

# **Основные законы и теории, лежащие в основе аналитической химии**

Законы стехиометрии

Теория ионных равновесий  
(ТИР)

Периодический закон Д.И.  
Менделеева

# Законы стехиометрии

1. Закон сохранения массы (1748 г., М.В. Ломоносов, 1789 г., Лавуазье).
2. Закон постоянства состава (1801 г., Ж. Пруст).
3. Закон кратных отношений (1803 г., Д. Дальтон).
4. Закон эквивалентов (1803 г., И.Рихтер).
5. Закон Авогадро (1810 (11) г.).

## ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ

### 1789

Проанализировав результаты собственных исследований количественного состава веществ и соотношения масс реагентов и продуктов реакции, а также результаты подобных исследований других учёных, Лавуазье показал, что во всех случаях масса веществ в ходе химических реакций не изменяется



*«Можно принять в качестве принципа, что во всякой операции количество материи одинаково до и после опыта, что качество и количество начал остаются теми же самими.»*

**ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ  
МАССЫ 1789**

*Антуан Лоран Лавуазье  
(1743-1794)*

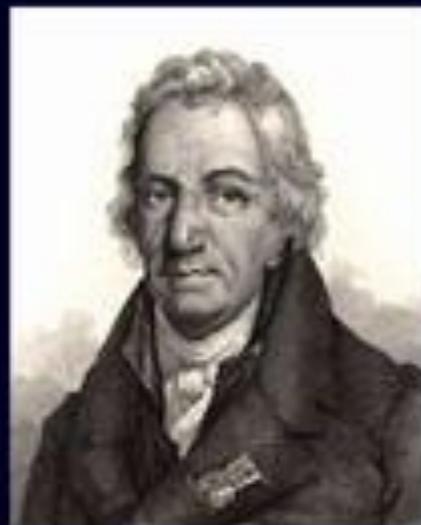


За законом сохранения массы последовал целый ряд новых количественных закономерностей – *стехиометрические законы*

Дискуссия о постоянстве состава соединений (1801-1808)

*Клод Луи Бертолле*  
*(1748-1822)*

«Опыт химической статики»  
1803 г.



Предположил, что элементы могут соединяться друг с другом в любых пропорциях в зависимости от массы реагирующих веществ

*В начале XIX в. дискуссия завершилась в пользу Пруста и закон постоянства состава получил признание большинства химиков*

# Пруст Жозеф Луи (1754-1828 г.)



## ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА СОСТАВА

1799-1806

*Жозеф Луи Пруст*  
(1754-1828)

С помощью тщательных анализов установил, что отношение количеств элементов в составе соединения всегда постоянно



*«...Всегда неизменные отношения, эти постоянные признаки, характеризующие истинные соединения, как искусственно полученные, так и природные...»*

***Стехиометрия - это совокупность расчетов, основанных на химических формулах и уравнениях реакций.***

- **Правило, вытекающее из законов стехиометрии:** количества веществ, вступивших в реакцию или образовавшихся в результате реакции, записанных в уравнении справа и слева, относятся друг к другу как их стехиометрические коэффициенты

# Следствие из правила

Для расчета концентрации вещества, вступившего или образовавшегося, необходимо и достаточно знать *концентрацию* какого-либо вещества (вступившего или образовавшегося).

Эту концентрацию необходимо разделить на коэффициент, стоящий перед данным веществом, и умножить на коэффициент, стоящий перед веществом, концентрацию которого хотим определить.

# ЗАКОН КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЙ

1803

*Джон Дальтон*  
(1766-1844)



В различных соединениях двух элементов на одно и то же количество одного элемента приходятся количества другого, относящиеся между собой как простые целые числа

**CO**

**CO<sub>2</sub>**

$$m(\text{C}) : m(\text{O}) = 1 : 1.33$$

$$m(\text{C}) : m(\text{O}) = 1 : 2.66$$

$$1.33 : 2.66 = 1 : 2$$

## ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

1791-1798

*Иеремия Вениамин Рихтер  
(1762-1807)*

«Начала стехиометрии, или способ  
измерения химических элементов»  
1793 г.



При образовании соединений элементы  
вступают во взаимодействие в строго  
определённых пропорциях

1802 г. - таблица химических эквивалентов  
(составил Г.Э.Фишер на основе данных Рихтера)

# ГИПОТЕЗА АВОГАДРО

1811

*Амедео Авогадро  
(1776-1856)*

«Равные объёмы газов при одинаковых давлении и температуре содержат одинаковое число молекул...



