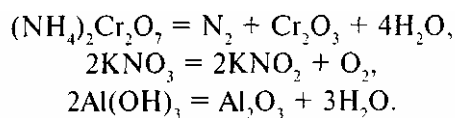


Лекція за темою

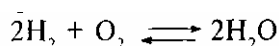
«Хімічна рівновага в гомогенній системі. Константа рівноваги. Закон діючих мас для слабких електролітів. Константа електролітичної дисоціації. Ступінь дисоціації. Закон розведення Оствальда»

Хімічні реакції бувають **оборотні** та **необоротні**. **Необоротні** реакції перебігають тільки в одному напрямку та проходять практично до кінця. Прикладом необоротних реакцій є реакції термічного розкладу амоній дихромату, калій нітрату, алюміній гідроксиду:



Кінцеві продукти цих реакцій неможливо сполучити між собою, щоб отримати вихідні речовини.

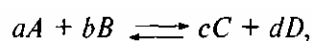
Оборотні реакції одночасно перебігають у двох взаємно протилежних напрямках і не проходять до кінця. *Наприклад, реакція утворення води:*



*при температурі декілька сотень градусів практично необоротна, тобто реакція відбувається з утворенням води ($v_2 = 0$). В цьому випадку повністю витрачаються водень і кисень. Але при 2000 °C починає відбуватися зворотна реакція-водяна пара помітно розкладається на водень та кисень. Оборотність процесу призводить до того, що швидкість прямої реакції, завдяки витраті водню та кисню, зменшується. Швидкість зворотної реакції (розкладання води) навпаки, збільшується. Через деякий час швидкість прямої реакції (v_1) стане рівною зворотній (v_2). Такий стан називають рухомою або динамічною **хімічною рівновагою**. За одиницю часу утворюється така кількість молекул води, яка розкладається на молекули водню та кисню.*

У стані рівноваги концентрації вихідних речовин та продуктів реакції за даних умов залишаються незмінними. Такі концентрації називають рівноважними, їх позначають не символом C , а формулою реагенту в квадратних дужках.

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є константа рівноваги K . Для реакції:



згідно з законом діючих мас, швидкість прямої v_1 та зворотної v_2 реакцій виражають

рівняннями:

$$\begin{aligned}V_1 &= k[A]^a[B]^b, \\V_2 &= k_1[C]^c[D]^d.\end{aligned}$$

У стані рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій однакові, тобто $v_1 = v_2$, отже можна прирівняти і праві частини рівняння:

$$\begin{aligned}k[A]^a[B]^b &= k_1[C]^c[D]^d \\ \text{або} \\ \frac{k_1}{k} &= \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}.\end{aligned}$$

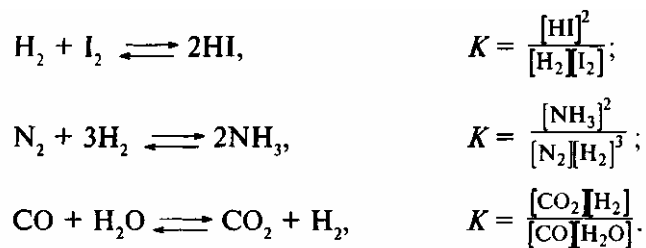
Відношення констант швидкості прямої та зворотної реакцій також є константою, її називають **константою рівноваги** даної реакції і позначають K .

$$\begin{aligned}K &= \frac{k}{k_1}, \text{ тоді} \\ K &= \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b},\end{aligned}$$

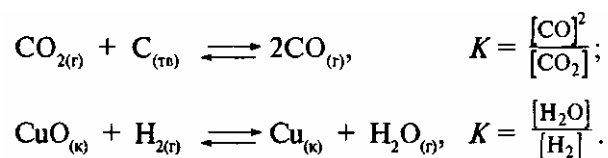
де $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ — рівноважні концентрації речовин A , B , C , D ; a , b , c , d — показники степені, які чисельно дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Права частина рівняння складається з рівноважних концентрацій, а ліва — з постійної за даної температури величини.

Кожна рухома хімічна рівновага характеризується своєю константою, яка не залежить від концентрації реагуючих речовин, оскільки величини k та k_1 , відношенням яких вона є, від концентрації не залежать. Значення константи рівноваги знаходять на основі експериментальних даних або обчислюють. Вирази констант рівноваги деяких гомогенних реакцій наведені нижче:



Для гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги, аналогічно виразу закону діяння мас, входять концентрації лише тих речовин, які перебувають у тазовій або рідкій фазах:



Величина константи рівноваги залежить від природи реагуючих речовин і температури. Константа рівноваги визначає глибину перебігу процесу в момент досягнення стану рівноваги. Чим більша величина K , тим повніше взаємодіють речовини.

З константою рівноваги пов'язані більшість обчислень: рівноважних, вихідних концентрацій тощо.

