

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



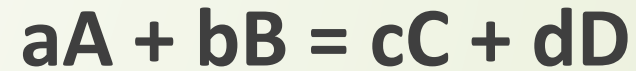
ЛЕКЦИЯ 2, часть 1

Химические равновесия в  
растворах

Лектор Семенова Ирина Николаевна



# Константа химического равновесия



Изменение скорости прямой и  
обратной реакций в ходе  
обратимого процесса



$$V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}$$





□ С кинетической точки зрения

**химическое равновесие – состояние динамического равновесия реакций в растворе, при котором каждый компонент образуется точно с такой же скоростью, с которой и расходуется.**



□ В соответствии с законом действующих масс

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[A]^a[B]^b, \quad V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[C]^c[D]^d$$

[A],[B],[C],[D] - равновесные концентрации компонентов

$$k_{\text{пр}}[A]^a[B]^b = k_{\text{обр}}[C]^c[D]^d \text{ или } \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K$$

$$K^c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \text{ -концентрационная константа равновесия}$$

$K^c$  зависит от P и T, но не зависит от концентраций участников реакции

$K^c$  – мера полноты протекания реакции



**□ Закон действующих масс справедлив для идеальных растворов электролитов.**

**□ С увеличением концентрации компонентов химической реакции наблюдаются отклонения от ЗДМ, связанные с:**

**1. Электростатическими взаимодействиями;**

**2. Взаимодействиями, обусловленными вандерваальсовыми силами;**

**3. Слабыми химическими взаимодействиями, например, образованием**

**водородных связей между частицами системы.**



ЗДМ выполняется, если использовать активность, связанную с концентрацией уравнением:

$$a = \gamma c$$

$a$  - активность, учитывает не только концентрации участников реакции, но и влияние всех взаимодействий, приводящих к отклонению от ЗДМ, моль/л

Активность твердого вещества принята равной 1

$\gamma$  – коэффициент активности, характеризует степень отклонения системы от идеальности.

$\gamma = 1$  – взаимодействия отсутствуют;  $\gamma < 1$  – отклонения от ЗДМ

$\gamma_{\pm}$  - среднеионный коэффициент активности.

Например: для 0,01М раствора  $MgCl_2$   $\gamma_{\pm} = 0,528$



В реальных системах состояние химического равновесия характеризуется термодинамической константой равновесия:

$$K_{T/D} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

На отклонение от идеальности влияет не только концентрация, но и заряд ионов. Для учета влияния этих факторов используют параметр, называемый ионной силой.

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

При разбавлении растворов  $I \rightarrow 0$ ,  $\gamma \rightarrow 1$ ,  $a \rightarrow c$



## Константа химического равновесия



Концентрационная  $K^c$

$$I = 0$$

Термодинамическая  $K^{T/\Delta}$

$$I \neq 0$$





# Равновесие в растворах комплексных

## □ соединений

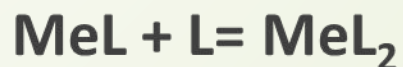


$$K^c = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{Me}][\text{L}]^n} = \beta_n(\text{MeL}_n)$$

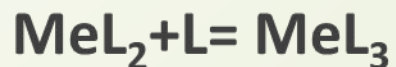
$\beta_n(\text{MeL}_n)$ - общая константа устойчивости комплекса



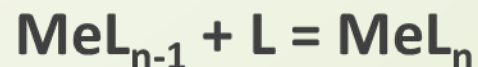
$$K_1 = \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}][\text{L}]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{MeL}_2]}{[\text{MeL}][\text{L}]}$$



$$K_3 = \frac{[\text{MeL}_3]}{[\text{MeL}_2][\text{L}]}$$



$$K_n = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{MeL}_{n-1}][\text{L}]}$$

$K_1, K_2, K_3 \dots K_n$  – ступенчатые константы устойчивости (образования)





$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}][\text{L}]}, \frac{[\text{MeL}_2]}{[\text{MeL}][\text{L}]} = \frac{[\text{MeL}_2]}{[\text{Me}][\text{L}]^2}$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

---

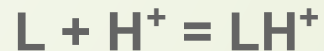
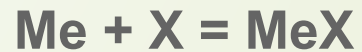
$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_n = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{Me}][\text{L}]^n}$$

Если в растворе комплексных соединений наблюдаются электростатические взаимодействия, т.е.  $I \neq 0$ , то состояние равновесия описывается термодинамической константой устойчивости

$$\beta^{T/D}(\text{MeL}) = \beta_n \frac{\gamma_{\text{MeL}_n}}{\gamma_{\text{Me}} \gamma_{\text{L}}^n}$$



Часто для описания равновесий реакций комплексообразования используют условные константы устойчивости. Такие константы применяют в тех случаях, если в растворе наряду с комплексообразованием протекают и другие процессы: образование осадка, протонирование лиганда и т.д.



