

Теоретические основы аналитической химии

Химическое равновесие в гомогенной системе



*Henri
Le Châtelier
(1850 - 1936)*

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшается



*Закон действующих масс,
закон Гильдберга-Вааге, 1884 г.*

Скорость химической реакции и химическое равновесие

Скоростью химической реакции называется изменение концентрации веществ в ходе реакции в единицу времени:

$$V = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

Кинетическое уравнение реакции:

$$V = k \cdot [A] \cdot [B] - \text{выражение ЗДМ}$$

Для обратимой реакции $A + B \leftrightarrow C + D$ в соответствии с ЗДМ

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot [A] \cdot [B] \quad V_{\text{об}} = k_{\text{об}} \cdot [C] \cdot [D]$$

Тогда в момент равновесия $K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{об}}} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$
Концентрационная константа равновесия



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Основные положения теории растворов электролитов.

- Процесс электролитической диссоциации изображают химическими уравнениями, например:



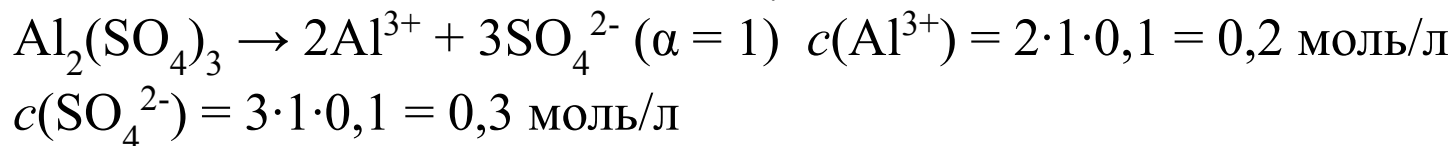
- Степень электролитической диссоциации*

$$\alpha = \frac{C_{\text{дисс}}}{C_{\text{исх}}} \quad \alpha(\%) = \frac{C_{\text{дисс}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%$$

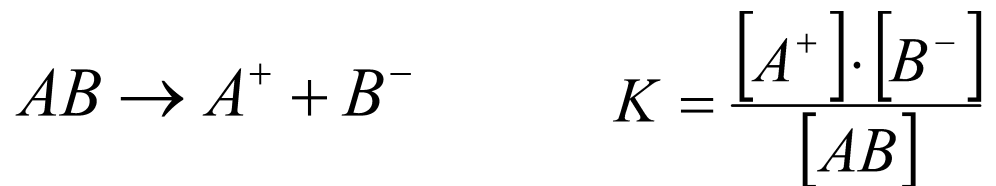
- По способности к диссоциации электролиты разделяют на 3 группы:*
 - 1. сильные электролиты ($\alpha = 1$)*
 - 2. слабые электролиты ($\alpha < 1$)*
 - 3. электролиты средней силы.*

Общая концентрация ионов в растворе c_i

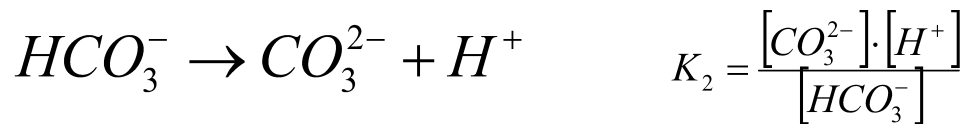
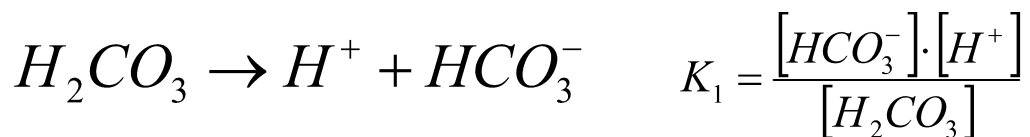
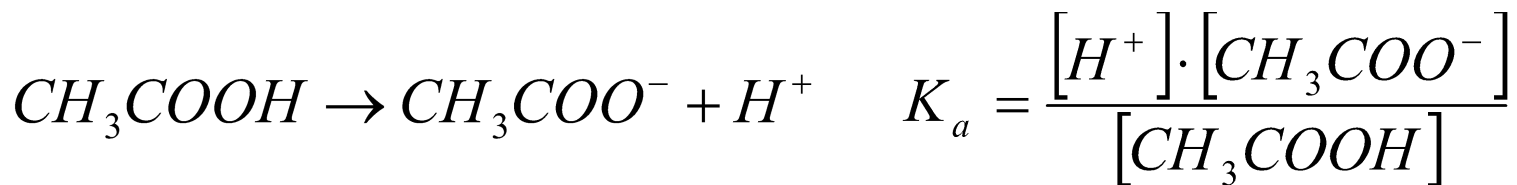
$$c_i = m \cdot \alpha \cdot C$$



