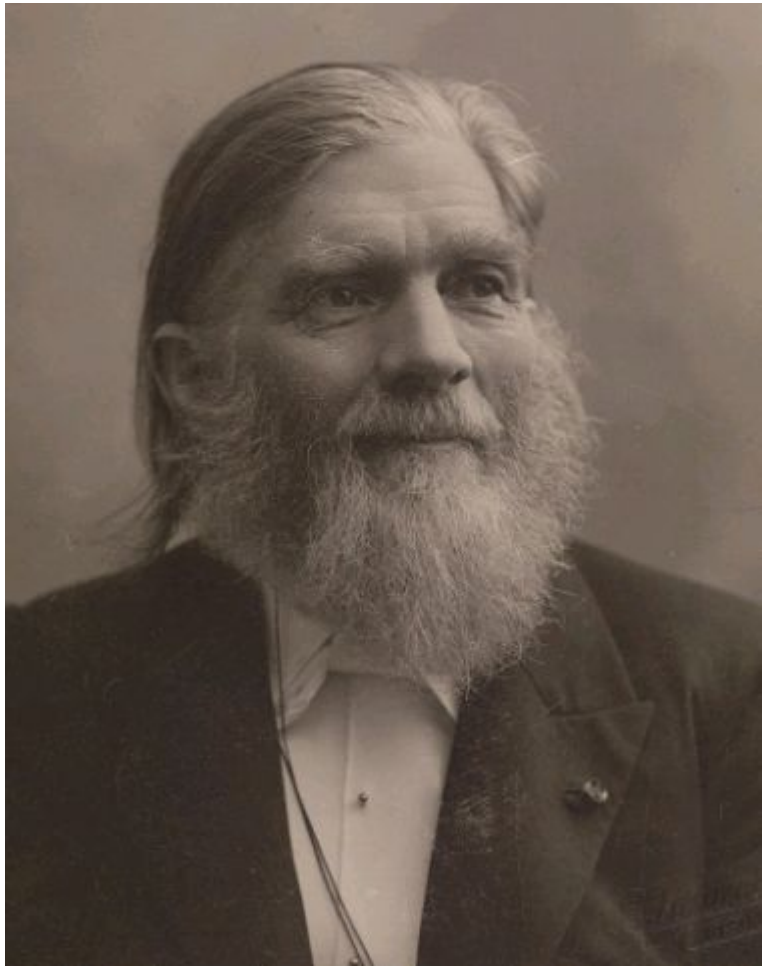
Закон действующих масс и его применение в аналитической химии

Като Гульдберг



Петер Вааге

1867 г.

К.М. Гульдберг и П. Вааге

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ

Гомогенная реакция

$$aA + bB \underset{V_o}{\overset{V}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

$$V_п = k_п \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

$k_п$ – константа скорости прямой реакции

$$aA + bB \underset{V_o}{\overset{V}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

$$V_o = k_o \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

k_o – константа скорости обратной реакции

При установившемся химическом равновесии

$$V_п = V_о$$

$$k_п \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_о \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

$$1 = \frac{k_o \cdot [C]^c \cdot [D]^d}{k_п \cdot [A]^a \cdot [B]^b}$$

$$K_p = \frac{k_п}{k_o} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

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

При установившемся химическом равновесии произведение концентраций продуктов реакции, деленное на произведение концентраций исходных веществ, есть величина постоянная (для данной реакции, при данной температуре), называемая <u>константой химического равновесия</u>

Константа равновесия зависит от температуры и давления и не зависит от концентрации реагирующих веществ

$K_p > 1$ – преобладает прямая реакция

$K_p < 1$ – преобладает обратная реакция

$$pK = - \lg K_p$$

$pK_p < 0$ – преобладает прямая реакция

$pK_p > 0$ – преобладает обратная реакция

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K_p^{\,P} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$[C] > 99{,}99\%$ $[D] > 99{,}99\%$

$[A] < 0{,}01\%$ $[B] < 0{,}01\%$

$$K_p^{\,P} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{99{,}99 \cdot 99{,}99}{0{,}01 \cdot 0{,}01} = 10^8$$

Равновесие в гомогенной системе.

Термодинамическая и концентрационная (реальная) константы равновесия.

Связь между ними.

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K_p^T = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

K_p^T зависит от температуры, давления и природы растворителя.

