

**Белорусский государственный университет  
Химический факультет  
Кафедра неорганической химии**

**О.В.Сергеева**

**РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
(СЛОЖНЫЕ ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ)**

Учебно-методический комплекс для студентов химического факультета  
специализации 1-31 05 01-01-02 (1-31 0501-02-02)  
“Неорганическая химия” и “Химия твердого тела”

**Минск  
2009**

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

**Спецкурс “Реакции в водных растворах (Сложные ионные равновесия)”** предназначен для студентов старших курсов химического факультета, специализирующихся в области неорганической химии и химии твердого тела. Цель данного спецкурса состоит в систематизации и активизации знаний студентов старших курсов химического факультета об основных типах ионных равновесий в водных растворах и подходах к их описанию и расчету. Материал рассмотрен без излишней детализации, и дает скорее общее представление о возможностях применения рассматриваемого материала для решения различных вопросов теоретического и экспериментального плана, в частности, целенаправленного воздействия на имеющиеся равновесия с целью решения различных практических задач химического синтеза и анализа. Учитывая тот факт, что многочисленные и разнообразные реакции в водных растворах обычно можно представить как ту или иную комбинацию ионных равновесий, навыки использования этого материала можно считать одним из обязательных элементов химического образования, тем более, что существует богатейшая справочная литература по константам равновесия.

Данный учебно-методический комплекс включает развернутую программу спецкурса, краткий конспект лекций, содержащий основные определения, уравнения и формулы рассматриваемой проблематики, вопросы к семинарским занятиям, темы письменных работ, методические указания к расчетам и список основной и дополнительной литературы. В программе после названия соответствующего раздела в квадратных скобках приведены ссылки на основные литературные источники, что позволяет студентам самостоятельно ознакомиться с основными вопросами темы при подготовке к семинарским занятиям и письменным работам. Для подготовки письменных работ могут быть также привлечены источники из дополнительного списка. В конспекте после каждого тематического модуля также приводится список основной и дополнительной литературы, использованной при подготовке данного раздела, что позволяет читателю при желании самостоятельно ознакомиться с вопросами темы более подробно и глубоко.

# **I. ПРОГРАММА СПЕЦКУРСА «РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ («СЛОЖНЫЕ ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ»)**

## **Введение [1-7, 10]**

Предмет и задачи, построение курса, его связь с различными общими курсами. Типы равновесий в растворах. Основные законы и зависимости, используемые для описания ионных равновесий. Закон действующих масс. Термодинамические, концентрационные и условные константы равновесия, их взаимосвязь. Концепция микроконстанты. Экспериментальные методы исследования равновесий: оптические методы, методы ЯМР и ЭПР, потенциометрия, калориметрия, исследование растворимости, экстракции и ионного обмена как метод изучения равновесий, EXAFS (спектроскопия дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения). Определение числа и природы частиц в растворе. Расчет коэффициентов активности и мольных долей частиц.

## **Равновесия в водных растворах кислот и оснований [3,4, 10]**

Характеристики кислотно-основных систем, теории кислот и оснований. Сопряженные кислоты и основания. Константы кислотной и основной ионизации, автопротолиза, протонирования, гидроксокомплексообразования. Равновесие в тройных системах “слабая кислота-сопряженное основание- вода”. Равновесия в сложных кислотно-основных системах: в смесях слабых кислот, смеси сильной и слабой кислоты, в растворах многопротонных кислот (в том числе ионизированных по первой ступени нацело), в растворах многопротонных оснований. Равновесие в растворе многокомпонентной смеси кислот и оснований. Равновесия в водных растворах солей, образованных различными по силе кислотами и основаниями. Расчет равновесий в растворах кислых и основных солей. Буферные растворы. Расчет кислотно-основных равновесий с помощью условных констант.

## **Равновесие реакций комплексообразования [5-7]**

Типы реакций комплексообразования. Ступенчатое образование комплексов. Термодинамические характеристики процесса комплексообразования. Константы устойчивости (константы

нестойкости комплексных соединений). Функция образования (функция Бьеррума), степень образования, степень комплексообразования (степень закомплексованности). Расчет констант устойчивости с использованием функции Бьеррума. Графические методы, численные методы. Расчеты констант устойчивости, основанные на использовании степени комплексообразования (методы Ледена и Фронеуса). Интерпретация данных по константам устойчивости комплексных соединений. Зависимость термодинамических параметров от температуры. Сольватационные эффекты. Эффекты образования связей. Влияние природы лиганда, влияние иона металла-комплексообразователя. Классификация металлов и лигандов (ряд Ирвинга-Уильямса, группы "а" и "б" катионов металлов, принцип жестких и мягких кислот и оснований, классификация Драго, Нейбоэра и МакБрайда). Хелатный и макроциклический эффект. Области применения констант устойчивости комплексных соединений.

### **Равновесие реакций гидролиза [8-10]**

Типы реакций гидролиза. Константы гидролиза и образования гидроксокомплексов. Расчет растворимости осадков с учетом протолитических реакций их ионов. Факторы, влияющие на константы гидролиза. Расчет констант гидролиза по термодинамическим функциям и с использованием функции комплексообразования. Константы образования полиядерных гидроксокомплексов. Полный расчет равновесия реакций гидролиза.

### **Равновесия в растворах малорастворимых соединений [4,9]**

Основные количественные зависимости для расчета растворимости. Произведение растворимости, условное произведение растворимости. Растворимость малорастворимых соединений в насыщенном растворе, содержащем или не содержащем одноименные ионы, избыток осадителя, обладающего комплексообразующими свойствами. Расчет минимальной растворимости осадков с учетом одновременного влияния влияния различных факторов: протолита ионов, рН раствора, наличия одноименного иона, посторонних электролитов, гидролиза катиона, реакций взаимного превращения твердых фаз, окисления и восстановления малорастворимого электролита, комплексообразующих агентов. Растворимость осадков гидроксидов, растворимость осадков

амфолитов. Совместное и избирательное осаждение малорастворимых соединений, превращения осадков. Осаждение труднорастворимых веществ в условиях равновесия. Основные принципы растворения соединений, трудно растворимых в воде.

### **Окислительно-восстановительные равновесия[9,10]**

Основные понятия. Расчет электродных потенциалов по термодинамическим данным. Уравнение Нернста. Зависимость величины редокс-потенциала от ионной силы, концентрации компонентов, pH раствора. Методы расчета зависимости электродного потенциала от влияния комплексообразования и гидролиза. Константа окислительно-восстановительного равновесия. Расчет изменения термодинамических функций электродных реакций. Диаграммы “потенциал-pH” (диаграммы Пурбе), принципы построения, практическое использование.

## II. КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ СПЕЦКУРСА «РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ («СЛОЖНЫЕ ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ»)

### 1. Общие представления о методах описания и исследования ионных равновесий в водных растворах

#### Типы равновесий с участием ионов в водных растворах:

1. Гомогенные при диссоциации слабых электролитов (растворимых кислот, оснований, солей).
2. Гомогенные при диссоциации комплексных ионов.
3. Гетерогенные при растворении (диссоциации) труднорастворимых соединений.
4. Гомо- и гетерогенные при гидролизе солей.
5. Гомо- и гетерогенные при окислительно-восстановительных процессах.

**Основной закон** химических равновесий - закон *действующих масс*, устанавливающий количественную зависимость между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ в условиях равновесия.

**Условие материального баланса** – неизменность содержания определенного вида атомов или группы атомов в процессах химического превращения веществ в изолированной системе. Например, в растворе металла-комплексобразователя **M** и лиганда **L**, где могут существовать частицы **ML**, **ML<sub>2</sub>**...**ML<sub>n</sub>**, условие материального баланса можно представить уравнениями:

$$C_M = \sum [ML_i]$$
$$C_L = [L] + \sum i [ML_i],$$

где  $C_M$  и  $C_L$  – общие концентрации металла и лиганда, а  $[ML_i]$  и  $[L]$  – равновесные концентрации комплексов **ML<sub>i</sub>** и свободного лиганда **L**.

**Принцип электронейтральности:**  $\sum C_i Z_i = 0$ ,

где  $C_i$  и  $Z_i$  – аналитическая концентрация и заряд *i*-того иона, содержащегося в растворе.

Для равновесия  $mA + nB \leftrightarrow pC + qD$  различают следующие **виды констант**:

**1. Термодинамические константы.** Выражаются через **активности** веществ (ионов):

$$K^0 = a_C^p a_D^q / a_A^m a_B^n,$$

рассчитываются по экспериментальным данным экстраполяцией на нулевую ионную силу раствора, не зависят от условий проведения реакции и постоянны при **T=const** и **p=const**

**2. Концентрационные константы.** Выражаются через *равновесные концентрации* веществ (ионов)

$$K = C_C^p C_D^q / C_A^m C_B^n,$$

Постоянны при **T=const** и **p=const** и постоянстве ионной силы раствора, определяются экспериментально, либо рассчитываются из термодинамических констант с поправкой на влияние ионной силы.

**3. Условные (эффективные) константы.**

$$K' = [C_C]^p [C_D]^q / [C_A]^m [C_B]^n,$$

где  $[C_A]$ ,  $[C_B]$ ,  $[C_C]$ ,  $[C_D]$  – *суммарные равновесные концентрации всех форм компонентов*, участвующих в реакции.

Удобны при изучении равновесия в *реальных* условиях, когда на основное равновесие накладываются сопряженные побочные равновесия.

**4. Смешанные константы,** в которых содержание в растворе участников равновесия выражается *в различных формах* (одних – через активности, других – через равновесные концентрации). Удобны для *практических* целей и зависят от ионной силы раствора.

**Учет влияния ионной силы:**

**Уравнение Дебая-Хюккеля:**

$$\lg K = \lg K^0 + \sum v_i \lg f_i$$

( $K$  - смешанная константа,  $K^0$ - термодинамическая,  $v_i$  – стехиометрические коэффициенты (положительные для продуктов и отрицательные для исходных веществ).

$$\text{При } I \leq 0.1 \quad \lg K = \lg K^0 + 0.509 \sqrt{I} \sum v_i z_i^2 / (1 + \sqrt{I}),$$

$$\text{При } I \geq 0.1 \quad \lg K = \lg K^0 + 0.509 \sum v_i z_i^2 \{ (\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})) - 0.2I \}$$

**Уравнение Васильева**

$$\lg K = \lg K^0 + \{ 0.509 \sqrt{I} / (1 + 1.6\sqrt{I}) \} \sum v_i z_i^2 - bI,$$

где  $b$  – эмпирический коэффициент, зависящий от состава комплекса (для  $ML$  – 0.05, для  $ML_2$  – 0.1, для остальных случаев – 0.4).

**Таблица 1**

**Матрица состава равновесной системы, включающей ион металла,  
лиганд и протон**

Частицы	Компоненты		
	$k_1 = H$	$k_2 = L$	$k_3 = M$
	Стехиометрический коэффициент $\alpha_{ij}$		
$k_1 = A_1 = H$	1	0	0
$k_2 = A_2 = L$	0	1	0
$k_3 = A_3 = M$	0	0	1
$A_4 = HL$	1	1	0
$A_5 = H_2L$	2	1	0
$A_6 = ML$	0	1	1
$A_7 = ML_2$	0	2	1
$A_8 = MLH$	1	1	1
$A_9 = ML(OH)$	-1	1	1
$A_{10} = OH^-$	-1	0	0

*Равновесие*, характеризующее образование частицы  $A_j$  :



*Константа образования* частицы  $A_j$ :

$$\beta_j = [A_j] / [k_1]^{\alpha_{j1}} [k_2]^{\alpha_{j2}} \dots [k_m]^{\alpha_{jm}}$$

*Общая концентрация* компонентов  $k_1, \dots, k_m$  :

$$T_i = \sum \alpha_{ij} [A_j]$$

*Материальный баланс* с учетом каждого компонента:

$$T_1 = \sum \alpha_{j1} \beta_j [k_1]^{\alpha_{j1}} \dots [k_i]^{\alpha_{ij}} \dots [k_m]^{\alpha_{jm}}$$

$$T_i = \sum \alpha_{ji} \beta_j [k_i]^{\alpha_{j1}} \dots [k_i]^{\alpha_{ij}} \dots [k_m]^{\alpha_{jm}}$$

$$T_m = \sum \alpha_{jm} \beta_j [k_1]^{\alpha_{j1}} \dots [k_i]^{\alpha_{ij}} \dots [k_m]^{\alpha_{jm}}$$

*Экспериментальные методы*, применяемые для исследования равновесий и определения их констант:

*-оптические методы* (спектрофотометрия в видимой и УФ-областях, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия ЯМР и ЭПР, мёсс-бауэровская

спектроскопия, рефрактометрия, спектрополяриметрия, изучение светотрассеяния);

**-методы, основанные на поглощении ультразвуковых волн** (СВЧ-спектроскопия);

**-методы, основанные на исследовании распределения веществ между двумя фазами** (экстракция, ионный обмен, газовая и жидкостная хроматография, хроматография в тонком слое и на бумаге);

**-электрохимические методы** (потенциометрия, полярография, инверсная вольтамперометрия, кондуктометрия, измерение диэлектрической постоянной);

**-калориметрические методы** (прямая калориметрия и калориметрическое титрование)

**-методы, основанных на измерении коллигативных свойств системы** (вискозиметрия, коагуляция, измерение магнитной восприимчивости, кинетические измерения).

**Полный расчет равновесия** - вычисление равновесных концентраций всех ионов и недиссоциированных молекул, находящихся в данном растворе. Концентрация веществ, входящих в **сопряженную систему равновесий**, должна одновременно удовлетворять каждому из выражений равновесия порознь. Кроме **закона действия масс** необходимо учитывать **условие материального баланса** и **принцип электронейтральности** раствора. **Уравнения** материального баланса **линейны, системы уравнений**, описывающих равновесие, оказываются, как правило, **нелинейными**. Их решение находят путем сведения системы за счет ряда подстановок к соответствующему **нелинейному уравнению от одной переменной** вида  $f(x)=0$ , которое решается подходящим численным методом.

### Основная литература к разделу

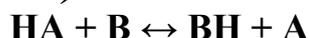
1. Мелвин-Хьюз Е. Равновесие и кинетика реакций в растворах. Л.Химия. 1975.
2. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. М.Мир.1984.
3. Баттлер Д. Ионные равновесия. Л. Химия. 1973.
4. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии. М. Химия. 1984.
5. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесие в растворах. М.Мир. 1983.
6. Комарь Н.П. Гомогенные ионные равновесия. Харьков. Вища школа. 1983.

### Дополнительная литература

1. Белеванцев В.Н., Пещевицкий Б.Н. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск. Наука. 1978.
2. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М. Мир. 1965.
3. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М. Химия. 1968.
4. Бугаевский А.А. Расчет равновесий в растворе. Харьков. Вища школа. 1980.
5. Новоселова А.В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М., Высшая школа. 1980.
6. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS- спектроскопия. Новосибирск. Наука, Сиб. отд-ние. 1988. 248с.
7. О.В.Свердлова. Электронные спектры в органической химии. Л., Химия. 1985. 248с.

## 2. Кислотно-основные равновесия

*Протонная теория Бренстеда - Лоури.* Кислотой называется вещество-донор протона, *основанием* – акцептор протона. *Кислотно-основное (протолитическое) взаимодействие* :



*Амфолиты* проявляют свойства как доноров, так и акцепторов протонов и подвергаются *автопротолизу (самоионизации)*.



*Константа автопротолиза*  $K_L^0 = a_{\text{H}_2\text{L}} a_{\text{L}^-}$ ,

где  $a_{\text{H}_2\text{L}}$  и  $a_{\text{L}^-}$  - активности ионов лиония и лиата.

*Для воды* константа автопротолиза обозначается  $K_w$  и при 20°C равна  $10^{-14}$ .

*Сопряженная пара кислота-основание* в растворе протонного растворителя:



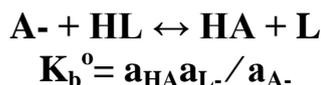
*Константа кислотной ионизации*  $K_a = a_{\text{H}_2\text{L}} a_{\text{A}^-} / a_{\text{HA}}$

Реакция *основания* с растворителем



*Константа основной ионизации*  $K_b = a_{\text{BH}^+} a_{\text{L}^-} / a_{\text{B}}$ .

Для *основания, сопряженного с кислотой HA*:



**Константы кислотно основных равновесий:**

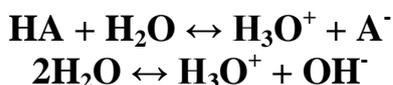
-для *слабой кислоты* - константа кислотной ионизации  $K_a$ , основной ионизации сопряженного с ней основания  $K_b$  и константа протонирования (константа устойчивости протонного комплекса  $K^H$ ).

$$K_a = 1/K^H = K_w/K_b$$

- для *слабого основания* – константа основной ионизации  $K_b$ , константа ионизации сопряженной кислоты  $K_a$ , и константа устойчивости гидроксокомплекса  $K^{OH}$ .

$$K_b = 1/K^{OH} = K_w/K_a$$

**2.1. Равновесие в системе «кислота-сопряженное основание-вода»**



*Уравнения материального баланса* для равновесных концентраций *кислоты*

$$[HA] = C_{HA} - ([H_3O^+]_{общ} - [H_3O^+]_{воды}) = C_{HA} - ([H_3O^+]_{общ} - [OH^-])$$

*и сопряженного основания*

$$[A^-] = C_A + ([H_3O^+]_{общ} - [H_3O^+]_{воды}) = C_A + ([H_3O^+]_{общ} - [OH^-])$$

На основе этих уравнений и выражения для константы ионизации кислоты HA, получаем *уравнение для расчета равновесной концентрации  $[H_3O^+]$*  в растворах слабых однопротонных кислот):

$$[H_3O^+] = K_a(C_{HA} - ([H_3O^+] - [OH^-])) / (C_A + ([H_3O^+] - [OH^-])) \quad (1)$$

Для *протонирования аниона слабой кислоты* в водном растворе:

$$[OH^-] = K_b(C_A + ([H_3O^+] - [OH^-])) / (C_{HA} - ([H_3O^+] + [OH^-])) \quad (2)$$

Если концентрации  $[H_3O^+]$  или  $[OH^-]$  несоизмеримо велики по сравнению с содержанием их в воде:

$$[H_3O^+] = K_a(C_{HA} - [H_3O^+]) / (C_A + [H_3O^+])$$

$$[OH^-] = K_b(C_A - [OH^-]) / (C_{HA} + [OH^-])$$

Если  $C_{HA}/K_a \geq 10^3$ ,  $C_A/K_b \geq 10^3$ , а концентрации  $[H_3O^+]$  и  $[OH^-]$  соизмеримы с содержанием их в воде, то для раствора

*слабой кислоты*  $[H_3O^+] \approx K_a(C_{HA} + K_w)^{1/2}$ ,

*слабого основания*  $[OH^-] \approx K_b(C_A + K_w)^{1/2}$

В растворе *сильной кислоты*  $[HA] \approx 0$ , и из уравнения материального баланса получаем

$$[H_3O^+] = C_{HA} + [OH^-] = C_{HA} + K_w / [H_3O^+]$$

Если  $C_{HA} > 10^{-6}$  моль/л, концентрацией  $[H_3O^+]$  в результате ионизации воды можно пренебречь и  $[H_3O^+] = C_{HA}$ .