Константа диссоциации слабого электролита



Константа равновесия, отвечающая диссоциации слабого электролита, называется константой диссоциации



Закон разбавления Оствальда

$$K = \frac{(c \cdot \alpha)^2}{c \cdot (1 - \alpha)} \qquad K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c$$

$$\alpha \leq 1 \qquad K = \alpha^2 \cdot c \qquad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$$

При разбавлении степень диссоциации увеличивается

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i$$

a_i – активность данного иона

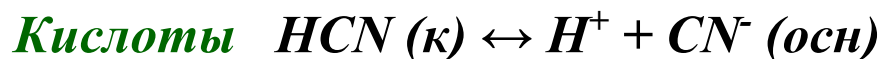
γ_i – коэффициент активности иона ($\gamma_i \leq 1$)

Ионная сила раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

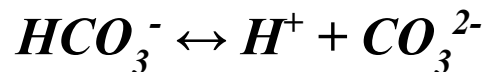
Кисотно-основные равновесия в водных растворах

- В соответствие с протолитической теорией Бренстеда и Лоури все частицы, способные при ионизации **отщеплять протон**, называются **кислотами**, все частицы, способные **присоединять протон** – **основаниями**.



Такие кислоты и основания, находящиеся в кислотно-основном равновесии, называются **сопряженными**, то есть HCN и CN^- - сопряженные кислота и основание, аммиак и ион аммония – сопряженные основание и кислота.

Амфолит (амфотерное вещество)



Кисотно-основные равновесия в водных растворах

Согласно современным представлениям в воде осуществляется протолитическое равновесие – **автопротолиз воды:**



Концентрационная константа диссоциации

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

При температуре 298 К (25⁰С) значение $K = 1,6 \cdot 10^{-16}$, а молярная концентрация воды в чистой воде

$$[H_2O] = \frac{n(H_2O)}{V} = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O) \cdot V} = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г / моль} \cdot 1 \text{ л}} = 55,55 \text{ моль / л}$$

$$K_w = K \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Величина K_w называется **константа автопротолиза воды или ионное произведение воды**. При повышении температуры степень ионизации воды увеличивается и значение константы автопротолиза растет.

Кисотно-основные равновесия в водных растворах

$$-\lg K_w = -\lg[H^+] + -\lg[OH^-] \quad pK_w = pH + pOH = 14$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \quad pH = 7, \text{ нейтральная среда}$$

$$[H^+] < 10^{-7} \quad pH < 7, \text{ кислая среда}$$

$$[H^+] > 10^{-7} \quad pH > 7, \text{ щелочная среда}$$

*Для контроля за кислотностью среды при проведении химических реакций используют **кисотно-основные индикаторы***

*Каждый индикатор характеризуется **интервалом перехода окраски (ИПО)**, который зависит от природы индикатора, и представляет собой область pH, в которой происходит изменение окраски индикатора.*

ИПО для некоторых индикаторов

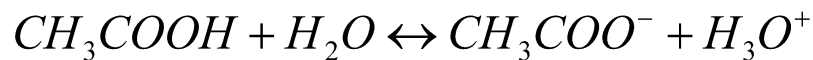
<i>Индикатор</i>	<i>ИПО</i>	<i>Изменение окраски</i>
Метиловый оранжевый (метилоранж)	$3,0 \div 4,4$	красный – желтый
Метиловый красный (метилрот)	$4,2 \div 6,2$	красный – желтый
Лакмус	$6,0 \div 8,0$	красный – синий
Фенолфталеин	$8,0 \div 10,0$	бесцветный - красный

Действие одноименных ионов

- Степень диссоциации слабого электролита понижается при введении в раствор какого-либо сильного электролита, содержащего одноименный с ним ион.



