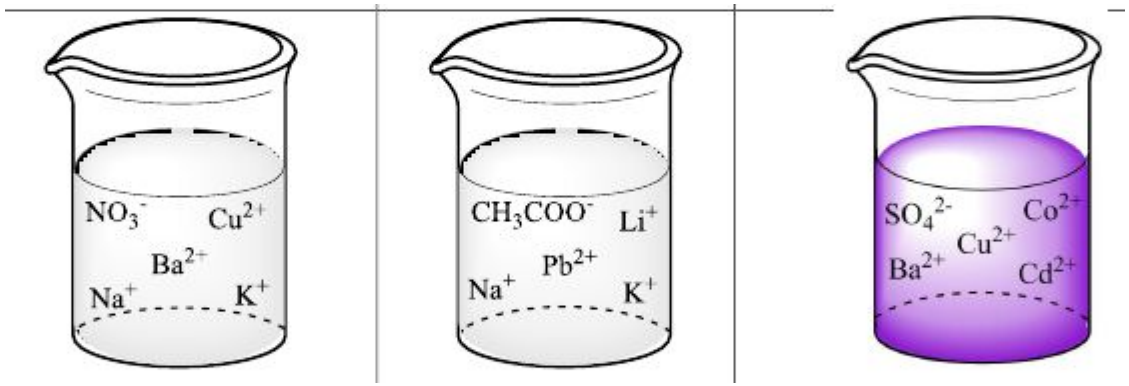
Гомогенные системы
или
что мы должны знать о гомогенных растворах в курсе аналитической химии

Лекция – 3



Ионная сила раствора – мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами. Равна полусумме произведений концентрации ионов на их заряд в квадрате:

$$\mu = \frac{1}{2}\sum C_i \cdot Z_i^2,$$

где C_i – молярная концентрация отдельного иона, моль/л;

Z_i – заряд иона.

Например, для раствора NaCl с концентрацией 0,001 моль/л, в котором присутствуют два вида однозарядных ионов Na^+ и Cl^-, с концентрациями также равными 0,001 моль/л, ионная сила будет