Аналогично для *сильного основания* при  $[A^-] = 0$  получаем

$$[OH^-] = C_A + [H_3O^+] = C_A + K_w / [OH^-],$$

а при  $C_A > 10^{-6}$  моль/л  $[OH^-] = C_A$ .

В растворе слабой кислоты при отсутствии сопряженного основания при  $C_{HA} K_{aA} \gg 10^{-12}$   $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ . В правой части уравнения (1) можно пренебречь  $[OH^-]$  и получить :

$$[H_3O^+] = K_a (C_{HA} - [H_3O^+])^{1/2}$$

Если  $[H_3O^+] \ll C_{HA}$ , (обычно если  $C_{HA} / K_a \gg 10^3$ ), то в первом приближении

$$[H_3O^+] = (K_a C_{HA})^{1/2}$$

В растворе соли **ВНА**, анион которой не проявляет кислотно-основных свойств, катион ведет себя как слабая кислота:



$$K_a = [H_3O^+] [B] / [BH^+]$$

(константа ионизации кислоты катионного типа)

По классическим представлениям, это *реакция гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты*.

В водном растворе слабого основания **В** в отсутствии сопряженной кислоты **BH<sup>+</sup>** и при  $K_b C_b \geq 10^{-12}$  концентрация  $[H_3O^+]$  несоизмеримо мала по сравнению с  $[OH^-]$ . Поэтому в уравнении (2)  $[H_3O^+]$  можно пренебречь и получить :

$$[OH^-] = (K_b (C_b - [OH^-]))^{1/2}.$$

Когда  $[OH^-] \ll C_b$  или  $[H_3O^+] C_b \gg K_w$ , используют приближенные уравнения

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b} \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_w K_a / C_b}$$

### Раствор слабой кислоты и сопряженного с ней основания

*Равновесная концентрация  $[H_3O^+]$  :*

$$[H_3O^+]^3 + (C_A + K_a) [H_3O^+]^2 - (K_w + K_a C_{HA}) [H_3O^+] - K_w K_a = 0$$

*Равновесная концентрация  $[OH^-]$*

$$[OH^-]^3 + (C_{BH^+} + K_b) [OH^-]^2 - (K_w + K_b C_B) [OH^-] - K_w K_b = 0$$

$C_A$  ( $C_B$ ) и  $C_{HA}$  ( $C_{BH}$ ) – *общие* (аналитические) *концентрации* слабого основания и слабой кислоты соответственно.

Условия, когда *одновременно* необходимо учитывать *ионизацию слабой кислоты* или слабого *основания* и *ионизацию воды*, встречаются *редко*. В подавляющем большинстве случаев можно пользоваться *приближенными уравнениями*.

1. Если концентрации  $[H_3O^+]$  и  $[OH^-]$  в растворе несоизмеримо велики по сравнению с их содержанием в чистой воде ( $C_{HA}K_a$  или  $C_BK_b \geq 10^{12}$ ), но одновременно несоизмеримо малы по сравнению с общей концентрацией слабой кислоты или слабого основания ( $C_{HA}/[H_3O^+] \geq 10^2$  или  $C_A/[OH^-] \geq 10^2$ ), равновесные концентрации  $[HA]$  или  $[A^-]$  отождествляют с общими концентрациями и используют приближенные уравнения:  $[H_3O^+] = C_{HA}K_a / C_A$  и  $[OH^-] = C_BK_b / C_{BH}$ .

2. Если *раствор кислый*, тогда  $[OH^-]$  в уравнении (1) можно пренебречь и использовать приближенное уравнение

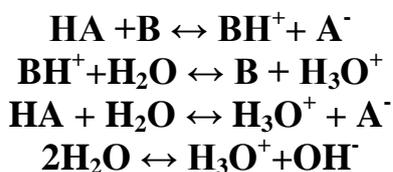
$$[H_3O^+] = K_a(C_{HA} - [H_3O^+]) / (C_A + [H_3O^+])$$

*-раствор щелочной*, то пренебрегаем  $[H_3O^+]$  и используем упрощенное уравнение

$$[H_3O^+] = K_a(C_{HA} + [OH^-]) / (C_A - [OH^-]) = K_a(C_{HA} + K_w/[H_3O^+]) / (C_A - K_w/[H_3O^+])$$

3. Если в растворе присутствуют неэквивалентные количества слабой кислоты **HA** и слабого основания **B**, то раствор будет содержать избыток слабого протолита и амфолит. При близких значениях  $K_a$  и  $K_b$  и не очень разбавленных растворах расчет  $[H_3O^+]$  и  $[OH^-]$  аналогичен расчету для раствора слабой кислоты и сопряженного с ней основания.

Если  $K_a$  и  $K_b$  резко различаются, а  $C_{HA}K_a$  и  $C_BK_b \ll K_w$ , нужно рассматривать *равновесия*:



*Принцип электронейтральности* для этих равновесий:

$$[H_3O^+] + [BH^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Равновесные концентрации  $[BH^+]$  и  $[A^-]$  определяются *мольной долей* этих форм от общего содержания слабого основания и слабой кислоты:

$$[BH^+] = C_B \alpha_{[BH^+]} = C_B K_b(B) / (K_b(B) + [OH^-])$$

$$[A^-] = C_A \alpha_{[A^-]} = C_{HA} \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} + [H_3O^+]$$

После подстановки этих значений в уравнение электронейтральности и некоторых преобразований получим квадратное уравнение относительно  $[H_3O^+]$  и  $[OH^-]$ .

$$[H_3O^+]^2 K_b + [H_3O^+] \{ K_b(C_B + K_a) + K_w \} - \{ K_a K_b(C_{HA} - C_B) - K_w(K_a - K_b) \} - [OH^-] \{ K_a(C_{HA} + K_b) + K_w \} - [OH^-]^2 K_a = 0 \quad (3)$$

**Упрощающие допущения:**

*Если  $[H_3O^+] \gg [OH^-]$* , то опускаем два последних слагаемых и получим легко решаемое квадратное уравнение:

$$[H_3O^+]^2 K_b + [H_3O^+] \{ K_b(C_B + K_a) + K_w \} - \{ K_a K_b(C_{HA} - C_B) - K_w(K_a - K_b) \} = 0$$

*Если  $[H_3O^+] \ll [OH^-]$* , то опускаем два первых слагаемых и также получаем квадратное уравнение:

$$[OH^-]^2 K_a + [OH^-] \{ K_a(C_{HA} + K_b) + K_w \} - \{ K_a K_b(C_B - C_{HA}) - K_w(K_b - K_a) \} = 0$$

*Если pH близок к нейтральному*, а  $[H_3O^+] \ll C_{HA}$ ,  $[OH^-] \ll C_B$ , пренебрегаем обоими крайними слагаемыми, заменяем  $[OH^-]$  на  $K_w/[H_3O^+]$  и получаем:

$$[H_3O^+]^2 \{ K_b(C_B + K_a) + K_w \} - [H_3O^+] \{ K_a K_b(C_{HA} - C_B) - K_w(K_a - K_b) \} - K_w \{ K_a(C_{HA} + K_b) + K_w \} = 0$$

Эти *три упрощенных уравнения* позволяют рассчитать равновесие практически при *любых реальных соотношениях слабых кислот и оснований*.

## 2.2. Равновесие в многокомпонентных кислотно-основных системах

*Раствор многопротонных (многоосновных) кислот или оснований.*

Для кислоты  $H_m A$  :

$$K_{a1} = K_w / K_{bm} = 1 / K_m^H$$

$$K_{a2} = K_w / K_{bm-1} = 1 / K_{m-1}^H$$

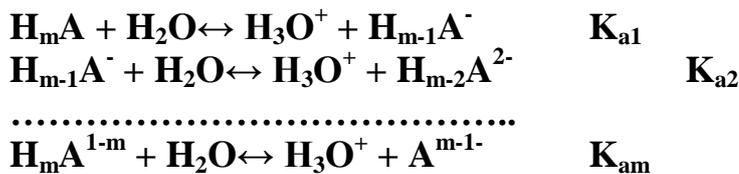
.....

$$K_{am} = K_w / K_{b1} = 1 / K_1^H$$

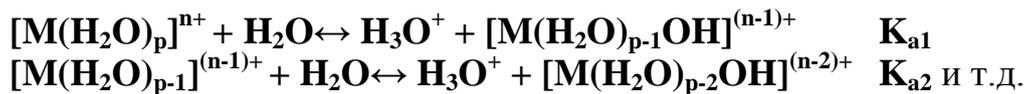
Для основания  $M(OH)_n$ :  $K_{b1} = K_w/K_{am} = 1/K_n^{OH}$   
 $K_{b2} = K_w/K_{an-1} = 1/K_{n-1}^{OH}$   
.....  
 $K_{bm} = K_w/K_{a1} = 1/K_1^{OH}$

Полные концентрационные константы устойчивости :  
 $\beta_m^H = K_1^H K_2^H \dots K_m^H$        $\beta_n^{OH} = K_1^{OH} K_2^{OH} \dots K_n^{OH}$

*Раствор слабых многоосновных кислот:*



*Раствор заряженных катионокислот :*



*Условие материального баланса и электронейтральности:*

$$\begin{aligned} C_{Hm A} &= [H_m A] + [H_{m-1} A^-] + \dots + [A^{n-}] \\ [H_3 O^+] &= [H_{m-1} A^-] + 2[H_{m-2} A^{2-}] + \dots + m[A^{m-}] + [OH^-] \end{aligned}$$

*Для двухосновной кислоты :*

$$\begin{aligned} C_{H2 A} &= [H_2 A] + [HA^-] + [A^{2-}] \\ [H_3 O^+] &= [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \end{aligned}$$

Выражая составляющие в уравнениях через  $[HA^-]$  и соответствующие константы и решая систему относительно  $[H_3 O^+]$ , получаем:

$$\begin{aligned} [H_3 O^+]^4 + K_{a1}[H_3 O^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} - K_w - C_{H2 A}K_{a2}) [H_3 O^+]^2 - \\ - (K_{a1}K_w + 2C_{H2 A}K_{a1}K_{a2}) [H_3 O^+] - K_{a1}K_{a2}K_w = 0 \end{aligned}$$

Если можно пренебречь ионизацией воды:

$$[H_3 O^+]^3 + K_{a1}[H_3 O^+]^2 - (K_{a1}K_{a2} - C_{H2 A}K_{a1}) [H_3 O^+] - 2C_{H2 A}K_{a1}K_{a2} = 0$$

*Если  $K_{a1} \gg K_{a2} \dots \gg K_{am}$ , и раствор кислоты не очень разбавлен, то ионизация многоосновной кислоты по 2-ой и тем более последующим*

ступеням будет практически подавлена и  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  можно рассчитать как для слабой одноосновной кислоты.

Для точного расчета используют следующие приемы, эффективные и тогда, когда многоосновная кислота диссоциирует по первой ступени нацело.

1. Вычисляют концентрацию  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  в первом приближении, как для слабой одноосновной кислоты  $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = (\text{K}_{a1}(\text{C}_{\text{HmA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]))^{1/2}$ . Если кислота по первой ступени диссоциирует полностью, то  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  принимают равной  $\text{C}_{\text{HmA}}$ . Так как ионы  $\text{H}_{m-1}\text{A}^-$ , образующиеся на первой ступени диссоциации, далее диссоциируют в незначительной степени, то в первом приближении  $[\text{H}_{m-1}\text{A}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ . Отсюда следует, что равновесная концентрация  $[\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}] \approx \text{K}_{a2}$ .
2. Общая концентрация  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  равна сумме их концентраций, образовавшихся при ионизации исходной кислоты по первой ступени и аниона  $[\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}]$  по второй. Тогда во втором приближении  $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + \text{K}_{a2}$ .
3. После этого во втором приближении уточняем величины  $[\text{H}_{m-1}\text{A}^-]$  и  $[\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}]$ :
 
$$[\text{H}_{m-1}\text{A}^-]_2 = [\text{H}_{m-1}\text{A}^-] - [\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 - \text{K}_{a2}$$

$$[\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}] = \text{K}_{a2}[\text{H}_{m-1}\text{A}^-]/[\text{H}_3\text{O}^+]_2 =$$

$$= \{\text{K}_{a2}([\text{H}_3\text{O}^+]_1 - \text{K}_{a2})/([\text{H}_3\text{O}^+]_1 + \text{K}_{a2})\}$$
4. По полученным данным можно рассчитать концентрацию  $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$  в третьем, четвертом и т.д. приближениях, до тех пор, пока разница их значений в двух последующих приближениях не превысит допустимой ошибки вычисления. Этот прием применяют только тогда, когда  $\text{C}_{\text{кислоты}} \gg \text{K}_{a2}$ . Если концентрация кислоты соизмерима с  $\text{K}_{a2}$  или меньше нее, то  $[\text{H}_{m-1}\text{A}^-]$  отождествляют не с  $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$ , а с разностью между  $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$  и  $[\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}]$  и из выражения для  $\text{K}_{a2}$  находят значение  $[\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}]$  при  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}]_1$

$$\text{K}_{a2} = ([\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}]) [\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}] / ([\text{H}_3\text{O}^+]_1 - [\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}]_1) \text{ или}$$

$$[\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}]^2 + \text{K}_{a2} ([\text{H}_3\text{O}^+]_1 [\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}]_1 - \text{K}_{a2} [\text{H}_3\text{O}^+]_1) = 0$$

Затем более точно во втором приближении находят концентрацию ионов  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_{m-2}\text{A}^{2-}]_1$ , найденное значение уточняют по уравнению электронейтральности. Рассмотренные способы являются общими как для молекулярных многоосновных кислот, так и для заряженных катионокислот (например,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и т.п.).



Для смеси *слабых однопротонных и многопротонных кислот*, когда  $K_{a1}/K_{a2} > 10^2$  и  $K_{a1} \ll C_{\text{кислоты}}$ , использование данного уравнения тоже вполне оправдано. Если же концентрация  $[H_3O^+]$  вследствие ионизации многопротонных кислот  $H_m A'$ ,  $H_m B'$ ,  $H_m L'$  по второй ступени соизмерима с их общей концентрацией, то рассчитывают равновесные концентрации всех частиц при приближенно найденном значении  $[H_3O^+]$ , а затем последнее уточняют по *уравнению материального баланса*:

$$[H_3O^+] = [A^-] + [B^-] + [L^-] + [H_{m-1}A'^-] + [H_{m-1}B'^-] + [H_{m-1}L'^-] + 2[H_{m-2}A'^{2-}] + 2[H_{m-2}B'^{2-}] + 2[H_{m-2}L'^{2-}]$$

2. *Смесь сильных и слабых кислот*. Пусть в растворе концентрация *сильных кислот*  $HA$ ,  $HB$ ,  $HL$  соответственно  $C_{HA}$ ,  $C_{HB}$ ,  $C_{HL}$ , концентрация *слабых однопротонных кислот*  $HA'$ ,  $HB'$ ,  $HL'$  -  $C_{HA'}$ ,  $C_{HB'}$ ,  $C_{HL'}$ , концентрация *многопротонных кислот*  $H_m A''$ ,  $H_m B''$ ,  $H_m L''$  -  $C_{H_m A''}$ ,  $C_{H_m B''}$ ,  $C_{H_m L''}$ . Будем учитывать ионизацию многопротонных кислот только по первым двум ступеням.

*Условие материального баланса:*

$$[H_3O^+] = \sum C_i + [A'^-] + [B'^-] + [L'^-] + [H_{m-1}A''^-] + [H_{m-1}B''^-] + [H_{m-1}L''^-] + 2[H_{m-2}A''^{2-}] + 2[H_{m-2}B''^{2-}] + 2[H_{m-2}L''^{2-}]$$

*Основное расчетное уравнение:*

$$[H_3O^+]^2 = [H_3O^+] \sum C_i + [HA'] K_{aHA'} + [HB'] K_{aHB'} + [HL'] K_{aHL'} + [H_m A''^-] K_{a1H_m A''} + [H_m B''^-] K_{a1H_m B''} + [H_m L''^-] K_{a1H_m L''} + 2[H_{m-1}A''^-] K_{a2H_m A''} + 2[H_{m-1}B''^-] K_{a2H_m B''} + 2[H_{m-1}L''^-] K_{a2H_m L''} \quad (4)$$

Если пренебречь ионизацией многопротонных кислот по 2-ой ступени и принять, что равновесные концентрации слабых кислот мало отличаются от общих концентраций, то уравнение (4) упрощается до

$$[H_3O^+]^2 - [H_3O^+] \sum C_i - \sum K_{ai} C_i' - \sum K_{a1i} C_i'' = 0$$

3. *Смесь слабых оснований с сильными*

*Основное расчетное уравнение :*

$$[OH^-]^2 - [OH^-] \sum C_i - \sum K_i C_i' - \sum K_{bi} C_i'' = 0$$

4. *Многокомпонентная смесь кислот  $HA$ ,  $HA'$ ,  $HA''$  и оснований  $B$ ,  $B'$ ,  $B''$ .*

*а) преобладают компоненты кислотного характера.* По условию материального баланса *суммарная равновесная концентрация*

*свободных и связанных с основаниями протонов* определяется уравнением:

$$[C_H] = [A^-] + [A'^-] + [A''^-]$$

Равновесная концентрация *не связанных с основаниями протонов* составляет *долю  $\alpha$  от их общей концентрации*. Тогда

$$[H_3O^+] = [C_H] \alpha = \alpha([A^-] + [A'^-] + [A''^-])$$

$$[H_3O^+]^2 = \alpha \sum ([HA] / K_{HA}^H)_i$$

**Суммарная концентрация протонов :**

$$[C_H] = [H_3O^+] + [BH^+] + [B'H^+] + [B''H^+]$$

Выражая равновесные концентрации протонированных оснований через константы протонирования, получим *расчетное уравнение для  $\alpha$  и  $[H_3O^+]$* :

$$1 / \alpha = [C_H] / [H_3O^+] = 1 + \sum ([B] / K_{BH}^H)_i$$

$$[H_3O^+]^2 = \sum ([HA] / K_{HA}^H)_i / \{1 + \sum ([B] / K_{BH}^H)_i\}$$

Если отождествить равновесные концентрации кислот и оснований с общим концентрациям  $C_{HA}$  и  $C_B$ , то

$$[H_3O^+]^2 = \sum (C_{HA} / K_{HA}^H)_i / \{1 + \sum (C_B / K_{BH}^H)_i\}$$

Для *многопротонных кислот* и оснований величины  $K_{HA}$  и  $K_{BH}^H$  учитывают *протонизацию* только *по первой ступени*.

