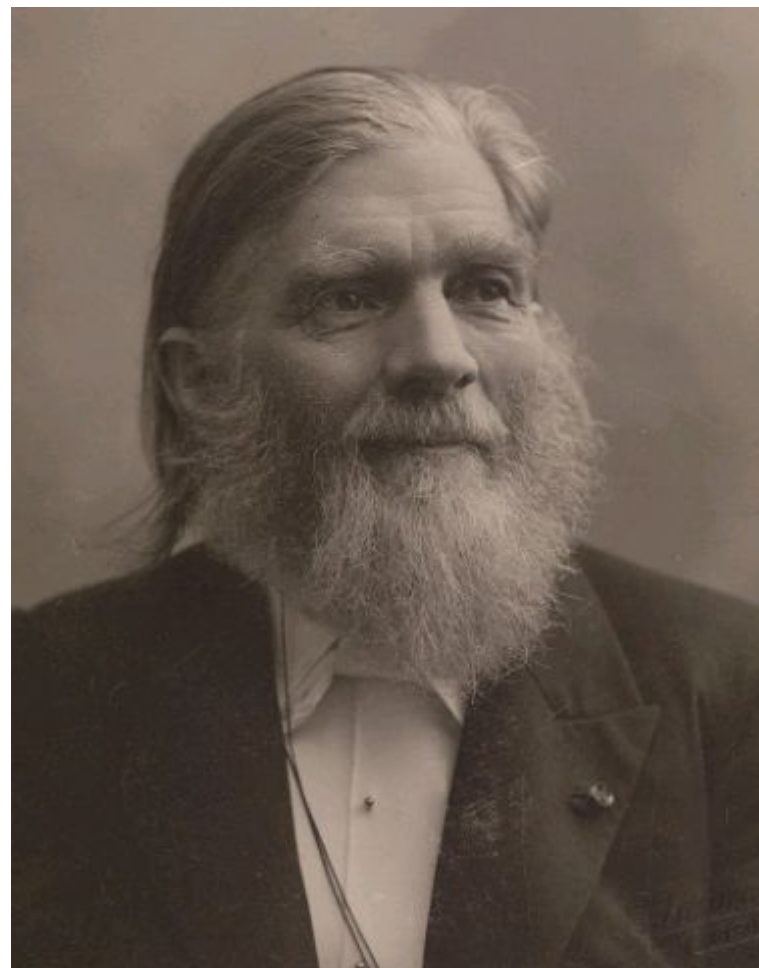


Закон действующих масс и его применение в аналитической химии



Като Гульдберг



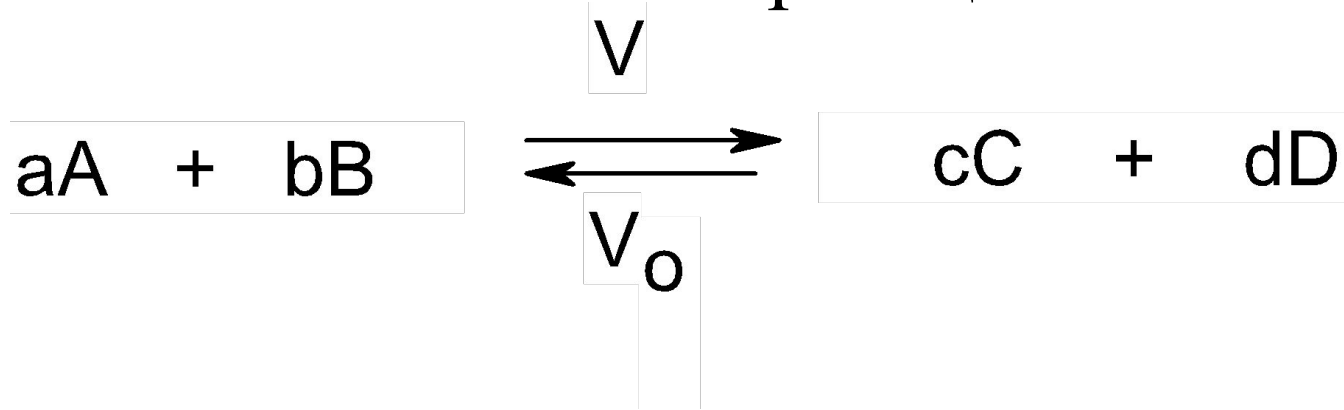
Петер Вааге

1867 г.