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K_p^P = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

K_p^P зависит от температуры, давления, природы растворителя и ионной силы раствора (характеризует положение равновесия с учетом электростатических взаимодействий).

$$K_p^{\,P} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$a_A = f_A \cdot [A] \quad \Rightarrow [A] = a_A / f_A$$

$$a_B = f_B \cdot [B] \quad \Rightarrow [B] = a_B / f_B$$

$$a_C = f_C \cdot [C] \quad \Rightarrow [C] = a_C / f_C$$

$$a_D = f_D \cdot [D] \quad \Rightarrow [D] = a_D / f_D$$

$$K_p^P = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{a_C^{\,c} \cdot a_D^{\,d}}{a_A^{\,a} \cdot a_B^{\,b}} \cdot \frac{f_A^{\,a} \cdot f_B^{\,b}}{f_C^{\,c} \cdot f_D^{\,d}}$$

$$K_p^P = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_p^T \cdot \frac{f_A^{\,a} \cdot f_B^{\,b}}{f_C^{\,c} \cdot f_D^{\,d}}$$

при $I = 0$ $\qquad K_p^P = K_p^T$

α-коэффициент (молярная доля)

В сложных химических системах одни и те же частицы участвуют в нескольких равновесиях одновременно.

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad (1)$$

$$aA' + mM \rightleftharpoons eE + fF \quad (2)$$

$$bB' + nN \rightleftharpoons hH + gG \quad (3)$$

(1) - главное

(2,3) - побочные

Характеристикой глубины протекания конкурирующих реакций служит

α-коэффициент или молярная доля – отношение равновесной концентрации частиц, участвующих в основной реакции, к общей концентрации этих частиц.

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$aA' + mM \rightleftharpoons eE + fF$$

$$C_A = [A] + [A']$$

Аналогично: $C_B = [B] + [B']$

C_A – суммарная концентрация компонента А

$[A]$ – кон-ция ч-цы А, участв. в главной реакции

$[A']$ – кон-ция ч-цы А, участв. в побоч. реакции

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$aA' + bB' \rightleftharpoons eE + fF$$

$$\alpha_A = \frac{[A]}{C_A}; \qquad \alpha_B = \frac{[B]}{C_B};$$

$$\alpha_C = \frac{[C]}{C_C}; \qquad \alpha_D = \frac{[D]}{C_D};$$

$$\alpha = 0 — 1$$

При отсутствии конкурирующих реакций

$$C_A = [A]; \quad C_B = [B];$$

Например: Насыщенный водный раствор HgS в присутствии HCl

гетерогенное: $\mathbf{HgS\downarrow = Hg^{2+} + S^{2-}}$

и гомогенные: $\mathbf{Hg^{2+} + Cl^{-} = HgCl^{+}}$

$\mathbf{Hg^{2+} + 2Cl^{-} = HgCl_2}$

$\mathbf{Hg^{2+} + 3Cl^{-} = HgCl_3^{-}}$

$\mathbf{Hg^{2+} + 4Cl^{-} = HgCl_4^{2-}}$

$\mathbf{S^{2-} + H^{+} = HS^{-}}$

$\mathbf{S^{2-} + 2H^{+} = H_2S}$

$$\mathbf{HgS\downarrow = Hg^{2+} + S^{2-}}$$

$$\mathbf{Hg^{2+} + Cl^{-} = HgCl^{+}}$$
$$\mathbf{Hg^{2+} + 2Cl^{-} = HgCl_2}$$
$$\mathbf{Hg^{2+} + 3Cl^{-} = HgCl_3^{-}}$$
$$\mathbf{Hg^{2+} + 4Cl^{-} = HgCl_4^{2-}}$$

$$\alpha(Hg^{2+}) = \frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]+[HgCl^{+}]+[HgCl_2]+[HgCl_3^{-}]+[HgCl_4^{2-}]}$$

$$\mathbf{HgS\downarrow = Hg^{2+} + S^{2-}}$$

$$\mathbf{S^{2-} + H^{+} = HS^{-}}$$

$$\mathbf{S^{2-} + 2H^{+} = H_2S}$$

$$\alpha(S^{2-}) = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}] + [HS^{-}] + [H_2S]}$$

α-коэффициенты служат мерой степени химических взаимодействий в системе подобно тому, как коэффициенты активности служат мерой степени электростатических взаимодействий.

Условная константа равновесия гомогенной реакции.

Связь с термодинамической и концентрационной константами

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$aA' + bB' \rightleftharpoons eE + fF$$

$$K_p^{Y} = \frac{C_C^{\,c} \cdot C_D^{\,d}}{C_A^{\,a} \cdot C_B^{\,b}}$$

K_p^{Y} зависит от t, P, природы растворителя, ионной силы раствора и глубины протекания конкурирующих реакций

$$K_p^{Y} = \frac{C_C^{c} \cdot C_D^{d}}{C_A^{a} \cdot C_B^{b}} = \frac{\alpha_A^{a} \cdot \alpha_B^{b}}{\alpha_C^{c} \cdot \alpha_D^{d}} \cdot \frac{[C]^{c} \cdot [D]^{d}}{[A]^{a} \cdot [B]^{b}} =$$

$$= \frac{\alpha_A^{a} \cdot \alpha_B^{b} \cdot f_A^{a} \cdot f_B^{b}}{\alpha_C^{c} \cdot \alpha_D^{d} \cdot f_C^{c} \cdot f_D^{d}} \cdot \frac{a_C^{c} \cdot a_D^{d}}{a_A^{a} \cdot a_B^{b}}$$