Плотность газов служит мерой массы их молекул и отношение объёмов при соединении суть не что иное, как отношение между числом молекул, соединяющихся между собой при образовании сложной молекулы»

В XIX в. сосуществовали два различных взгляда на природу растворов:

**Бертолле:**

растворы –  
неопределённые  
(нестехиометрические)  
химические  
соединения

**Химическая  
теория:**

Качественное  
объяснение тепловых и  
объёмных эффектов при  
растворении

**Берцелиус:**

растворы –  
механические смеси,  
при образовании  
которых не действуют  
силы сродства

**Физическая  
теория:**

Количественное  
описание некоторых  
свойств разбавленных  
растворов

## Учение о растворах

Начало систематических исследований растворов – 1730-е гг.

*Рене Антуан  
Реомюр (1683-1757)*



*Герман Бургаве  
(1668-1738)*



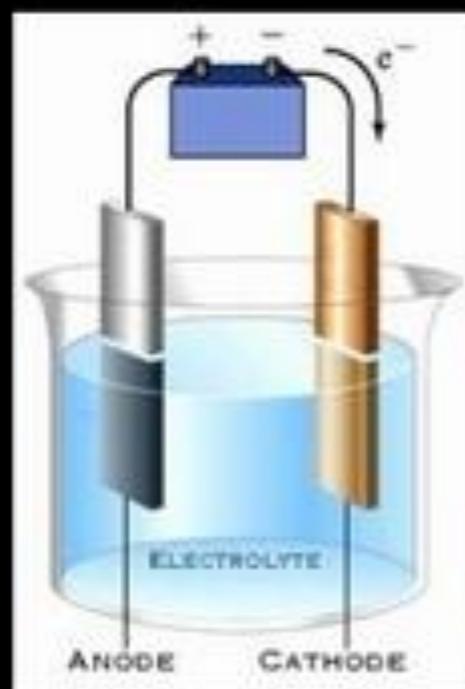
*Фридрих Гофманн  
(1660-1742)*



Гофманн и Бургаве высказали предположение о том, что при растворении происходит соединение растворителя с растворяемым веществом  
*(химическая теория растворов)*

Осмотическая теория испытывала затруднения, касающиеся растворов солей, кислот и оснований, проводящих электрический ток (электролитов)

Аномалии осмотической теории стали блестящим доказательством *теории электролитической диссоциации*



1887 г.

*Сванте Август  
Аррениус  
(1859-1927)*



1903

Идея о *гидратации ионов* (И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский, 1889) в растворе – шаг к объединению физической и химической теорий

# Сильные электролиты

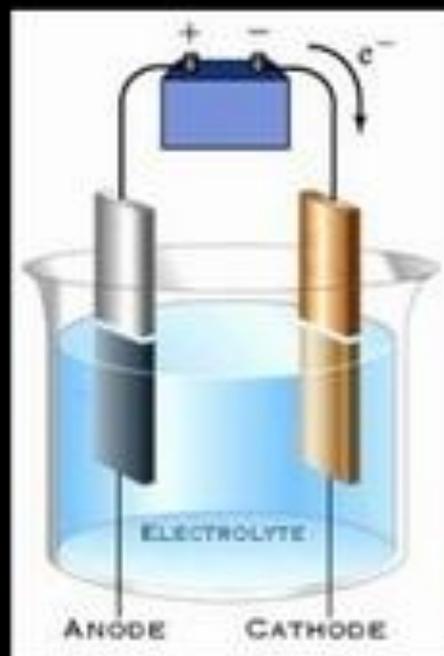
1. Кислоты:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (по 1-ой ступени).
2. Основания:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (по 1-ой ступени).
3. Соли: все растворимые соли, за исключением  $\text{HgCl}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]^0$ .

# Теория ионных равновесий

1. Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса (1887 г.).
2. Теория сильных электролитов (П.Дебай, Э. Хюккель, 1923 г.).
3. Закон действующих масс (Н.Н.Бекетов, К. Гульдберг, П.Вааге, 1864-1867 гг.).
4. Закон сохранения начальной концентрации.
5. Закон сохранения заряда.

Осмотическая теория испытывала затруднения, касающиеся растворов солей, кислот и оснований, проводящих электрический ток (электролитов)

Аномалии осмотической теории стали блестящим доказательством *теории электролитической диссоциации*



1887 г.

