

Тема: Химическое равновесие в гомогенных системах

Закон действия масс. Химическое равновесие.

Законом действия масс:

скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.

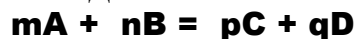


$$V = kC_A^m C_B^n,$$

$$V = k A^m \cdot B^n$$

Химическим равновесием называют такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны.

Для системы:



скорость прямой и обратной реакций:

$$V_1 = k_1 A^m B^n$$

$$V_2 = k_2 C^p D^q$$

При химическом равновесии **$V_1 = V_2$** , поэтому после преобразований имеем:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C^p D^q}{A^m B^n} = K$$

Полученное уравнение является математическим выражением закона действия масс применительно к обратимым реакциям данного типа. Оно показывает, что при обратимых реакциях равновесие устанавливается в тот момент, когда отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций исходных веществ становится величиной постоянной. K – постоянная величина, называется **константой химического равновесия**. Константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции (при данной температуре и концентрации).

Если $K=1$, то скорости прямой и обратной реакций равны.

$K>1$ – преобладает прямая реакция, равновесие сдвинуто вправо.

$K<1$ – преобладает обратная реакция, равновесие сдвинуто влево.

Чтобы сместить равновесие, нужно подействовать избытком реагента, вызывающим это смещение.

Реакции идут до конца в том случае, когда образующиеся вещества удаляются из сферы реакции, выпадают в виде осадка, или выделяются в газообразном состоянии, если один из

продуктов реакции является слабым электролитом. Закон действия масс применим только к неэлектролитам и слабым электролитам в разбавленных растворах.

Сильные электролиты и слабые электролиты в концентрированных водных растворах закону действия масс не подчиняются.

2. Связь константы равновесия с термодинамическими функциями

Основные понятия термодинамики

При проведении хим анализа взаимодействующие вещества достигают равновесных состояний. Такие состояния изучает хим термодинамика. Термодинамически равновесное состояние характеризует рассматриваемую систему веществ, которая находится в термическом, механическом и химическом равновесии.

Переход системы из одного состояния в другое называют **процессом**. Если возможен обратный процесс, который переводит систему в исходное состояние через последовательность равновесных состояний и в окружающей среде не наблюдается изменений, такой процесс называется **обратимым**. Если обращение процесса сопровождается изменениями состояния окружающей среды, то такой процесс является **необратимым**. Все реальные процессы необратимы, но в определенных условиях они близки к обратимым процессам.

Состояние веществ и их систем характеризуют рядом параметров.

Внутренняя энергия U – сумма потенциальной энергии взаимодействия всех частиц в веществе + кинетическая энергия их движения. Это общий запас энергии системы (данного вещества). Абсолютная величина внутренней энергии тела (вещества) не может быть определена. Важно знать изменение энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

S – энтропия, экстенсивная величина, зависит от количества вещества в системе. энтропию называют мерой беспорядка: чем менее упорядочено вещество, тем больше энтропия.

h – энтальпия. Это термодинамическая функция состояния, которая связана с внутренней энергией соотношением:

$$h = u + p \cdot V$$

то есть энтальпия равна сумме внутренней энергии вещества + величина той работы, которую может совершить данная система.

g – энергия Гиббса (свободная энтальпия, изобарно-изотермический потенциал) равна разнице между энтальпией **h** и величиной **T·S**:

$$g = h - T \cdot S$$

Если указанные т/д функции определяются для **1** моль вещества, то имеем молярные величины указанных т/д функций: **U, S, H, G**:

$$H = U + p \cdot V \quad G = H - T \cdot S \quad u = n \cdot U \quad h = n \cdot H$$

Хим реакция в растворах обычно протекает при **p=const** (атмосферном p) и комнатной т-ре (**T=const**). Такие условия называют **изобарно-изотермическими**. Термодинамика показывает, что работа, которую система веществ может затратить для осуществления хим превращений, в изобарно-изотермических условиях определяется энергией Гиббса: **g**.

Химическое превращение возможно, если в исходном состоянии система взаимодействующих веществ имеет более высокую энергию Гиббса, чем после завершения превращений. При протекании хим реакции энергия Гиббса снижается и может достичь минимального значения до того, как все реагенты будут полностью израсходованы.

При наступлении хим равновесия энергия Гиббса реагентов будет равна энергии Гиббса образующихся продуктов реакции, поэтому **ΔG=0**.

С учетом выше сказанного, состояние термодинамической системы характеризуется термодинамическими параметрами. На величину константы равновесия влияют энтальпийный и энтропийный факторы:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \Delta G = -RT \ln K_T$$
$$\ln K_T = - \Delta G / RT = - \Delta H / RT + \Delta S / R,$$

где **G** – энергия Гиббса; **H** – энтальпия; **S** – энтропия; **T** – температура; **K_T** – термодинамическая константа равновесия, **R** – универсальная газовая постоянная **8,314** Дж/мольК.