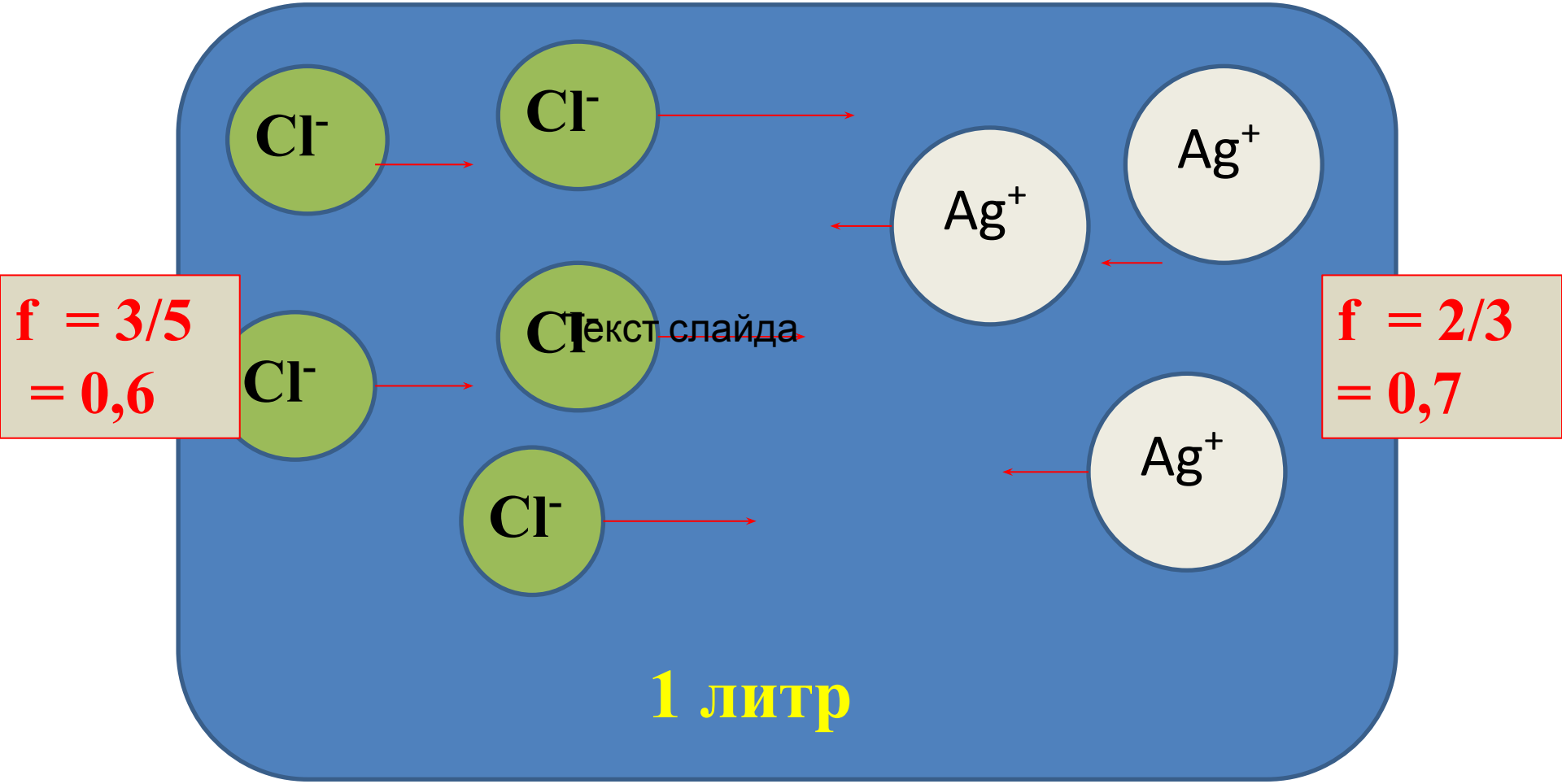
0,001 моль/дм^3		0,001 моль/дм^3		0,001 моль/дм^3
NaCl	$\rightleftharpoons$	Na^+	+	Cl^-

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2,$$

$$\mu(\mathrm{NaCl}) = 0{,}5 \cdot \left(z^2(\mathrm{Na}^+) \cdot C(\mathrm{Na}^+) + z^2(\mathrm{Cl}^-) \cdot C(\mathrm{Cl}^-) \right) =$$

$$= 0{,}5 \cdot (1^2 \cdot 0{,}001 + (-1)^2 \cdot 0{,}001) = 0{,}5 \cdot (0{,}001 + 0{,}001) = 0{,}001 \text{ (моль/л.)}$$

C = 5 моль/дм^3 C = 3 моль/дм^3



a = 3 моль/дм^3 a = 2 моль/дм^3

Значения коэффициентов активности при разной ионной силе раствора

Значение заряда	μ								
	0,0005	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2
1	0,975	0,964	0,945	0,925	0,900	0,855	0,810	0,760	0,700
2	0,903	0,870	0,805	0,742	0,670	0,550	0,450	0,370	0,240
3	0,802	0,730	0,640	0,510	0,440	0,320	0,240	0,180	0,080
4	0,678	0,580	0,450	0,350	0,250	0,150	0,100	0,060	0,030
H^+	0,975	0,970	0,950	0,930	0,910	0,880	0,860	0,830	0,760
OH^-	0,975	0,964	0,946	0,926	0,900	0,850	0,810	0,760	0,700

Коэффициент активности можно найти также расчетным путем по формуле Дебая-Хюккеля, зная ионную силу раствора:

$$\lg f = \frac{-0{,}5 \cdot z^2 \cdot \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}}.$$

Если раствор очень разбавлен и ионная сила менее 0,005, то, знаменателем пренебрегают:

$$\lg f = -0{,}5 \cdot z^2 \cdot \mu^{1/2}.$$

Закон действующих масс и гомогенные системы

Закон действующих масс – основной закон для химического равновесия

Значит и один из ведущих в аналитической химии!!!!