*Сванте Август  
Аррениус  
(1859-1927)*

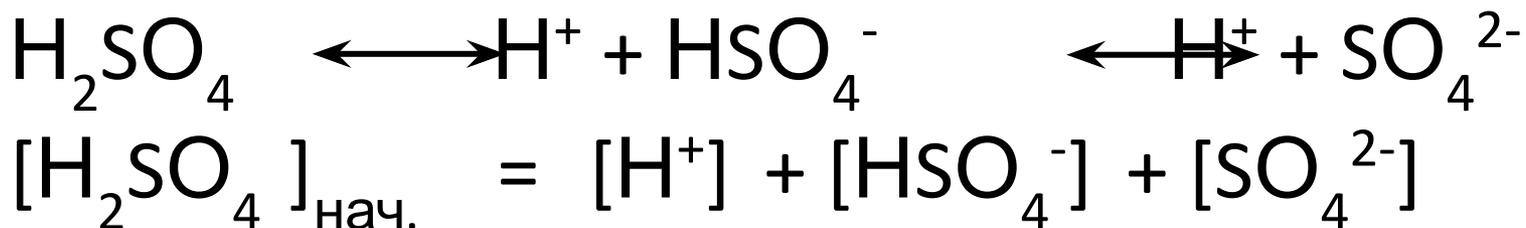


1903

Идея о *гидратации ионов* (И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский, 1889) в растворе – шаг к объединению физической и химической теорий

# Закон начальной концентрации

- Концентрация любого вещества в растворе равна сумме равновесных концентраций всех ионов, образованных данным веществом в данном растворе.
- Пример: раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $C=0,1 \text{ M}$

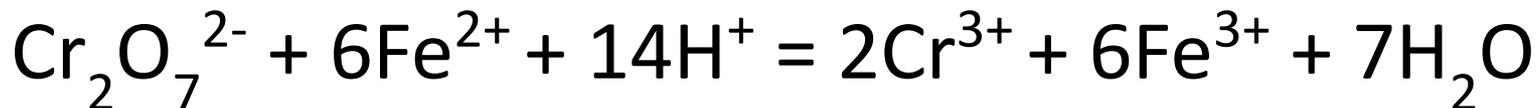


# Закон сохранения заряда

- Сумма произведений концентрации каждого иона на его заряд равна нулю.

$$\sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i = 0$$

- Пример:



# Теория сильных электролитов (1923 г, Дебай, Хюккель)

1. Сильные электролиты в водных растворах диссоциируют полностью, т.е. для них  $\alpha = 1$  или 100 % , молекул электролита нет. Поэтому, ни  $\alpha$ , ни  $K_d$  к сильным электролитам неприменимы.
2. В растворах за счет сильного ион-дипольного взаимодействия с молекулами  $H_2O$  образуются гидратные оболочки иона.
3. Сильное ион-ионное взаимодействие создает ионные атмосферы (каждый гидратированный ион окружен гидратированными ионами противоположного заряда).

ДЕБАЙ (Debye), Петер Джозеф Уильям

24 марта 1884 г. – 2 ноября 1966 г.

Нобелевская премия по химии, 1936 г.

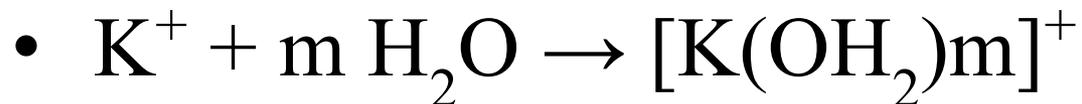


ХЮККЕЛЬ (Hückel), Эрих Арманд Артур  
Йозеф

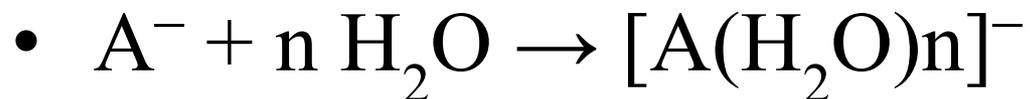
9 августа 1896 г. – 16 февраля 1980 г.