*б) преобладают компоненты основного характера*, аналогично получаем:

$$[OH^-]^2 = \alpha \sum ([B] / K_B^{OH})_i$$

$$1 / \alpha = 1 + \sum ([HA] / K_A^{OH})_i$$

$$[OH^-]^2 = \sum ([B] / K_B^{OH})_i / \{1 + \sum ([HA] / K_A^{OH})_i\}$$

$$[OH^-]^2 = \sum (C_B / K_B^{OH})_i / \{1 + \sum (C_{HA} / K_A^{OH})_i\}$$

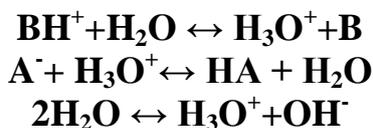
Для *многопротонных кислот и оснований* величины  $K_B^{OH}$  и  $K_A^{OH}$  учитывают *протонизацию* сопряженных оснований  $A^-$  лишь *по первой ступени*. Если кислоты или основания, определяющие рН раствора, очень слабые, то необходимо учитывать ионизацию воды. Рассмотренные уравнения являются *универсальными* и позволяют *в первом приближении* вычислить концентрации  $[H_3O^+]$  и  $[OH^-]$  в различных многокомпонентных смесях кислот и оснований, в том числе в растворах амфолитов, сложных буферных растворах и др.

## 2.4. Равновесия в растворах солей

*Соль слабого основания и сильной кислоты (соли слабой кислоты и сильного основания)* - формулы для слабых кислот (оснований), при

условии, что свободное слабое основание (кислота) в растворе отсутствует.

**Равновесия в растворе соли слабой кислоты и слабого основания :**



**Условие материального баланса:**

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{B}] + [\text{OH}^-] - [\text{HA}] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{BH}^+] [\text{OH}^-] / K_{b(\text{B})} [\text{B}] + K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / K_{a(\text{HA})} [\text{HA}] \end{aligned}$$

Решая это уравнение относительно  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и принимая, что для большинства случаев  $[\text{BH}^+] = [\text{A}^-] = \text{C}$ , ( $\text{C}$  – концентрация соли),  $[\text{HA}] \ll \text{C}$  и  $[\text{B}] \ll \text{C}$  (их молярные доли много меньше единицы), получаем

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \{ K_{a(\text{HA})} K_w (\text{C} + K_{b(\text{B})}) / K_{b(\text{B})} (\text{C} + K_{a(\text{HA})}) \}^{1/2}$$

Если молярные доли  $[\text{HA}]$  и  $[\text{B}]$  соизмеримы с молярными долями  $[\text{BH}^+]$  и  $[\text{A}^-]$ , нужно ввести соответствующие поправки и произвести более точный расчет при  $[\text{BH}^+] = \text{C} \alpha_{[\text{BH}^+]}$ ,  $[\text{A}^-] = \text{C} \alpha_{[\text{A}^-]}$ .

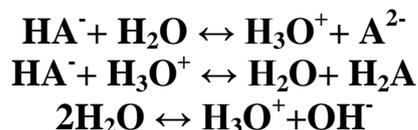
Если  $K_{b(\text{B})} \ll \text{C} \ll K_{a(\text{HA})}$ , равновесную концентрацию  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  рассчитывают по приближенной формуле

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \{ K_{a(\text{HA})} K_w / K_{b(\text{B})} \}^{1/2}$$

При  $K_{a(\text{HA})} = K_{b(\text{B})}$ :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_w)^{1/2}$

Если  $K_{a(\text{HA})} \neq K_{b(\text{B})}$ , то вначале дальше заходит та реакция, константа которой больше. Накопление ее продуктов приводит к сдвигу двух других равновесий в рассматриваемой системе и появлению в ней избыточных ионов  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  либо  $[\text{OH}^-]$ .

**Равновесия в растворе протонсодержащего амфолита (кислой соли), образованной сильным основанием  $\text{BOH}$  и слабой кислотой  $\text{H}_2\text{A}$ ,**



**Условие материального баланса**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{A}]$$

Выражая концентрации через соответствующие константы и принимая  $[\text{HA}^-] = C_{\text{соли}}$ , что вполне оправдано, когда значения ступенчатых констант ионизации кислоты не очень близки и мольные доли  $\text{H}_2\text{A}$  и  $\text{A}^{2-}$  много меньше единицы, получаем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_w} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left\{ \frac{K_{a1}(C K_{a2} + K_w)}{K_{a1} + C} \right\}^{1/2}$$

( $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  – первая и вторая ступенчатые константы ионизации кислоты  $\text{H}_2\text{A}$ ).

Если при найденном значении  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  мольные доли  $\text{H}_2\text{A}$  и  $\text{A}^{2-}$  соизмеримы с мольной долей  $\text{HA}^-$ , вычисления следует уточнить, принимая  $[\text{HA}^-] = \alpha_{\text{HA}} C$ .

Если концентрация амфолита  $[\text{HA}^-] \gg K_{a1}$ ,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left\{ \frac{K_{a1}(C K_{a2} + K_w)}{C} \right\}^{1/2}$$

Если  $C K_{a2} \gg K_w$ ,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left\{ \frac{C K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} + C} \right\}^{1/2}$$

Если *оба условия* выполняются *одновременно*:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{a1} K_{a2})^{1/2}$$

Для любого амфолита  $\text{H}_i\text{A}^{i-m}$  многопротонной кислоты  $\text{H}_m\text{A}$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left\{ \frac{K_{m-i}(C K_{am-i+1} + K_w)}{K_{am-i} + C} \right\}^{1/2}$$

где  $1 \leq i \leq m-1$ .

При  $K_{am-i} \ll C$ ,  $C K_{am-i+1} \gg K_w$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{m-i} K_{am-i+1})^{1/2}$$

*Равновесие в растворе гидроксодержащего амфолита (основной соли многопротонного слабого основания)  $\text{MOHA}$*



*Условие материального баланса:*

$$[\text{OH}^-] = [\text{M}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{M}(\text{OH})_2]$$

Выразив равновесные концентрации частиц через соответствующие константы слабого основания и  $K_w$  и приняв  $[\text{MOH}^+] = C_{\text{соли}}$ , получим:

$$[\text{OH}^-] = \left\{ \frac{K_{b1}(C K_{b2} + K_w)}{K_{b1} + C} \right\}^{1/2}$$

( $K_{b1}$  и  $K_{b2}$  – первая и вторая ступенчатые константы ионизации  $\text{M}(\text{OH})_2$ ).

Если  $[\text{OH}^-]$  и  $C$  соизмеримы, вычисляют мольную долю  $\text{MOH}^+$  при найденной  $[\text{OH}^-]$ , а затем вычисляют повторно  $[\text{OH}^-]$  при  $[\text{MOH}^+] = \alpha_{\text{MOH}^+} C$ .

Если  $K_{b1} \ll C$ ,  $CK_{b2} \ll K_w$ ,

$$[\text{OH}^-] = (K_{b1} K_{b2})^{1/2}$$

Для любой гидроксодержащей соли  $\text{M}(\text{OH})_i \text{A}_{n-i}$  многопротонного основания  $\text{M}(\text{OH})_n$ :

$$[\text{OH}^-] = \{K_{bn-i} (CK_{bn-i+1} + K_w) / K_{bn-i} + C\}^{1/2}$$

Если  $K_{bn-i} \ll C$ ,  $CK_{bn-i+1} \ll K_w$

$$[\text{OH}^-] = (K_{bn-i} K_{bn-i+1})^{1/2}$$

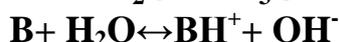
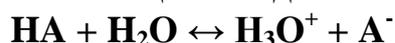
**Практическая цель** рассмотрения кислотно-основных равновесий - **вычисление pH раствора**. Для достижения этой цели необходимо тщательно выполнить **следующие операции**:

- написать **уравнения всех возможных реакций**, протекающих в системе
- получить **выражения для различных констант равновесия**, в том числе, для автопротолиза воды;
- составить **уравнения материального баланса**;
- записать **условие сохранения электронейтральности**;
- рассмотреть **возможные упрощения**;
- решив полученное **уравнение**, осуществить **расчет**;
- на основании полученных результатов **проверить справедливость сделанных допущений**.

В уравнениях материального баланса можно **пренебречь [X]** перед **[Y]** с **точностью до 10%**, если  $[X] \leq 0.1[Y]$ .

**Пример:** определить pH раствора, состоящего из смеси слабой кислоты HA и слабого основания B.

Запишем **равновесия**, возникающие в воде:



Получим **выражения** для их **констант**:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

$$K_b = [\text{BH}^+] [\text{OH}^-] / [\text{B}]$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

**Материальный баланс по A:**  $C = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$

**Материальный баланс по B:**  $C = [\text{BH}^+] + [\text{B}]$

**Условие электронейтральности:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$

Итого: **6** уравнений и **6** неизвестных:

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{HA}]$ ,  $[\text{A}^-]$ ,  $[\text{B}]$ ,  $[\text{BH}^+]$

В общем случае, если в системе содержится **n кислотно-основных пар**, число неизвестных равно **2n+2** (n пар и ионы  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ). Для определения равновесного состава используют такое же количество уравнений: **n+1** равновесий с водой, включая автопротолиз, **n** уравнений материального баланса и **одно** уравнение электронейтральности.

**Упрощающие допущения:**

- $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$  (или наоборот)

- $[\text{A}^-] \gg [\text{B}]$  (или наоборот).

Если вещество присутствует **в различных формах** (вследствие диссоциации или в результате взаимодействия с другими соединениями), **равновесную концентрацию каждой формы можно выразить через** молярную долю общей (начальной) концентрации C. Например, для **трехосновной кислоты  $\text{H}_3\text{A}$**  получим:

$$\alpha_0 = \text{H}_3\text{A}/C \quad \alpha_1 = \text{H}_2\text{A}^-/C \quad \alpha_2 = \text{HA}^{2-}/C \quad \alpha_3 = \text{A}^{3-}/C$$

Если в растворе кроме основной реакции  $\text{aA} + \text{bB} \leftrightarrow \text{cC} + \text{dD}$  протекают **конкурирующие процессы**, сопровождающиеся **образованием слабодиссоциированных и малорастворимых соединений**, то необходимо при расчете концентрационной константы также учитывать **молярные доли**:

$$K_c = K^0/K_a = (\alpha_A^a \alpha_B^b / \alpha_C^c \alpha_D^d) / (\alpha_A^a \alpha_B^b / \alpha_C^c \alpha_D^d)$$

## 2.5. Вычисление pH раствора

(некоторые формулы для практических расчетов)

-**сильная кислота**  $\text{pH} = -\lg C_a = \text{p}C_a$ , если  $\text{pH} \leq 6.5$

Если  $6.5 < \text{pH} < 7.0$ , нужно решать квадратное уравнение  $h = C_a + K_w/h$  (h – концентрация протонов)

-**сильное основание**  $\text{pH} = \text{p}K_w + \lg C_b = \text{p}K_w - \text{p}C_b$ , если  $\text{pH} \geq 7.5$

-**слабая кислота**  $\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_a - \lg C_a)$ , если  $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1 \leq 6.5$   
 $\text{pH} = -\lg C_a$ , если  $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$

-**слабое основание**  $\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_w + \text{p}K_b + \lg C_b)$ , если  $\text{pH} \geq \text{p}K_b + 1 \geq 7.5$

$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg C_b$ , если  $\text{pH} \leq \text{p}K_b - 1$   
 если  $\text{p}K_b - 1 > \text{pOH} < \text{p}K_b + 1$ , нужно решать квадратное уравнение  $w^2 / (1-w) = K_b$  (w – концентрация гидроксил-ионов)

*-смесь сильных кислот*

$$pH = -\lg \sum C_{aj}$$

*-смесь сильных оснований*

$$pH = pK_w + \lg \sum C_{bj}$$

*-смесь кислоты и сопряженного с ней основания (соотношение Гендерсона-Хассельбаха)*

$$pH = pK_a + \lg C_b / C_a$$

*-амфолит или смесь слабой кислоты и слабого основания в эквивалентных количествах*

$$pH = 1/2(pK_{a1} + pK_{a2})$$

*-смесь слабых кислот*

$$pH = -1/2 \lg(K_{a1}C_1 + K_{a2}C_2), \text{ если } pH \leq 6.5$$

*-смесь слабых оснований*

$$pH = pK_w + 1/2 \lg(K_{b1}C_1 + K_{b2}C_2), \\ \text{если } pH \geq 7.5$$

#### **Основная литература к разделу**

1. Баттлер Д. Ионные равновесия. Л. Химия. 1973.
2. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии. М. Химия. 1984.
3. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесие в растворах. М. Мир. 1983.
4. Комарь Н.П. Гомогенные ионные равновесия. Харьков. Вища школа. 1983.

#### **Дополнительная литература**

1. Белеванцев В.Н., Пещевицкий Б.Н. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск. Наука. 1978.
2. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М. Мир. 1965.
3. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М. Химия. 1968.
4. Бугаевский А.А. Расчет равновесий в растворе. Харьков. Вища школа. 1980.
5. Химия в высшей школе. Физическая химия. Ч.Ш. Байрамов В.М. Примеры и задачи по физической химии. Равновесия в водных растворах. Из-во МГУ. Москва. 2003. 215с.

### **4. Равновесия с участием комплексных соединений**

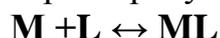
**Комплексные соединения (комплексы)** – соединения, в которых *центральный атом или ион* (металл или любой другой акцептор

электронов, иными словами, кислота Льюиса) окружен несколькими электронодонорными группами (основаниями Льюиса), называемыми *лигандами*. Если растворитель обладает донорными свойствами, то образуются *сольватоккомплексы* (в воде *аквакомплексы*), и число непосредственно координированных с металлом молекул воды обычно равно *максимальному координационному числу*.

### Основные типы равновесий с участием комплексных соединений

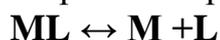
1. Ступенчатое комплексообразование
2. Образование внутрисферных комплексов
3. Образование внешнесферных комплексов
4. Образование смешанных по лиганду комплексов
5. Образование хелатов
6. Протонирование координированных лигандов (образование протонированных комплексов)
7. Образование полиядерных (смешанных по металлу) комплексов
8. Реакции замещения лигандов
9. Реакции замещения центрального атома
10. Расширение координационной сферы и образование анизотропных комплексов

*Константа устойчивости* характеризует равновесный процесс



$$K = [ML] / [M] [L]$$

*Константа нестойкости* - обратный процесс



$$K' = [M] [L] / [ML]$$

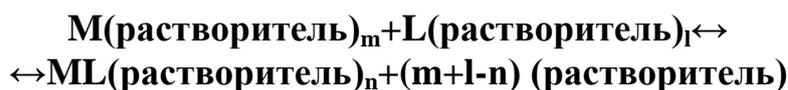
*Ступенчатые константы устойчивости*

$$K_n = [ML_n] / [M_{n-1}] [L]$$

*Полная (общая) константа устойчивости :*

$$\beta_T^0 = [ML_n] / [M] [L]^n = K_1 K_2 \dots K_n$$

*Реакция комплексообразования с учетом влияния растворителя :*



*В водном растворе :*



**Константа равновесия:**

$$K_{ML} = [ML (H_2O)_{m-1}^{n+}] [H_2O] / [M (H_2O)_m^{n+}] [L]$$

$[H_2O]$  – т.н. упаковочная часть константы устойчивости, ее обычно пренебрегают, так как большинство исследований проводят в разбавленных растворах, где активность воды практически постоянна.

$$K_{ML} = [ML (H_2O)_{m-1}^{n+}] / [M (H_2O)_m^{n+}] [L]$$

(условная константа устойчивости)

**Основные допущения при исследовании комплексов состава  $ML_n$  (L - монодентантный лиганд):**

1. Все возможные места в координационной сфере эквивалентны.
2. Тенденция лиганда **L** выйти из комплекса  $ML_n$  прямо пропорциональна числу мест **n**, занятых лигандами.
3. Тенденция к присоединению еще одного лиганда к комплексу пропорциональна числу мест, остающихся вакантными (**N-n**, **N** – максимальное координационное число металла).

**N** последовательных констант устойчивости  $K_1, K_2, \dots, K_n$  соответственно пропорциональны  $N/1, (N-1)/2, \dots, (N-n+1)/n, 2/(n+1), \dots, 2/(N-1), 1/N$ .

**Отношение N последовательных констант устойчивости, определяемое только статистическими эффектами:**

$$K_n / K_{n+1} = (N-n+1)(n+1) / (N-n)n = f_n$$

или в более удобной логарифмической форме:

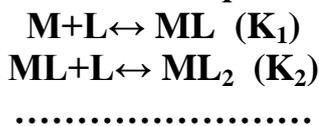
$$S_{n, n+1} = \lg K_n - \lg K_{n+1} = \lg f_n$$

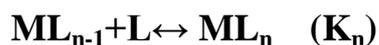
### 3.1. Вторичные концентрационные переменные

**1. Функция образования (функция Бьеррума)  $\bar{n}$**  характеризует среднее число лигандов **L**, присоединенных к металлу, и определяется выражением:

$$\bar{n} = \text{общее количество связанного лиганда} / \text{общее количество металла} = \{[L]_t - [L]\} / [M]_t \quad (5)$$

**Равновесие ступенчатого комплексообразования:**





Наибольшее значение  $n=N$ , является *функцией максимального координационного числа* металла и *дентантности* лиганда, в случае монодентантного лиганда  $N$  - *максимальное координационное число металла*.

*Уравнения материального баланса :*

$$\text{по металлу:} \quad [M]_t = [M] + [ML] + [ML]_2 + \dots + [ML_n]$$

$$\text{по лиганду:} \quad [L]_t = [L] + [ML] + 2[ML]_2 + \dots + n[ML_n]$$

Подставляя эти выражения в (5), получаем:

$$\tilde{n} = \{[ML] + 2[ML]_2 + \dots + n[ML_n]\} / \{[M] + [ML] + [ML]_2 + \dots + [ML_n]\} \quad (6)$$

$$\tilde{n} = \Sigma n [ML]_n / \{[M] + \Sigma [ML]_n\}$$

В таком виде это выражение практически не применяют для расчета  $\tilde{n}$  из-за сложности экспериментального определения  $[ML]_n$  и  $[M]$ . Выразим концентрации через соответствующие константы устойчивости и подставим в уравнение (6) для  $\tilde{n}$ :

$$\tilde{n} = \{K_1[M][L] + 2K_1K_2[M][L]^2 + \dots + nK_1K_2 \dots K_n[M][L]^n\} / \{[M] + K_1[M][L] + K_1K_2[M][L]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n[M][L]^n\}$$

Сократим правую часть на  $[M]$  и, подставив вместо произведения ступенчатых констант общие константы, получим:

$$\tilde{n} = \{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n\} / \{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n\}$$

$$\tilde{n} = \Sigma n \beta_n [L]^n / \{1 + \Sigma \beta_n [L]^n\} = \Sigma n \beta_n [L]^n / \Sigma \beta_n [L]^n \quad (7)$$

*Функция образования  $\tilde{n}$*  зависит только от *концентрации свободного лиганда  $[L]$*  и не зависит от общей концентрации металла и лиганда и концентрации свободного металла.

