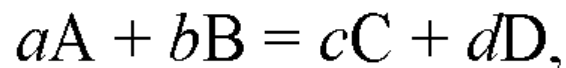


# **Химическое равновесие**

В условиях равновесия произвольной химической реакции, например, вида:



химическое сродство  $A$  (равное  $\Delta_r G$  или  $\Delta_r F$  для изобарно- и изохорно-изотермических условий соответственно) обращается в ноль, и тогда равновесные активности  $a_i$  участников реакции удовлетворяют закону действующих масс:

$$\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = K_a = \text{const}(T),$$

где, величина константы равновесия  $K_a$  определяется только температурой и не зависит от исходного состава реагирующей системы.

# *Выражение константы равновесия для идеальных и реальных систем (газы, растворы)*

Активности:

$a_i = \gamma_i P_i$  - для реальных газов.

$a_i = \gamma_i C_i$  - для растворов (моль/л)

$\gamma_i$  - можно определить:

- 1). экспериментально.
- 2). расчетным способом.
- 3). взять из справочника.

## Констата равновесия для газов:

Для учета степени неидеальности вводится поправочный множитель  $\gamma$  и термодинамическая константа равновесия

$$K_a = \left( \frac{\gamma^c_C \cdot \gamma^d_D}{\gamma^a_A \cdot \gamma^b_B} \right) \cdot \left( \frac{P^c_C \cdot P^d_D}{P^a_A \cdot P^b_B} \right) = K_\gamma \cdot K_p - const$$

Если растет  $K_p$ , то  $K_\gamma$  падает. Если растет  $K_\gamma$ , то  $K_p$  падает.

Если газы подобны идеальному, то  $\gamma \rightarrow 1$ . Тогда:  $K_\gamma \rightarrow 1$ ,  $K_a = K_p$

$$K_a = K_p = \frac{P^c_C \cdot P^d_D}{P^a_A \cdot P^b_B}$$

## Константа равновесия для растворов:

Термодинамическая константа равновесия

$$K_a = \left( \frac{\gamma^c_C \cdot \gamma^d_D}{\gamma^a_A \cdot \gamma^b_B} \right) \cdot \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_\gamma \cdot K_c - const$$

Если растворы подобны идеальному, то  $\gamma \rightarrow 1$ .

Тогда:  $K_\gamma \rightarrow 1$ ,  $K_a = K_c$

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

Если известны мольные содержания компонентов в смеси, то

$$K_n = \frac{n^c_C \cdot n^d_D}{n^a_A \cdot n^b_B}, \text{ где } n - \text{число молей.}$$

Между  $K_p$ ,  $K_c$ ,  $K_a$ ,  $K_n$  для одной и той же реакции существует связь, а именно индексы показывают, что принято в качестве действующих масс.

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V} RT = C \cdot RT$$

$$P_A = [A] \cdot RT$$

$$P_B = [B] \cdot RT$$

$$P_C = [C] \cdot RT$$

$$P_D = [D] RT,$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  – моль/л.

$$K_p = \frac{P^c_C \cdot P^d_D}{P^a_A \cdot P^b_B} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{(RT)^c \cdot (RT)^d}{(RT)^a \cdot (RT)^b} = K_c \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n},$$

где:

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

где-  $\Delta n$  – число молей. Например, для газов:

$$\Delta n = \sum n_{\text{кон.}} - \sum n_{\text{исх.}}$$

$$[A] = \frac{n_A}{V}; [B] = \frac{n_B}{V}; [C] = \frac{n_C}{V}; [D] = \frac{n_D}{V} \text{ и т.д. } \Rightarrow$$

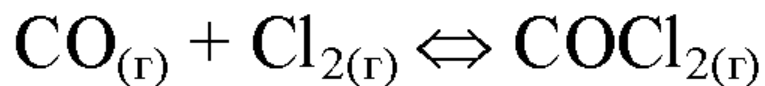
$$K_c = \frac{K_p}{V^{\Delta n}}$$

**Примеры приложения закона  
действующих масс для  
различных типов реакций.  
Вычисление выхода  
продуктов реакций**

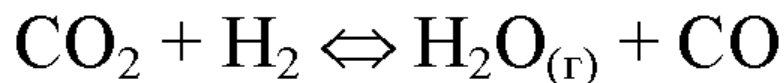


## 1. Гомогенные равновесия.

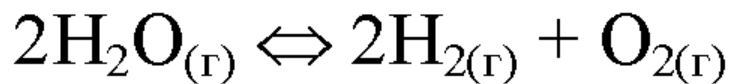
Для газов:



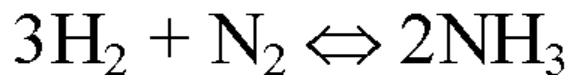
$$K_p = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}$$