- Свойства некоторых растворов сохранять практически постоянную концентрацию ионов водорода при добавлении небольших количеств кислоты, щелочи, а также при разбавлении, называют буферным действием, а растворы, которые обладают таким свойством – **буферными растворами**.
- ацетатный буферный раствор – смесь уксусной кислоты и ацетата натрия, аммонийный буферный раствор – смесь аммиака и хлорида аммония.



Буферные растворы

- *Количественной характеристикой способности буферного раствора поддерживать заданную величину рН является буферная емкость, под которой понимают количество молей сильной кислоты или сильного основания, прибавление которого к 1 л буферного раствора изменяет его рН на единицу.*

Протолитические равновесия в растворах солей (гидролиз солей).

- *Гидролиз солей – это взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды (ионами H^+ и OH^- , возникающими при диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$), в результате которого образуются малодиссоциированные соединения (слабые кислоты и слабые основания).*
- *Реакция гидролиза процесс обратимый и в растворе устанавливается химическое равновесие между продуктами реакции и исходным соединением, которое характеризуется соответствующей константой равновесия – константой гидролиза K_h .*

Гидролиз солей

•Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза h , которая равна отношению числа прогидролизовавшихся частиц $n_{\text{гидр}}$ к общему числу исходных ионов $n_{\text{исх}}$ и численно выражается в долях единицы или процентах(%):

$$h = \frac{\eta_{\text{гидр.}}}{\eta_{\text{исх.}}} \quad h(\%) = \frac{\eta_{\text{гидр.}}}{\eta_{\text{исх.}}} \cdot 100\%$$

Степень гидролиза увеличивается с уменьшением концентрации гидролизующейся соли (разбавлением) и с ростом температуры (нагревание).

Гидролизу в водных растворах подвергаются соли, содержащие катионы слабых оснований и анионы слабых кислот.

1. Гидролиз солей, содержащих катион сильного основания и анион слабой одноосновной кислоты (МА). Такие соли нацело диссоциируют в водном растворе с образованием катиона сильного основания M^+ и аниона слабой кислоты A^- : $MA \rightarrow M^+ + A^-$

Анион слабой кислоты гидролизуеться по уравнению:



Гидролиз солей

$$K = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-] \cdot [H_2O]} \quad K \cdot [H_2O] = K_h = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$
$$K_h = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

При этом, чем слабее образующаяся в результате гидролиза кислота (меньше K_a), тем более сильным основанием является анион этой кислоты и тем в большей степени идет гидролиз.

$HCOOK, CH_3COONa, KNO_2, NaF, LiClO, KCN, C_6H_5ONa$

2. Гидролиз солей, содержащих катион слабого однокислотного основания и анион сильной кислоты (BX). Такие соли нацело диссоциируют в водном растворе с образованием катиона слабого основания B^+ и аниона сильной кислоты X^- :



Катион слабого основания гидролизуется по уравнению:

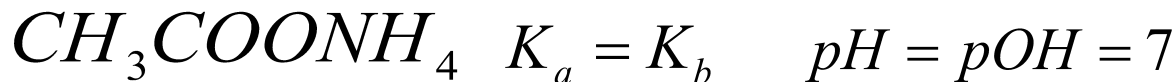


$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

$NH_4Cl, AgNO_3$, соли органических аминов (например, $CH_3NH_3NO_3$, $(C_2H_5)_2NH_2Cl, C_6H_5NH_3Cl$ и др.).

Гидролиз солей

3. Гидролиз солей, содержащих катион слабого однокислотного основания и анион слабой одноосновной кислоты (BA). Гидролиз такого типа солей происходит с участием обоих ионов, входящих в состав соли:



$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

$NH_4CN, NH_4ClO, AgNO_2, CH_3COONH_4, C_6H_5NH_3F$ и др.

4. Гидролиз солей, содержащих катион сильного однокислотного основания и анион слабой многоосновной кислоты (M_nA).

