

Лекция 2.

Общие теоретические основы аналитических методов.

Константы равновесия. Теория Дебая-Хюккеля. Ионная сила растворов.

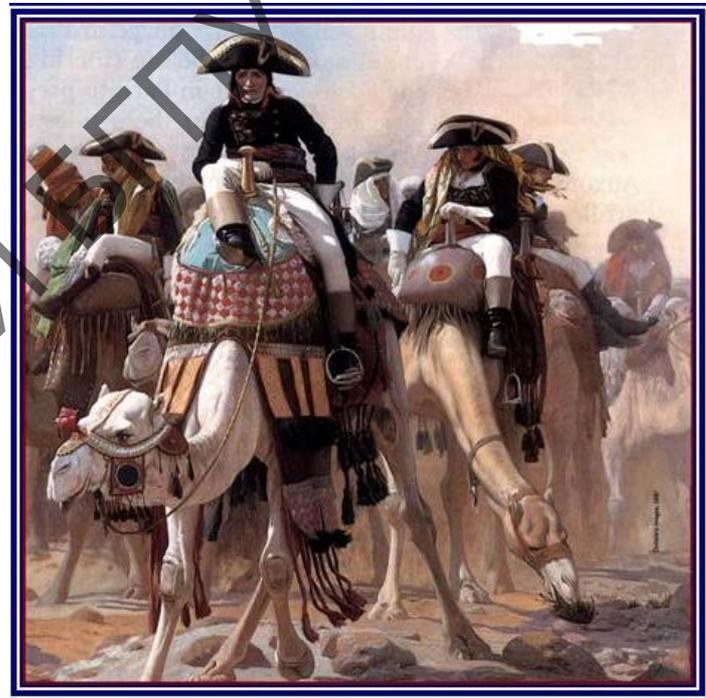
Доцент Козлова-Козыревская А.Л.

Обратимые химические реакции: история открытия

1803 г., К.Л.Бертолле

(Египет, экспедиция Наполеона)

Исследовал образование соды из известняка в
соленых озерах



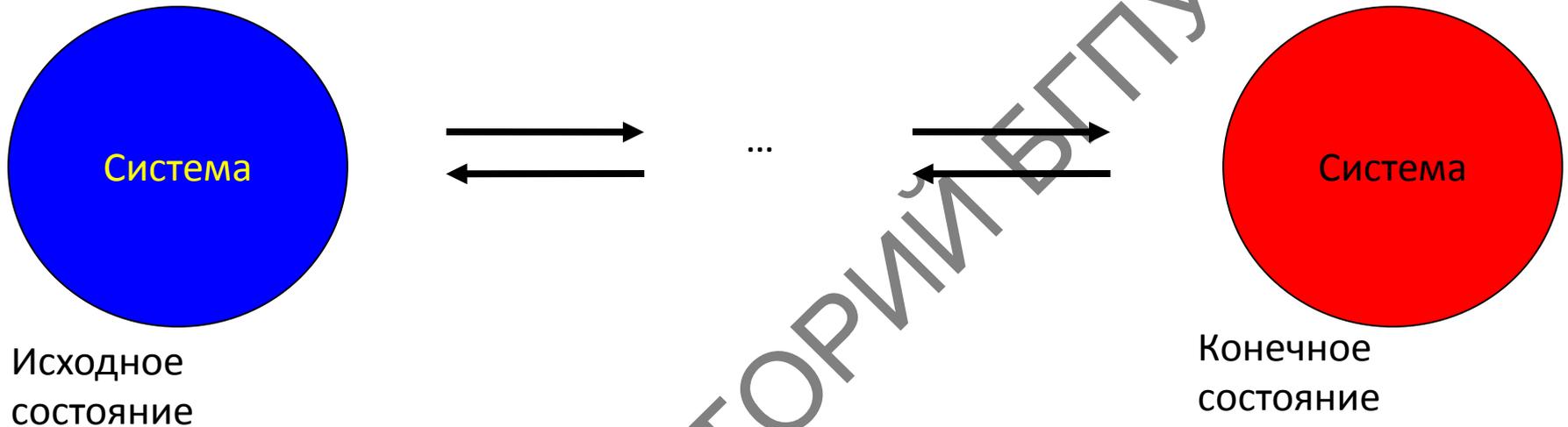
Обычно: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3$