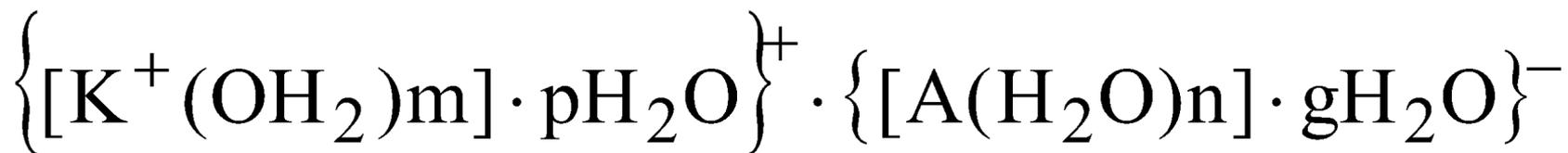
# Теория сильных электролитов



катионный гидрат



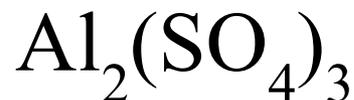
анионный гидрат



ионная пара

# Количество ионных пар зависит от:

- 1) силы электролита;
- 2) концентрации электролита;
- 3) заряда ионов;
- 4) степени симметрии электролита.



# Ионная сила раствора

Является мерой электростатического взаимодействия всех ионов в растворе, обозначается  $I$  (или  $\mu$ ).

- $I = 0$  для растворов слабых электролитов.
- $I \approx 0$  для разбавленных растворов сильных электролитов ( $C \leq 10^{-3} \text{ M}$ )
- $I > 0$  для концентрированных растворов сильных электролитов ( $C > 10^{-3} \text{ M}$ )

# Формула Льюиса-Рендалла (1921 г.)

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2$$

## АКТИВНОСТЬ

(действующая концентрация)

$$a_i = C_i \cdot f_i$$

$C$  — истинная концентрация

$f_i$  — коэффициент активности

Значение I: 0 — 0,05 — 0,1 —  
 1 2 3

1.  $I \rightarrow 0$   $\lg f_i = -A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}$

2.  $I=0,05-0,1$   $\lg f_i = -\frac{A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot r \cdot \sqrt{I}}$   
 $A = 0,5; B = 0,3 \quad r = 3A^0$

3.  $I > 0,1$

$$\lg f_i = -\frac{A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot r \cdot \sqrt{I}} + 0,2 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}$$

# Закон Рендалла (закон ионной силы):

- при значениях ионной силы  $\leq 0,05$  коэффициент активности не зависит от природы вещества, а зависит только от абсолютной величины заряда иона.

$$f_{\text{K}^+} = f_{\text{NO}_3^-} = f_{\text{Cl}^-}$$

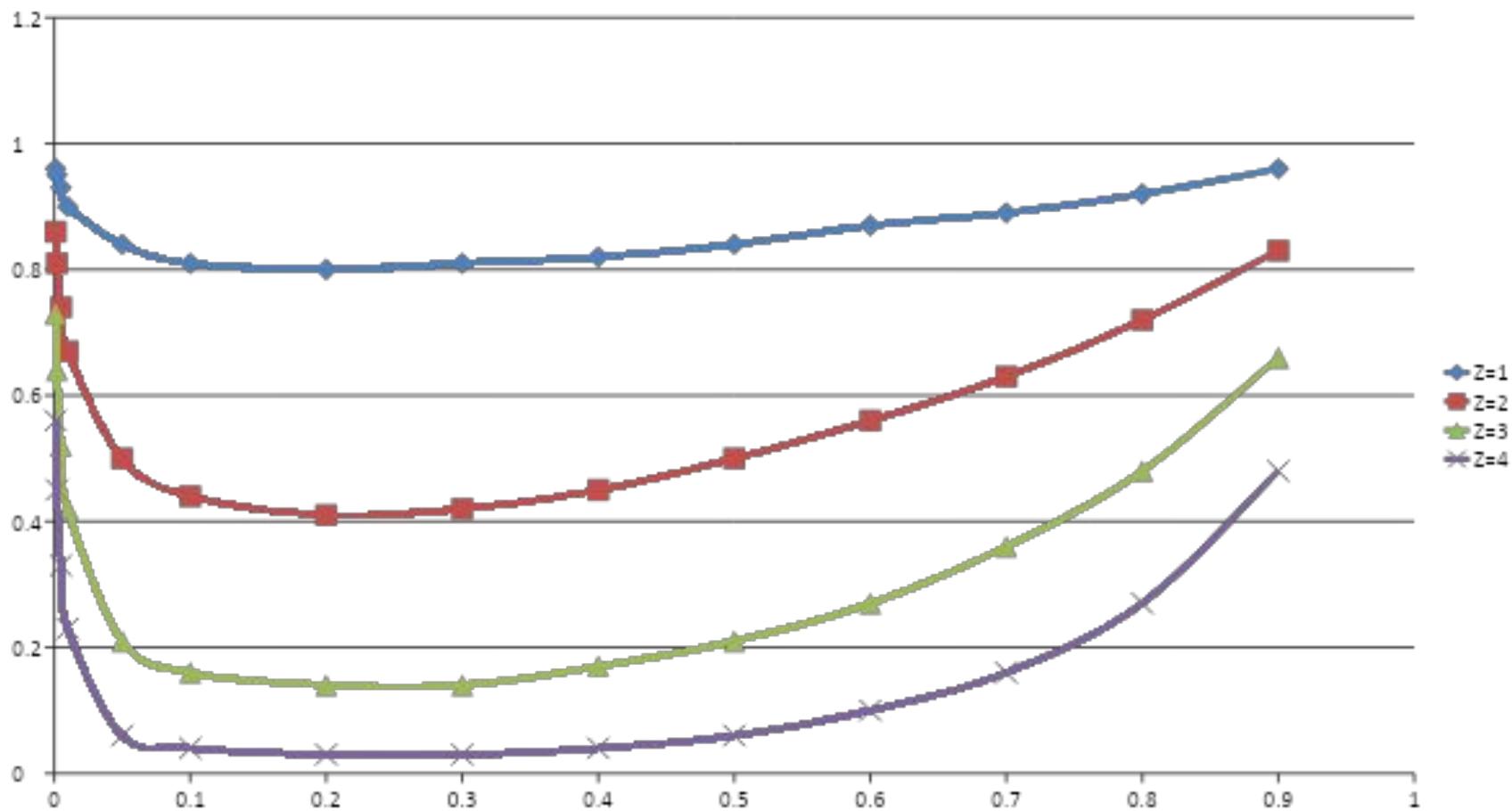
$$f_{\text{SO}_4^{2-}} = f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{CO}_3^{2-}}$$