Рівноважна система характеризується константою рівноваги та енергією Гіббса ($\Delta G = 0$). Зв'язок між стандартною зміною енергії Гіббса та величиною константи хімічної рівноваги дає термодинаміка:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K.$$

Закон діяння мас для оборотних хімічних реакцій формулюють таким чином: **константа хімічної рівноваги прямо пропорційна добутку концентрацій продуктів реакції та зворотно пропорційна добутку концентрацій вихідних речовин.** Концентрації записують у степені, яка дорівнює їх стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Рівновага у розчинах слабких електролітів

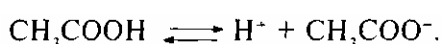
Слабкі електроліти у розчинах лише частково дисоціюють на іони. Тобто, лише незначна кількість молекул розчиненої речовини розпадається на іони. Процес дисоціації є оборотним, оскільки через деякий час у розчині встановлюється рівновага між молекулами речовини та іонами, на які вони розпадаються. Число дисоційованих за одиницю часу молекул розчиненої речовини дорівнює числу молекул, утворених із іонів внаслідок взаємодії. Такий рівноважний процес підлягає закону діяння мас, тому записують вираз для **константи рівноваги**, яку для процесу дисоціації кислот та основ називають константою дисоціації (константою іонізації). Перевага віддається терміну «константа дисоціації», оскільки іонізація молекул слабого електроліту відображає лише процес зміщення електронної хмари полярного ковалентного зв'язку, внаслідок дії молекул розчинника, тобто процес іонізації зв'язку, який зумовлює наступну дисоціацію (розпад) молекул на іони. Для рівняння дисоціації слабого електроліту КА:



Вираз для константи дисоціації має вигляд:

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]},$$

де $[K^+]$, $[A^-]$ — рівноважні концентрації катіона та аніона в розчині, $[KA]$ — рівноважна концентрація недисоційованих молекул. Подібно до ступеня дисоціації, константа дисоціації є кількісною мірою дисоціації електроліту. **Чим більше значення константи дисоціації електроліту, тим краще він дисоціює у розчині і тим більша концентрація його іонів. Константна дисоціація не залежить від концентрації електроліту.** Вона змінюється залежно від температури, природи розчинника та розчиненої речовини. Константа дисоціації має розмірність концентрації-моль/л. Для рівняння електролітичної дисоціації оцтової кислоти:



вираз для константи дисоціації має вигляд:

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

Якщо позначити вихідну молярну концентрацію оцтової кислоти через C_M , а ступінь її дисоціації для цієї концентрації через α , то після встановлення у розчині рівноваги електролітичної дисоціації, концентрація катіонів водню і ацетат-іонів дорівнює:

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha C_M,$$

а концентрація недисоційованих молекул

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_M - \alpha C_M = (1 - \alpha)C_M.$$

Якщо підставити значення рівноважної концентрації відповідних іонів та молекул у вираз для константи дисоціації, одержують:

$$K_d = \frac{\alpha C_M \alpha C_M}{(1 - \alpha)C_M} = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha}.$$

Оскільки у розчинах слабких електролітів середніх концентрацій ступінь дисоціації досить малий, то $1 - \alpha \approx 1$. Тоді

$$K_d = \alpha^2 C_M.$$

Наведена формула для обчислення K_d є **математичним виразом закону розведення Оствальда**. Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації розчину:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}$$

і показує, що із збільшенням концентрації розчину, ступінь дисоціації електроліту зменшується.

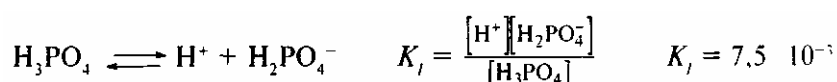
Користуючись математичним виразом закону розведення Оствальда, обчислюють кислотність середовища слабого електроліту:

$$[\text{H}^+] = \alpha C_M \text{ або } [\text{H}^+] = C_M \sqrt{\frac{K_A}{C_M}} = \sqrt{K_A C_M}.$$

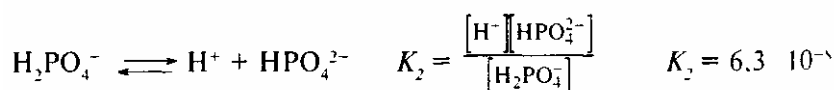
Аналогічно

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B C_M}.$$

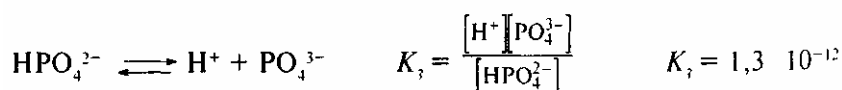
Оскільки багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасте, для кожного ступеня їх дисоціації можна записати вираз константи дисоціації та обчислити її значення. Так, ортофосфорна кислота має три ступені дисоціації і відповідно три константи дисоціації:



I ступінь,



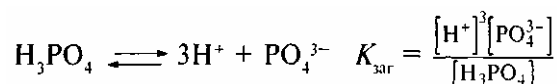
II ступінь,



III ступінь.