В озерах – обратный процесс:

$2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3\downarrow + \text{CaCl}_2$

Причина: избыток NaCl

Обратимые и необратимые процессы



Процесс обратим, если:

1. Может вернуться в исходное состояние
2. Через **те же** промежуточные стадии
(*принцип микроскопической обратимости*)

Примеры необратимых реакций



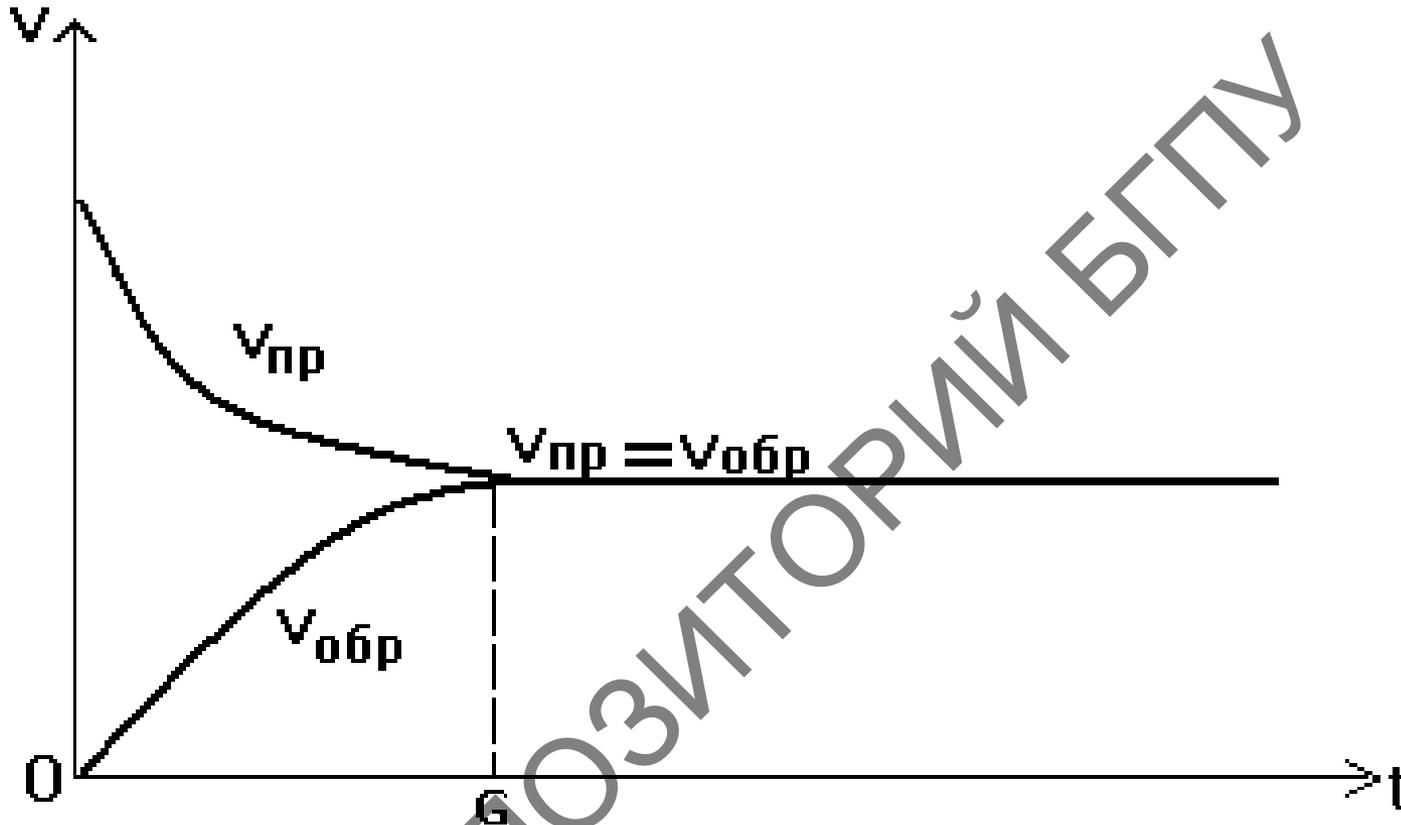
Разложение
взрывчатых
веществ



Горение органических веществ
 $(C_6H_{10}O_5)_n + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

Реально почти **любая** реакция обратима!

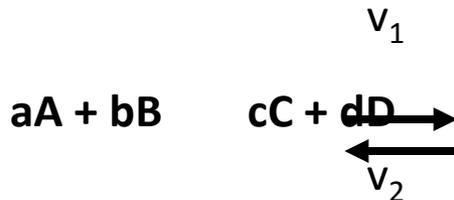
Химическое равновесие



Изменение во времени скорости прямой и обратной реакций до достижения состояния равновесия

**При равновесии скорость прямой реакции
равна скорости обратной реакции!**

ЗДМ для равновесия



При равновесии $v_1 = v_2$

Если реакции простые, то:

$$v_1 = k_{\text{пр}} C_A^a C_B^b, v_2 = k_{\text{обр}} C_C^c C_D^d$$

$$k_{\text{пр}} C_A^a C_B^b = k_{\text{обр}} C_C^c C_D^d$$

$$k_{\text{пр}} \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = k_{\text{обр}} \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Равновесные концентрации

константа
равновесия

$K =$



Верно и для простых, и для сложных реакций!

K – определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесного состояния.

Константа равновесия — величина, определяющая для данной химической реакции соотношение между термодинамическими активностями (либо, в зависимости от условий протекания реакции, парциальными давлениями, концентрациями) исходных веществ и продуктов в состоянии химического равновесия (в соответствии с законом действующих масс).