Энтальпийный фактор характеризует энергию химических связей. Энтропийный фактор - степень упорядоченности системы.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Для экзотермических реакций (**ΔH<0**) с повышением термодинамическая константа равновесия уменьшается.

Для эндотермических реакций (**ΔH>0**) с повышением температуры константа равновесия растет. Если **K>>1**, равновесие сдвинуто вправо, равновесные концентрации продуктов значительно превышают концентрации исходных веществ.

Если $K \ll 1$, равновесие сдвинуто влево, равновесные концентрации продуктов намного меньше концентрации исходных веществ.

В анализе используют хим. реакции, для которых K имеет высокие значения.

3. Количественные характеристики электролитической диссоциации.

Степень диссоциации – это отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы (n), к общему числу молекул в растворе :

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Значения α могут изменяться в пределах: $0 < \alpha < 1$

($0 < \alpha < 100\%$).

Все электролиты по значению α принято делить на сильные и слабые (табл. 1). Это деление условно, α рассчитывается обычно для **0,1** н растворов.

Таблица 1. Классификация электролитов по силе

Сильные $\alpha > 0,3$	Средней силы	Слабые $\alpha < 0,03$
Некоторые кислоты: HCl, HBr, HI, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HClO ₄	Некоторые кислоты: HNO ₂ , H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₃ , HF	Некоторые кислоты: органические, H ₂ CO ₃ , H ₂ S
Щелочи; LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ , Sr(OH) ₂	Некоторые основания Mg(OH) ₂	Все остальные основания – Cu(OH) ₂
Соли NaCl, CuSO ₄		

На степень электролитической диссоциации также влияют:

1. Природа растворителя. Степень диссоциации (α) возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости среды (ϵ).

2. Полярность и поляризуемость химической связи в соединении. Увеличение полярности химической связи (**CH₃COOH** и **HNO₃**) и особенно ее поляризуемость (**HF** и **HI**) способствует возрастанию степени электролитической диссоциации (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость степени электролитической диссоциации от полярности молекул

Кислота 0,1 М	CH ₃ COOH	HNO ₃	HF	HI
α	0,014	0,90	0,08	0,98

3. Температура. Процесс электролитической диссоциации обычно эндотермический, поэтому степень диссоциации у сильных электролитов увеличивается с повышением температуры.

4. Концентрация раствора. При увеличении концентрации степень диссоциации уменьшается.

5. Добавление одноименных ионов. Добавление к раствору слабого электролита одноименных ионов приводит к уменьшению степени диссоциации (принцип Ле Шателье).



При добавлении раствора **CH₃COONa** концентрация **CH₃COO⁻** увеличится, равновесие сместится влево, α уменьшится.

Константа диссоциации – это константа химического равновесия. Используется только для слабых электролитов, так как они диссоциируют частично, процесс обратимый, и к нему применим закон действия масс.

Константа диссоциации для слабых электролитов при определенных условиях – величина постоянная. Для сильных электролитов констант диссоциации **отсутствуют**, так как они диссоциируют полностью.

Слабые электролиты. Константа диссоциации:



$$K = \frac{[A^{x+}]^a [B^{y-}]^b}{[A_a B_b]}$$

Например:



$$K = \frac{[H^+]^2 [SO_3^{2-}]}{[H_2SO_3]}$$

Взаимосвязь константы и степени диссоциации

Если обозначить концентрацию электролита, распадающегося на **2** иона, через **C**, то концентрация каждого из ионов будет **C α** , концентрация недиссоциированных молекул (**C – C α**) = **C(1 – α)**, то можно получить уравнение, выражающее закон разбавления Оствальда, согласно которому степень диссоциации возрастает при уменьшении концентрации, то есть при разбавлении раствора:

$$K = \frac{\alpha^2 C^2}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} C$$

Если $\alpha \ll 1$, то $1 - \alpha \approx 1$, имеем:

$$K = \alpha^2 C,$$
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

4. Сильные электролиты в растворах. Теория Дебая-Хюккеля.

Раствор – сложная многокомпонентная система, в которой может происходить большое количество взаимодействий. По этим взаимодействиям растворы можно разделить на идеальные и реальные.

Раствор идеальный – отсутствуют взаимодействия между частицами раствора.

Раствор реальный – имеет место сольватация ионов растворенных веществ молекулами растворителя.

Если растворенное вещество в растворе существует в виде молекул, то влияние сольватации не существенно и реальные растворы можно рассматривать как идеальные.

В растворах электролитов условия отличны от условий идеальных растворов: ионы сольватируются и между ионами существует электростатическое взаимодействие.

Растворы электролитов близки к идеальным при условии их значительного разбавления – «бесконечно разбавленные».

