

543.061

Д31

**МІНІСТЕРСТВО НАРОДНОЇ ОСВІТИ УРСР  
КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ**

**О. І. ДЕМЧЕНКО**

**ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС ЯК ТЕОРЕТИЧНА ОСНОВА  
ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ**

**Лекція**

**КРИВИЙ РІГ 1991**

543.061  
Д 31

МІНІСТЕРСТВО НАРОДНОЇ ОСВІТИ УРСР  
КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ

О.І.Демченко

ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС ЯК ТЕОРЕТИЧНА ОСНОВА  
ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

Л е к ц і я

для студентів педагогічного інституту  
спеціальності ОІ.09.00 "Біологія і хімія"

Затверджено вченою радою інституту

Кривий Ріг КДПІ 1991

Демченко О.І. Закон діючих мас як теоретична основа якісного аналізу: Лекція для студентів педагогічного інституту спеціальності 01.09.00 "Біологія і хімія". - Кривий Ріг: КДПІ, 1991. - II с.

Відповідно до програми курсу аналітичної хімії показано теоретичне значення закону дії мас та його застосування при розв'язанні окремих практичних задач якісного аналізу. Розглянуто хімічну рівновагу та буферні розчини у світлі закону дії мас, їх використання у якісному аналізі.

Призначається для використання при читанні лекцій з аналітичної хімії і може бути рекомендована студентам, які навчаються на стаціонарному та заочному відділеннях вузів, для самостійної роботи.

Рецензенти: канд. пед. наук доц. О.М.Дроздов  
канд. техн. наук доц. М.К.Дзюба

Бібліогр. : 5 назв.

Обговорено кафедров хімії. Протокол № 4 від 21.12.90.

С

Криворізький державний  
педагогічний інститут, 1991

Мета лекції:

1. З'ясувати основні положення закону діючих мас.
2. Показати використання закону діючих мас в якісному аналізі.

Питання до теми

1. Сутність закону діючих мас.
2. Закон діючих мас і оборотні реакції.
3. Закон діючих мас і буферні розчини.

Вчення про швидкість хімічних реакцій та про залежність швидкості реакції від впливу різних факторів називається хімічною кінетикою.

Швидкість хімічної реакції можна виразити кількісною зміною концентрації реагуючих речовин за одиницю часу, тобто:

$$\frac{C_0 - C}{t_2 - t_1} = \nu,$$

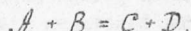
де  $C_0$  і  $C$  - початкова і кінцева концентрації відповідно реагуючої речовини;

$t_1$  і  $t_2$  - час початку і кінця спостереження.

Концентрацію реагуючих речовин виражають числом молів у літрі, а час - у секундах.

Отже, швидкість хімічної реакції вимірюється кількістю речовин, які прореагували за одиницю часу, яка залежить від хімічної індивідуальності реагуючих речовин, їх концентрації і температури, а також тиску і застосованих каталізаторів. Вперше вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість хімічної реакції відмітив Микола Миколайович Бекетов. Закономірність, що одержала назву закону діючих мас, сформулювали норвезькі вчені К.Гульдберг і П.Вааге /1867 р./ таким чином: швидкість хімічної реакції прямо пропорційна діючим масам, тобто концентраціям реагуючих речовин.

Зміст закону з'ясуємо на прикладі оборотної реакції:



Хімічна взаємодія між молекулами або іонами може відбуватися лише при їх зіткненні. Очевидно, імовірність цих зіткнень буде пропорційною концентрації реагуючих речовин, тобто кількості частинок в одиниці об'єму. Тому швидкість хімічної реакції зростатиме із збільшенням концентрації речовин  $A$  і  $B$  або буде пропорційною добутку їх концентрацій:

$$v_1 = k_1 [A][B],$$

де  $k_1$  - коефіцієнт пропорційності /константа швидкості/ - швидкість хімічної реакції при концентрації реагуючих речовин 1 моль.

При взаємодії речовин  $A$  і  $B$  їх концентрації зменшуються, тому швидкість прямої реакції з часом знижується.