К.М. Гульдберг и П. Вааге

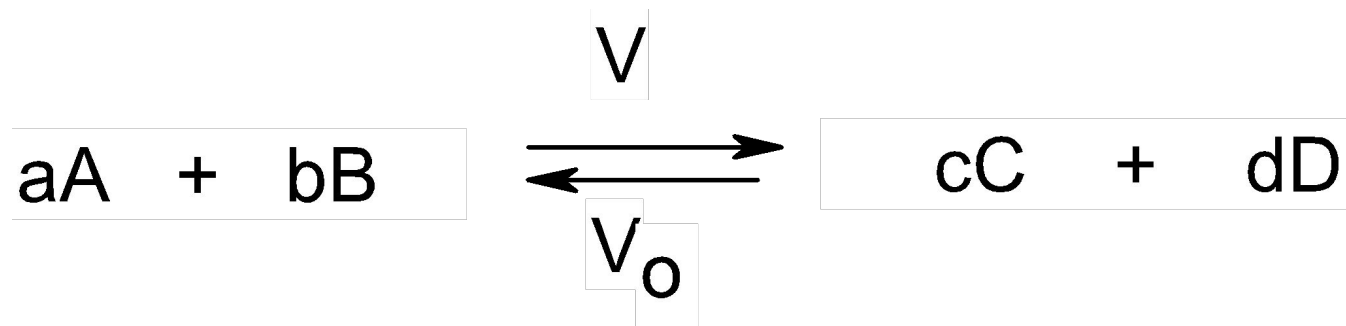
Скорость химической реакции прямо
пропорциональна произведению
концентраций реагирующих веществ

Гомогенная реакция



$$V_{\pi} = k_{\pi} \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

k_{π} — константа скорости прямой реакции



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

k_o – константа скорости обратной реакции

При установившемся химическом
равновесии

$$V_{\Pi} = V_o$$

$$k_{\Pi} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_o \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

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

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

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

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

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

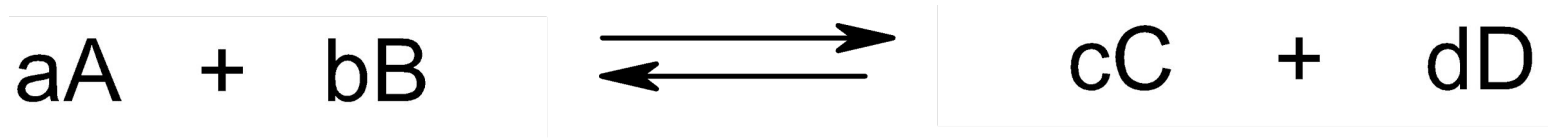
$K_p > 1$ – преобладает прямая реакция

$K_p < 1$ – преобладает обратная реакция

$$pK = - \lg K_p$$

$pK_p < 0$ – преобладает прямая реакция

$pK_p > 0$ – преобладает обратная реакция



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

$$[C] > 99,99\% \quad [D] > 99,99\%$$

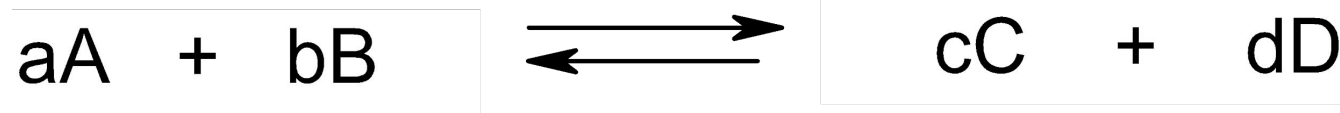
$$[A] < 0,01\% \quad [B] < 0,01\%$$

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

Равновесие в гомогенной системе.

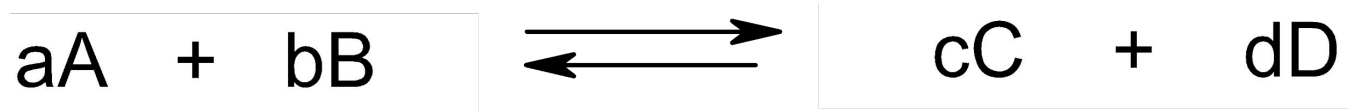
Термодинамическая и концентрационная
(реальная) константы равновесия.

Связь между ними.