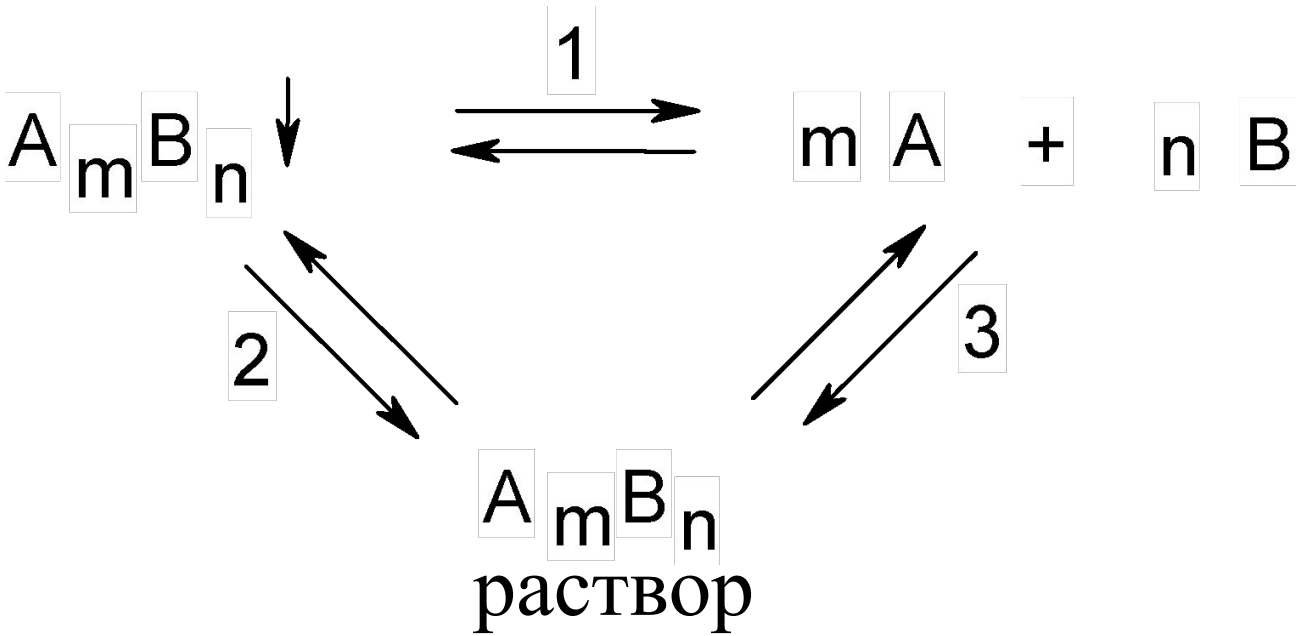
$$K_p^{Y} = \frac{\alpha_A^{a} \cdot \alpha_B^{b}}{\alpha_C^{c} \cdot \alpha_D^{d}} \cdot K_p^{K} = \frac{\alpha_A^{a} \cdot \alpha_B^{b} \cdot f_A^{a} \cdot f_B^{b}}{\alpha_C^{c} \cdot \alpha_D^{d} \cdot f_C^{c} \cdot f_D^{d}} \cdot K_p^{T}$$

1. В реальной системе при наличии химических и электростатических взаимодействий рассчитывается условная K_p^Y
2. Если влиянием конкурирующих реакций пренебречь, то все α=1, тогда $K^Y = K^P$, т.е. необходим учет только электростатических взаимодействий
3. Если можно пренебречь электростатическими взаимодействиями (н-р, в очень разбавленных растворах), то все f=1 и $K^Y = K^P = K^T$

