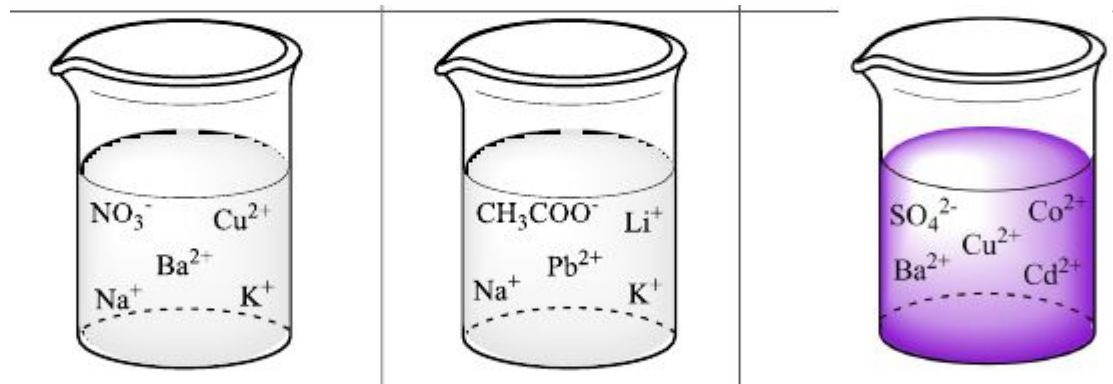


**Гомогенные системы
или
что мы должны знать о
гомогенных растворах в курсе
аналитической химии**

Лекция – 3

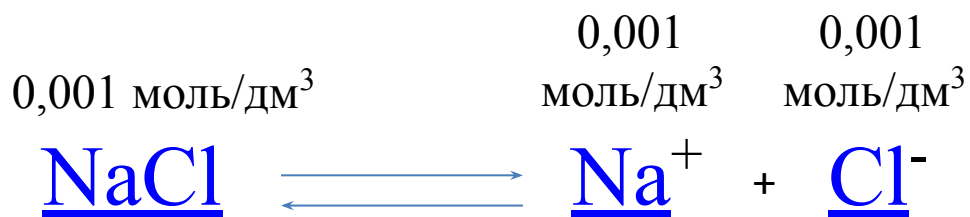


Ионная сила раствора – мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами. Равна полусумме произведений концентрации ионов на их заряд в квадрате:

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

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



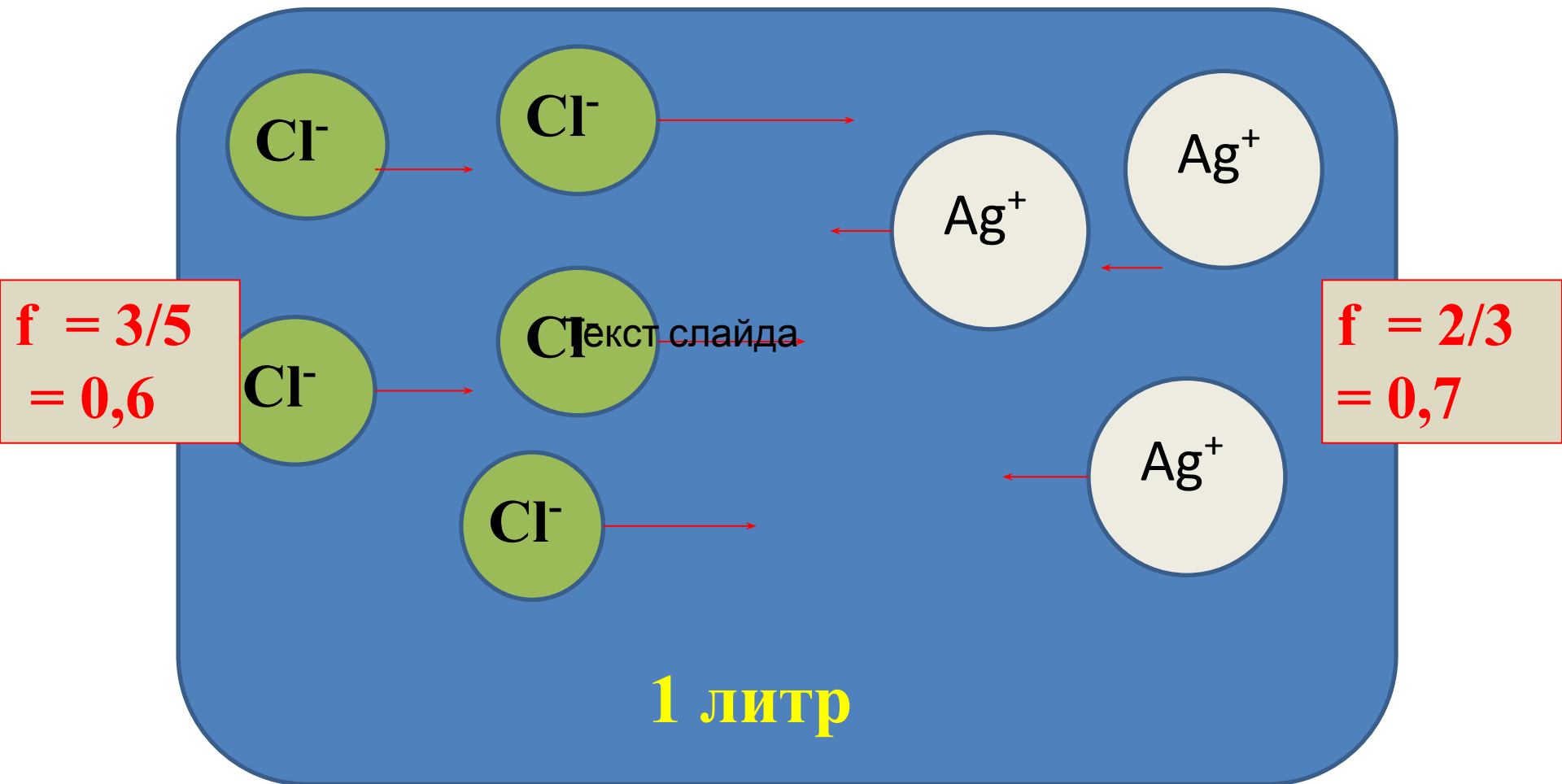
$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2,$$

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

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

$$C = 5 \text{ моль/дм}^3$$

$$C = 3 \text{ моль/дм}^3$$



$$a = 3 \text{ моль/дм}^3$$

$$a = 2 \text{ моль/дм}^3$$

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

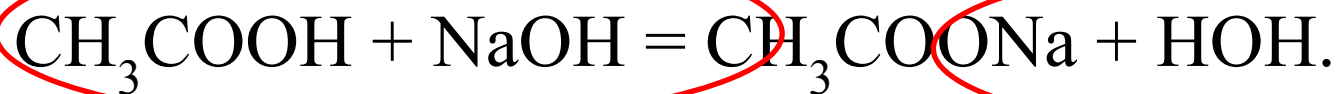
Пример: для реакции $aA + bB = cC + dD$

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

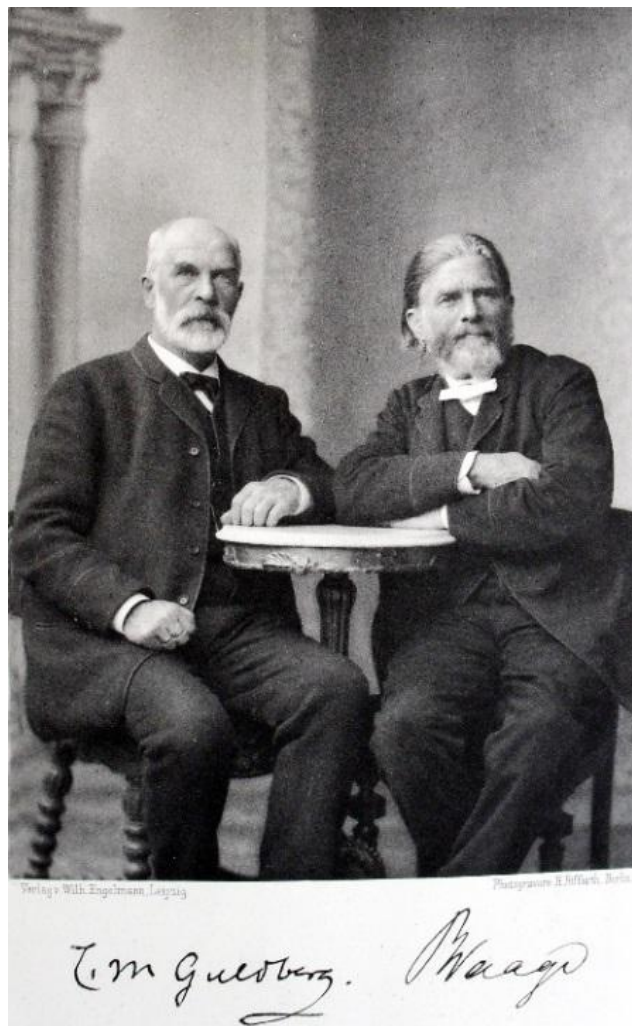
Можно рассмотреть практически любую реакцию, лежащую в основе химического анализа, или вспомогательную, – все будут описаны с точки зрения ЗДМ. Например, реакция нейтрализации, широко применяемая в титриметрическом анализе:



Известно, что на практике выполняется следующее соотношение:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}] \cdot [\text{HOH}]}{[\text{NaOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

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. Гульдберг (1836–1902) (слева)
и П. Вааге (1833–1900) (справа)**

ЗДМ применим к процессам диссоциации

Диссоциировать могут как слабые электролиты, так и сильные.

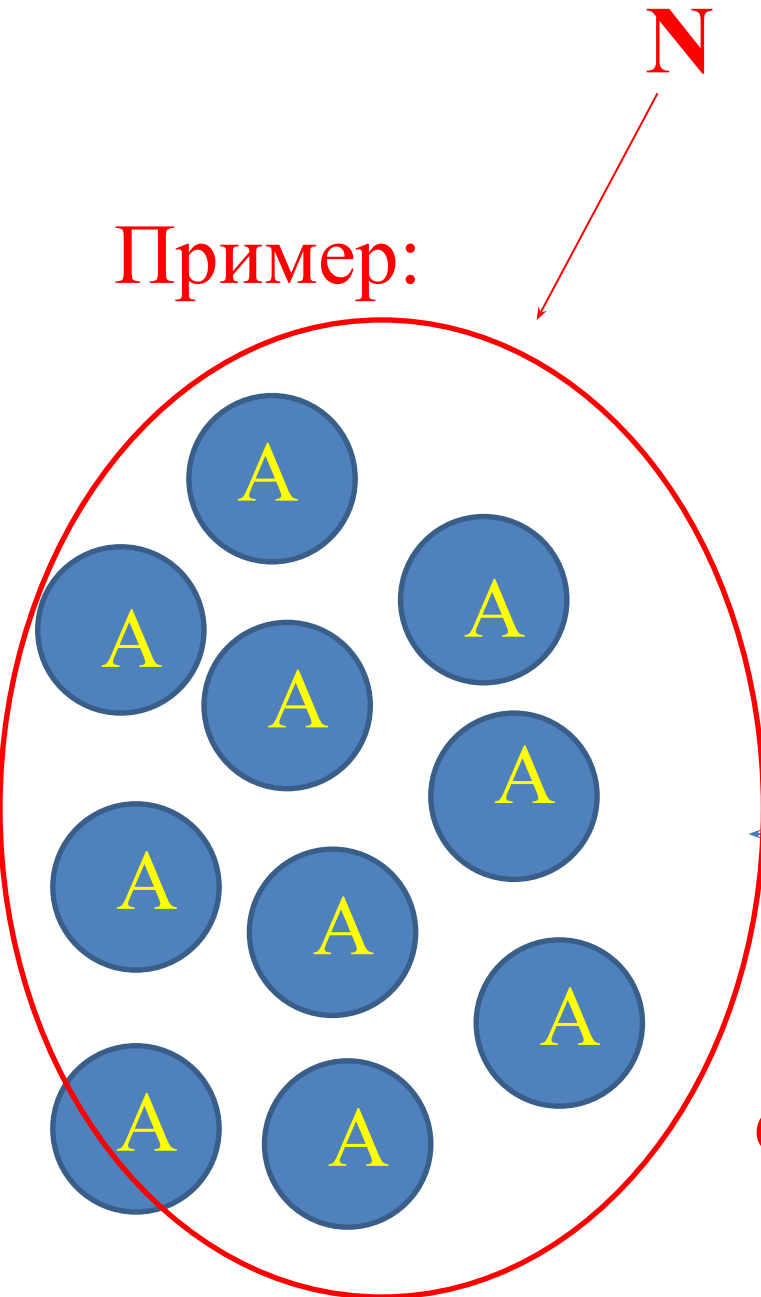
Силу электролита характеризует степень диссоциации (α):

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 ($\alpha < 0,03$).