Навпаки, концентрація речовин  $C$  і  $D$  в процесі реакції збільшується. Відповідно до цього поступово зростає швидкість зворотної реакції, що також визначається добутком концентрації речовин  $C$  і  $D$ :

$$v_2 = k_2 [C][D].$$

Через деякий час повинен настати момент, коли швидкості прямої і зворотної реакції зрівняються, тобто число частинок речовин  $A$  і  $B$ , які прореагують між собою за одиницю часу, дорівнюватиме числу частинок речовин  $C$  і  $D$ , які взаємодіють одна з одною за той самий відрізок часу:

$$v_1 = v_2.$$

Наступає хімічна рівновага. Такий стан характеризується тим, що концентрації вихідних речовин і продуктів реакції при сталій температурі і тискові залишаються постійними:

$$k_1 [A][B] = k_2 [C][D].$$

Щоб визначити, в яку сторону зміщена рівновага, необхідно розрахувати відношення кінцевих речовин до вихідних:

$$\frac{[D][C]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_2} = K,$$

де  $K$  - константа хімічної рівноваги - постійна величина.

Константа хімічної рівноваги показує, у скільки разів швидкість прямої реакції при постійних умовах перевищує швидкість зворотної реакції. Числове значення константи хімічної рівноваги

залежить від змін температури, але не залежить від концентрації вихідних та кінцевих речовин.

Використовуючи числове значення рівноваги, можна визначити напрямок перебігу хімічної реакції.

Якщо  $K$  більше одиниці - протікає пряма реакція, а якщо менше одиниці - зворотна.

Наприклад, якщо  $K = 10^{-6}$ , то це свідчить, що добуток рівноважних концентрацій продуктів реакції в 1 000 000 разів менший добутку концентрацій вихідних речовин. Отже, рівновага зміщена в лівий бік, перебіг реакції відбуватиметься справа наліво. Якщо  $K = 10^3$ , то за даними умовами пряма реакція перебігає в 1000 разів швидше зворотної.

Виходячи з останнього математичного рівняння, закон діючих мас стосовно до рівноважного стану для оборотних реакцій можна сформулювати в загальному вигляді так: в момент встановлення хімічної рівноваги відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій реагуючих речовин є величина стала.

Проте це не означає, що хімічна реакція припиняється. Хімічна рівновага є рівновагою динамічною, під час якої взаємодія між речовинами  $A$ ,  $B$ ,  $C$  і  $D$  продовжується, але швидкості прямої і зворотної реакцій однакові, тобто скільки частинок  $A$  і  $B$  вступає в реакцію за одиницю часу, стільки ж їх і утворюється протягом того самого часу в результаті взаємодії речовин  $C$  і  $D$ .

Для реакції, коли стехіометричні коефіцієнти реагуючих речовин не дорівнюють одиниці:



Математичний вираз закону діючих мас має такий вигляд:

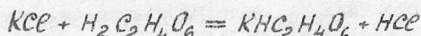
$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K.$$

Отже, концентрації реагуючих речовин треба піднести до ступенів, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам учасників хімічної реакції.

Закон діючих мас має велике значення в якісному аналізі. Вся теорія такого аналізу є послідовне застосування закону діючих мас до різних видів рівноважних хімічних процесів. Кожна аналітична реакція є оборотною, тільки у багатьох випадках реакція зворотна



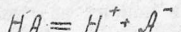
проявляється в незначній мірі і її часто не враховують. Наприклад, реакція відкриття катіонів калію дією винної кислоти:



- типовий приклад оборотної реакції. В результаті взаємодії хлориду калію і винної кислоти утворюється білий кристалічний осад гідротартрату калію /за яким ми і відмічаємо наявність іонів калію/ і соляна кислота, яка в міру накопичення взаємодіє з гідротартратом калію і призводить до утворення вихідних речовин.

Використовуючи закон діючих мас, обчислюють константи дисоціації води, кислот, лугів, рН буферної суміші.