## 2. Степень образования $\alpha_c$ .

$$\alpha_c = [ML_c] / [M]_t \quad c=0,1,2 \dots \quad (8)$$

(*парциальная молярная доля* компонента  $ML_c$ )

*Степень образования для системы в целом  $\alpha_t = \Sigma \alpha_c$*

(общее количество металла, связанного с лигандом в комплекс или доля связанного металла).

Используя те же приемы, что и при выводе функции Бьеррума, получаем:

$$\alpha_c = \Sigma \beta_c [L]^c / \{1 + \Sigma \beta_c [L]^c\} = \Sigma \beta_c [L]^c / \Sigma \beta_c [L]^c \quad (9)$$

При  $c=0$   $\alpha_0 = [M] / [M]_t$ , указывает на *характер распределения свободного иона металла* в растворе. Если комплексообразование

отсутствует,  $\alpha_0=1$  ( $[M]=[M]_t$ ). Отсюда следует возможность *графического изображения* зависимости  $\alpha_c$  от  $[M]_t$  или  $[L]_t$  в виде семейства кривых, характеризующих распределение компонентов системы (число кривых  $N+1$ ).  $\alpha_c$  позволяет оценить относительные доли каждой из форм, присутствующих в растворе.

### 3. Степень комплексообразования (степень закомплексованности)

$$\varphi = [M]_t / [M] = 1 + \sum \beta_n [L]^n \quad (10)$$

Таблица 2

#### Вторичные концентрационные переменные

Переменная	Название	Определение	Экспериментальные параметры, необходимые для нахождения
$\tilde{n}$	Функция образования	$\{[L]_t - [L]\} / [M]_t$	$[M]_t, [L]_t, [L]$
$\alpha_c$	Степень образования	$\{[L]_t - [L]\} / [M]_t$	$[M]_t, [L]_t, [L]$
$\varphi$	Степень закомплексованности	$[M]_t / [M]$	$[M]_t, [M]$

Проведя некоторые математические манипуляции с участием *всех трех вторичных концентрационных переменных*, можно получить *полезное соотношение, связывающее функцию Бьеррума и степень образования*:

$$\tilde{n} = n - \partial \lg \alpha_n / \partial \lg [L] \quad (11)$$

### 3.2. Расчет констант устойчивости на основе функции Бьеррума

*Основные методы построения зависимости функции Бьеррума от концентрации свободного лиганда [L].*

1. Если удастся измерить концентрацию свободного лиганда (например, с помощью обратимого электрода), то функцию Бьеррума легко рассчитать по уравнению (5), зная общие концентрации металла и лиганда, а потом построить зависимость  $\tilde{n}$  от  $[L]$ . Метод неприменим к системам с низкой концентрацией металла или неустойчивым комплексам, так как разность  $[L]_t - [L]$ , а следовательно, и значения  $\tilde{n}$ , весьма близки к нулю. .

2. Преобразуя (5), получаем  $[L]_T = \bar{n} [M]_T + [L]$ , откуда следует, что если исследовать серию растворов, для которых значения  $\bar{n}$  и  $[L]$  постоянны, хотя и неизвестны, то *график зависимости  $[L]_T$  от  $[M]_T$*  будет представлять собой *прямую линию с тангенсом угла наклона, равным  $\bar{n}$* , и отрезком на оси ординат, равным  $[L]$ . Растворы такой серии называют *соответственными*. Методы определения соответствия растворов часто *основаны на измерениях светопоглощения или э.д.с.* Рассмотренный подход используют в случае, если разность  $[L]_T - [L] \gg 0$ . Особенно полезен при обработке спектрофотометрических результатов.

3. Используя соотношение (11), можно рассчитать  $\bar{n}$ , измерив некоторое свойство системы, пропорциональное  $\alpha_c$ , например, э.д.с. электрода, обратимого к иону металла или коэффициент распределения между двумя несмешивающимися жидкостями. Такой подход применим даже при  $[L]_T - [L] \rightarrow 0$  и поэтому особенно хорош для систем, где общая концентрация иона металла очень мала.

При  $N=2$  *функция Бьеррума* запишется в виде :

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2]}{[M] + [ML] + [ML_2]} = \frac{K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2} \quad (12)$$

Если отношение  $K_1/K_2 \sim 10^4$ , то при любой концентрации свободного лиганда в растворе находятся только две металлсодержащие частицы, концентрации которых значимы -  $[ML]$  и  $[M]$ . Тогда значение среднего координационного числа  $\bar{n} = 0.5$  и уравнение (12) сокращается до вида

$$\bar{n} = K_1[L] / \{1 + K_1[L]\},$$

откуда  $K_1 = 1/[L]$

*Более общий вывод:*  $K_n$  можно рассчитать из значения  $[L]$ , соответствующего полупроцентному координационному числу  $\bar{n} = n-1/2$ , если соотношение  $K_n/K_{n+1}$  велико.

$$K_n = 1/[L] \bar{n} \quad (13)$$

*Соотношение концентраций двух последовательно образующихся комплексов :*

$$[ML_n] / [ML_{n+1}] = (\bar{n} + 1 - n) / (n - \bar{n}), \text{ если } n \geq \bar{n} > n-1 \quad (14)$$

Подставляя (14) в выражение для константы, получаем:

$$\begin{aligned} K_n &= \{(\bar{n} + 1 - n) / (n - \bar{n})\} 1/[L] \\ \text{При } n=2 \quad K_1 &= (\bar{n} / 1 - \bar{n}) 1/[L] & K_2 &= (\bar{n} - 1/2 - \bar{n}) 1/[L] \\ 1 > \bar{n} > 0 & & 2 > \bar{n} > 1 \end{aligned}$$

По этим уравнениям  $K_n$  можно рассчитать для всех точек от  $\bar{n} = n$  до  $\bar{n} = n-1$

**Графические методы определения констант устойчивости** основаны на определении **тангенса угла наклона графика зависимости  $n$  от  $[L]$** .

При  $N=2$  функцию Бьеррума можно записать в виде:

$$\tilde{n} = (1 - \tilde{n})[L]K_1 + (2 - \tilde{n})[L]^2K_1K_2 \quad (15)$$

Разделив (15) на  $\tilde{n}$ , и преобразуя, получим

$$(1 - \tilde{n})/(2 - \tilde{n})[L] = \tilde{n} / (2 - \tilde{n})[L]^2 1/K_1 - K_2$$

График зависимости  $y = (1 - \tilde{n})/(2 - \tilde{n})[L]$  от  $x = \tilde{n} / (2 - \tilde{n})[L]^2$  представляет собой прямую линию, **тангенс угла** наклона которой равен  $1/K_1$ , **отрезок на оси Y** -  $K_2$ , **отрезок на оси X** -  $K_1K_2$ .

Если после деления на  $\tilde{n}$  (15) не преобразовать, а оставить в виде:

$$1 = \{(1 - \tilde{n}) / \tilde{n}\} [L]K_1 + \{(2 - \tilde{n}) / \tilde{n}\} [L]^2K_1K_2$$

или

$$f_1x + f_2x^2 = 1,$$

то графическое решение этого уравнения дает  $K_1$  и  $K_1K_2$  (**координаты точки пересечения** семейств прямых).

При  $N \geq 3$  Функция Бьеррума запишется в виде:

$$\sum (\tilde{n} - n)\beta_n [L]^n = 0$$

или

$$\begin{aligned} & \{(N - \tilde{n}) / (N - 1 - \tilde{n})\} [L] = \\ & = \beta_{N-1} / \beta_N + \beta_{N-2} / \beta_N [L] + \sum \{(\tilde{n} - n) / (N - 1 - \tilde{n})\} \beta_n / \beta_N [L]^{n-N+1} \quad (16) \end{aligned}$$

Несмотря на нелинейность этого уравнения, график зависимости левой его части от  $\{(\tilde{n} - N + 2) / (N - 1 - \tilde{n})\} [L]$  при пересечении с осью ординат дает отрезок, равный  $\beta_{N-1} / \beta_N$ , а предельный тангенс угла наклона касательной при  $[L] \rightarrow 0$  равен  $\beta_{N-2} / \beta_N$ . Таким образом можно найти все значения ступенчатых констант через общие константы  $\beta_N$ .

### 3.3. Некоторые полезные формулы для практических расчетов

**Практически** определять **области преобладания различных форм комплексов** в растворе удобно с помощью соотношения:

$$pL = \lg K_{fi} + \lg \{[ML_{i-1}] / [ML_i]\} = pK_{di} + \lg \{[ML_{i-1}] / [ML_i]\}$$

$K_{fi}$  – константа устойчивости  $i$ -того комплекса,

$K_{di}$  – константа его нестойкости

$K_{di} = 1 / K_{fi}$  или  $pK_{di} = \lg K_{fi}$

а) если  $pL = \lg K_{fi} = pK_{di}$ , то  $[ML_{i-1}] = [ML_i]$

б) если  $pL < \lg K_{fi} = pK_{di}$ , то  $[ML_{i-1}] < [ML_i]$  (форма  $[ML_i]$  является доминирующей).

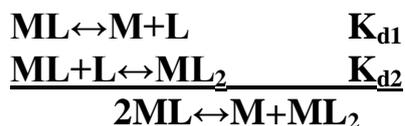
При  $[ML_i] > 10[ML_{i-1}]$  ( $pL \leq pK_{di} - 1$ ) используют соотношение  $pL = 1/2(\lg K_{fi} - \lg C) = 1/2(pK_{di} - \lg C)$

в) если  $pL > \lg K_{fi} = pK_{di}$ , то  $[ML_i] < [ML_{i-1}]$  (доминирующей является форма  $[ML_{i-1}]$ ).

При  $[ML_{i-1}] > 10[ML_i]$  ( $pL \geq pK_{di} + 1$ ) используют соотношение

$$pL = -\lg C$$

*Амфотерный комплекс* способен быть и донором и акцептором лиганда:



Если  $[M] = [ML_2] > [L]$ , для расчета  $[L]$  используют соотношение  $pL = 1/2(pK_{d1} + pK_{d2}) = 1/2(\lg K_{f1} + \lg K_{f2})$

В *буферном растворе*, состоящем из *донорного комплекса*  $ML$  и *сопряженного катиона*  $M$ , при условии, что их концентрация много больше концентрации лиганда, уравнение принимает вид:

$$pL = \lg K_{fi} + \lg\{[M]/[ML]\} = pK_{di} + \lg\{[M]/[ML]\}$$

*Смесь двух комплексов с одинаковым лигандом*  $M_1L$  ( $K_{d1}, C_1$ ),  $M_2L$  ( $K_{d2}, C_2$ ):

а) комплекс  $M_1L$  существенно *более диссоциирован*. Для вычисления концентрации лиганда используют соотношение  $pL = 1/2(pK_{d1} - \lg C_1)$

б) оба комплекса *одинаково диссоциированы*. Используют выражение  $pL = 1/2 \lg(K_{d1}C_1 + K_{d2}C_2)$

### 3.4 Интерпретация данных по константам устойчивости

*Константы устойчивости* связаны с *термодинамическими функциями* известными уравнениями:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Определяются свойствами металла и лиганда и внешними условиями (температурой, давлением, ионной силой раствора).

*Влияние температуры и давления:*

$$\left(\frac{\delta \Delta G}{\delta T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\delta \ln K}{\delta p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}$$

( $\Delta V$  – разность между парциальными молярными объемами по обе стороны равновесия)

*Зависимость свободной энергии от температуры* для некоторых систем проходит через *максимум*, так же как и энтальпия. Образование максимумов *объясняется наличием двух различных*

*типов взаимодействия* частиц: *не зависящего от температуры ковалентного и температурно зависящего электростатического взаимодействия.*

Для реакции  $M(H_2O)_m^{n+1} + L_{aq} \leftrightarrow ML(H_2O)_{m-1}^{n+} + H_2O$  причинами наблюдаемого изменения энтальпии и энтропии являются сольватация всех частиц, находящихся в растворе и разрыв и образование химических связей.  $\Delta H_{\text{сольв}} = \beta \Delta S_{\text{сольв}}$  (линейная зависимость,  $\beta \approx T \pm 25K$ , что в первом приближении свидетельствует о взаимной компенсации энтальпийного и энтропийного эффектов сольватации). Эффект образования связи обусловлен взаимодействием иона металла с растворителем и лигандом. Суммарная энергия связи определяется как стерическими, так и электронными факторами. Электронные эффекты можно в общем подразделить на энергию  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей и (в случае переходных металлов) на энергию кристаллического поля. Комплексы тем прочнее, чем больше  $\sigma$ -донорная способность лиганда (выше прочность  $\sigma$ -связи металл-лиганд), чем выше электроакцепторная способность металла (а она тем выше, чем больше электроположительность, степень окисления, а для данного иона с данной степенью окисления, чем выше положительный заряд на центральном атоме).  $\pi$ -дативное взаимодействие, обусловленное переходом электронов с заполненных орбиталей иона металла на вакантные молекулярные орбитали лиганда той же симметрии, также повышает устойчивость комплекса. В случае переходных металлов нужно учитывать влияние природы лиганда на энергии  $d$ -орбиталей металла.

Специфические температурные эффекты связаны с зависимостью от температуры геометрической конфигурации комплекса и переходом его в высокоспиновое состояние при повышении  $T$ .

#### **Влияние природы центрального атома и лигандов**

Для комплексов многих металлов справедливо соотношение

$$\lg K_1 = p(I-q),$$

где  $I$  – ионизационный потенциал процесса  $M \rightarrow M^{n+} + ne$ ,

$p$  и  $q$  – константы, зависящие от лиганда и экспериментальных условий ( $T$ , ионной силы раствора).  $p$  характеризует число ионных групп и поляризуемость лиганда,  $q$  – природу донорных атомов.

Комплексы известных бидентатных лигандов можно разделить на две группы со своими характерными значениями  $p$  и  $q$ . В комплексах первого типа сильнее координационная связь амин-ион металла, в

комплексах второго типа *связь карбоксильная группа-ион металла*. Для обоих типов комплексов *стабилизирующим фактором* является *хелатный эффект*- экспериментально наблюдаемое явное *предпочтение ионов металлов* образовывать комплексы с *хелатообразующими*, а не монодентатными *лигандами*, при условии, что оба типа лигандов образуют связи одинаковой прочности.

#### **Влияние электронной конфигурации иона металла.**

Чем *выше электроноакцепторная способность* металла, тем *более устойчивые комплексы* он образует. В случае *переходных металлов* следует учесть *влияние природы лиганда на энергии d-орбиталей* металла.. За исключением и так *стабильных конфигураций  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ )*, *расщепление d-орбиталей в поле лиганда уменьшает энергию* системы (ведет к ее стабилизации). Выигрыш энергии  $\Delta$  называется *энергией стабилизации кристаллическим полем* и зависит от *природы лигандов*. Степень этого влияния, установленная по электронным спектрам комплексов, подчиняется ряду (*спектрохимический ряд лигандов*):

$\text{CO} > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > 1,10\text{-фенантролин} > \alpha, \alpha'\text{-дипиридил} > \text{этилендиамин} > \text{NH}_3 \approx \text{пиридин} > \text{NCO}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{S}^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$

Если в комплексе данного металла, характеризующемся положительной стабилизацией кристаллическим полем, один *лиганд замещает* другой, который расположен *ниже в ряду* (например, аммиак замещает воду), то наблюдается *благоприятный вклад* энергии стабилизации кристаллическим полем в изменение энтальпии.

Ионы металлов с *числом валентных d-электронов от 3 до 8*, могут находиться в *высокоспиновом* и *низкоспиновом* состоянии. *Переход из первого во второе* сопровождается *благоприятным* для комплексообразования *изменением энтальпии*.

#### **Связь между свойствами донорного атома и константами равновесия реакций комплексообразования.**

У большинства лигандов донорный атом проявляет тенденцию подвергаться протонированию, таким образом, устойчивость протонных и металлических комплексов взаимосвязана. На *устойчивость комплексов с хелатообразующими лигандами* влияет число атомов в хелатном кольце и число самих колец. Лиганды с

тяжелыми донорными атомами (P, S) наряду с  $\sigma$ -связями образуют и *dp-pp* связи с электронами *d*-орбиталей ионов металла, что заметно влияет на равновесные реакции, но не всегда может быть приписано данному донорному атому, а определяется всей структурой молекулы лиганда (CO, CN<sup>-</sup>, бипиридил).

#### **Отношение последовательных констант устойчивости.**

Обычно наблюдается последовательность  $K_1 > K_2 > K_3 > \dots$ . Любая *перестановка* в этом ряду свидетельствует о *специфическом электронном или стерическом* явлении. Значение  $K_n/K_{n+1}$  складывается из двух составляющих – *статистической и зависящей от природы металла и лиганда*. Для большинства систем это значение существенно отличается от рассчитанного на основе только статистического подхода из-за *электростатических и стерических эффектов*, а также возможности *перехода иона металла из высокоспинового состояния в низкоспиновое или изменения гибридизационных орбиталей*.

#### **Схемы классификации металлов и лигандов**

1. **Ряд Ирвинга-Уильямса** (для высокоспиновых комплексов *двухзарядных катионов переходных металлов*). Для лигандов, стоящих *перед водой* в *спектрохимическом ряду лигандов*, константы устойчивости комплексов с указанными металлами изменяются в последовательности:



*Правило Ирвинга-Уильямса* отражает изменение в данном ряду *теплот образования комплексов*, обусловленное *совместным влиянием* изменяющихся согласно этому ряду *поляризуемости ионов металлов* и *энергии стабилизации кристаллическим полем*.

2. **Группы “а” и “б” катионов металлов.** Классификация на основе *эмпирических данных* о свободной энергии комплексообразования. *Группа “а”* - катионы металлов, образующие *более устойчивые комплексы* с лигандами, *координированные атомы* которых находятся *во втором периоде* Периодической системы. *Группу “б”* – образующие *более устойчивые комплексы с донорными атомами третьего периода* (см. таблицу 3). Поведение *некоторых ионов* оказалось *промежуточным между “а” и “б”*.