Зная константу равновесия реакции, можно рассчитать равновесный состав реагирующей смеси, предельный выход продуктов, определить направление протекания реакции.

При постоянной ионной силе раствора концентрационная константа равновесия K_c не зависит от концентраций реагентов, коэффициентов активности ионов, а зависит только от природы рассматриваемой системы и температуры, т.е. играет роль истинной константы равновесия.

Истинная термодинамическая константа равновесия зависит только от температуры. Константу равновесия, выраженную через концентрации частиц, называют концентрационной константой равновесия. Ее числовое значение зависит не только от температуры, но и от величины ионной силы раствора (I).

Условная константа равновесия выражается не через равновесные концентрации каждого участника реакции, а через их суммарные (аналитические) концентрации в растворе. Условная константа равновесия по форме напоминает концентрационную константу равновесия, однако она зависит от условий — от целого ряда параметров, таких, как температура, концентрации реагентов, ионная сила раствора, концентрации других веществ, присутствующих в растворе, pH раствора и т.д.

Ионы сильных электролитов в растворе взаимодействуют между собой за счет электростатических сил притяжения или отталкивания (*межионные взаимодействия*). При концентрации электролита ниже чем 10^{-4} моль/л эти взаимодействия пренебрежимо малы. Чем выше концентрация электролита, тем сильнее проявляются межионные взаимодействия.

При высоких концентрациях может происходить *ассоциация* ионов, в результате чего концентрация иона становится меньше, чем следует из формулы:

$$C_{\text{иона}} < C_0 \cdot \alpha \cdot n \quad (\text{для сильных электролитов } \alpha = 1)$$

В этих случаях вместо понятия «концентрация» используют понятие «активность».