У розчинах багатоосновних кислот та багатокислотних основ **найбільша концентрація іонів зумовлена першим ступенем дисоціації**. Тому за першим ступенем дисоціації у розчинах багатоосновних кислот утворюється найбільша концентрація іонів водню. Відповідно $K_1 > K_2 > K_3$, тобто перша константа дисоціації більша за другу, а друга більша за третю.

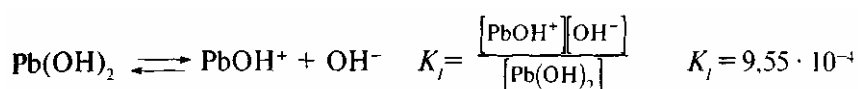
Сумарна константа дисоціації ортофосфоруної кислоти має вигляд:



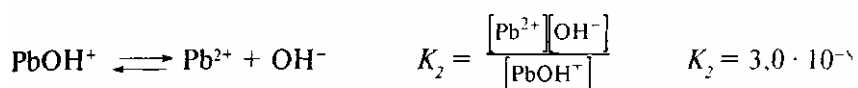
і дорівнює добутку ступінчастих констант дисоціації:

$$K_{\text{заг}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,3 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-12} = 6,1 \cdot 10^{-22}$$

Багатокислотні основи також дисоціюють ступінчасте:



I ступінь,



II ступінь.

Іноді замість констант дисоціації кислот і основ використовують значення pK , тобто десяткові логарифми їх констант дисоціації з протилежним знаком:

$$pK = -\lg K_d$$

Наприклад, $pK \text{ H}_3\text{PO}_4 = -\lg 6,1 \cdot 10^{-22} = 22 - 0,78 = 21,22$. Інколи константу дисоціації кислот записують з індексом a , а основ — з індексом b . Наприклад, константу дисоціації оцтової кислоти записують $K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}$ відповідно $pK_a = 4,7$.

Константи дисоціації деяких слабких електролітів наведені у таблиці 1.

Константи дисоціації кислот та основ у водних розчинах при 25 °C

Назва кислоти	Формула	Константа дисоціації кислоти (K_a)	$pK_a = -\lg K_a$
Азотиста	HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	4,59
Борна (мета)	HBO_2	$7,5 \cdot 10^{-10}$	9,12
Борна (орто)	H_2BO_3	$K_1 5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Борна (тетра)	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K_1 5,8 \cdot 10^{-7}$ $K_2 2,0 \cdot 10^{-3}$	3,74 7,70
Бромнуватиста	HBrO	$2,1 \cdot 10^{-9}$	8,68
Кремнієва (мета)	H_2SiO_3	$K_1 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 1,6 \cdot 10^{-12}$	9,66 11,80
Мурашина	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74

Назва кислоти	Формула	Константа дисоціації кислоти (K_a)	$pK_a = -\lg K_a$
Пероксоднева	H_2O_2	$K_1 2,6 \cdot 10^{-12}$	11,58
Сірчиста	H_2SO_3	$K_1 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 6,3 \cdot 10^{-8}$	1,50 7,21
Сірководнева	H_2S	$K_1 6,0 \cdot 10^{-8}$ $K_2 1,0 \cdot 10^{-14}$	7,22 14,00
Вугільна	H_2CO_3	$K_1 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 4,7 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,33
Оцтова	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Хлорнуватиста	HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Фосфорна (орто)	H_3PO_4	$K_1 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 1,3 \cdot 10^{-12}$	2,12 7,20 11,89
Ціановоднева	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
Щавлева	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 5,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 5,4 \cdot 10^{-5}$	1,27 4,27

Назва основи	Формула	Константа дисоціації основи (K_b)	$pK_b = -\lg K_b$
Аміак (розчин)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Гідразин (розчин)	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гідроксид алюмінію	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K, 1,4 \cdot 10^{-9}$	8,86
Гідроксид барію	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$K, 2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Гідроксид заліза(II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$K, 1,3 \cdot 10^{-14}$	3,89
Гідроксид заліза(III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K, 1,8 \cdot 10^{-31}$ $K, 1,35 \cdot 10^{-11}$	10,74 11,87
Гідроксид кальцію	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$K, 4,0 \cdot 10^{-13}$	1,40
Гідроксид магнію	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$K, 2,5 \cdot 10^{-11}$	2,60
Гідроксид міді(II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$K, 3,4 \cdot 10^{-10}$	6,47
Гідроксид свинцю(II)	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K, 9,55 \cdot 10^{-14}$ $K, 3,0 \cdot 10^{-13}$	3,02 7,52
Гідроксид срібла(I)	AgOH	$5,0 \cdot 10^{-10}$	2,30
Гідроксид хрому(III)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$K, 1,02 \cdot 10^{-11}$	9,99
Гідроксид цинку	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K, 4 \cdot 10^{-17}$	4,4