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

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



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

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

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

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

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

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

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

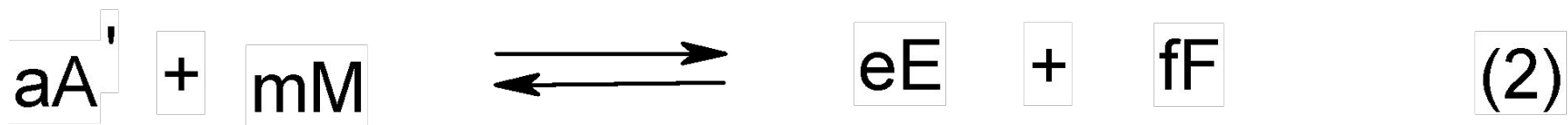
$$K_p^P = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \cdot \frac{f_A^a \cdot f_B^b}{f_C^c \cdot f_D^d}$$

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

при $I = 0$ $K_p^P = K_p^T$

α -коэффициент (молярная доля)

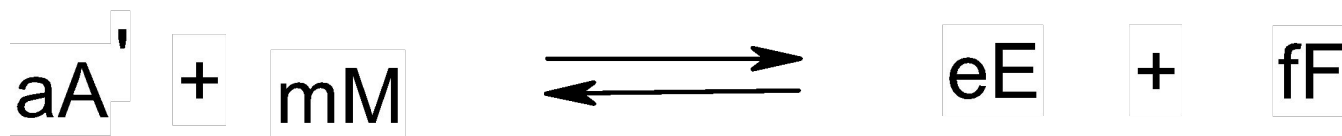
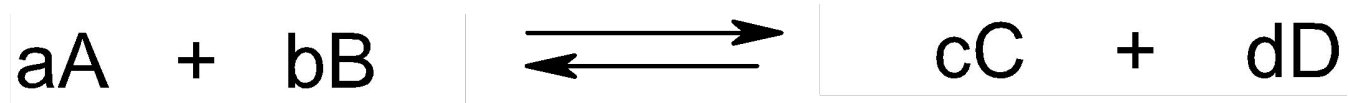
В сложных химических системах одни и те же частицы участвуют в нескольких равновесиях одновременно.



(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.



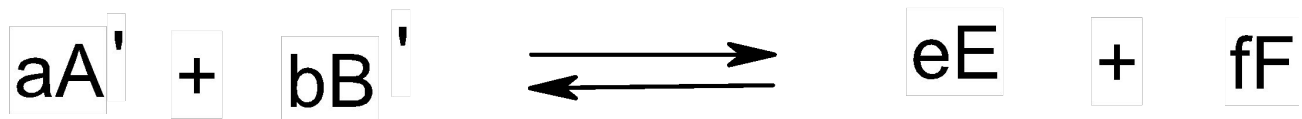
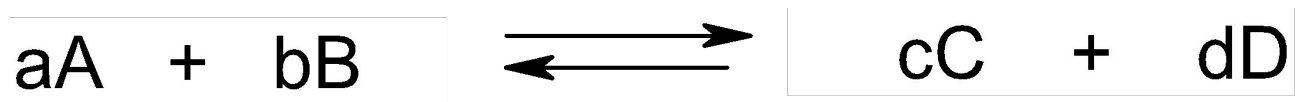
$$C_A = [A] + [A']$$

Аналогично: $C_B = [B] + [B']$

C_A – суммарная концентрация компонента A

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

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



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

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

$$\alpha = 0 \text{ — } 1$$

При отсутствии конкурирующих реакций

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

Например: Насыщенный водный раствор HgS
в присутствии HCl





$$\alpha(\text{Hg}^{2+}) = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}]}$$

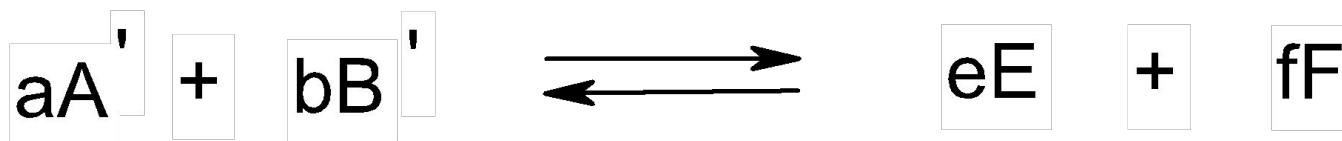
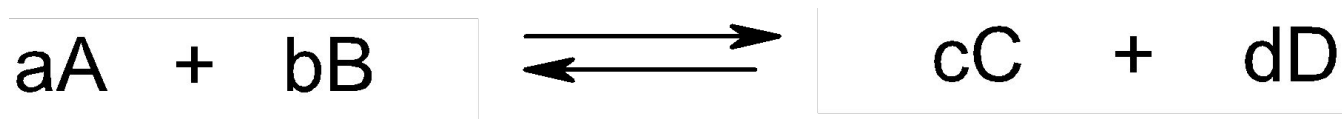


$$\alpha(\text{S}^{2-}) = \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]}$$