**Таблица 3**  
**Зависимость констант устойчивости комплексов от природы лигандов**

<i>a</i>	<i>б</i>
$F^- \gg Cl^- > Br^- > I^-$	$F^- \ll Cl^- < Br^- < I^-$
$O \gg S > Se > Te$	$O \ll S < Se < Te$
$N \gg P > As > Sb$	$N \ll P > As > Sb$

К группе “б” относят *Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Hg*. Металлы, окружающие металлы группы “б” в Периодической системе (*Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Cd, W, Re, Os, Tl, Pb, Bi, Po*), составляют промежуточную группу. Все остальные металлы и протон проявляют свойства акцепторов группы “а”. Предполагается, что основной вклад в свободную энергию комплексообразования катионов группы “а” вносит энтропийная составляющая, в случае группы “б” большее значение имеет энтальпия комплексообразования.

### 3. Принцип мягких и жестких кислот и оснований.

**Жесткие кислоты** - кислоты Льюиса, в которых акцепторные атомы малы по размеру, обладают большим положительным зарядом, высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью. Молекулярная орбиталь, принимающая электроны донора, имеет низкий уровень энергии ( $H^+, Li^+, Na^+, BF_3$ )/

**Мягкие кислоты** - кислоты Льюиса, в которых акцепторные атомы большого размера с малым положительным зарядом, низкой электроотрицательностью и высокой поляризуемостью. Молекулярная орбиталь, принимающая электроны донора, имеет высокий уровень энергии ( $Ag^+, I_2, GaCl_3$ ).

**Жесткие основания** – донорные частицы, в которых атомы-доноры имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость. Валентные электроны удерживаются прочно. Орбиталь, пара электронов с которой передается акцептору, имеет низкий уровень энергии. Донорные атомы *O, N, F, Cl* ( $OH^-, F^-, SO_4^{2-}, ClO_4^-, NH_3, CH_3NH_2$ )

**Мягкие основания** – донорные частицы, в которых атомы-доноры имеют низкую электроотрицательность и высокую поляризуемость. Валентные электроны удерживаются слабо. Орбиталь, пара электронов с которой передается акцептору, имеет высокий уровень энергии. Донорные атомы *S, C, I, (I, CNS^-, C\_6H\_5)*.

Значительная группа кислот и оснований Льюиса занимает *промежуточное положение* ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ).

**Принцип ЖМКО:** жесткие кислоты предпочитают реагировать с жесткими основаниями, мягкие с мягкими. Константа равновесия описывается *четырёхпараметрическим* уравнением:

$$\text{LgK} = S_a S_b + \sigma_a \sigma_b$$

( $S_a, S_b$  – сила кислоты и основания,  $\sigma_a, \sigma_b$  – параметры, определяющие их мягкость,  $\sigma_H = 0, S_a^H = 1.$ )

Для жестких кислот значения  $\sigma$  низкие, для мягких более высокие. Катионы *группы “а”* можно рассматривать как жесткие, *группы “б”* – как мягкие кислоты. *Промежуточные элементы* (Fe, Co, Ni, Cu) приближаются к *жестким* кислотам в *более высоких степенях* окисления, а *при понижении степени* окисления становятся *более мягкими*.

**Явление симбиоза:** если металл, занимающий промежуточное положение, координирует жесткий лиганд, то становится более жестким и наоборот.

**4. Концепция Драго.** Предложил *четырёхпараметрическое уравнение* для корреляции энтальпий образования аддуктов кислот и оснований Льюиса в газовой фазе и слабо сольватирующих растворителях.

$$\Delta H = E_a E_b + C_a C_b$$

( $E_a, E_b$  – характеризуют способность кислоты и основания образовывать ионную связь,  $C_a, C_b$  – ковалентную)

Классификация *применима*, если *размеры* донорных атомов *близки* к размеру катиона металла. В противном случае доминирует *стерический эффект*.

**5. Концепция Найбоэра и Мак-Брайда.** Ввели для катионов металлов *параметр Q*, который *линейно коррелирует* с  $\text{lgK}_{\text{ML}}$

$$Q = a\delta\chi_M + b\chi_M^2/(a+b)$$

( $\chi_M$  – электроотрицательность катиона металла,  $\delta$  – параметр, рассчитываемый по Слейтеровским константам экранирования атома,  $a$  и  $b$  – интегральные весовые коэффициенты для получения наилучших прямолинейных зависимостей  $Q$  от  $\text{lgK}_{\text{ML}}$ ).

*Для некоторых катионов* металлов коэффициенты  $a$  и  $b$  *зависят от природы лиганда*. Результаты, полученные с использованием этого подхода, хорошо *согласуются* с классификацией по *принципу ЖМКО* и деления на *группы “а” и “б”*.

#### Основная литература к разделу

1. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесие в растворах. М.Мир. 1983.
2. Бек Н. Химия равновесия реакций комплексообразования. М.Мир. 1973.

3. Бек Н., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М. Мир. 1989.

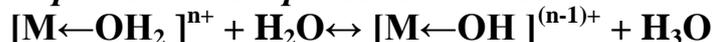
#### Дополнительная литература

1. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М. Высшая школа. 1990.
2. Белеванцев В.Н., Пещевицкий Б.Н. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск. Наука. 1978.
3. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М. Мир. 1965.
4. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М. Химия. 1968.
5. О.В.Свердлова. Электронные спектры в органической химии. Л., Химия. 1985. 248с.
6. Химия в высшей школе. Физическая химия. Ч.Ш. Байрамов В.М. Примеры и задачи по физической химии. Равновесия в водных растворах. Из-во МГУ. Москва. 2003. 215с.

#### 4. Равновесие реакций гидролиза

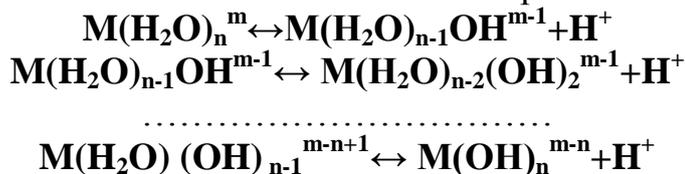
**Гидролиз** – сложное понятие, отражающее не менее сложные химические процессы *обменного взаимодействия между водой и различными соединениями. Обусловлен реакциями протонирования анионов* слабых кислот (см. раздел “Кислотно-основные равновесия”) и *гидрокомплексообразования катионов* в водных растворах.

**Механизм образования гидрокомплексов :**



Таким образом, **катионы металлов** можно характеризовать **константами кислотной диссоциации**, как простые слабые кислоты. **Гидрокомплексы** проявляют **сильную тенденцию к полимеризации** с образованием комплексов  $M_i(OH)_j$ , что для простых слабых кислот нехарактерно. **Образование исходных комплексов**  $M(OH)_1 \dots M(OH)_n$  происходит очень **быстро**, а **полимеризация**, напротив, **медленно**. Вследствие этого **растворы пересыщены гидроксидами металлов**, существуют **метастабильные равновесия**.

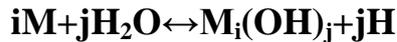
Процесс **гидролиза иона металла** можно изобразить в виде:



**В упрощенном виде :**



Для полиядерных комплексов:



Константы гидролиза:

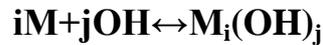
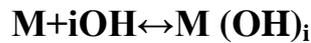
для моноядерных комплексов

$$K_i^0 = [M(OH)_i][H]^i / [M]$$

для полиядерных

$$K_{ij}^0 = [M_i(OH)_j][H]^j / [M]^i$$

Процесс гидролиза также описывают уравнениями *реакций образования гидроксокомплексов*:



(для полиядерных)

Константы образования:

$$\beta_i^0 = [M(OH)_i] / [M][OH]^i$$

$$\beta_{ij}^0 = [M_i(OH)_j] / [M]^i [OH]^j$$

(для полиядерных)

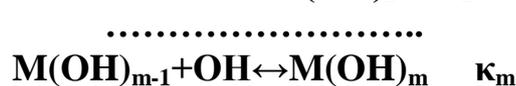
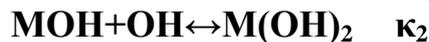
$$\beta_i^0 = K_i^0 K_w \quad \beta_{ij}^0 = K_{ij}^0 K_w$$

Равновесие гидролиза может быть описано и *ступенчатыми константами уравнений*:



Общая константа  $K_m^0 = \prod k_i^0$

или *ступенчатыми константами образования гидроксокомплексов*



$$\beta_m^0 = \prod k_i$$

#### 4.1 Вторичные концентрационные переменные для равновесий гидролиза

В данном случае *выражаются через константы гидролиза или образования гидроксокомплексов* и являются *функциями*  $[H^+]$  ( $[OH^-]$ ).

**Степень комплексообразования (закомплексованности)**

$$\varphi_M = C_M / [M], \quad (C_M - \text{общая концентрация металла})$$

**Степенчатое образование мооядерных гидроксокомплексов:**

$$\varphi_M = 1 + \beta_1[OH] + \beta_2[OH]^2 + \dots + \beta_m[OH]^m = 1 + \sum \beta_i [OH]^i$$

Если исходить из *уравнений гидролиза*:

$$\varphi_M = 1 + K_1[H]^{-1} + K_2[H]^{-2} + \dots + K_m[H]^{-m} = 1 + \sum K_i [H]^{-i}$$

**Функция образования (функция Бьеррума):**

$$\bar{n} = ([OH]_t - [OH]) / C_M$$

( $[OH]_t$  – суммарная концентрация гидроксил-ионов)

Представляет *среднее число гидроксогрупп, присоединенных к иону металла M*.

**Уравнение материального баланса:**

$$[OH]_t = [OH] + [MOH] + 2[M(OH)_2] + \dots + m[M(OH)_m] = [OH] + \sum i[M(OH)_i]$$

Выражая концентрации всех частиц через соответствующие константы, получаем:

$$\bar{n} = \sum i \beta_i [OH]^i / \{1 + \sum \beta_i [OH]^i\} = \sum i K_i [H]^{-i} / \{1 + \sum K_i [H]^{-i}\}$$

**Степень образования** (отношение концентрации гидроксокомплекса  $M(OH)_i$  к общей концентрации иона металла или молярная доля соответствующей частицы):

$$\alpha_i = [M(OH)_i] / C_M = \beta_i [OH]^i / \{1 + \sum \beta_i [OH]^i\} = K_i [H]^{-i} / \{1 + \sum K_i [H]^{-i}\}$$

При  $i=0$   $\alpha = 1 / \{1 + \sum \beta_i [OH]^i\}$  и характеризует *долю негидролизированных ионов* металла)

**Функцию Бьеррума** можно выразить через *парциальные молярные доли*:

$$\bar{n} = \sum i \alpha_i$$

Часто используют также *тождество, связывающее три вторичные концентрационные переменные*:

$$\prod \beta_i^{\alpha_i} [OH]^n / \prod \alpha_i^{\alpha_i} = \varphi_M$$

В случае образования *полиядерных комплексов* рассмотренные функции зависят не только от *равновесной концентрации лиганда*  $[OH]$ , но и от *равновесной концентрации иона металла* :

$$\varphi_M = 1 + \sum \sum i \beta_{ij} [M]^{i-1} [OH]^j$$

$$\bar{n} = \sum \sum i \beta_{ij} [M]^{i-1} [OH]^j / \{1 + \sum \sum \beta_{ij} [M]^{i-1} [OH]^j\}$$

$$\alpha_{ij} = \beta_{ij}[M]^{i-1}[OH]^j / \{1 + \sum \sum \beta_{ij}[M]^{i-1}[OH]^j\}$$

$\beta_{ij}$  – полная концентрационная константа образования полиядерного комплекса  $M_i(OH)_j$

Степень полиядерности  $\Phi$  рассчитывают, используя условие материального баланса по металлу для полиядерных комплексов:

$$C_M = \sum \sum i[M_i(OH)_j] = [M] \{1 + \sum \sum i\beta_{ij}[M]^{i-1}[OH]^j\} = \Phi[M],$$

( $C_M$  и  $[M]$  – общая и равновесная концентрация иона металла соответственно)

$$\Phi = d \ln[M] / d \ln C_M = 1 / \sum \sum i \alpha_{ij}$$

Изменяется в пределах  $1/i \leq \Phi \leq 1$ , где  $i$  – наибольшее число ионов металла в гидроксокомплексе. Чем больше  $\Phi$  отличается от единицы, тем больше вклад полиядерных комплексов, при  $\Phi=1$  они отсутствуют.

#### 4.2. Расчет равновесий гидролиза ионов металла

Наиболее простой случай – раствор соли  $MA_n$  ( $A$  – одновалентный негидролизующийся анион), в котором образуются только моноядерные гидроксокомплексы. В таком растворе имеются следующие частицы:



Можно записать  $m$  уравнений закона действия масс для образования гидроксокомплексов

$$\beta_i = [M(OH)_i]^{n-i} / [M^{n+}][OH]^i \quad (i=1, 2, \dots, m)$$

+одно уравнений закона действия масс для воды:

$$\beta_w = 1/K_w = [H^+]^{-1}[OH]^{-1}$$

Еще два уравнения получают в результате учета материального баланса по иону металла и по аниону

$$C_M = \sum [M(OH)_i]^{n-i} \quad [A^-] = nC_M$$

Недостающее уравнение – уравнение электронейтральности:

$$n[M^{n+}] + (n-1)[M(OH)^{n-1}] + \dots + [H^+] = [M(OH)_{n-1}] + 2[M(OH)_{n-2}] + \dots + [A^-] + [OH^-]$$

Таким образом, система  $m+4$  уравнений относительно  $m+4$  неизвестных и определяет равновесный состав. Методом исключения неизвестного она сводится к уравнению степени  $m+1$  относительно концентрации  $[OH^-]$  или  $[H^+]$ . Рационально первоначально упростить задачу за счет пренебрежения незначительными членами в уравнениях материального баланса и

электронейтральности на основе знания общего характера поведения тех или иных частиц в растворе.

### 4.3. Равновесие гидролиза при наличии осадка оксида или гидроксида

*Равновесие осадка гидроксида с насыщенным раствором :*



*Константа* этого равновесия - *произведение растворимости* (ПР) и обозначается  $K_s$  (см. раздел “*Равновесия осаждения-растворения*”).

$$K_s = [M^{n+}][OH^-]^n$$

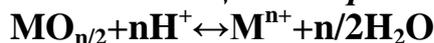
Можно записать по другому:



$$K_s^{0'} = [M^{n+}]/[H^+]^n$$

$$K_s^{0'} = K_s \beta_{H_2O}^{-n}$$

*Равновесие осадка оксида с насыщенным раствором:*



(константы равновесий различаются множителем  $\beta_{H_2O}^{-n}$ )

*Образование гидроксокомплексов* учитывается введением *условного произведения растворимости* (см. раздел “*Равновесия осаждения-растворения*”):

$$K_s' = [M^{n+}]' [OH^-]^n$$

( $[M^{n+}]'$  - суммарная равновесная концентрация всех частиц, содержащих ион металла).

$$[M^{n+}]' = \sum [M(OH)_i] = [M^{n+}] (1 + \sum \beta_i [OH^-]^i) = [M^{n+}] \varphi_M$$

( $\varphi_M$  – степень гидроксокомплексобразования)

С учетом гидролиза катиона металла *условие выпадения или растворения осадка гидроксида* примет вид :

$$K_s \varphi_M < C_M [OH^-]^n \text{ (выпадение осадка)}$$

$$K_s \varphi_M > C_M [OH^-]^n \text{ (растворение осадка)}$$

*Аналогичные* соотношения справедливы и для *осадков оксидов*

*Растворимость осадков гидроксидов s* определяется как *суммарная концентрация всех металлосодержащих частиц* в насыщенном растворе:

$$s = \sum [M(OH)_i] = [M^{n+}] \varphi_M$$

( $\varphi_M$  – степень гидроксокомплексообразования)

Определив  $[M^{n+}]$  из выражения для  $K_s$ , получаем:

$$s = K_s \varphi_M / [OH^-]^n$$

Для ионов металлов, образующих анионные гидроксокомплексы, при изменении рН растворимость проходит через *минимум*, который *определяется из условия*

$$ds/dpH = 0$$

$$ds/dpH = (K_s \varphi_M / [OH^-]^{n+1})(n-n)$$

( $\tilde{n}$  - функция Бьеррума)

$$K_s \varphi_M / [OH^-]^{n+1}(n-n) = 0, \text{ если}$$

$$\tilde{n} = n = \sum i\beta_i [OH^-]^i / (1 + \sum \beta_i [OH^-]^i),$$

т.е. *минимум растворимости* достигается при таком значении рН, при котором *функция Бьеррума* принимает *целочисленные значения, равные n*.

Если в растворе есть *комплексующие агенты, критерий выпадения или растворения* осадка сохраняет *тот же* вид, но  $\varphi_M$  *зависит* и от *концентрации комплексующего агента*.

Пусть в растворе *образуются комплексы ML*. Кроме этого:

а) *Лиганд* может *протонироваться*:



б) Могут образоваться *протонированные комплексы  $MH_iL$*  и *смешанные гидроксокомплексы  $M(OH)_iL$*

С учетом этого *растворимость осадка гидроксида в присутствии комплексобразующего агента* равна:

$$s = \sum [M(OH)_i] + \sum [M(OH)_iL] + \sum [MH_iL]$$

$$s = K_s [M(OH)_n] / [OH^-]^n \{ 1 + \sum \beta_i [OH^-]^i + \beta_{ML} [L] (1 + \sum K_{M(OH)_iL} [OH^-]^i + \sum K_{MH_iL} [H]^i) \}$$

где  $K_{M(OH)_iL} = \beta_{M(OH)_iL} / \beta_{ML}$ ,  $K_{MH_iL} = \beta_{MH_iL} / \beta_{ML}$ ,

( $\beta$  – общие константы образования соответствующих комплексов).

*Равновесная концентрация лиганда [L]* определяется из *условия материального баланса* с учетом соответствующих *констант образования*. Проведя все необходимые подстановки и замены, получим *окончательное выражение зависимости растворимости от рН раствора и концентрации лиганда*:

$$s = K_s [M(OH)_n] / [OH^-]^n \{ \varphi_M + \beta_{ML} C_L \alpha_{ML} (\alpha_L + (K_s [M(OH)_n] / [OH^-]^n) \beta_{ML} \alpha_{ML})^{-1} \}$$

Если образуются *комплексы* состава  $ML_i$ , где  $i \neq 1$ , нужно *учитывать ступенчатую диссоциацию комплекса*. Решение упрощается, если  $C_L \gg s$ , что часто наблюдается на практике.

Вклад *полиядерных комплексов* учитывается введением *степени полиядерности*.

#### Основная литература к разделу

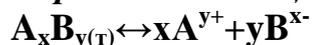
1. Баттлер Д. Ионные равновесия. Л. Химия. 1973.
2. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии. М. Химия. 1984.
3. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесие в растворах. М. Мир. 1983.
4. Фиштик И.Ф., Ватаман И.Н. Термодинамика гидролиза ионов металлов. Кишинев. Штиинца. 1988.
5. Фиштик И.Ф. Термодинамика сложных химических равновесий. Кишинев. Штиинца. 1989.