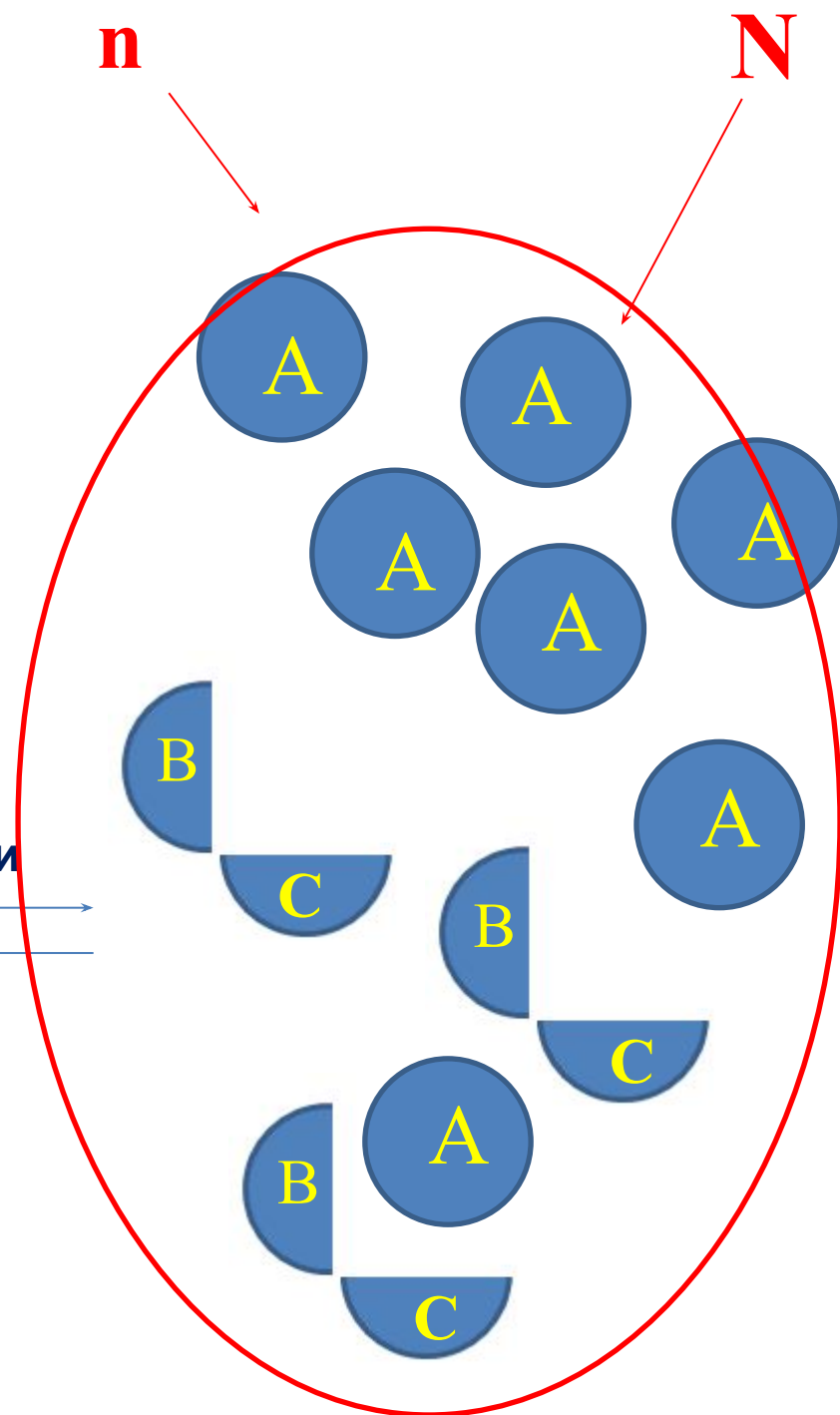
Пример:



диссоциация

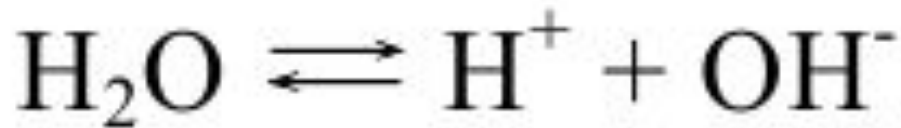
$$\alpha = n/N$$

????