Відомо, що буферними розчинами називають розчини суміші слабкої кислоти /або слабкої основи/ та її солі. Слабкі кислоти /чи слабкі основи/ у водних розчинах частково дисоціюють на іони:



На основі закону діючих мас константа дисоціації кислоти матиме вигляд:

$$K_{дис} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

У розчині буферної суміші крім вільної слабкої кислоти є ще сіль, яка практично повністю дисоціює на іони. Аніони, які утворюються в результаті дисоціації солі, значно зменшують дисоціацію слабкої кислоти. Тому можна допустити, що в розчинах суміші слабкої кислоти і її солі концентрація аніонів практично дорівнюватиме концентрації солі  $[A^-] = C_{солі}$ . З іншого боку, очевидно, справедливим буде також припущення, що концентрація недисоційованих молекул практично дорівнюватиме загальній концентрації кислоти:

$[HA] = C_{кисл}$ . Підставляючи ці значення в рівняння константи дисоціації, дістанемо:

$$K_{кисл} = \frac{[H^+] \cdot C_{солі}}{C_{кисл}}$$

звідки

$$[H^+] = \frac{K_{кисл} \cdot C_{кисл}}{C_{солі}}$$

Логарифмувши цей вираз, дістанемо

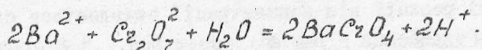
$$Eg [H^+] = Eg K_{кисл} + Eg \frac{C_{кисл}}{C_{солі}}$$

або

$$pH = pK_{кисл} + Eg \frac{C_{кисл}}{C_{солі}}$$

З цього рівняння видно, що pH буферного розчину залежить лише від співвідношення концентрації солі і кислоти і не залежить від розведення.

Буферні розчини часто застосовують в якісному аналізі, коли треба провести реакцію за визначеною величиною концентрації водневих іонів. Так, іони барію виявляються в присутності іонів стронцію за допомогою осадження розчином біхромату калію, який утворює осад  $BaCrO_4$  жовтого кольору. Реакція відбувається за таким рівнянням:



З рівняння видно, що одним із продуктів реакції є іони  $H^+$ . Осад хромату барію розчиняється в кислоті, і тому наведена реакція не доходить до кінця: частина іонів барію залишається в розчині. Повне осадження барію можливе лише після нейтралізації розчину. Використовувати для цього розчин їдкого лугу не можна, бо в лужному розчині осаджуватиметься хромат стронцію. Тому іони водню зв'яжуть, додаючи розчин ацетату натрію. Утвориться буферна суміш, яка складається з оцтовокислого натрію й оцтової кислоти, pH якої близьке до 5. За такої кислотності іони барію повністю осаджуються, тоді як іони стронцію залишаються в розчині.

Закон діючих мас має велике значення для кількісного аналізу, коли треба обчислити концентрації однієї або всіх реагуючих речовин у стані рівноваги. Це легко зробити, якщо відомі числове значення рівноважної константи і початкові концентрації реагуючих речовин; і, навпаки, виходячи із концентрацій, можна визначити константу.

Наприклад, при певній температурі встановлюється рівновага для реакції  $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$  при таких концентраціях:  $[NO_2] = 0,06$  моль/л;  $[NO] = 0,24$  моль/л;  $[O_2] = 0,12$  моль/л. Треба обчислити константу рівноваги і вихідну концентрацію  $[NO_2]$ .



Розв'язання. Згідно із законом діючих мас константу рівноваги обчислимо підстановкою даних задачі в рівняння стану рівноваги

$$K = \frac{[NO]^2 [O_2]}{[NO_2]^2} = \frac{0,24^2 \cdot 0,12}{0,06^2} = 1,92.$$

Вихідну концентрацію знаходимо з таких даних: з рівняння реакції видно, що кількість  $NO_2$ , витраченого на утворення 0,24 моль/л, дорівнюватиме 0,24 моль/л, а залишилось у рівноважній суміші 0,06 моль/л. Отже, концентрація  $NO_2$  до реакції була: 0,06 + 0,24 = 0,3 моль/л.