#### Дополнительная литература

1. Бурков К.А., Бусько Е.А., Лилич Л.С. Термодинамические характеристики реакций гидролиза и образования гидроксокомплексов. Л. Из-во Ленинградского университета. 1977.
2. Белеванцев В.Н., Пещевицкий Б.Н. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск. Наука. 1978.
3. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М. Мир. 1965.
4. Бугаевский А.А. Расчет равновесий в растворе. Харьков. Вища школа. 1980.
5. Химия в высшей школе. Физическая химия. Ч. III. Байрамов В.М. Примеры и задачи по физической химии. Равновесия в водных растворах. Из-во МГУ. Москва. 2003. 215с.

### 5. Равновесие реакций осаждения-растворения

*Равновесие между твердой фазой и насыщенным раствором:*



*Термодинамическая константа* этого равновесия

$$K^0 = a_A^x a_B^y / a(A_x B_y)$$

( $a_i$  – *активность* малорастворимых соединений и ионов в растворе)

Для большинства твердых веществ и осадков *при давлениях ниже 10-20 атм. активность приблизительно равна 1* и  $K^0 = a_A^x a_B^y = K_s^0$

*В таком виде* эта термодинамическая константа называется *произведением растворимости (ПР)*. Для *разбавленных* растворов ( $C \leq 10^{-2} - 10^{-3}$  моль/л) *активности принимают равными концентрациям*, и

$$K_s^0 = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = K_s$$

(концентрационное произведение растворимости)

**Неидеальность растворов** учитывают через коэффициенты активности:

$$K_s = K_s^0 / K_{sf} = a_A^x a_B^y / f_A^x f_B^y = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$$

Константу  $K_s$  используют в случае, когда **ионы осадка не участвуют в побочных конкурирующих равновесиях**. В реальных условиях приходится учитывать **гидролиз обоих ионов**, процессы **диссоциации или образования комплексных ионов** или соединений. **Растворимость осадка** в этом случае определяется **суммарной равновесной концентрацией** ионов осадка как в стехиометрической форме, так и в форме различных соединений с посторонними веществами. **Произведение суммарных равновесных концентраций катиона и аниона осадка** в его насыщенном растворе представляет **условное ПР**:

$$K_s' = [C_A]^x [C_B]^y$$

Для соли  $M_m A_n$   $K_s' = K_s / \alpha_M^m \alpha_A^n$

( $\alpha_M^m = [M^{n+}] / [C_M]$  – мольная доля **стехиометрической формы катиона**,

$\alpha_A^n = [A^{m-}] / [C_A]$  – мольная доля **стехиометрической формы аниона**)

Для вычисления  $\alpha$  используют **функцию комплексообразования** (степень закомплексованности)  $\phi$ .

Если катион образует комплексы с посторонними лигандами  $L', L'', L'''$ , **материальный баланс по катиону** определяется как

$$[C_M] = [M] + \sum [ML_i] + \sum [ML'_i] + \sum [ML''_i]$$

**степень комплексообразования** :

$$\phi_M = 1 / \alpha_M = [C_M] / [M] = 1 + \sum \beta_i^{L_j} [L^j]^i$$

( $[L^j]^i$  – равновесная концентрация стехиометрической формы постороннего  $j$ -того лиганда,  $\beta_i^{L_j}$  – полные концентрационные константы устойчивости соответствующих комплексов. Суммирование проводят с учетом числа лигандов и их координационных чисел.)

**Для равновесий протонирования анионов осадка**

$$\phi_H = 1 / \alpha_{A(H)} = [C_A] / [A] = 1 + \sum \beta_i^H [H_3O^+]$$

( $\beta_i^H$  – полная концентрационная константа устойчивости протонного комплекса).

Если лиганд  $L^j$  способен **протонироваться**, нужно вычислять и мольную долю его стехиометрической формы  $\alpha_{L_j}$  аналогично  $\alpha_A$ .

**Если:** а) раствор является идеальным

б) ионы не участвуют в конкурирующих реакциях

в) раствор не содержит общих ионов с осадком,

то растворимость  $s$  можно рассчитать непосредственно из значения ПР:

$$K_s = (xs)^x (ys)^y \quad S = (K_s / x^x y^y)^{1/(x+y)}$$

Таблица 4.

Соотношение между  $K_s$  и растворимостью для различных типов малорастворимых соединений

Формула осадка	Выражение для $K_s$
AB	$K_s=[A^+][B^-] ([A^{2+}][B^{2-}] \text{ и т.п.})=s^2$
$A_2B$	$K_s=[A^+]^2[B^{2-}]=4s^3$
$AB_2$	$K_s=[A^{2+}][B^-]^2=4s^3$
$A_3B$	$K_s=[A^+]^3[B^{3-}]=27s^4$
$AB_3$	$K_s=[A^{3+}][B^-]^3=27s^4$
$A_2B_3$	$K_s=[A^{3+}]^2[B^{2-}]^3=108s^5$
$A_3B_2$	$K_s=[A^{2+}]^3[B^{3-}]^2=108s^5$
ABC	$K_s=[A^{2+}][B^+][C^{2-}]=s^3$

*Дополнительное введение в раствор одного из ионов сопровождается в условиях равновесия осаждением новых количеств малорастворимого соединения (растворимость  $A_xB_y$  уменьшается).*

*а) в растворе содержится избыточный анион осадка с концентрацией  $C_A$ . Растворимость осадка  $s$ , равновесные концентрации катиона и аниона, обусловленные растворимостью, можно записать как  $ms$  и  $ns$ , общую равновесную концентрацию всех форм аниона  $ns+C_A$ . Тогда растворимость осадка можно найти из уравнения:*

$$K_s'=(ms)^m(ns+C_A)^n,$$

$$\text{При } m=n=1 \quad s_{MA} = -0.5C_A + (0.25C_A^2 + K_s')^{1/2}$$

*Этими уравнениями пользуются, когда аналитическая концентрация аниона  $C_A$  соизмерима с растворимостью осадка. Если  $C_A \gg s$ , то равновесной концентрацией аниона  $ns$ , обусловленной растворимостью, можно пренебречь и считать  $[A] \approx C_A$ . Тогда*

$$K_s'=(ms)^m C_A^n$$

$$S_{MmAn} = 1/m (K_s'/C_A^n)^{1/m}$$

*(Аналогично в случае избыточного катиона осадка).*

*б) анион обладает комплексообразующим действием по отношению к катиону осадка, происходит увеличение растворимости осадка вследствие образования растворимых комплексных соединений. Устанавливаются равновесия:*



$$\beta_1 = [MA]/[M][A] = [MA]/K_s$$



$$\beta_2 = [MA_2]/[M][A]^2 = [MA_2]/K_s[A]$$

.....  
 $M+pA \leftrightarrow MA_p \quad \beta_p = [MA_p]/[M][A]^p = [MA_p]/K_s[A]^{p-1}$   
 $[MA]$  – собственная растворимость осадка, постоянна при  $T=const, p=const$

Растворимость определяется суммарной равновесной концентрацией всех частиц, содержащих катион осадка:

$$s_{MA} = [M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_p]$$

Выразив эти концентрации через константы устойчивости комплексов и ПР осадка, получим:

$$s_{MA} = K_s/[A] + \beta_1 K_s + \beta_2 K_s[A] + \dots + \beta_p K_s[A]^{p-1} = K_s \sum \beta_i [A]^{i-1}$$

Для осадка состава  $MA_n$ :  $s_{MA_n} = K_s \sum \beta_i [A]^{i-n}$

В общем случае:  $s_{M_m A_n} = K_s^{1/m} \sum \beta_i [A]^{i-n/m} + s^0$

**Наименьшая растворимость** наблюдается при **определенной концентрации** осадителя-комплексанта, соответствующей **минимуму кривой растворимости (уменьшение растворимости под действием одноименного иона уравнивается увеличением растворимости в результате комплексообразования)**. Минимум определяют, **продифференцировав функцию  $s = (C)$  по  $C$  и приравняв производную к 0**.

$$(K_s^{1/m} \sum \beta_i [A]^{i-n/m})' = 0$$

**Если образуются комплексы не выше  $MA_2$ :**

$$s_{MA_2} = K_s \sum \beta_i [A]^{i-1} = K_s [A]^{-1} + \beta_1 + \beta_2 [A]$$

**Оптимальная концентрация осадителя** определяется из условия:

$$\begin{aligned} (K_s [A]^{-1} + \beta_1 + \beta_2 [A])' &= 0 \\ -[A]^{-2} + \beta_2 &= 0 \\ [A] &= (1/\beta_2)^{1/2} \end{aligned}$$

**Три группы осадков.**

- Соли сильных кислот, ионы которых не подвергаются гидролизу и не являются основаниями.** Их растворимость легко рассчитать из ПР (см. таблицу 4)
- Осадки гидроксидов, растворимость которых зависит от соотношения количеств гидроксил-ионов, образующихся при растворении** в воде соединения  $M(OH)_x$  **и самоионизации воды.**  
**Если** концентрация  $[OH^-]$ , образующихся **при растворении** осадка в воде

- а) больше  $10^{-6}$  М - можно пренебречь равновесием воды  
 б) меньше  $1.99 \cdot 10^{-9}$  М - можно пренебречь концентрацией  $[\text{OH}^-]$ , образующихся при растворении и считать  $\text{pH} \approx 7$

Таблица 5

Растворимость гидроксидов

Соединение	а	б
М(ОН)	$K_s > 10^{-12} = s^2$	$K_s < 1.99 \cdot 10^{-16} = 10^{-7} s$
М(ОН) <sub>2</sub>	$K_s > 5 \cdot 10^{-19} = 4s^3$	$K_s < 9.95 \cdot 10^{-24} = 10^{-14} s$
М(ОН) <sub>3</sub>	$K_s > 3.33 \cdot 10^{-25} = 27s^4$	$K_s < 6.63 \cdot 10^{-31} = 10^{-21} s$

в) если условия а и б не выполняются, нельзя пренебречь равновесием воды (например, для  $\text{Be}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ).

3. Соли слабых кислот. Надо учитывать равновесия осаждения-растворения, воды и диссоциации кислоты.

4 подгруппы (в зависимости от степени гидролиза (протонирования) анионов и количества гидроксид-ионов, образующихся при растворении соли в воде).

1. Гидролиз аниона меньше 1%.

Реакция протонирования имеет вид:



$[\text{HV}^{(x-1)}] < 1\%$  от  $[\text{V}^{x-}]$ , если  $[\text{V}^{x-}] > 10^{-10}/K_a$

Растворимость можно определить по таблице 1.

2. Гидролиз аниона больше 1%. Если  $h$  моль/л ионов  $\text{V}^{x-}$  подвергается гидролизу, то образуется  $h$  моль/л ионов  $\text{HV}^{(x-1)}$ . Для этой подгруппы  $h < 1.99 \cdot 10^{-9}$  и  $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ .

Константа гидролиза (протонирования) выражается следующим образом:

$$K_h = K_w / K_a = [\text{HV}^{(x-1)}] [\text{OH}^-] / [\text{V}^{x-}] = 10^{-7} h / [\text{V}^{x-}],$$

откуда с учетом значения  $h$  получаем:  $[\text{V}^{x-}] < 1.99 \cdot 10^{-2} K_a$

3. Гидролиз аниона больше 1% и  $\text{pH} > 8$ . Если количество гидроксидионов, образующихся в результате гидролиза создает концентрацию  $[\text{OH}^-] > 10^{-6}$ , можно пренебречь равновесием воды. В этих условиях

$$[\text{HV}^{(x-1)}] = [\text{OH}^-] = h > 10^{-6}$$

Константа гидролиза:

$$K_h = K_w / K_a = h^2 / [\text{V}^{x-}], \text{ откуда}$$

$$[B^{x-}] = h^2 K_a / K_w = 10^{-12} K_a / 10^{-14} = 10^2 K_a$$

4. Соли слабых кислот, не относящихся к подгруппам 1-3. Надо учитывать по крайней мере три равновесия с константами  $K_s$ ,  $K_w$ ,  $K_a$  и ряд допущений.

*Расчет растворимости* осадка  $M_m A_n$ , образованного анионом сильной кислоты и слабым основанием с учетом гидролиза катиона только по первой ступени можно произвести по уравнению:

$$K_s' = n^n m^m \{ m s^{-2m} \sqrt{K_s' K_w^m / K_{bn}^m n^n s^n} \}^m$$

При  $n=m=1$   $s^2 - \sqrt{s} \sqrt{K_s' K_w / K_{bn}} - K_s' = 0$

( $K_s'$  – условное ПР, вычисленное без учета гидролиза аниона,  $K_{bn}$  – последняя ступенчатая константа ионизации слабого основания  $M(OH)_n$ ).

*Гидролиз катиона* с образованием гидрокомплексов повышает растворимость осадка. Взаимосвязь растворимости с концентрацией образовавшихся в результате гидролиза ионов водорода определяется соотношением:

$$[H_3O]^+ = 2^m \sqrt{K_s' K_w^m / K_{bn}^m n^n s^n}$$

Если  $s \leq 10^{-9}$  моль/л, то  $[H_3O]^+$  остается практически постоянной и определяется содержанием протонов в воде. Растворимость рассчитывается с помощью условного ПР при  $pH=7$ .

Если анион осадка  $M_m A_n$  является анионом слабой кислоты  $H_m A$ , то равновесие растворимости будет смещаться в сторону растворения вследствие протонирования аниона. Растворимость можно рассчитать из уравнения:

$$K_s' = m^m s^m \{ n s^{-2n} \sqrt{K_s' K_w^n / K_{am}^m m^m s^m} \}^n$$

При  $n=m=1$   $s^2 - \sqrt{s} \sqrt{K_s' K_w / K_{am}} - K_s' = 0$

Если константы протонирования аниона осадка и гидрокомплексообразования катиона резко отличаются между собой, то гидролиз осадка определяется гидролизом того иона, который образует более прочные соединения. Для количественной оценки растворимости используют уравнения, рассмотренные выше.

Если эти константы близки, то кислотность среды зависит от состава осадка и растворимости. При растворимости меньше  $10^{-9}$  моль/л среда остается практически нейтральной, растворимость вычисляют из условного ПР при  $pH=7$ .

При  $n > m$  в растворе накапливаются ионы  $OH^-$ , при  $n < m$  – ионы  $H_3O^+$ . При  $n > m$  гидролиз осадка можно выразить уравнением:



**Равновесные концентрации** продуктов гидролиза:

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_r \quad [\text{MOH}^{n-1}] = \{m/(n-m)\} [\text{OH}^-]_r$$

$$[\text{M}^{n+}] = ms - \{m/(n-m)\} [\text{OH}^-]_r$$

$$[\text{HA}^{1-m}] = \{n/(n-m)\} [\text{OH}^-]_r \quad [\text{A}^{m-}] = ns - \{n/(n-m)\} [\text{OH}^-]_r$$

Подставляя эти значения в выражения для **константы гидролиза и ПР** и решая полученную систему уравнений, найдем

$$[\text{OH}^-]_r = \sqrt[n]{K_s' K_w^n (n-m)^{(n+m)} / m^m n^n K_{am}^n K_{bn}^m}$$

Используя  $[\text{OH}^-]_r$ , находим растворимость осадка с учетом гидролиза катиона и аниона из уравнения:

$$\{ms - (m/(n-m)) [\text{OH}^-]_r\}^m \{ns - (n/(n-m)) [\text{OH}^-]_r\}^n = K_s'$$

При  $m > n$  аналогичные представления дают:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_r = \sqrt[m]{K_s' K_w^m (m-n)^{(n+m)} / m^m n^n K_{am}^n K_{bn}^m}$$

$$\{ms - (m/(m-n)) [\text{H}_3\text{O}^+]_r\}^m \{ns - (n/(m-n)) [\text{H}_3\text{O}^+]_r\}^n = K_s'$$

Если в растворе присутствует **посторонний комплексообразующий агент и избыток осадителя-комплексанта**, необходимо учитывать **протонирование аниона** и **комплексообразование катиона** с посторонним лигандом и с собственным анионом. Растворимость определяется **суммарным содержанием** всех равновесных **частиц, содержащих катион осадка**:

$$s_{\text{MA}_n} = [\text{C}_M] = [\text{M}] + [\text{ML}] + \dots + [\text{ML}_p] + [\text{MA}] + [\text{MA}_p]$$

Выразив равновесные концентрации комплексных ионов через их константы устойчивости, а  $[\text{M}]$  – через ПР, получаем:

$$s_{\text{MA}_n} = K_s / [\text{A}]^n (\sum \beta_i^L [\text{L}]^i + \sum \beta_i^A [\text{A}]^i) \quad (17)$$

Если анион осадителя **A** и посторонний лиганд **L** могут протонироваться, то **при заданном значении pH** нужно найти **равновесные концентрации их стехиометрических форм**  $[\text{A}] = [\text{C}_A] \alpha_A$  и  $[\text{L}] = [\text{C}_L] \alpha_L$ , которые используются затем в уравнении (17).

Для осадка общей формулы  $\text{M}_m\text{A}_n$ :

$$s_{\text{M}_m\text{A}_n} = \sqrt[m]{K_s} / ([\text{C}_A] \alpha_A)^n (\sum \beta_i^L [\text{L}]^i + \sum \beta_i^A [\text{A}]^i) + s_{\text{M}_m\text{A}_n}^0$$

**Растворимость осадков гидроксидов** металлов и **малорастворимых соединений**, в которых и катион и анион могут одновременно участвовать в **сопряженных протолитических равновесиях**, зависит от кислотности раствора и достигает **минимального значения при определенной величине pH**. При уменьшении **pH** растворимость гидроксидов увеличивается вследствие их **кисотно-основного взаимодействия**, а при увеличении – вследствие **гидрокомплексообразования**. **Наименьшая растворимость** осадков гидроксидов наблюдается, когда среди равновесных частиц **преобладают недиссоциированные частицы  $\text{M}(\text{OH})_n$** . Для определения

концентрации гидроксил-ионов, обеспечивающих максимальное значение  $\alpha$ -доли комплекса  $M(OH)_n$ , выражение

$$\alpha_{M(OH)_n} = \beta_n^{OH} [OH]^{n-1} / \sum \beta_i^{OH} [OH]^i$$

дифференцируют по концентрации  $[OH]$  и, приравняв производную к 0, решают полученное уравнение:

$$(\beta_n^{OH} [OH]^{n-1} / \sum \beta_i^{OH} [OH]^i)' = n + (n-1) \beta_1^{OH} [OH] + (n-2) \beta_2^{OH} [OH]^2 + \dots + (n-p) \beta_p^{OH} [OH]^p = 0$$

**Растворимость осадков гидроксидов** можно найти и как растворимость осадков в избытке осадителя-комплексанта (в данном случае  $OH^-$ ):

$$s_{M(OH)_n} = K_s \sum \beta_i^{OH} [OH]^{i-n}$$

**Минимальная растворимость** наблюдается при оптимальной концентрации  $OH^-$ , определяемой из условия:

$$(\sum \beta_i^{OH} [OH]^{i-n})' = 0$$

**Растворимость осадков-амфолитов** в кислых растворах с уменьшением pH **возрастает** из-за увеличения степени протонирования аниона, в щелочных растворах с повышением pH она тоже возрастает из-за образования растворимых гидроксокомплексов.