$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

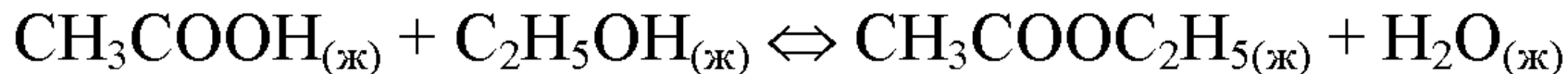


$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$



$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}}$$

Обратимые реакции для растворов (реакции диссоциации неэлектролитов):

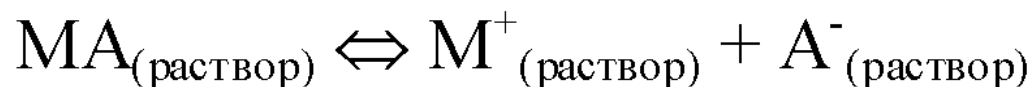


Для определения константы равновесия используются равновесные молярные концентрации:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

**Для растворов (реакции диссоциации электролитов):**

Для определения константы равновесия используются равновесные концентрации ионов:



$$K_g = \frac{[M^+] \cdot [A^-]}{[MA]} \quad \text{- константа диссоциации электролитов.}$$

Величина константы диссоциации электролита характеризует силу электролита. Чем слабее электролит, тем меньше константа. Численные значения констант диссоциации электролитов приводятся в справочниках для слабых электролитов при 25°C).



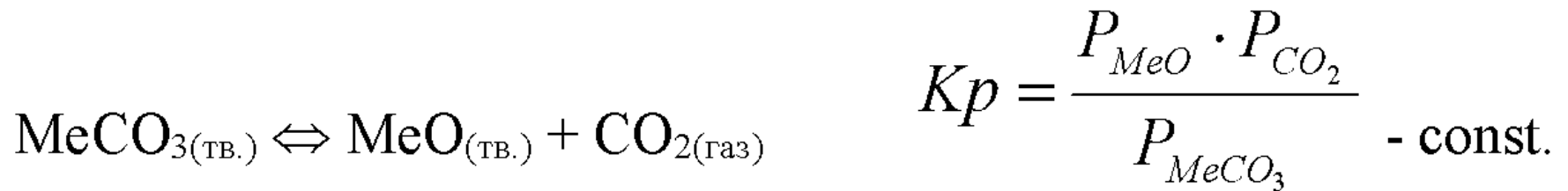
$$K_g = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,3 \cdot 10^{-7}$$



$$K_g = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

## 2. Гетерогенные равновесия

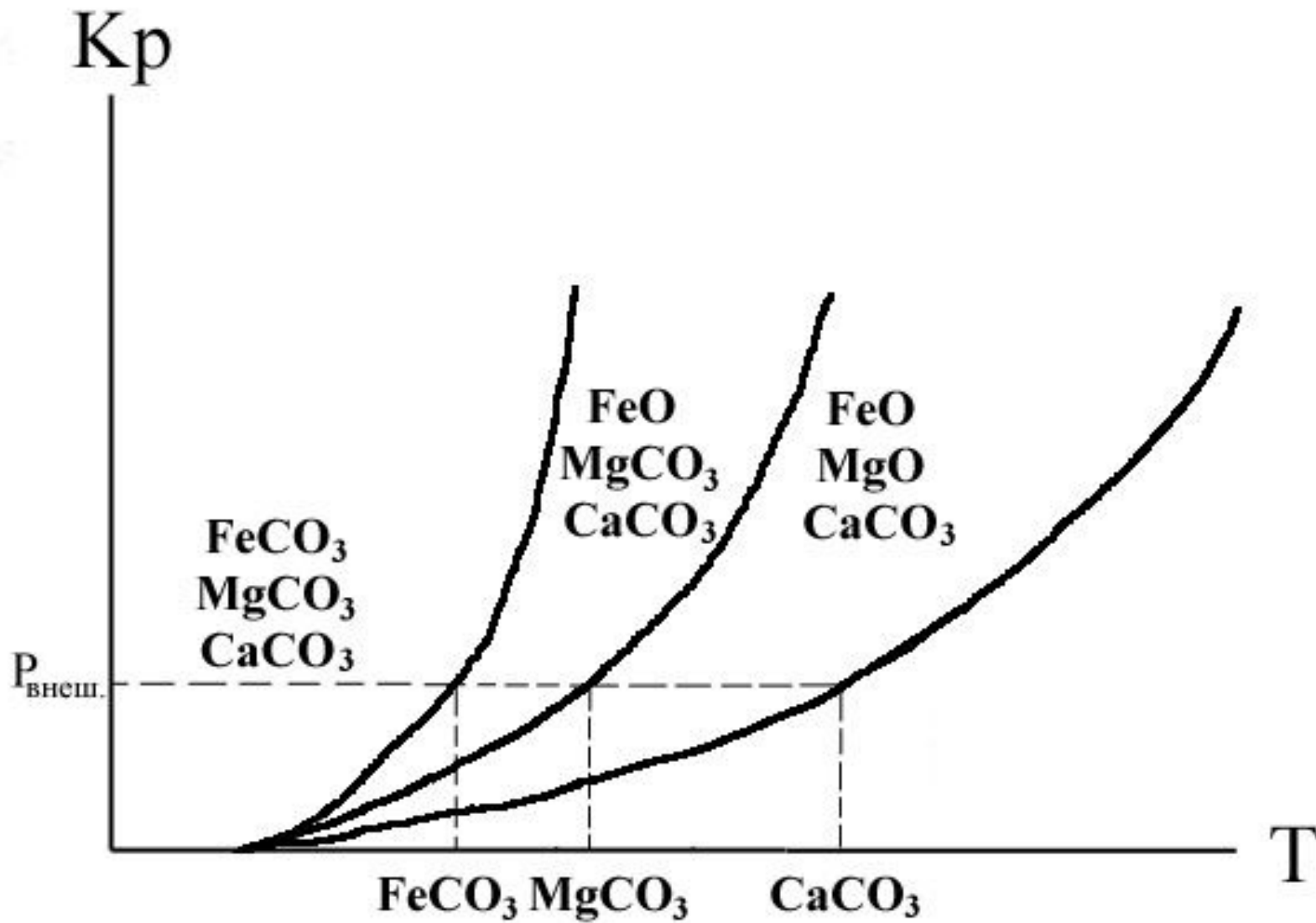
В этих реакциях действующие массы конденсированных фаз (твердых, жидких), как правило, не оказывают влияния на равновесие. Поэтому в законе действующих масс участвуют только действующие массы неконденсированных фаз.



