АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛЕКЦИЯ 2, часть 1

Химические равновесия в растворах

Лектор Семенова Ирина Николаевна

Константа химического равновесия

$$aA + bB = cC + dD$$

$$V_{пр} = V_{обр}$$

- 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

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

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

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

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

γ – коэффицент 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:

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

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 $I \to 0$, $\gamma \to 1$, $a \to c$

Константа химического равновесия

Концентрационная K^c	Термодинамическая $K^{т/д}$
$I = 0$	$I \neq 0$

Равновесие в растворах комплексных соединений

$Me + nL = MeL_n$ $\qquad K^c = \frac{[MeL_n]}{[Me][L]^n} = \beta_n(MeL_n)$

$\beta_n(MeL_n)$- общая константа устойчивости комплекса

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

$MeL + L = MeL_2$ $\qquad K_2 = \frac{[MeL_2]}{[MeL][L]}$

$MeL_2 + L = MeL_3$ $\qquad K_3 = \frac{[MeL_3]}{[MeL_2][L]}$

$MeL_{n-1} + L = MeL_n$ $\qquad K_n = \frac{[MeL_n]}{[MeL_{n-1}][L]}$

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

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[MeL]}{[Me][L]}, \frac{[MeL_2]}{[MeL][L]} = \frac{[MeL_2]}{[Me][L]^2}$$

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

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \ldots K_n = \frac{[MeL_n]}{[Me][L]^n}$$

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

$$\beta^{т/д}(MeL) = \beta_n \frac{\gamma_{MeL_n}}{\gamma_{Me}\gamma_L^n}$$

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.

$$Me + X = MeX$$

$$L + H^+ = LH^+$$

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

I = 0,	I ≠0	Присутствие побочных реакций -условная
Отсутствие побочных реакций- концентрационная β_n	Термодинамическая $\beta^{т/д}$	$\beta_n^{усл}$

Равновесие в гетерогенных системах

Г<u>етерогенные системы – это системы, состоящие из двух или более фаз, разделенных поверхностью раздела</u>

$$A_mB_n = mA^{n+} + nB^{m-}$$

осадок р-р р-р

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

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

$K_s(A_mB_n)$ – произведение растворимости

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

Например, $K_s(BaSO_4) = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$ $K_s(CaSO_4) = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$

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

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

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

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

Для осадков типа A_mB_n : $A_mB_n = mA^{n+} + nB^{m-}$

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

- Пример:

Какая из малорастворимых солей более растворима в воде: AgSCN или Ag_2CrO_4 и во сколько раз? $K_S(AgSCN)$ = $1{,}1 \cdot 10^{-12}$; $K_S(Ag_2CrO_4)$= $1{,}1 \cdot 10^{-12}$

Для AgSCN растворимость

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

Для Ag_2CrO_4 растворимость будет равна:

$$S(Ag_2CrO_4) = \sqrt[1+2]{\frac{K_S(Ag_2CrO_4)}{1^1 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{4}} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{моль/л}$$

$$S(AgSCN) < S(Ag_2CrO_4)$$

Условие образования осадков

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

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

ИП> $K_s(AB)$ – осадок выпадает

ИП< $K_s(AB)$ – осадок не образуется

Пример. **Образуется ли осадок $SrCO_3$ при сливании 10 мл 0,01М раствора $Sr(NO_3)_2$ и 15 мл 0,02М раствора Na_2CO_3 ? $K_S(SrCO_3) = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$**

$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} = \downarrow SrCO_3 \qquad K_S(SrCO_3) = [Sr^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$C_{Sr}^{2+} = 0{,}01 \text{ моль/л} \quad C_{CO3} = 0{,}02 \text{ моль/л}$$

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

$$C_{Sr}^{2+} = \frac{0.01 \cdot 10}{25} = 0{,}04 \text{ моль / л} \qquad C_{CO_3^{2-}} = \frac{0{,}02 \cdot 15}{25} = 0{,}012 \text{ моль/л}$$

$$C_{Sr^{2+}} C_{CO_3^{2-}} = \text{ИП} = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-2} = 4{,}8 \cdot 10^{-5} > 1{,}1 \cdot 10^{-9}, \text{ т.е ИП} > K_S(SrCO_3)$$

Таким образом, раствор относительно ионов пересыщен, осадок $SrCO_3$ выпадает.