**Наименьшая растворимость** наблюдается при таком значении pH, при котором влияние протонирования аниона уравнивается влиянием гидроксокомплексобразования осадка (наименьшее условное ПР  $K_s' = K_s / \alpha_M^m \alpha_A^n$ , что возможно при минимальном значении коэффициента  $1 / \alpha_M^m \alpha_A^n$ ). **Оптимальное значение pH** определяется из условия равенства 0 производной по  $[H_3O^+]$  функции  $1 / \alpha_M^m \alpha_A^n$ :

$$\{(\sum \beta_i^{OH} K_w [H_3O^+]^{-i})^m (\sum \beta_i^H [H_3O^+]^i)^n\}' = 0$$

Взяв производную и раскрыв знаки сумм, получим в общем виде:

$$m(\beta_1^{OH} K_w / [H_3O^+]^2 + 2\beta_2^{OH} K_w [H_3O^+]^3 + \dots)(1 + \beta_1^H [H_3O^+] + \beta_2^H [H_3O^+]^2 + \dots) - n(1 + \beta_1^{OH} K_w / [H_3O^+] + \beta_2^{OH} K_w^2 / [H_3O^+]^2 + \dots) \times (\beta_1^H + 2\beta_2^H [H_3O^+] + 3\beta_3^H [H_3O^+]^2 + \dots) = 0$$

Для простейшего случая, когда  $m=n=1$  и сопряженные протолитические реакции протекают только по первой ступени:

$$(\beta_1^{OH} K_w / [H_3O^+]^2)(1 + \beta_1^H [H_3O^+]) - (1 + \beta_1^{OH} K_w / [H_3O^+]) \beta_1^H = 0,$$

откуда оптимальное значение  $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+]_{opt} = (\beta_1^{OH} K_w / \beta_1^H)^{1/2}$$

Малорастворимое соединение выпадает в осадок, когда произведение равновесных концентраций реагирующих ионов превысит ПР. В реальных условиях выпадение (растворение) осадка регулируется значением условного ПР. Осаждение полное, если в условиях равновесия концентрация осаждаемого иона в насыщенном растворе над осадком не превышает  $10^{-6}$  моль/л. Следовательно, если

$$K_s' \leq m^{-n} n^n 10^{-6(m+n)} \text{ при осаждении катиона,}$$

$$K_s' \leq m^{-m} n^m 10^{-6(m+n)} \text{ при осаждении аниона,}$$

то *полнота выделения* осадка обеспечивается при минимальном избытке осадителя.

Если  $K_s' > m^m n^n 10^{-6(m+n)}$ , то полнота осаждения обеспечивается введением в раствор соответствующего *избытка иона –осадителя*:

$$C_A \geq (K_s' 10^{6m})^{1/n} \quad C_M \geq (K_s' 10^{6n})^{1/m}$$

В случае *осадка, растворяющегося в избытке осадителя*, критерий полноты осаждения применяют *при оптимальной концентрации осадителя*:

$$(K_s')^{-1/m} \geq 10^{6(m+n)} \sum \beta_i^A [A]_{\text{опт}}^{i-n/m}$$

Если *катион* осадка *образует комплексы* не только с *анионом А*, но и с *посторонним лигандом L*, критерий полноты осаждения можно выразить неравенством:

$$(K_s')^{-1/m} \geq 10^{6(m+n)} (\sum \beta_i^A [A]_{\text{опт}}^i + \sum \beta_i^L [L]^i) / [A]_{\text{опт.}}^{n/m}$$

## 5.2. Процессы совместного осаждения или взаимного превращения твердых фаз.

Если *катионы М* и *М'* с общим осадителем *А* образуют малорастворимые соединения  $M_m A_n$  и  $M'_m A'_n$  ( $M_m A_n$  менее растворим), то их *совместное осаждение* начнется в момент, когда *равновесная концентрация осадителя будет удовлетворять условному ПР обоих осадков*:

$$[C_A] = \sqrt[n]{K_s' M_m A_n} / [C_M]^m = \sqrt[m]{K_s' M'_m A'_n} / [C_{M'}]^m$$

*Отношение равновесных концентраций* ионов *М* и *М'*, при котором начнется их *совместное осаждение*:

$$[C_{M'}]^{m'n} / [C_M]^{mn} = (K_s' M'_m A'_n)^n / (K_s' M_m A_n)^n$$

*Условие совместного осаждения двух анионов А* и *L* с помощью общего осадителя *М*, образующего с ними малорастворимое соединение  $M_m A_n$  и  $M_p L_q$ :

$$[C_L]^{mq} / [C_A]^{np} = (K_s' M_p L_q)^m / (K_s' M_m A_n)^p$$

*Условие избирательного осаждения* (равновесная концентрация первого иона составляет не более 0.1% от первоначального значения) :

$$[C_M] = \sqrt[m]{K_s' M_m A_n} / [10^{-3} C_A]^n = \sqrt[p]{K_s' M_p L_q} / C_L^q$$

После некоторых преобразований из этого уравнения получаем *теоретический критерий эффективности разделения анионов*:

$$(K_s' M_p L_q)^m C_A^{np} / (K_s' M_m A_n)^p C_L^{mq} \geq 10^{3np}$$

или в более общем виде:

$$(K_s' M_p L_q)^m C_A^{np} / (K_s' M_m A_n)^p C_L^{mq} \geq (10^2/\Delta)^{np}$$

$\Delta$ —доля равновесной концентрации аниона  $A$  от первоначального значения в тот момент, когда должно начаться осаждение аниона  $L$ .

Аналогично для смеси двух катионов:

$$(K_s'_{M'm'A'n'})^n C_M^{mn'} / (K_s'_{MmAn})^{n'} C_M^{m'n} \geq (10^2/\Delta)^{mn'}$$

Возможность перехода одного осадка в другой определяется условной константой равновесия  $mM_pL_q + nA \leftrightarrow pM_mA_n + mqL$  и соотношением равновесных концентраций замещающих и замещаемых ионов.

$$K' = (K_s'_{MpLq})^m / (K_s'_{MmAn})^p$$

Аналогично для перехода одного осадка в другой в результате обмена катионами:

$$K' = (K_s'_{M'm'A'n'})^n / (K_s'_{MmAn})^{n'}$$

Полнота и степень превращения одного осадка в другой определяется выражением:

$$K' = (qX)^{mq} m^{np} / (mC_1 - npX)^{np}$$

$$K' = (m'X)^{m'n} n^{mn'} / (nC_2 - mn'X)^{mn'}$$

( $C_1$  и  $C_2$  — исходные концентрации реагирующих веществ,  $X$  — равновесная концентрация превращенной части исходного осадка. Ее находят совместным решением уравнений для  $K'$ ).

### Основная литература к разделу

1. Мелвин-Хьюз Е. Равновесие и кинетика реакций в растворах. Л.Химия. 1975.
2. Баттлер Д. Ионные равновесия. Л. Химия. 1973.
3. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии. М. Химия. 1984.

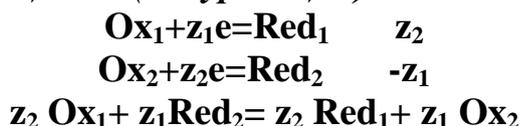
### Дополнительная литература

1. Белеванцев В.Н., Пещевицкий Б.Н. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск. Наука. 1978.
2. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М. Мир. 1965.
3. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М. Химия. 1968.
4. Бугаевский А.А. Расчет равновесий в растворе. Харьков. Вища школа. 1980.
5. Новоселова А.В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М., Высшая школа. 1980.

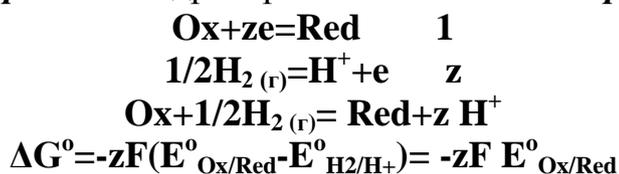
6. Химия в высшей школе. Физическая химия. Ч. III. Байрамов В.М. Примеры и задачи по физической химии. Равновесия в водных растворах. Из-во МГУ. Москва. 2003. 215с.

### 6. Окислительно-восстановительные равновесия

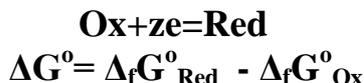
Устанавливаются при реакциях, в которых происходит *перенос электронов* от одних веществ (*восстановителей Red*) к другим (*окислителям Ox*). Такую реакцию можно представить в виде *суммы двух электродных процессов (полуреакций)*



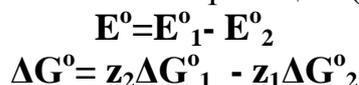
*Мера окислительно-восстановительной способности системы Ox/Red - способность Ox окислять соответствующее количество газообразного водорода до гидратированных ионов водорода:*



Для краткости окислительно-восстановительный процесс изображают схемой:



Для окислительно-восстановительно-реакции (ОВР)



При  $E^\circ > 0$  ( $\Delta G^\circ < 0$ ) ОВР термодинамически возможна в стандартных условиях.

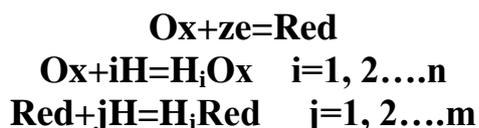
*Константа равновесия:*

$$\lg K^\circ = -\Delta G^\circ / 2.3RT = z_1 z_2 F (E^\circ_1 - E^\circ_2) / 2.3RT$$

*Уравнение Нернста (уравнение изотермы реакции, учитывает реальные условия протекания реакции):*

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln C_{\text{Red}} / C_{\text{Ox}} \\ E &= E^\circ_{\text{Ox/Red}} - (RT/zF) \ln C_{\text{Red}} / C_{\text{Ox}} \\ (\Delta G^\circ &= \Delta_f G^\circ_{\text{Red}} - \Delta_f G^\circ_{\text{Ox}} \quad E^\circ = -(\Delta_f G^\circ_{\text{Red}} - \Delta_f G^\circ_{\text{Ox}}) / zF) \end{aligned}$$

*Учет протонирования окисленной и восстановленной форм:*



*Уравнения материального баланса:  
-окисленной формы*

$$C_{Ox} = \Sigma [H_i O_x] = [O_x] \varphi_{Ox}$$

$$\varphi_{Ox} = 1 + \Sigma \beta_i^H [H]^i$$

*-восстановленной формы*

$$C_{Red} = \Sigma [H_j Red] = [Red] \varphi_{Red}$$

$$\varphi_{Red} = 1 + \Sigma \beta_j^H [H]^j$$

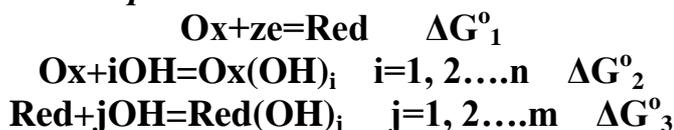
( $\beta_i^H$ ,  $\beta_j^H$  константы протонирования,  $\varphi_{Ox}$  и  $\varphi_{Red}$  функции комплексообразования окисленной и восстановленной форм, характеризуют степень образования протонных комплексов)

*Уравнение Нернста:*

$$E = E^0_{Ox/Red} - (RT/zF) \ln C_{Red} / C_{Ox} + (RT/zF) \varphi_{Red} / \varphi_{Ox}$$

( $C_{Red}$  и  $C_{Ox}$  - общие концентрации окисленной и восстановленной форм)

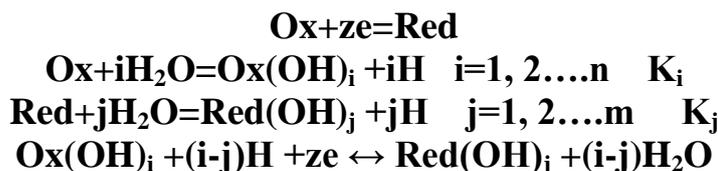
*Учет образования гидроксокомплексов:*



*Суммарно:*



*Альтернативная запись:*



$\varphi_{Ox}$  и  $\varphi_{Red}$  в уравнении Нернста характеризуют степень образования гидроксокомплексов и выражаются

через константы гидроксокомплексообразования:

$$\varphi_{Ox} = 1 + \Sigma \beta_i^{OH} [OH]^i$$

$$\varphi_{Red} = 1 + \Sigma \beta_j^{OH} [OH]^j$$

или через константы гидролиза:

$$\varphi_{Ox} = 1 + \Sigma K_i [H]^i$$

$$\varphi_{Red} = 1 + \Sigma K_j [H]^j$$

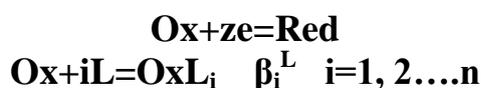
*Учет образования полиядерных гидроксокомплексов:*

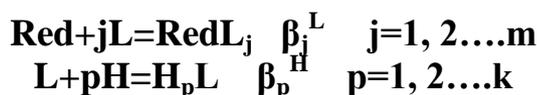


ИЛИ



*Учет образования комплексов с лигандом L и протонирования лиганда:*





**Уравнения материального баланса:**

$$C_{\text{Ox}} = \Sigma[\text{OxL}_i] = [\text{Ox}] (1 + \Sigma\beta_i^{\text{L}}[\text{L}]^i) = [\text{Ox}]\varphi_{\text{Ox}}$$

$$C_{\text{Red}} = \Sigma[\text{RedL}_j] = [\text{Red}] (1 + \Sigma\beta_j^{\text{L}}[\text{L}]^j) = [\text{Red}]\varphi_{\text{Red}}$$

$\varphi_{\text{Ox}}$  и  $\varphi_{\text{Red}}$  – характеризуют степень образования комплексов с лигандом **L**

**[L]**- *равновесная концентрация* лиганда, с учетом протонирования определяется из уравнения:

$$C_{\text{L}} = \Sigma[\text{H}_p\text{L}] = [\text{L}](1 + \Sigma\beta_k^{\text{H}}[\text{L}]^p) = [\text{L}]\varphi_{\text{L}}$$

$\varphi_{\text{L}}$  – характеризует степень образования протонных комплексов лиганда.

**Уравнение Нернста:**

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + (RT/zF) \ln C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}} + (RT/zF) \varphi_{\text{Red}}/\varphi_{\text{Ox}}$$

Если  $\beta_i^{\text{L}}$ ,  $\beta_j^{\text{L}}$ ,  $\beta_p^{\text{H}}$  известны, можно рассчитать зависимость электродного потенциала от любой из переменных  $C_{\text{Ox}}$ ,  $C_{\text{Red}}$ ,  $C_{\text{L}}$  и **pH**.

*При потенциометрическом определении констант* образования комплексов  $\text{OxL}_i$  и  $\text{RedL}_j$  *электродный процесс* можно представить в виде:

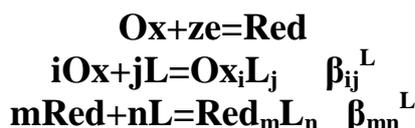


**Уравнение Нернста:**

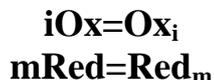
$$E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + (RT/zF) \ln \beta_j^{\text{L}}/\beta_i^{\text{L}} \beta_p^{\text{H}} j-i - (RT/zF) C_{\text{Red}}[\text{H}]^{p(j-i)}/C_{\text{Ox}}C_{\text{L}}(j-i)$$

(линейная зависимость **E** от  $\lg C_{\text{Ox}}$ ,  $\lg C_{\text{Red}}$ ,  $\lg C_{\text{L}}$  и **pH**)

**Учет образования полиядерных комплексов с лигандом L (или H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>)**



*Учет возможности ассоциации окисленной и восстановленной форм:*



**Уравнения материального баланса:**

$$C_{\text{Ox}} = \Sigma\Sigma[\text{Ox}_i\text{L}_j] = [\text{Ox}] (1 + \Sigma\Sigma i\beta_{ij}^{\text{L}}[\text{Ox}]^{i-1}[\text{L}]^j) = [\text{Ox}]\varphi_{\text{Ox}}$$

$$C_{\text{Red}} = \Sigma\Sigma[\text{Red}_m\text{L}_n] = [\text{Red}] (1 + \Sigma\Sigma m\beta_{mn}^{\text{L}}[\text{Red}]^{m-1}[\text{L}]^n) = [\text{Red}]\varphi_{\text{Red}}$$

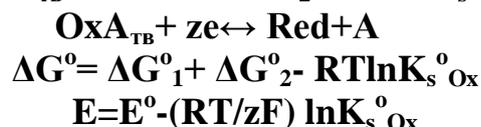
$\varphi_{\text{Ox}}$  и  $\varphi_{\text{Red}}$  учитывают образование полиядерных частиц.

**Учет образования твердой фазы:**





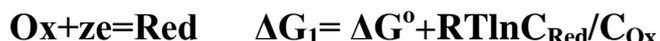
*Суммарно:*



*Аналогично для восстановленной формы:  $E = E^{\circ} - (RT/zF) \ln K_s^{\circ} \text{Red}$*

**Пример учета влияния различных факторов на потенциал системы Ox/Red:**

*Окисление-восстановление:*



*Образование твердой фазы:*



*Комплексообразование Red:*



*Протонирование аниона:*



*Суммарно:*



Аналогично можно рассмотреть другие схемы сопряженных реакций.

### Основная литература к разделу

1. Мелвин-Хьюз Е. Равновесие и кинетика реакций в растворах. Л.Химия. 1975.
2. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. М.Мир.1984.
3. Фиштик И.Ф. Термодинамика сложных химических равновесий. Кишинев. Штиинца. 1989.

### Дополнительная литература

1. Белеванцев В.Н., Пешевицкий Б.Н. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск. Наука. 1978.
2. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М. Мир. 1965.
3. Хомутов Н. Электродвижущие силы, электродные потенциалы и химические равновесия. М. 1971.
4. И.А.Измайлов. Электрохимия растворов. М.,Химия. 1976. 248с.