Активность иона (a , моль/л) — это эффективная (кажущаяся) концентрация его, согласно которой он действует в химических реакциях. Активность характеризует активную концентрацию электролита в растворе, отражает суммарно все эффекты взаимодействия ионов в между собой и с молекулами растворителя. Активность является мерой реального поведения вещества в растворе. Активность обычно выражают в тех же единицах, что и концентрацию, например, в моль/л.

$$a = f \cdot C$$

где f — молярный коэффициент активности (**иногда встречается обозначение γ**), C — молярная концентрация (моль/л).

Например, в растворе хлороводородной кислоты HCl с концентрацией 0,1 моль/л: $C(\text{H}^+) = 0,1$ моль/л $a(\text{H}^+) = 0,083$ моль/л

Коэффициент активности (f) – это мера электростатических взаимодействий в растворе. Чем сильнее межионные взаимодействия, тем меньше значение f . Коэффициент активности характеризует степень отклонения поведения реального раствора от идеального. Коэффициент активности равен отношению активности к концентрации раствора.

Величина коэффициента активности зависит от концентрации электролита:

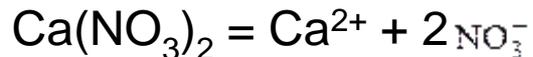
* – в курсе аналитической химии этот случай не рассматривается

Раствор	Концентрация	Коэффициент активности	Активность
очень разбавленный	$C \rightarrow 0$	$f = 1$	$a = C$
разбавленный	$C < 0,1 \text{ M}$	$f < 1$	$a < C$
Концентрированный*	$C > 1 \text{ M}$	$f > 1$	$a > C$

Расчет ионной силы раствора

Пример 1. Рассчитать ионную силу 0,1 моль/л раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Решение. Запишем уравнение диссоциации нитрата кальция:



Найдем концентрации обоих ионов по формуле:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = C(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,1 \text{ моль/л } (\alpha = 1 \text{ и } n = 1)$$

$$C(\text{NO}_3^-) = 2 \cdot C(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем ионную силу, создаваемую ионами кальция и нитрата, по формуле :

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot z_i^2)$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,03 \text{ моль/л.}$$

Ионная сила раствора. Правило ионной силы (или закон ионной силы Льюиса и Рендалла).

Концентрацию растворов сильных электролитов можно характеризовать не только активностью a , но и ионной силой. Активность a характеризует концентрацию одного электролита в растворе, а через ионную силу можно выразить концентрацию как одного, так и нескольких электролитов. Таким образом, ионная сила показывает суммарную концентрацию всех электролитов в растворе с учетом взаимодействия между ионами.

Ионная сила раствора (I , размерность концентрации) – это полусумма произведений концентраций всех ионов в растворе на квадрат их заряда.

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

где c_i – молярная концентрация i -го иона; z_i – заряд i -го иона.

Эмпирические уравнения для расчета коэффициентов активности:

1. *Предельный закон Дебая–Хюккеля:*

$$\lg \gamma = -0,5z^2\sqrt{I}$$

(применяется при $I \leq 0,01$ моль/л)

2. *Расширенное уравнение Дебая–Хюккеля:*

$$\lg \gamma = \frac{-0,5z^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

(применяется при $0,01 < I < 0,1$ моль/л) (1.5)

3. *Уравнение Дэвиса:*

$$\lg \gamma = \frac{-0,5z^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1z^2I$$

(при $0,1 < I < 0,5$ моль/л) (1.6)

Как следует из приведенных уравнений, величина f зависит от заряда иона z и ионной силы раствора I .

Впервые зависимость f от I была найдена в 1921 г. американскими учеными Льюисом и Рэндаллом, которые сформулировали закон, названный в их честь *законом ионной силы Льюиса и Рэндалла*: В достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности большинства одинаково заряженных ионов приблизительно одинаковы.