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

Ионное произведение воды



$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где a_{H^+} , a_{OH^-} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – 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

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = 55,50 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14}$$

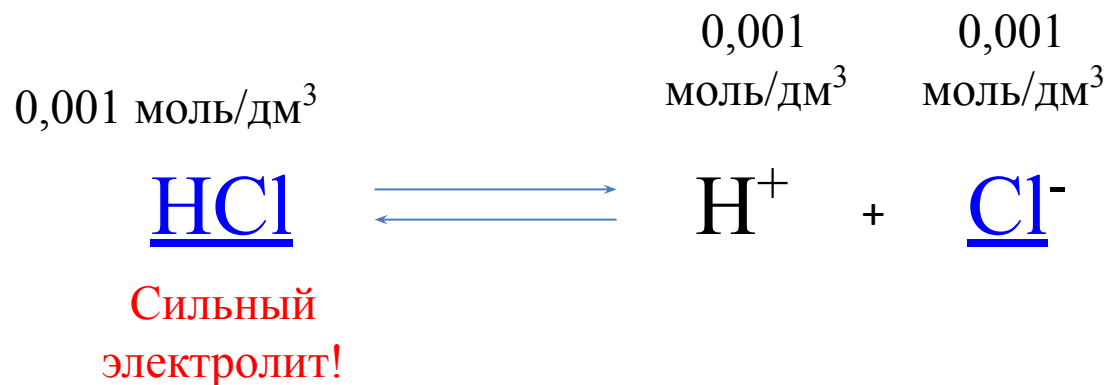
$$K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

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

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

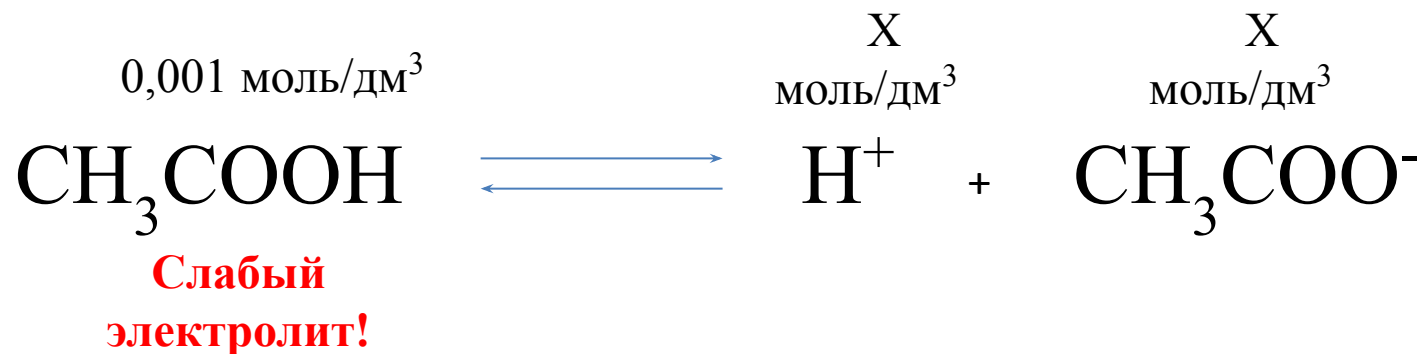
$$\boxed{\text{pH}} + \boxed{\text{pOH}} = \boxed{14}$$

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



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

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, рН вычисляют следующим образом:



Выражение константы диссоциации будет выглядеть следующим образом:

$$K_{\text{д.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{X}$$

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

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

ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС К КИСЛОТНО- ОСНОВНЫМ БУФЕРНЫМ СИСТЕМАМ

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

Кисотно-основными буферными называют растворы, рН 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.