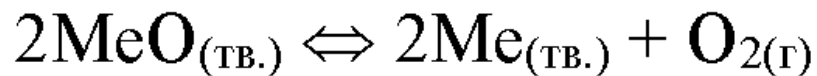
При постоянной температуре:  $\frac{P_{\text{MeO}}}{P_{\text{MeCO}_3}} - \text{const.}$ ,

тогда  $K_p = P_{\text{CO}_2}$ .

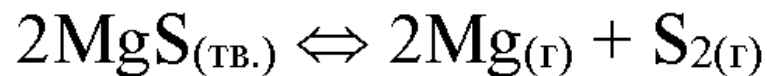
# Влияние температуры на константу равновесия



Примеры:

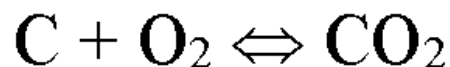


$Kp = P_{\text{O}_2}$  - парциальное  
давление пара



$Kp = P_{\text{Mg}_2}^2 \cdot P_{\text{S}_2}$  -

парциальные давления  
паров



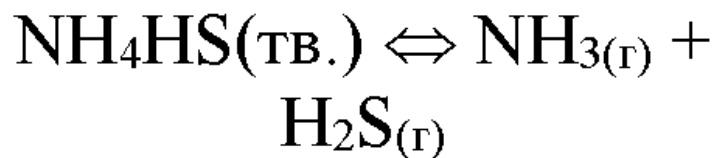
$Kp = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}}$



$Kp = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$

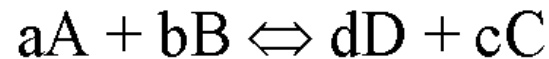


$Kp = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{O}_2}^{0,5}}$



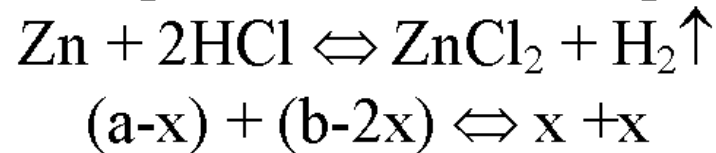
$Kp = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}$

Для обратимой реакции

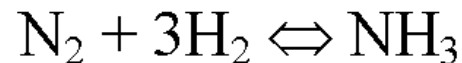


закон действующих масс позволяет вычислить выход продуктов реакции (если задан исходный состав системы).

Например, протекает реакция в закрытом сосуде, в этом случае имеет место термодинамическое равновесие:



и





Пример. Вычислить выход аммиака при синтезе из  $N_2$  и  $H_2$  при 500 К, если константа реакции равна 0,108 ед.