

Лекція 2. Хімічна рівновага.

План

1. Електростатична взаємодія.
2. Вплив хімічних взаємодій.

1. Електростатична взаємодія.

Кожен йон піддається впливу електростатичних сил притягування і відштовхування з боку інших йонів. Внаслідок цього концентрація йонів однакового заряду поблизу окремого йона зменшується, у той час як концентрація йонів протилежного знака збільшується. Таким чином, навколо йона утворюється йонна атмосфера, що впливає на поведінку йона. Характеристикою електростатичного поля у розчині є йонна сила (μ), що пов'язана з концентрацією йонів та їх зарядів (z) наступним співвідношенням:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 X_1^2 + C_2 X_2^2 + \dots + C_n X_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i X_i^2$$

Йонна сила визначає величину коефіцієнта активності йона γ_i . Виміряти величину γ індивідуального йона неможливо. Тому використовується середній коефіцієнт активності, γ_{\pm} :

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} \quad (\text{для бінарного електроліта}).$$

Зв'язок μ та γ дуже складний і для розведених розчинів подається формулами Дебая та Хюккеля:

$$-\lg \gamma_i = 0,5 Z_i^2 \sqrt{\mu} \quad (\text{при } C \leq 0,01 \text{ M.})$$

і більш складними співвідношеннями при $C > 0,01 \text{ M.}$

На практиці при оцінці коефіцієнта активності використовують наступні постулати, що спрощують розрахунки:

1. Коефіцієнти активності йонів рівного заряду незалежно від знаку та розміру приблизно рівні.
2. Розчини, що містять нейтральні молекули, можна вважати ідеальними ($\mu=0, \gamma=1$).

3. Розведені розчини електролітів наближаються до ідеальних ($\mu \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow 1$).

Тому при розрахунках γ_i можна використовувати таблиці, в яких, приведені значення для одно-, двух-, трьох-, чотирьох-зарядних іонів. Незалежно від типу йона.

Коефіцієнт активності відображає відхилення реальної системи від ідеальної і пов'язує концентрацію йона та його активність:

$$A_A = \gamma_A [A],$$

де $[A]$ – рівноважна концентрація йона А, α_A – його активність.

2. Вплив хімічних взаємодій

В розчинах йони можуть вступати в різноманітні реакції з іншими іонами та молекулами. У результаті таких взаємодій паралельно з головною хімічною реакцією у розчині можуть протікати побічні реакції :

$A+B = C+D$ – головна реакція;

$A+L = AL$ – побічна реакція.

Наприклад, у водному розчині Na_2SO_3 , поряд з реакцією дисоціації на йони Na^+ та SO_3^{2-} - головна реакція, можуть протікати побічні реакції з йонами водню, що потрапляють з води:

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ – головна реакція

$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_3^-$ (1)

$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ (2) Побічні реакції

У результаті у розчині присутні йони SO_3^{2-} , HSO_3^- , та H_2SO_3 .

У стані рівноваги між різноманітними формами одного і того ж компонента реакції встановлюється певне співвідношення. Концентрація

кожної проби називається рівноважною (позначається квадратними дужками, наприклад, $[A]$), а сумарна концентрація всіх форм – загальною, або аналітичною (позначається C). Рівноважна концентрація кожної з форм пов'язана з загальною концентрацією речовини за допомогою відповідних коефіцієнтів

$$[A] = \alpha_A C_A,$$

де α_A являє собою мольну долю кожної форми речовини A . Велечина зворотна, до α , називається коефіцієнтом побічної реакції. Для розрахунків рівноважних концентрацій (або мольних частин) можна використовувати умови матеріального балансу. Його зміст у тому, що загальна концентрація атомів даного типу рівна сумі концентрацій його рівноважних форм.

Наприклад, у розчині Na_2SO_3

$$C_s = [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SO}_3].$$

Рівноважна концентрація кожної з форм пов'язана з загальною концентрацією сульфїта натрія

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \alpha_{\text{SO}_3^{2-}} \cdot C; [\text{HSO}_3^-] = \alpha_{\text{HSO}_3^-} \cdot C; [\text{H}_2\text{SO}_3] = \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_3} \cdot C.$$

Для того, щоб знайти концентрацію будь-якої форми, необхідно виразити концентрації всіх форм через шукану концентрацію і константи побічних реакцій. У даному випадку константами побічних реакцій є константи дисоціації кислоти:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} ; - \text{ для реакції (1)}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} ; - \text{ для реакції (2)}$$

Звідси, якщо потрібно знайти $[\text{SO}_3^{2-}]$, покажемо $[\text{HSO}_3^-]$ та $[\text{H}_2\text{SO}_3]$ через $[\text{SO}_3^{2-}]$ і K_1 та K_2 :

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{K_2} \quad \text{та}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{K_1} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}]}{K_1 \cdot K_2}$$

Підставивши в рівняння матеріального балансу, отримаємо

$$c = [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}]}{K_1 \cdot K_2} = [\text{SO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right)$$

Звідси

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{c}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2}} = \frac{K_1 K_2 c}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

Аналогічним чином можна розрахувати концентрації HSO_3^- - йона та H_2SO_3 (зробіть це самі).