K^K и K^T отличаются на 1-2 порядка

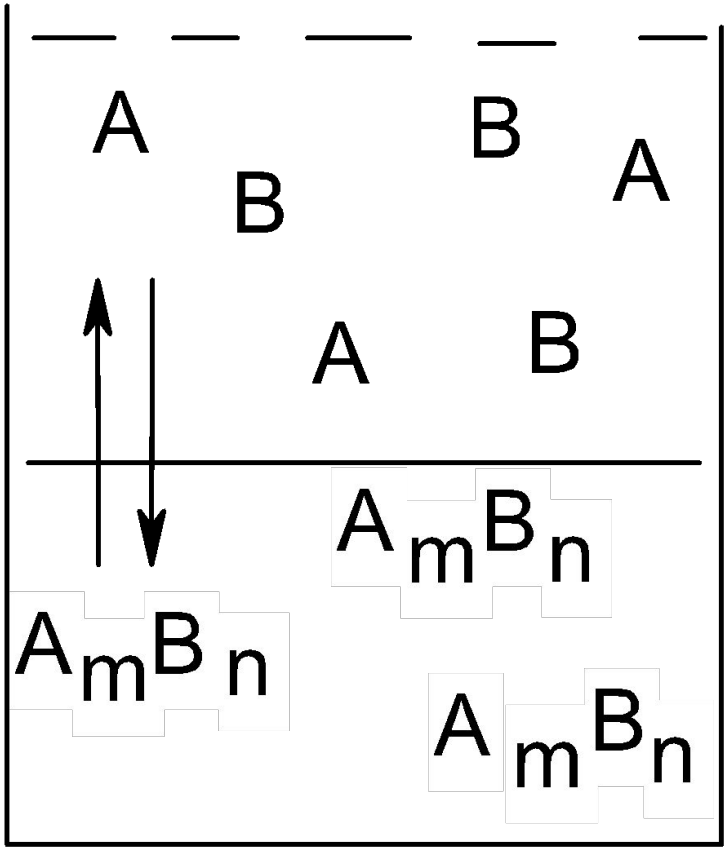
K^Y и K^K отличаются на 10 и более порядков

Равновесие в гетерогенной системе



1 – для соединений с ионной кристаллической решеткой $BaSO_4$, CaC_2O_4

2 – для соединений с молекулярной кристаллической решеткой (характерно для слабых электролитов C_6H_5COOH и др.)



Гетерогенное равновесие между осадком и насыщенным раствором, содержащем ионы осадка

$$A_mB_n\downarrow \rightleftharpoons mA + nB$$

$$V_п = k_п \cdot P$$

$V_п$ – скорость растворения твердого вещества

P – величина поверхности твердого тела

$k_п$ – константа скорости прямой реакции

$$V_о = k_о[A]^m[B]^n$$

$k_о$ – константа скорости обратной реакции

$$V_п = V_о$$

$P = 0$

$$k_п = k_о[A]^m[B]^n$$

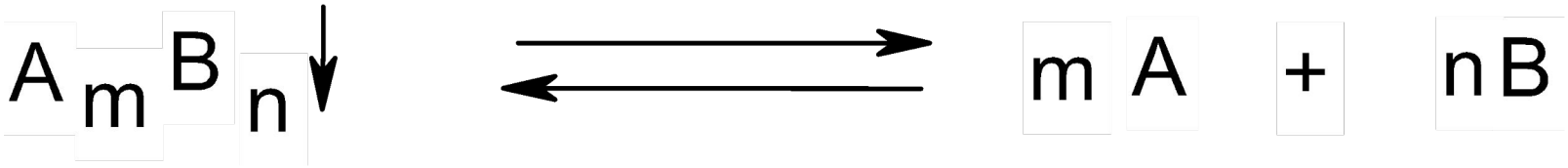
$$k_п / k_о = [A]^m[B]^n$$

$$k_п / k_о = K_р = ПР$$

ПР – константа равновесия гетерогенной реакции

$$ПР = [A]^m[B]^n$$

Термодинамическая, концентрационная и условная константы равновесия гетерогенной реакции



$$\Pi P^{T} = a_{A}{}^{m} \cdot a_{B}{}^{n}$$

$$\Pi P^{K} = [A]^{m} \cdot [B]^{n}$$

$$\Pi P^{Y} = C_{A}{}^{m} \cdot C_{B}{}^{n}$$

$$\Pi P^{Y} = C_A^{\,m} \cdot C_B^{\,n} = \frac{[A]^m \cdot [B]^n}{\alpha_A^{\,m} \cdot \alpha_B^{\,n}} = \frac{\Pi P^{K}}{\alpha_A^{\,m} \cdot \alpha_B^{\,n}} =$$

$$= \frac{a_A^{\,a} \cdot a_B^{\,b}}{\alpha_A^{\,m} \cdot \alpha_B^{\,n} \cdot f_A^{\,m} \cdot f_B^{\,n}} = \frac{\Pi P^{T}}{\alpha_A^{\,m} \cdot \alpha_B^{\,n} \cdot f_A^{\,m} \cdot f_B^{\,n}}$$

$$C_A = \frac{[A]}{\alpha_A} \qquad [A] = \frac{a_A}{f_A}$$

$$C_B = \frac{[B]}{\alpha_B} \qquad [B] = \frac{a_B}{f_B}$$