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



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

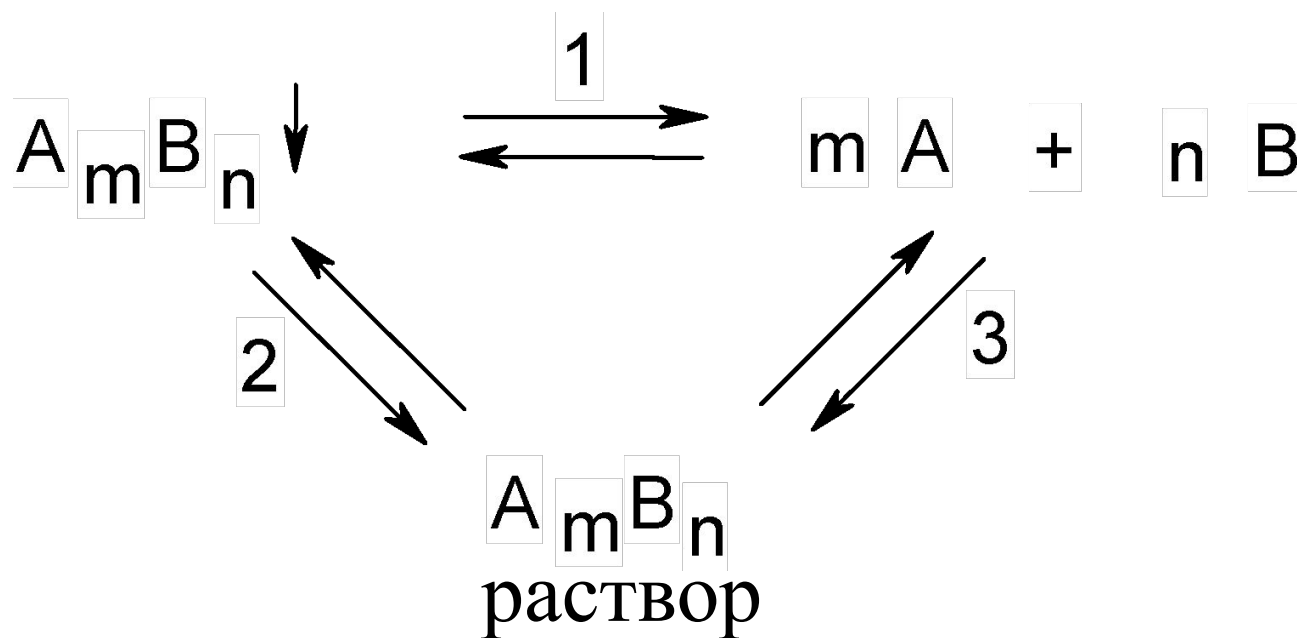
K_p^Y зависит от t , P , природы растворителя,
ионной силы раствора и глубины
протекания конкурирующих реакций

$$\begin{aligned}
 K_p^Y &= \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d} \cdot \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \\
 &= \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b \cdot f_A^a \cdot f_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d \cdot f_C^c \cdot f_D^d} \cdot \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}
 \end{aligned}$$