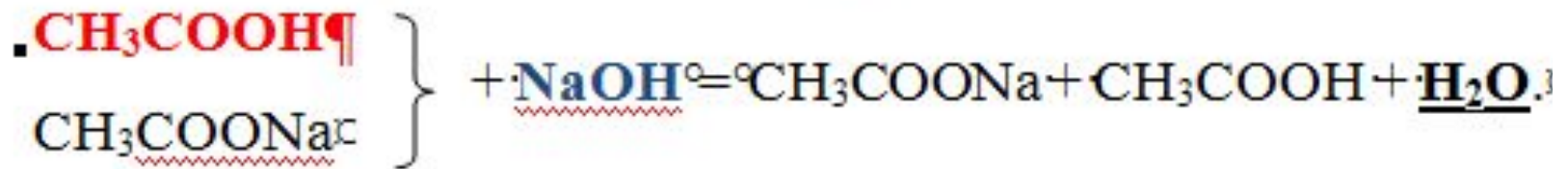
Состав некоторых кислотно-основных буферных систем

Буферная система	Состав	Значение рН раствора при мольном соотношении компонентов 1:1	Область действия рН
Ацетатная	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	4,76	3,8–5,8
Аммиачная	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	9,30	8,2–10,2
Фосфатная	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	6,80	6,2–8,2

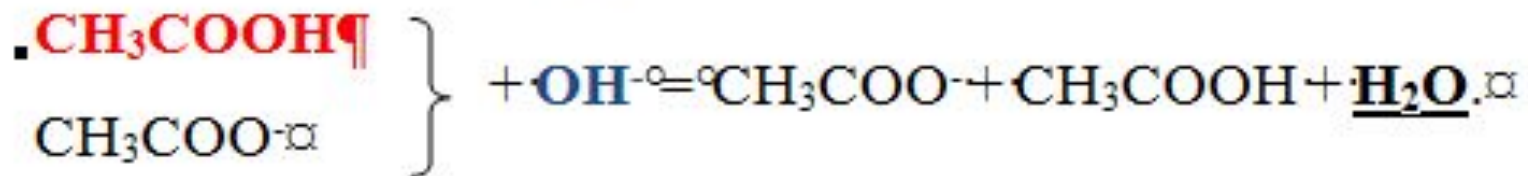
Механизм действия буферных систем

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

С Реакция протекает по схеме:¶



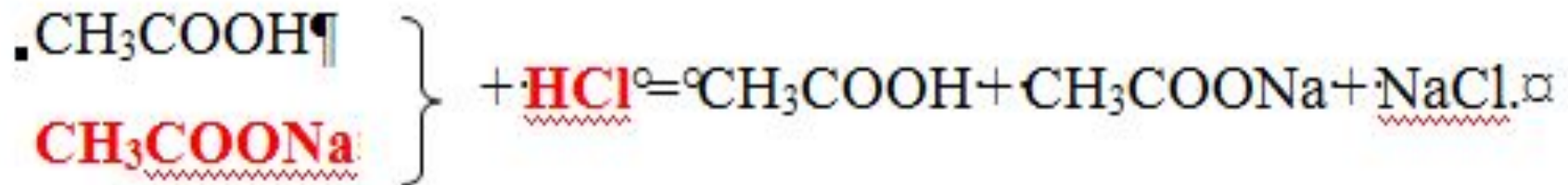
Или в ионной форме:¶



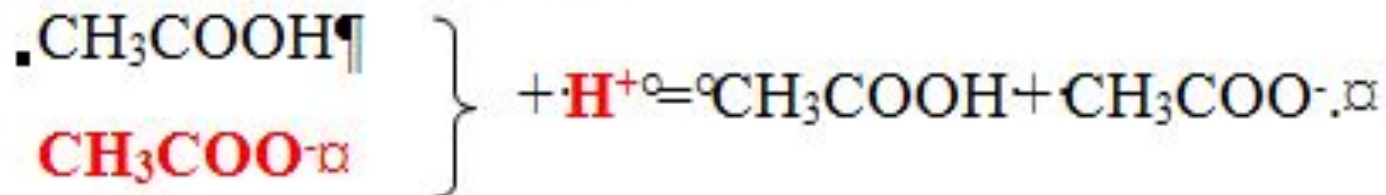
Образование воды не влияет на pH раствора.¶

Механизм действия буферных систем

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



Или в ионной форме:



Вычисление рН буферных растворов

Вычисление рН буферных растворов, образованных
слабой кислотой и ее солью

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

Вычисление рН буферных растворов

Вычисление рН буферных растворов,
образованных **слабым основанием и ее солью**

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}$$

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