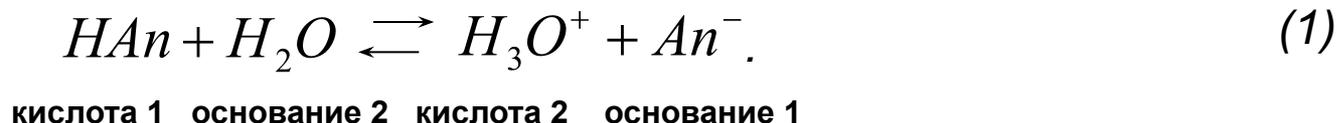
Для чистой воды $[H^+] = [OH^-]$ и $pH = pOH = 7$ – нейтральный раствор.

$pH < 7$ - кислый раствор;

$pH > 7$ - щелочной раствор.

Взаимодействие кислоты или основания с растворителем – диссоциация кислот и оснований

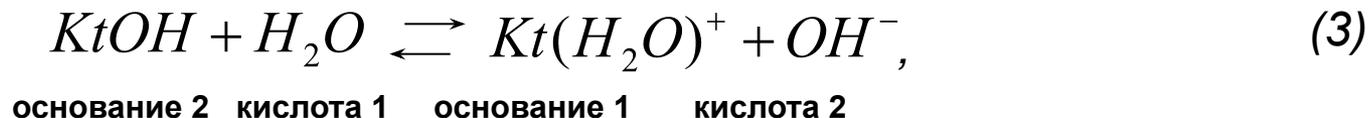
Диссоциация кислоты



Упрощенная запись



Диссоциация основания



или



Приведенные выше равновесия в системе кислота – растворитель, основание – растворитель описываются константами равновесия, называемыми константами диссоциации.

Для кислоты

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]} \quad (5)$$

Для основания

$$K_b = \frac{[Kt^+] \cdot [OH^-]}{[KtOH]} \quad (6)$$

K_a и K_b служат мерой силы электролитов. Чем больше K_a и K_b , тем сильнее электролит.

Для сильных электролитов (кислот и оснований) $K_a \gg 1$, $K_b \gg 1$. Кислоты (HCl , $HClO_4$, HNO_3 , H_2SO_4) и основания ($NaOH$, KOH), все соли диссоциируют нацело. Понятием K_a , K_b пользуются на практике только для слабых кислот (органические кислоты) и слабых оснований (NH_4OH , пиридин и другие).

Вычисление pH растворов кислот, оснований в связи с их диссоциацией

Сильные электролиты	Слабые электролиты
$HCl = H^+ + Cl^-$ (1)	$HAn \rightleftharpoons H^+ + An^-$. (1)
HCl $[H^+] = C_{HCl}$ (2)	$K_a = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]}$. (2)
$pH = -\lg C_{HCl}$ (3)	
$NaOH = Na^+ + OH^-$ (4)	
$NaOH$ $[OH^-] = C_{NaOH}$ (5)	
$pOH = -\lg C_{NaOH}$ (6)	
$pH = 14 - pOH$, (7)	
где C – общая (аналитическая) концентрация	Мы знаем общую (аналитическую) концентрацию кислоты, ее мы обозначаем C_{HAn} . Слабая кислота присутствует в растворе и в виде ионов, и в виде молекул, ее общая концентрация складывается из суммы равновесных концентраций ионов и молекул. По уравнению диссоциации $[H^+] = [An^-]$, поэтому можно записать

Сильные электролиты

Слабые электролиты

$$C_{HAn} = [H^+] + [HAn] = [An^-] + [HAn]. \quad (3)$$

Если кислота является очень слабой, то $[H^+]$ ($[An^-]$) гораздо меньше $[HAn]$ и в уравнении (3) этой величиной можно пренебречь, тогда

$$C_{HAn} = [HAn]. \quad (4)$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HAn}}. \quad (5)$$

Отсюда $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{HAn}}$, (6)

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_{HAn} \quad (7)$$

$$pK_a = -\lg K_a$$

Сильные электролиты

Слабые электролиты

Если $[H^+]$ ($[An^-]$) сопоставима с $[HAn]$,
то

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HAn} - [H^+]}, \quad (8)$$

$$[H^+]^2 + K_a \cdot [H^+] - K_a \cdot C_{HAn} = 0 \quad (9)$$

Надо решать квадратное уравнение.

Аналогично выполняются расчеты в
растворах слабых оснований

$$[OH^-] = \sqrt{K_e \cdot C_{KtOH}}, \quad (10)$$

$$pOH = \frac{1}{2} pK_e - \frac{1}{2} \lg C_{KtOH} \quad (11)$$