

# *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 Гульдберга-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

$$\overset{\text{ЗДМ}}{V} = \overset{\text{ЗДМ}}{k} \cdot [A] \cdot [B] \qquad \overset{\text{ЗДМ}}{V} = \overset{\text{ЗДМ}}{k} \cdot [C] \cdot [D]$$

Тогда в момент равновесия

$$K = \frac{\overset{\text{ЗДМ}}{k}}{\overset{\text{ЗДМ}}{k}} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

**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:



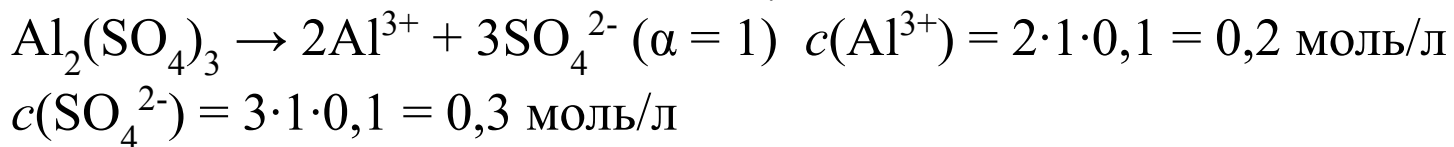
- **Степень электролитической диссоциации**

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

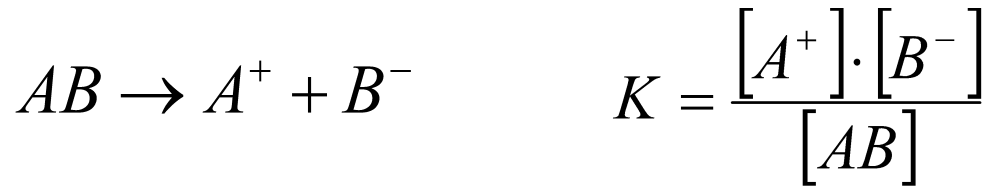
- **По способности к диссоциации электролиты разделяют на 3 группы:**
  - 1. **сильные электролиты ( $\alpha = 1$ )**
  - 2. **слабые электролиты ( $\alpha < 1$ )**
  - 3. **электролиты средней силы.**

**Общая концентрация ионов в растворе  $c_i$**

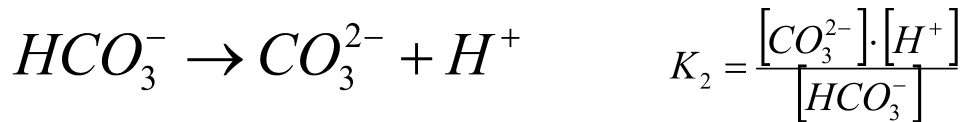
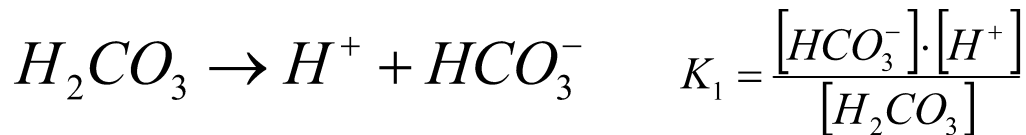
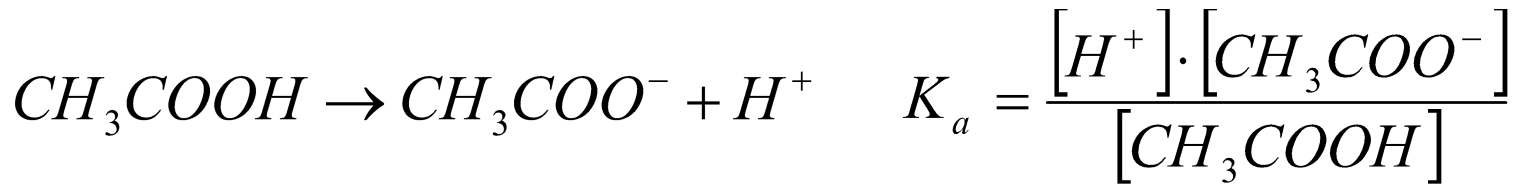
$$c_i = m \cdot \alpha \cdot C$$



## *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*

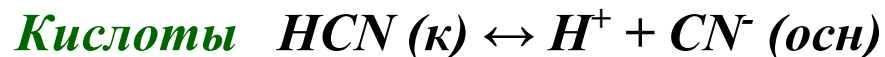
$\gamma_i$  – *коэффициент активности иона* ( $\gamma_i \leq 1$ )

*Ионная сила раствора*

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

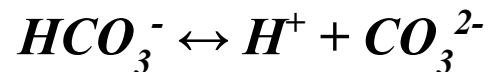
## **Кисотно-основные равновесия в водных растворах**

- 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  $\text{HCN}$  и  $\text{CN}^-$  - 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 (25<sup>0</sup>С) значение  $K = 1,6 \cdot 10^{-16}$ , а молярная концентрация воды в чистой воде

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

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

**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*

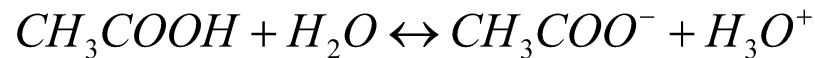
<i>Индикатор</i>	<i>ИПО</i>	<i>Изменение окраски</i>
Метиловый оранжевый (метилоранж)	$3,0 \div 4,4$	красный – желтый
Метиловый красный (метилрот)	$4,2 \div 6,2$	красный – желтый
Лакмус	$6,0 \div 8,0$	красный – синий
Фенолфталеин	$8,0 \div 10,0$	бесцветный - красный

## *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  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , 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.

**$НСООК$ ,  $СН_3СООNa$ ,  $КNO_2$ ,  $NaF$ ,  $LiClO$ ,  $КСN$ ,  $С_6H_5ONa$**

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 гидролизуеться по уравнению:

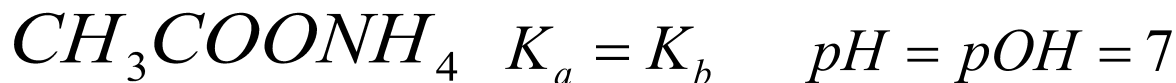


$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

**$NH_4Cl$ ,  $AgNO_3$ , соли органических аминов (например,  $СН_3NH_3NO_3$ ,  $(С_2H_5)_2NH_2Cl$ ,  $С_6H_5NH_3Cl$  и др.).**

## Гидролиз солей

3. Гидролиз солей, содержащих катион слабого одноосновного основания и анион слабой одноосновной кислоты (ВА). 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 одноосновного 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 гидролизуеться 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:*

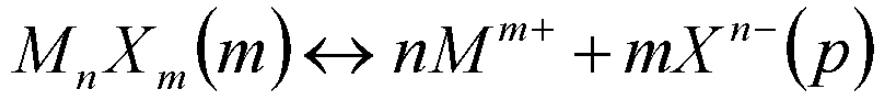
$$S = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

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

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



## *Произведение растворимости*



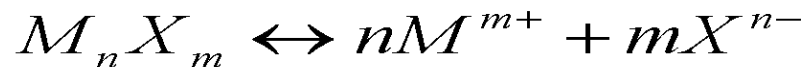
$$K_S^o = \frac{a(M^{m+})^n \cdot a(X^{n-})^m}{a(M_n X_m (m))} \quad \text{- термодинамическое произведение растворимости (ПР)}$$

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

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

***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*