### III. ВОПРОСЫ К СЕМИНАРСКИМ ЗАНЯТИЯМ СПЕЦКУРСА «РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ («СЛОЖНЫЕ ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ»)

#### Основные экспериментальные методы исследования и общие принципы расчета ионных равновесий.

1. Охарактеризуйте основные принципы и возможности следующих методов исследования ионных равновесий:
  - а) оптические методы.
  - б) методы ЯМР и ЭПР.
  - в) потенциометрические методы.
  - г) методы экстракции.
  - д) калориметрия.
  - е) исследование растворимости и ионного обмена.
  - ж) EXAFS (спектроскопия дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения).
2. Каковы общие приемы расчета равновесий на основе закона действующих масс?
3. Определите равновесные концентрации компонентов равновесия:
  - а)  $3\text{IO}_3^- + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ = 3\text{IO}_4^- + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ , если концентрация иона  $\text{IO}_3^-$  составляет 0.5 моль/л, азотной кислоты –  $5 \times 10^{-3}$  моль/л. Константа равновесия  $10^{-57}$
  - б)  $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ , если концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  составляет 0.3 моль/л, дихромат-ионов – 0.01, протонов  $7 \times 10^{-2}$  моль/л. Константа равновесия  $10^{56}$ .

#### Кислотно-основные равновесия

1. Сделайте сравнительный анализ известных теорий кислот и оснований.
2. Каковы общие принципы расчета кислотно-основных равновесий на основе закона действия масс?
3. Как рассчитать равновесие в растворе, содержащем только одну кислоту или основание?
4. Вычислите pH раствора соляной кислоты, если ее концентрация составляет 0.001 моль/л;  $1.8 \times 10^{-7}$  моль/л.
5. Что нужно учитывать при расчете сложных кислотно-основных равновесий?

6. Рассчитайте равновесие в водном растворе, содержащем 0.01 моль/л уксусной и 0.05 моль/л соляной кислот.
7. Рассчитайте равновесие в 0.01M растворе угольной кислоты; в 0.05M растворе ортофосфорной кислоты.
8. Рассчитайте равновесие в 0.1M растворе серной кислоты; гидросульфата натрия.
9. Вычислите pH смеси, содержащей 30 мл 0.1M раствора уксусной кислоты и 50 мл 0.3M раствора ацетата калия; количество твердого ацетата натрия, которое следует растворить в 50 мл 0.04M раствора уксусной кислоты, чтобы получить pH = 5.43
10. Что такое буферная система?
11. Рассмотрите буферные системы на основе смесей слабых кислот или оснований с их солями.
12. Можно ли составить буферную систему на основе более сложных смесей, включающих твердые гидроокиси или труднорастворимые соли слабых кислот. Докажите расчетным путем наличие буферных свойств у системы  $ZnO+H_2O$  и покажите возможность ее использования для разделения катионов  $Fe^{3+}$  и  $Mg^{2+}$ .
13. Можно ли составить буферную систему на основе комплексных соединений. Докажите путем вычислений наличие буферных свойств у системы  $Ag(NH_3)_2^+ + NH_3$ . Начальную концентрацию  $Ag(NH_3)_2$  принять равной 0.3 моль/л, аммиака – 0.5 моль.л. Покажите возможность использования данной системы для раздельного осаждения иодида и хлорида серебра.

## **Равновесие реакций комплексообразования**

1. Рассмотрите принципы расчета констант устойчивости на основе закона действия масс:
2. Рассчитайте равновесие и степень диссоциации комплекса в 0.01M растворе диамминаргентанитрата;
3. Вычислите начальную концентрацию моногидрофосфата натрия, достаточную для получения концентрации ионов  $Fe^{3+}$   $10^{-6}$  моль/л, если начальная концентрация  $FeCl_3$  составляет 0.1 моль/л.
4. Рассчитайте равновесие в 0.1M растворе нитрата свинца с учетом комплексообразования и гидролиза.
5. Рассмотрите принципы расчета констант устойчивости с использованием функции Бьеррума, функции комплексообразования (методы Ледена и Фронеуса).

6. Покажите принцип расчета константы равновесия из потенциометрических данных на примере системы Ni(II)-этилендиамин.
4. Покажите принцип расчета константы равновесия из спектрофотометрических данных на примере системы Cu(II)-этилендиамин-оксалат.
5. Что такое хелатный и макроциклический эффекты и каково их влияние на равновесия комплексообразования?

### **Равновесие реакций гидролиза**

1. Рассмотрите принципы расчета равновесия гидролиза соли слабой кислоты и сильного основания.
2. Вычислите степень гидролиза в 0.01M растворе алюмината калия при комнатной температуре.
3. Вычислите степень гидролиза и pH 0.1M раствора иодата калия.
4. Как рассчитать равновесие гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты.
5. Вычислите степень гидролиза в растворе ацетата аммония с концентрацией 0.2 моль/л;
6. Определите и сравните равновесные концентрации  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$  и  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в следующих трех случаях: концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.1 моль/л; концентрация  $\text{NaCN}$  0.1 моль/л; концентрация  $\text{NH}_4\text{CN}$  0.1 моль/л.
7. Как рассчитать равновесие гидролиза средних солей многоосновных кислот? Вычислите равновесные концентрации участников равновесия в 0.1M растворе  $\text{K}_2\text{S}$ .
8. Что нужно учитывать при расчете равновесия гидролиза кислых солей многоосновных кислот? Вычислите равновесные концентрации участников равновесия в 0.001M растворе гидросульфита натрия.

### **Осаждение трудно растворимых веществ в условиях равновесия**

1. Как рассчитать равновесие осадков трудно растворимых веществ с насыщенным раствором?
2. При условии, что осадитель реагирует с одним только осаждаемым ионом и не реагирует с осадком, вычислите, сколько граммов кальция остается в 1л раствора, если концентрация нитрата кальция 0.01 моль/л, а концентрация  $\text{KF}$  0.05 моль/л. Оцените полноту осаждения.

3. Сколько молей ионов  $Zn^{2+}$  останется в 1л раствора, если концентрация  $ZnSO_4$  составляет 0.01 моль/л, концентрация соляной кислоты 0.05 моль/л и осаждение проводят при помощи сероводорода в условиях насыщения при комнатной температуре.
4. Как рассчитать равновесие при условии, что осадитель реагирует с несколькими ионами, но не реагирует с осадком?
5. Определите, какое вещество начнет осаждаться первым при постепенном приливании раствора нитрата серебра к раствору, где концентрация  $KCl$  составляет 0.01 моль/л, а концентрация хромата калия 0.1 моль/л. Сколько процентов иона, осаждающегося первым, окажется в осадке к началу совместного осаждения?
6. Установите последовательность, в которой должны выделяться при пропускании сероводорода осадки сульфидов меди и кадмия, если концентрация ионов меди и кадмия 0.01 моль/л, концентрация цианид-ионов 0.2 моль/л.
7. Как рассчитать равновесие в растворе трудно растворимого соединения, если осадитель реагирует с осадком. Определите оптимальные условия осаждения  $Al^{3+}$ -ионов в виде  $Al(OH)_3$  при помощи раствора щелочи, если их концентрация составляет 0.01 моль/л.

### **Растворение соединений, трудно растворимых в воде.**

1. Укажите основные принципы растворения соединений, трудно растворяющихся в воде.
2. Рассмотрите методы растворения трудно растворимых солей слабых кислот.
3. Вычислите растворимость ацетата серебра в 1л 0.1М раствора азотной кислоты.
4. Определите начальную концентрацию соляной кислоты, в 1л которого можно растворить 0.1 моль ортофосфата кальция.
5. Вычислите растворимость карбоната кальция в 1л 0.4М раствора уксусной кислоты.
6. Рассмотрите особенности растворения амфотерных оснований и солей, которые такие основания образуют. Вычислите растворимость гидроксида алюминия в 0.01М растворе гидроксида натрия; в 1л 0.1М аммиака.
7. Как влияет на растворимость превращение одного из ионов трудно растворимого соединения в комплексный ион?

8. Вычислите растворимость сульфата свинца в 1л 3М раствора гидроксида натрия, считая, что при этом образуется тригидроксоплюмбат.
9. Определите, какой должна быть концентрация гидроксида натрия, чтобы в 1л его растворилось 0.2 моля фосфата свинца.
10. Вычислите растворимость сульфида серебра в 1л 0.2М раствора цианида натрия при  $pH=8$ .
11. Как влияет окисление или восстановление ионов, входящих в состав труднорастворимых соединений, на растворимость осадка? Вычислите растворимость сульфида серебра в 1л 0.4М раствора азотной кислоты.

## IV. ТЕМЫ ПИСЬМЕННЫХ РАБОТ

1. Оптические методы исследования ионных равновесий.
2. Уравнение Бенеша-Гильдебранда.
3. Изучение ионных равновесий методами ЯМР и ЭПР.
4. EXAFS-спектроскопия.
5. Калориметрическое исследование равновесия.
6. Методы экстракции в исследовании равновесий.
7. Потенциометрические методы изучения равновесий в растворах.
8. Исследование растворимости и ионного обмена как инструмент изучения равновесий в водном растворе.
9. Теории кислот и оснований.
10. Экспериментальные методы определения констант устойчивости комплексных соединений (основные принципы и перспективы).
11. Области применения констант устойчивости.
12. Специфические факторы, влияющие на отношение констант устойчивости.
13. Хелатный и макроциклический эффекты.
14. Расчет электродного потенциала системы  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ - аммиак в зависимости от рН раствора и концентрации лиганда (либо любой другой пример по собственному усмотрению).
15. Построение диаграмм Пурбе на примере соединений ванадия в водном растворе или соединений урана в водном растворе (либо любые другие системы по собственному усмотрению).
16. Равновесия в неводных растворителях.
17. Буферные системы.

Примечание. Темы письменных работ включают теоретические и практические вопросы, не рассмотренные подробно на лекциях и семинарах, список может быть расширен и дополнен по желанию студентов. Письменная работа выполняется в случае, если студент по каким-либо причинам пропустил значительную часть занятий, или в целях повышения рейтинга. Кроме изложения теоретических вопросов, письменная работа может содержать решения задач и рассмотрения примеров по данной теме (взятых из основной или дополнительной литературы или предложенных самими студентами и связанных с темой курсовой или научной работы).

## V. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К РАСЧЕТАМ

Хотя уравнения материального баланса всегда линейны, системы уравнений, описывающих равновесие, как правило, линейными не являются. Их решение находят путем сведения системы к одному, тоже обычно нелинейному уравнению  $f(x)=0$ .

Как это сделать?

1. Выбираем неизвестное, которое встречается в самом меньшем количестве уравнений, обозначим его  $x_1$ .
2. Находим все уравнения, которые содержат  $x_1$ , сдвигаем их в конец системы и работаем со всеми остальными уравнениями.
3. Решаем одно уравнение относительно  $x_1$ , то есть выражаем  $x_1$  через другие неизвестные.
4. Подставляем полученное выражение для  $x_1$  во все уравнения, где он встречается. Это дает  $(n-1)$  уравнение с  $(n-1)$  неизвестными. Уравнение, полученное в п.3, даст нам возможность в конце работы определить  $x_1$ .
5. Повторяем последовательность действий 1-4, пока не получим одно уравнение с одним неизвестным. Решаем его и оцениваем корни. Они не должны противоречить условию задачи. Отбрасываем отрицательные и мнимые корни как не имеющие физического смысла, а из положительных выбираем только те, которые дают положительные значения при определении всех неизвестных и согласуются с исходными данными.
6. Корень уравнения, полученного в п.5., подставляем в уравнение, полученное на стадии 3, и определяем все остальные неизвестные.
7. Полученные значения подставляем в исходную систему, если они подходят, ответ верен.

При расчете равновесий редко требуется точность более 5%, поэтому обычно можно сделать ряд допущений для

упрощения решения. Эти допущения зависят от природы веществ, участвующих в равновесии, и их концентрации. Надо знать свойства этих веществ и формы их существования в растворе, насколько это возможно. В зависимости от того, насколько точно мы оценим концентрации этих форм в растворе, насколько хорошо разбираемся в химии, в большой степени зависит успех расчета. Но даже если упрощающие допущения выбраны неверно, это видно сразу, поскольку получаемый ответ будет противоречить нашему собственному допущению.

Итак, делаем все возможные упрощающие допущения. Решаем приближенную систему уравнений. Проверяем, согласуются ли полученные результаты с исходными предположениями. Если получено противоречие, сделаем противоположные допущения и снова решаем систему. Если ни то, ни другое предположение не дают решения с требуемой точностью, придется решать уравнение в его полной форме. Все упрощения не должны вносить ошибку более 5%.

Но даже после всех возможных упрощающих допущений система все равно сведется в лучшем случае к квадратному или кубическому уравнению.

Квадратные уравнения  $ax^2 + bx + c = 0$  обычно не вызывают вопросов. Проблемы возникают, если  $ac \ll b^2$ . В этом случае нужно посмотреть, чем можно пренебречь, прежде чем решать квадратное уравнение. При условии, что  $ac \ll b^2$ , можем предположить, что либо  $ac \rightarrow 0$ , либо  $c \rightarrow 0$ , следовательно, одним из них можно пренебречь и свести квадратное уравнение к линейной форме.

Уравнение кубической и более высокой степени решить уже сложнее. Конечно, точное решение возможно с помощью компьютера, но часто для оценочных расчетов можно ограничиться приближенными методами решения.

Во-первых, некоторые особые формы уравнений можно свести к квадратным за счет подходящей замены переменной. Например, уравнение вида

$$x^4 + ax^2 + b = 0$$

можно привести к квадратному, подставляя  $y=x^2$ . Получаем

$$y^2 + ay + b = 0.$$

Точно так же уравнение вида

$$z^6 + az^3 + b = 0$$

приводим к квадратному, заменяя  $\omega=z^3$ :

$$\omega^2 + a\omega + b = 0.$$

Но такие уравнения являются, к сожалению, исключением, а не правилом.

Для решения уравнения любой степени от одной неизвестной можно воспользоваться методом Ньютона. Для этого нужно знать приблизительный корень уравнения, а последовательное применение формулы дает все лучшее приближение к истинному корню.

Любое уравнение от одной неизвестной есть функция  $y=f(x)$ . Предположим, что такая функция достаточно гладкая в точке пересечения с осью  $x$ . Эта точка и есть истинный корень уравнения  $f(x) = 0$ . Взяв на оси  $x$  приближенное значение корня  $x_0$ , восстановив перпендикуляр до пересечения с графиком функции, находим значение  $y_0$ . Если провести через точку  $y_0$  касательную, то она пересечет ось  $x$  в точке  $x_1$ , которая будет уже ближе к истинному корню, чем  $x_0$ . Касательная имеет наклон, тангенс угла которого  $tg = dx/dy = f'(x_0)$  представляет собой первую производную от функции  $y=f(x)$ . По правилам геометрии тангенс угла наклона находим как

$$f'(x_0) = (f(x_0) - 0) / (x_0 - x_1).$$

Преобразуя, получаем:

$$x_1 = x_0 - f(x_0) / f'(x_0).$$

Подставляя приближенное значение корня  $x_0$  в  $f(x_0)$  и  $f'(x_0)$ , находим по этой формуле  $x_1$ , который уже ближе к истинному корню. Затем повторяем процесс уже с этим значением, чтобы получить лучшее приближение  $x_2$ , пока разница между двумя последовательными приближениями не будет меньше, чем максимально допустимая ошибка.

Для того, чтобы все это проделать, нам необходимо приближенное значение корня. Как его получить?

Во-первых, кубическое (или любое другое) уравнение, мы получаем, когда уже решили систему, то есть свели ее к одному уравнению. К этому моменту уже можно представить себе примерную величину этого корня ( $10^{-4}$  или  $10^{-6}$ , например). Часто этого вполне достаточно.

Вторая возможность – пренебрегая как можно большим числом членов, свести уравнение к приближенному квадратному и решив его, получить приблизительный ответ, то есть  $x_0$ .

Третий, и во многих случаях достаточно плодотворный подход – взять несколько (пять - шесть) достаточно широко разбросанных значений  $x$ , построить примерный график функции  $y=f(x)$  и посмотреть, в каком месте он пересечет ось  $x$  ( $f(x)$  должна принимать и положительные и отрицательные значения, иначе трудно получить хорошее приближение).

Следует отметить, что сам вид полученной функции часто содержит определенные подсказки относительно того, будет ли уравнение иметь вещественный положительный корень (а только такой интересует нас при расчете равновесий). Во-первых, для существования такого корня необходимо, чтобы хотя бы один член многочлена  $f(x)$  был отрицательным. Кроме того, если только постоянный член многочлена  $f(x)$  отрицателен, то существует только один положительный вещественный корень, а  $f'(x)$  больше 0 для всех положительных значений  $x$ . Если отрицательные члены в многочлене отсутствуют, значит, была допущена ошибка при составлении уравнений материального баланса и электронейтральности или при сведении системы к виду  $f(x)=0$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### Основная литература

1. Мелвин-Хьюз Е. Равновесие и кинетика реакций в растворах. Л.Химия. 1975.
2. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. М.Мир.1984.
3. Баттлер Д. Ионные равновесия. Л. Химия. 1973.
4. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии. М. Химия. 1984.
5. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесие в растворах. М.Мир. 1983.
6. Бек Н. Химия равновесия реакций комплексообразования. М.Мир. 1973.
7. Бек Н., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.Мир. 1989.
8. Фиштик И.Ф., Ватаман И.Н. Термодинамика гидролиза ионов металлов. Кишинев. Штиинца. 1988.
9. Фиштик И.Ф. Термодинамика сложных химических равновесий. Кишинев. Штиинца. 1989.
10. Комарь Н.П. Гомогенные ионные равновесия. Харьков. Вища школа. 1983.

### Дополнительная литература

1. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М. Высшая школа. 1990.
2. Бурков К.А., Бусько Е.А., Лилич Л.С. Термодинамические характеристики реакций гидролиза и образования гидроксокомплексов. Л. Из-во Ленинградского университета. 1977.
3. Белеванцев В.Н., Пещевицкий Б.Н. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск. Наука. 1978.
4. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М. Мир. 1965.
5. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М. Химия. 1968.
6. Бугаевский А.А. Расчет равновесий в растворе. Харьков. Вища школа. 1980.
7. Хомутов Н. Электродвижущие силы, электродные потенциалы и химические равновесия. М. 1971.
8. И.А.Измайлов. Электрохимия растворов. М.,Химия. 1976.

9. Новоселова А.В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М., Высшая школа. 1980.
10. Ю.Я.Фиалков, А.Н.Житомирский, Ю.А.Тарасенко. Физическая химия неводных растворов.
11. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS- спектроскопия. Новосибирск. Наука, Сиб. отд-ние. 1988. 248с.
12. О.В.Свердлова. Электронные спектры в органической химии. Л., Химия. 1985. 248с.
13. Химия в высшей школе. Физическая химия. Ч.Ш. Байрамов В.М. Примеры и задачи по физической химии. Равновесия в водных растворах. Из-во МГУ.Москва. 2003. 215с.