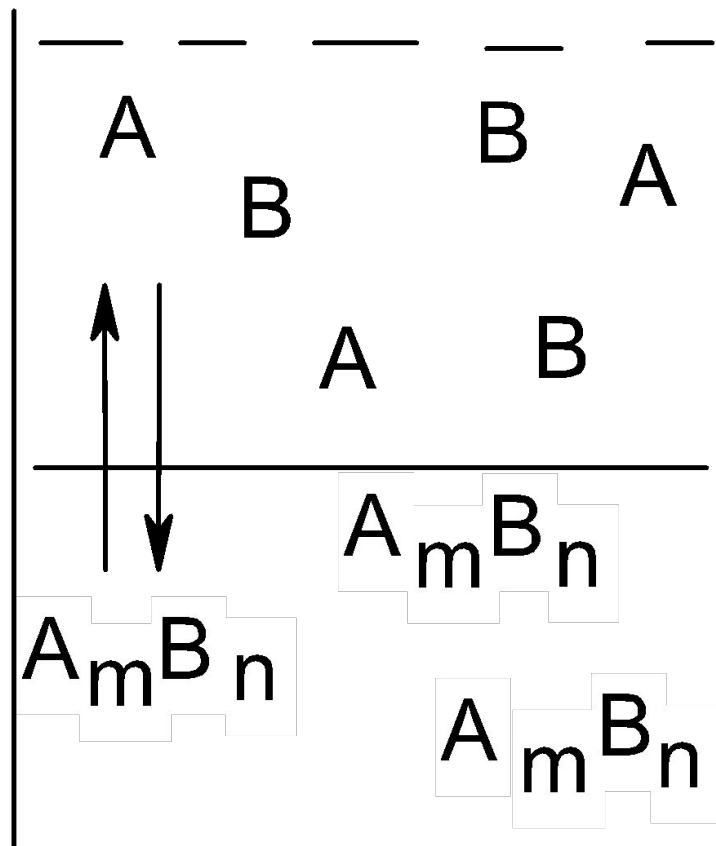
$$K_p^Y = \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d} \cdot K_p^K = \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b \cdot f_A^a \cdot f_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d \cdot f_C^c \cdot f_D^d} \cdot K_p^T$$

1. В реальной системе при наличии химических и электростатических взаимодействий рассчитывается условная K_p^Y
2. Если влиянием конкурирующих реакций пренебречь, то все $\alpha=1$, 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

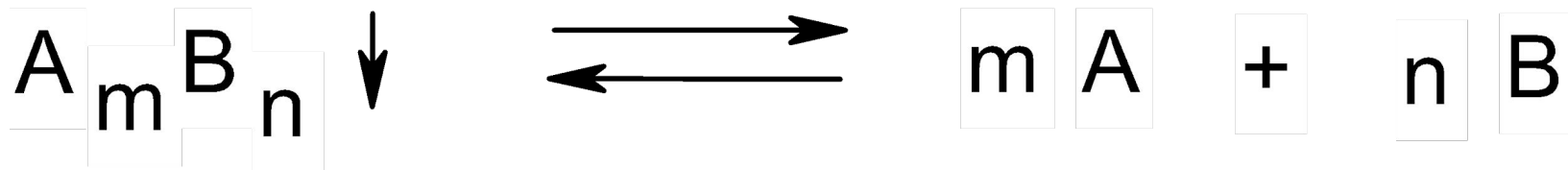
Равновесие в гетерогенной системе



- 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



$$V_{\Pi} = k_{\Pi} \cdot P$$

V_{Π} – скорость растворения твердого вещества

P – величина поверхности твердого тела

k_{Π} – константа скорости прямой реакции

$$V_o = k_o [A]^m [B]^n$$

k_o – константа скорости обратной реакции

$$V_{\Pi} = V_o$$

$$P = 0$$

$$k_{\Pi} = k_o [A]^m [B]^n$$

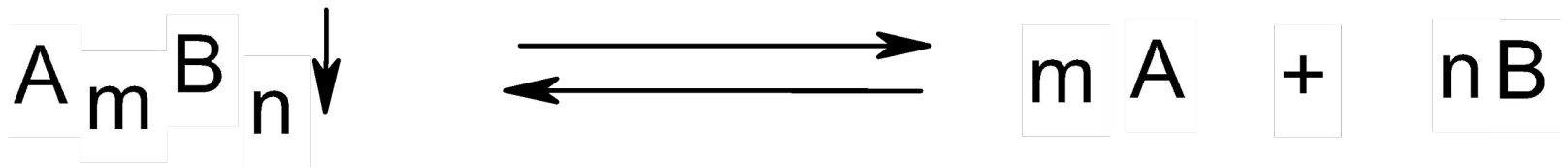
$$k_{\Pi} / k_o = [A]^m [B]^n$$

$$k_{\Pi} / k_o = K_p = \Pi P$$

ΠP – константа равновесия гетерогенной
реакции

$$\Pi P = [A]^m [B]^n$$

Термодинамическая, концентрационная и условная константы равновесия гетерогенной реакции



$$\Pi P^T = a_A^m \cdot a_B^n$$

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

$$\Pi P^Y = C_A^m \cdot C_B^n$$

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

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

$$C_A = \frac{[A]}{\alpha_A}$$

$$[A] = \frac{a_A}{f_A}$$

$$C_B = \frac{[B]}{\alpha_B}$$

$$[B] = \frac{a_B}{f_B}$$