Условная константа устойчивости комплекса  $ML_n$  связана с его концентрационной константой устойчивости уравнением:

$$\beta_n^{усл} = \beta_n / \alpha_1 \alpha_{2...} \alpha_n$$

$\alpha_1 \alpha_{2...} \alpha_n$  - коэффициенты возможных побочных реакций



# Константа устойчивости комплекса

$l = 0,$ Отсутствие побочных реакций-концентрационная $\beta_n$	$l \neq 0$ Термодинамическая $\beta^{T/D}$	Присутствие побочных реакций -условная $\beta_n^{усл}$
---	--	---



## Равновесие в гетерогенных системах

Гетерогенные системы – это системы, состоящие из двух или более фаз, разделенных поверхностью раздела



осадок      р-р      р-р

$$K^c = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n / [A_m B_n]$$

$$K^c [A_m B_n] = K_s(A_m B_n) = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

$K_s(A_m B_n)$  – произведение растворимости

Растворимость осадков можно сравнивать по произведению растворимости только в случае, если осадки образованы ионами одинаковой зарядности (AB).



Например,  $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$        $K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$

Для малорастворимых соединений типа  $A_m B_n$  необходимо рассчитывать растворимость  $S(A_m B_n)$ .

Растворимость – это концентрация ионов, образующих осадок, в его насыщенном растворе.

Для осадков типа AB:       $AB = [A^{n+}] + [B^{m-}]$

$S(AB) = [A^{n+}] = [B^{m-}]$ ,       $K_s(AB) = S^2$        $S(AB) = \sqrt{K_s(AB)}$

Для осадков типа  $A_m B_n$ :       $A_m B_n = m A^{n+} + n B^{m-}$

$[A^{n+}] = mS$ ,    $[B^{m-}] = nS$        $K_s(A_m B_n) = (mS)^m (nS)^n$        $S_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{\frac{K_s(A_m B_n)}{m^m \cdot n^n}}$



Пример:

Какая из малорастворимых солей более растворима в воде:  $\text{AgSCN}$  или  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  и во сколько раз?  $K_S(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$ ;  $K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$

Для  $\text{AgSCN}$  растворимость

$$S(\text{AgSCN}) = \sqrt{K_S(\text{AgSCN})} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}} \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Для  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  растворимость будет равна:

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[1+2]{\frac{K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{1 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$S(\text{AgSCN}) < S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$



Осадок образуется, если  $C_A \cdot C_B > K_s(AB)$

$C_A \cdot C_B = \text{ИП}$  – ионное произведение концентраций.

Условие  
образования  
осадков

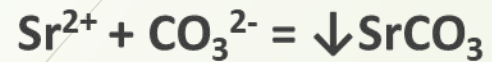
$\text{ИП} > K_s(AB)$  – осадок выпадает

$\text{ИП} < K_s(AB)$  – осадок не образуется





Пример. Образуется ли осадок  $\text{SrCO}_3$  при сливании 10 мл 0,01М раствора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и 15 мл 0,02М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?  $K_s(\text{SrCO}_3) = 1,1 \cdot 10^{-10}$



$$K_s(\text{SrCO}_3) = [\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

$$C_{\text{Sr}^{2+}} = 0,01 \text{ моль/л} \quad C_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,02 \text{ моль/л}$$

При сливании растворов общий объем полученного стал равен 25 мл.  
Следовательно,

$$C_{\text{Sr}^{2+}} = \frac{0,01 \cdot 10}{25} = 0,04 \text{ моль / л} \quad C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{0,02 \cdot 15}{25} = 0,012 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{Sr}^{2+}} C_{\text{CO}_3^{2-}} = \text{ИП} = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} = 4,8 \cdot 10^{-5} > 1,1 \cdot 10^{-9}, \text{ т.е. ИП} > K_s(\text{SrCO}_3)$$

Таким образом, раствор относительно ионов пересыщен, осадок  $\text{SrCO}_3$  выпадает.