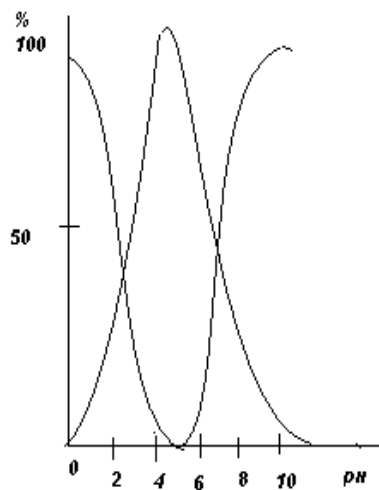
$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+] K_2 c}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{[\text{H}^+]^2 c}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

Як видно, знаменник в усіх виразах (позначимо його F) однаковий, що полегшує розрахунок. Враховуючи, що мольна доля дорівнює відношенню рівноважної концентрації до загальної, отримаємо

$$\alpha_{\text{SO}_3^{2-}} = \frac{K_1 K_2}{F}; \quad \alpha_{\text{HSO}_3^-} = \frac{[\text{H}^+] K_2}{F}; \quad \alpha_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{[\text{H}^+]^2}{F}$$

Якщо зобразити графічно залежність мольної долі від концентрації йона, що викликає побічну реакцію (у даному випадку - йона ванадію), то отримаємо діаграму розподілення (мал. 1), яка дозволяє отримати всі відомості про стан розчиненої речовини при будь-якій концентрації стороннього йону, що приймає участь у побічній реакції



Мал1. Діаграма розподілення рівноважних форм у розчині H_2SO_3

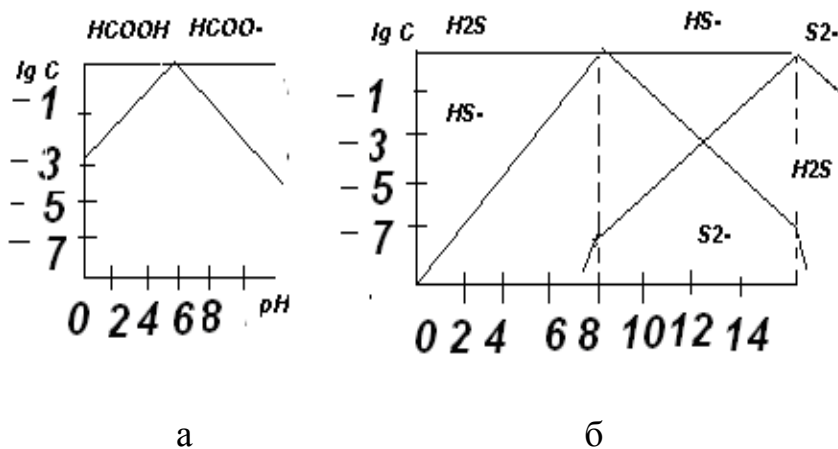
Розподільні діаграми можна побудувати для розчинів, де протікають будь-які типи хімічної рівноваги. Наприклад, у розчинах комплексних сполук вони виражають залежність мольних долей всіх комплексних форм від концентрації ліганда.

Для описання кислотно-основних та окисно-відновних систем використовують також концентраційно – логарифмічні діаграми, котрі являють собою залежність логарифма рівноважної концентрації компонентів від концентрації побудованої речовини, що приймає участь у побічній реакції.

Перевагами є легкість побудови та відсутність додаткових математичних розрахунків. На відміну від розподільних діаграм у даному випадку необхідно знати рівноважну концентрацію речовини. Діаграма для розчину слабкої кислоти (наприклад HA) являє собою прямі лінії з тангенсами кута нахилу 0, +1, -1, що перетинаються в характеризуючій точці з координатами $\text{pH} = \text{pK}$ та

$Ig [HA] = Ig C_{HA} - 0,3$. Таким чином для її побудови необхідно нанести характеристичну точку та провести відповідні прямі (наприклад, для 0.1 М розчину мурашиної кислоти необхідно нанести точку з координатами

$pH = pK_{HCOOH} = 3,75$ та $Ig [HCOOH] = IgC_{HCOOH} - 0,3 = - 1,3$, потім провести крізь неї прямі з кутом нахилу +1, -1, пряму з нахилом 0 крізь точку $IgC_{HCOOH} = -1, 0$ та з'єднують відрізки так, щоб вони перетинались в характеристичній точці (мал. 2,а). Для розчину кислоти H_2A необхідно нанести дві характеристичні точці ($pH = pK_1$ та $pH = pK_2$) (мал. 2, б).



Мал. 2. концентраційно – логарифмічні діаграми:

а – 0,1 М розчину мурашиної кислоти; б – 0,1 М розчину сірководневої кислоти.

Більш детально з побудовою концентраційно – логарифмічних діаграм можна ознайомитися у наведеній літературі.