Закон: при постоянстве давления и температуры отношение концентраций продуктов реакции и исходных веществ – число постоянное и не зависит от исходных концентраций

Пример: для реакции aA + вB = cC + dD математическим выражением закона действующих масс для химического равновесия является равенство:

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

Математическое выражение закона действующих масс, согласно которому в состоянии химического равновесия константа равновесия химической реакции равна отношению произведения продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам

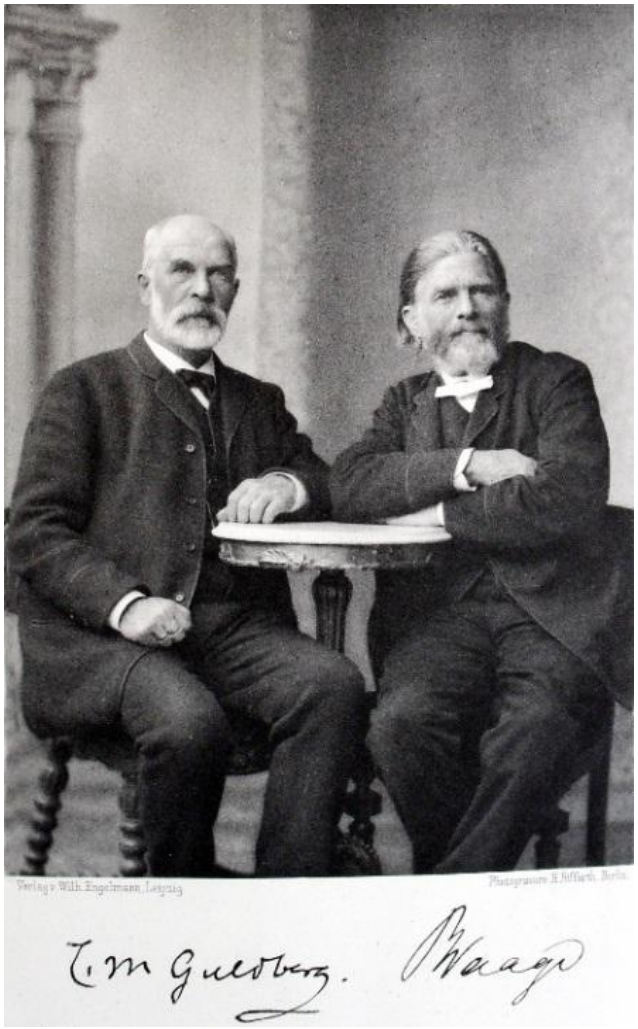
Можно рассмотреть практически любую реакцию, лежащую в основе химического анализа, или вспомогательную, – все будут описаны с точки зрения ЗДМ. Например, реакция нейтрализации, широко применяемая в титриметрическом анализе:

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + HOH.$$

Известно, что на практике выполняется следующее соотношение:

$$K = \frac{[CH_3COONa] \cdot [HOH]}{[NaOH] \cdot [CH_3COOH]}$$

Закон действующих масс в 1864–1867 гг. установили норвежские ученые: математик и физико-химик Като Максимилиан Гультберг и физико-химик и минеролог Петер Вааге



К. М. Гультберг (1836–1902) (слева) и П. Вааге (1833–1900) (справа)

ЗДМ применим к процессам диссоциации

Диссоциировать могут как слабые электролиты, так и сильные.