# КОЭФФИЦИЕНТЫ

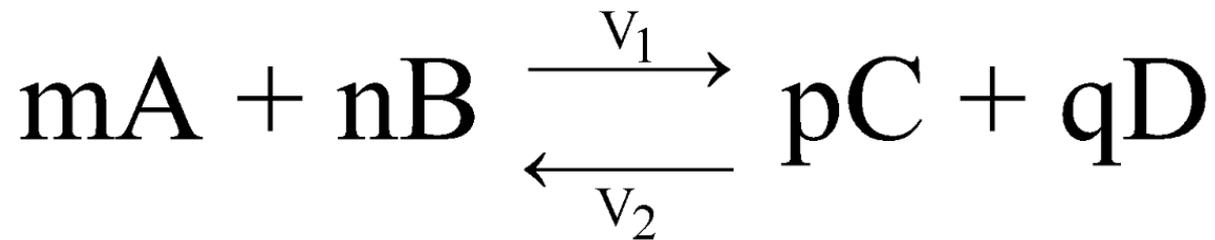
## АКТИВНОСТИ $f$

$f$	$Z=1$	$Z=2$	$Z=3$	$Z=4$
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,002	0,95	0,81	0,64	0,45
0,005	0,93	0,74	0,52	0,33
0,01	0,9	0,67	0,42	0,23
0,05	0,84	0,50	0,21	0,06
0,1	0,81	0,44	0,16	0,04
0,2	0,80	0,41	0,14	0,03
0,3	0,81	0,42	0,14	0,03
0,4	0,82	0,45	0,17	0,04
0,5	0,84	0,50	0,21	0,06
0,6	0,87	0,56	0,27	0,10
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27

# Зависимость $f$ от $I$



# Закон действующих масс и его использование в расчетах



$$K^{K(C)} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

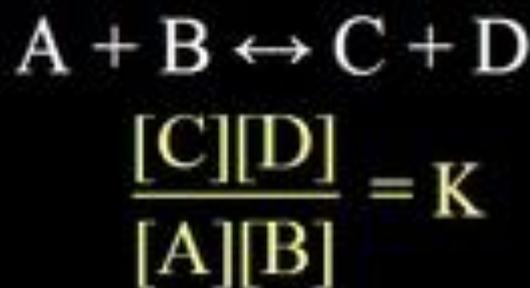
$$K^T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n};$$

*Като Максимилиан Гульдберг*  
(1836-1902)

*Петер Вааге*  
(1833-1900)

**Закон действия масс**  
(1867)

Представляя равновесие обратимой реакции как равенство двух сил сродства, действующих в противоположных направлениях, показали, что направление реакции определяется не массами веществ (как у Бертолле), а произведением действующих масс (концентраций) реагирующих веществ



*Николай Николаевич Бекетов*  
(1827-1911)