Соли M_nA нацело диссоциируют в водном растворе с образованием катиона сильного основания M^+ и аниона слабой двухосновной кислоты A^{2-} , который гидролизуется ступенчато по уравнениям:



Гидролиз солей

$$K_{h1} = \frac{[HA^-] \cdot [OH^-]}{[A^{2-}]} = \frac{[HA^-] \cdot [OH^-]}{[A^{2-}]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$K_{h2} = \frac{[H_2A] \cdot [OH^-]}{[HA^-]} = \frac{[H_2A] \cdot [OH^-]}{[HA^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

Так как $K_{a1} > K_{a2}$, то $K_{h1} > K_{h2}$
 $Na_2S, K_2CO_3, Na_2SO_3, Na_2C_2O_4$
 $K_3PO_4, Na_3AsO_4, Na_3SbO_3$

Произведение растворимости

Гетерогенная (неоднородная) система – это система, состоящая из нескольких гомогенных фаз, разделенных между собой поверхностью раздела.

Равновесие, устанавливающееся в гетерогенной системе на границе раздела фаз, называется гетерогенным равновесием.

Гетерогенная система «осадок – раствор» $BaSO_4 (m) \leftrightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-} (p)$

*Концентрация вещества в насыщенном растворе называется **растворимостью**. Растворимость является количественной характеристикой способности вещества растворяться. Различают **молярную и массовую растворимость** вещества.*

Молярная растворимость вещества (S , моль/л) – это количество растворенного вещества, содержащееся в одном литре его насыщенного раствора:

$$S = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

Массовая растворимость вещества (T , г/л) – это масса растворенного вещества, содержащаяся в одном литре его насыщенного раствора:

$$T = \frac{m}{V}$$

Произведение растворимости



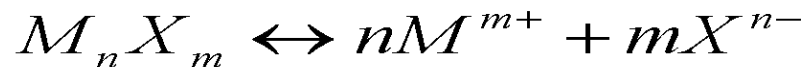
$$K_S^o = \frac{a(M^{m+})^n \cdot a(X^{n-})^m}{a(M_nX_m(m))} \quad \text{- термодинамическое произведение растворимости (ПР)}$$

$$K_S^o = a(M^{m+})^n \cdot a(X^{n-})^m = \gamma_M^n \cdot [M^{m+}]^n \cdot \gamma_X^m \cdot [X^{n-}]^m = \gamma_M^n \cdot \gamma_X^m \cdot K_S$$

$$K_S = [M^{m+}]^n \cdot [X^{n-}]^m = \frac{K_S^o}{\gamma_M^n \cdot \gamma_X^m} \quad \text{- концентрационное произведение растворимости (ПР)}$$

Правило произведения растворимости: произведение активностей ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, в насыщенном растворе малорастворимого электролита есть величина постоянная для данного растворителя, температуры, давления.

Произведение растворимости



$$[M^{m+}] = nS$$

$$[X^{n-}] = mS$$

$$K_S = [M^{m+}]^n \cdot [X^{n-}]^m = (nS)^n \cdot (mS)^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{m+n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{n^n \cdot m^m}}$$

Растворимость зависит

1. от природы малорастворимого соединения,
2. природы растворителя,
3. температуры,
4. давления,
5. присутствия в растворе других электролитов (как имеющих, так и не имеющих одноименные ионы с данным малорастворимым соединением),
6. а также различных веществ, вступающих с ионами осадка в реакции нейтрализации, комплексообразования и другие химические реакции.

Произведение растворимости

Произведение растворимости является одной из основных характеристик малорастворимых электролитов и по значению ПР:

- 1. можно рассчитать условия осаждения;*
- 2. определить растворимость данного осадка в данных условиях;*
- 3. выяснить какой осадок будет выпасть первым.*

Из всего сказанного вытекают два следствия:

- I. а) Если произведение концентрации ионов (ИП) меньше величины произведения растворимости (ПР), то раствор ненасыщен относительно данного труднорастворимого соединения и осадок не образуется;*
б) если произведение концентрации ионов (ИП) равно произведению растворимости (ПР), то раствор насыщен относительно данного труднорастворимого соединения; в растворе наступает подвижное равновесие и осадок не выпадает;
в) Если произведение концентрации ионов (ИП) больше произведения растворимости (ПР), то раствор пересыщен относительно данного труднорастворимого соединения и осадок образуется. Осадок выделяется до тех пор, пока не будет достигнута величина ПР.
- II. Из двух труднорастворимых соединений в первую очередь выпадет в осадок тот, чье произведение растворимости (ПР) будет наименьшим*