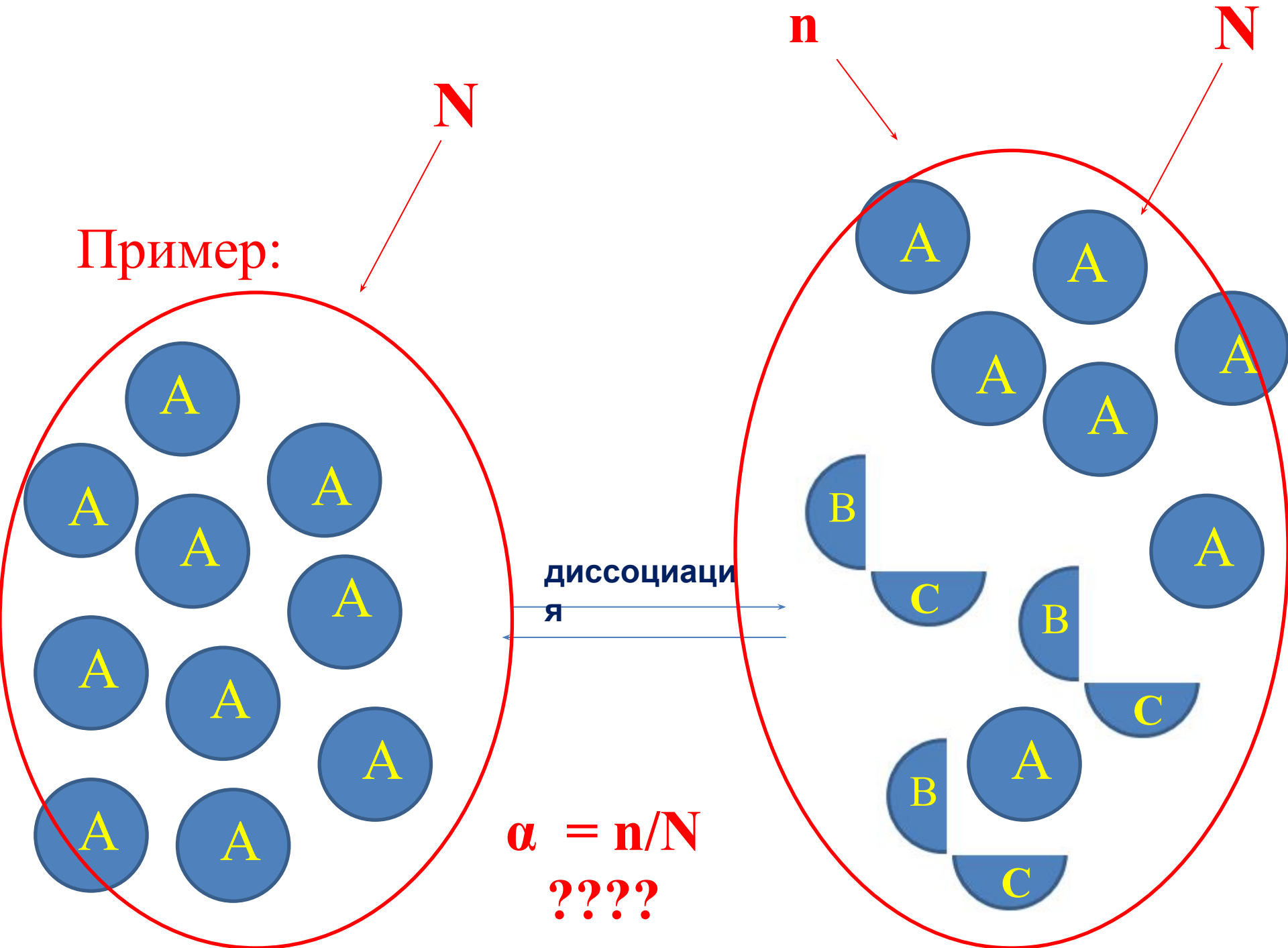
Силу электролита характеризует степень диссоциации (**α**):

Величина **α** показывает, какая часть молекул (**n**) от их общего количества (**N**) распадается на ионы. Выражается в долях или процентах:

$$\alpha = n/N$$

В зависимости от **величины** α различают сильные электролиты ($\alpha > 0,3$), средние ($0,03 < \alpha < 0,3$) и слабые ($\alpha < 0,03$).

Пример:



$\alpha = n/N$

????

При исследовании большого числа электролитов было установлено, что ЗДМ применим только к слабым электролитам

Ионное произведение воды

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-.$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}},$$

где a_{H^+}, a_{OH^-}, a_{H_2O} – активные концентрации протонов H^+, гидроксид-ионов OH^- и молекул воды.