С 1859 г. – серия работ по изучению зависимости от внешних условий явления вытеснения одним элементом другого из его соединений



Экспериментальные исследования обратимых реакций положили начало **химической динамике**: наряду с изучением состава и строения соединений (*химической статикой*, по выражению Бекетова) химики начали изучение закономерностей протекания химических процессов

# $K^T$ - термодинамическая константа

- $K^T = f$  (природа вещества, природа растворителя,  $T$ ,  $P$ ), не зависит от  $C$  и  $I$ .

$$K^T = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}}$$

где  $e$  - основание натурального логарифма;

$\Delta G^{\circ}$  - стандартное изменение энергии Гиббса;

$R$  - универсальная газовая постоянная;

$T$  - абсолютная температура

$K_f$  - функция активности

$$K^T = \frac{[C]^p \cdot f_C^p \cdot [D]^q \cdot f_D^q}{[A]^m \cdot f_A^m \cdot [B]^n \cdot f_B^n} = K^K \cdot \underbrace{\frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n}}_{K_f}$$

$$K^K = \frac{K^T}{K_f}$$

$f_i$  известны не только для ионов, но и для молекул сильных электролитов, они называются среднеионными:

$$f_{K_m A_n}^{\pm} = \sqrt[m+n]{f_{K^{n+}}^m \cdot f_{A^{m-}}^n}$$

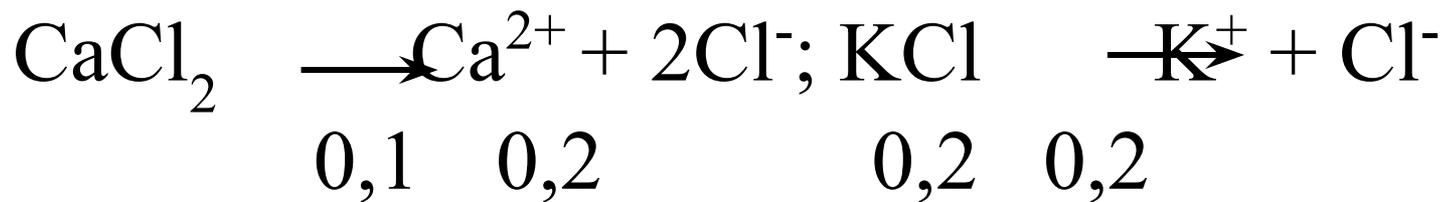
с.эл-лит

$$f_{AlCl_3}^{\pm} = \sqrt[4]{f_{Al^{3+}} \cdot f_{Cl^-}^3}$$

# Применение теории сильных электролитов в аналитических расчетах

Для раствора, содержащего 0,1 М CaCl<sub>2</sub>, 0,2 М KCl и 0,1 М CH<sub>3</sub>COOH, определить активность ионов кальция и концентрационную константу уксусной кислоты.

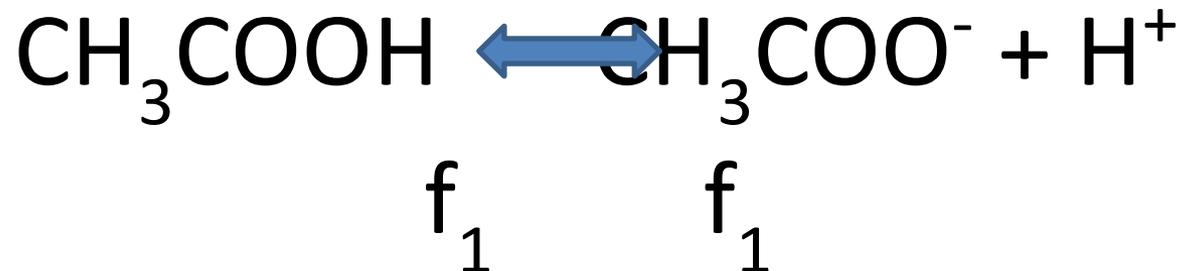
Решение:



$$I = 1/2(0,1 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,4 \cdot 1^2) = 0,5$$

$$f_1 = 0,84; f_2 = 0,50; a(\text{Ca}^{2+}) = 0,1 \cdot 0,50 = 0,05$$

# Расчет концентрационной константы



$$K^k = K^T / f_1^2$$

$$K^k = 1,7 \cdot 10^{-5} / (0,84)^2 = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

**Константы сильных, слабых,  
хорошо и малорастворимых  
электролитов.**

**Показатели констант**

**Константы распада  
электролита (K и pK):      pK =  
-lg K**