Закон діючих мас чітко спрацьовує в ідеальних газових системах та розведених розчинах для хімічних реакцій, у рівняннях яких сума коефіцієнтів реагуючих речовин не перевищує чотирьох. Якщо ж реакція відбувається між великою кількістю молекул реагуючих речовин, то, як правило, вона не є одностадійною, а тому і залежність швидкості реакції від концентрації виявляється складнішою, ніж за законом Гульдберга - Вааге.

При переході до концентрованих розчинів імовірність зустрічей, і, отже, здатність до хімічної взаємодії між окремими частинками, зростає не прямо пропорційно збільшенню концентрації речовини, а в меншій мірі, тому що рух частинок уповільнюється під впливом міжмолекулярних або електричних сил. У цих випадках здатність частинок до взаємодії зумовлена не їх загальною концентрацією, а так званом "діючою масою", або активною концентрацією, чи просто активністю.

Відомо, що активність за величиною менша від концентрації і зв'язана з нею таким співвідношенням:

$$a = fc,$$

де  $a$  - активність речовини;

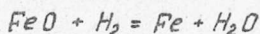
$f$  - коефіцієнт активності, який є числом, меншим за одиницю;

$c$  - концентрація.

Отже, закон діючих мас справедливий тільки для дуже розведених розчинів, для яких можна вважати, що коефіцієнт активності дорівнює одиниці, а активність - концентрації. В інших випадках у математичний вираз закону діючих мас треба ставити замість концентрації активність.

Закономірності, які визначають перебіг реакції в гомогенних

/однорідних/ системах, не повністю поширюються на гетерогенні системи. Взаємодія на межі поділу фаз газ - тверде тіло може відбуватися лише на поверхні поділу фаз. Отже, концентрація твердої речовини в цілому /маса твердої фази/ не впливає на швидкість реакції. Наприклад, при відновленні оксиду заліза /П/ воднем



швидкість реакції пропорційна тільки концентрації водню, тобто

$$v = k [\text{H}_2].$$

Зрозуміло, що такий вираз швидкості реакції в гетерогенній системі має достатню точність при незмінності поверхні твердої /або рідкої/ фази, оскільки в гетерогенних системах інтенсивність взаємодії реагуючих речовин залежить від величини поверхні.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Логинов Н.Я., Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. - М.: Просвещение, 1979. - С.39-95.
2. Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. - Київ: Вища шк., 1969. - С.18-42.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. - М.: Химия, 1970. - Т.І. - С.23 - 50.
4. Химия: Справ. изд. / В.Шретер, К.-Х.Лаутеншлегер, Х.Бибрак и др.; Пер.с нем. - М.: Химия, 1969. - С.244 - 258.
5. Романова Н.В., Мадлюшицький І.П. Загальна та неорганічна хімія: практикум. - Київ: Вища шк., 1977. - С.49 - 57.

Навчальне видання

ДЕМЧЕНКО Олександр Іванович

ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС ЯК ТВОРЕТИЧНА ОСНОВА  
ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

Л е к ц і я

для студентів педагогічного інституту  
спеціальності 01.09.00 "Біологія і хімія"

Відповідальний випусковий Г.І.Блізаров

Редактор Л.А.Домагька

Технічний редактор Л.К.Меренкова

Коректор О.Т.Хоруженко

План 1991, поз. 33

Підп. до друку 29.05.91. Формат 60x84<sup>I</sup>/16. Папір друк. № .  
Друк офсетний. Умовн.-друк.арк. 0,69. Умовн.фарбо-відб.0,69.  
Облік.-вид.арк. 0,45. Вид. № 1287. Тираж 100 прим. Зам. № 1974.  
Ціна 5 к.

---

КДПІ. 324086, Кривий Ріг, просп. Гагаріна, 54.

---

Харківське міжвузівське середнє поліграфічне підприємство.  
310093, Харків, вул. Свердлова, 115.