Экспериментально найденное при 25 °С значение константы ионизации воды $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$. В одном литре воды содержится 55,5 моль молекул воды, из которых $1 \cdot 10^{-7}$ находится в ионизированном состоянии

Ионное произведение воды

$$K_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_a \cdot a_{H_2O} = 55{,}50 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = \boxed{[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}}$$

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = \lg 1 \cdot 10^{-14} \quad \Big| \cdot (-1)$$

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = -\lg 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\boxed{pH} + \boxed{pOH} = \boxed{14}$$

Например, для раствора HCl с концентрацией 0,001 моль/л, в котором присутствуют два вида однозарядных ионов H^+ и Cl^-, с концентрациями также равными 0,001 моль/л, pH вычисляют следующим образом:

0,001 моль/дм^3		0,001 моль/дм^3		0,001 моль/дм^3
HCl	$\rightleftharpoons$	H^+	+	Cl^-
Сильный электролит!				

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0{,}001 = 3$$

Например, для раствора CH_3COOH с концентрацией 0,001 моль/л, в котором присутствуют два вида однозарядных ионов H^+ и CH_3COO^-, с концентрациями НЕ равными 0,001 моль/л, pH вычисляют следующим образом:

0,001 моль/дм^3		X моль/дм^3		X моль/дм^3
CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	H^+	+	CH_3COO^-
Слабый электролит!				

Выражение константы диссоциации будет выглядеть следующим образом:

$$K_{д.} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$[H^+] = [CH_3COO^-] = X$

$$K_{д.} = \frac{X \cdot X}{0,001} = 1,8 \cdot 10^{-5} \qquad X = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

$pH = -\lg[H^+] = -\lg 1,3 \cdot 10^{-4} =$ **3,9**

ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС К КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМ БУФЕРНЫМ СИСТЕМАМ

Буферные растворы – это растворы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра при изменении состава.

Кислотно-основными буферными называют растворы, pH которых практически не изменяется от добавления к ним небольших количеств сильной кислоты или основания и при разведении.

Простейшими буферными растворами являются смеси слабых кислот с их солями и слабых оснований с их солями.

Состав некоторых кислотно-основных буферных систем

Буферная система	Состав	Значение pH раствора при мольном соотношении компонентов 1:1	Область действия pH
Ацетатная	CH_3COOH + CH_3COONa	4,76	3,8–5,8
Аммиачная	NH_3 + NH_4Cl	9,30	8,2–10,2
Фосфатная	NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4	6,80	6,2–8,2

Механизм действия буферных систем

Пример: при добавлении к ацетатному буферному раствору небольшого количества гидроксида натрия NaOH происходит нейтрализация гидроксид-ионов избытком уксусной кислоты (

Реакция протекает по схеме:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3COOH \\ CH_3COONa \end{array}\right\} + NaOH = CH_3COONa + CH_3COOH + \underline{H_2O}.$$

Или в ионной форме:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3COOH \\ CH_3COO^- \end{array}\right\} + OH^- = CH_3COO^- + CH_3COOH + \underline{H_2O}.$$

Образование воды не влияет на pH раствора.

Механизм действия буферных систем

Если добавить избыток кислоты, то в сохранении состояния будет играть роль другой компонент, и реакции будут выглядеть следующим образом:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3COOH \\ CH_3COONa \end{array}\right\} + HCl = CH_3COOH + CH_3COONa + NaCl.$$

Или в ионной форме:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3COOH \\ CH_3COO^- \end{array}\right\} + H^+ = CH_3COOH + CH_3COO^-.$$

Вычисление pH буферных растворов

Вычисление pH буферных растворов, образованных

слабой кислотой и ее солью

$$pH = pK_к - \lg \frac{C_{кисл.}}{C_{соли}},$$

Вычисление pH буферных растворов

Вычисление pH буферных растворов, образованных слабым основанием и ее солью

$$pH = 14 - pK_{осн.} + \lg \frac{C_{осн.}}{C_{соли}}$$

Буферная емкость – предельное количество сильной кислоты или щелочи (моль), которое нужно добавить к одному литру буферного раствора, чтобы значение pH изменилось на единицу.