Концентрации ионов в растворах слабых электролитов невелики, ионы находятся на

большом расстоянии друг от друга, поэтому действия электростатических сил между ионами не учитываются. Для растворов сильных электролитов характерны высокие концентрации при небольших расстояниях между ионами. **Теорию сильных электролитов** предложили в **1923** г. немецкий физик и химик Петер Дебай и голландский физик **Эрих Хюккель**:

Сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциированы (ионизированы), молекулы в растворах практически отсутствуют, концентрации ионов велики, ионы оказывают влияние друг на друга. В растворе каждый ион окружен противоположно заряженными частицами – так называемой ионной атмосферой. Вследствие электростатических сил уменьшается скорость движения ионов в растворе; она тем меньше, чем меньше расстояние между ионами, то есть чем выше концентрация.

Для оценки способности ионов к химическим взаимодействиям в растворах сильных электролитов ввели понятие активности.

Активность (эффективная концентрация, согласно которой ион проявляет себя в химических реакциях) является мерой отклонения свойств реального раствора от идеального:

$$a_i = f_i \cdot C_i \quad a^+ = f^+ \cdot C^+ \quad a^- = f^- \cdot C^-$$

где **f** – коэффициент активности.

Активность иона равна произведению его концентрации на коэффициент активности.

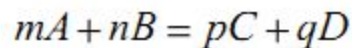
коэффициент активности – это отношение активности иона к его концентрации:

$$f_i = a_i / C_i$$

Коэффициент активности характеризует влияние электростатических сил на способность иона к химическим взаимодействиям. Если его величина меньше **1**, то это означает, что движение иона в растворе замедлено. Если он равен **1**, то ион действует в растворе согласно своей действительной концентрации. В этом случае $a = C$ (раствор идеальный). Однако такое наблюдается лишь в растворах слабых электролитов или в очень разбавленных растворах сильных электролитов, когда расстояния между ионами растворенного вещества достаточно велики.

Обычно для сильных электролитов активность ионов заметно отличается от их концентрации. Поэтому при точных расчетах в уравнения закона действия масс должны входить активности ионов, а не их концентрации.

Уравнение для константы химического равновесия согласно закону действия масс для сильных электролитов:



$$K_T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{f_c \cdot C^p \cdot f_d \cdot D^q}{f_a \cdot A^m \cdot f_b \cdot B^n}$$

Константа химического равновесия называется **термодинамической константой**, выражена через активности. Константа равновесия, учитывающая только равновесные концентрации, называется **концентрационной (реальной)**:

$$K_c = \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^m [B]^n}$$

Константа, учитывающая только общую концентрацию вещества в растворе, называется **условной**:

$$K_o = \frac{C_C^p \cdot C_D^d}{C_A^m \cdot C_B^n}$$

Коэффициенты активности ионов зависят не только от концентрации сильного электролита, но и от концентраций всех посторонних ионов, присутствующих в растворе. Гилберт Ньютон Льюис (**1907 г.**) ввел понятие ионной силы раствора электролита.

Ионная сила раствора (I) – величина, являющаяся мерой электростатического взаимодействия всех ионов в растворе, которая равна полусумме произведений молярной концентрации (**C_i**) каждого иона на квадрат его заряда (**z_i**):

$$I = 1/2 \sum C_i \cdot z_i^2$$

Например: в растворе содержится **0,1** моль/л **H₂SO₄** и **0,1** моль/л **Al₂(SO₄)₃**. Рассчитать ионную силу раствора. С учетом полной диссоциации сильных электролитов **1** л раствора содержит **(0,1+0,3)** моль **SO₄²⁻**, **0,2** моль **H⁺** и **0,2** моль **Al³⁺**.

$$I = 1/2 \sum C_i \cdot z_i^2$$

$$I = 1/2 (0,4 \cdot 4 + 0,2 \cdot 1 + 0,2 \cdot 9) = 1,8$$

Зная ионную силу, рассчитывают коэффициенты активности ионов:

$$\lg_{f_i} = -Az_i^2\sqrt{I}$$

$$\lg_{f_i} = -0,509 \cdot Z_i^2 \cdot I^{\frac{1}{2}}$$

где **z** – заряд **i**-го иона; **I** – ионная сила раствора; **A** – коэффициент, рассчитанный теоретически (при **2980** К и **101325** Па в водном растворе **A= 0,509**). Выполняется в разбавленных растворах при **I ≤ 0,01**.

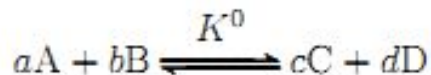
При **0,01 < I < 0,1**

коэффициент активности **i**-ого иона рассчитывается по формуле:

$$\lg_{f_i} = -0,509 \cdot Z_i^2 \cdot \frac{I^{\frac{1}{2}}}{(1 + Z_i \cdot I^{\frac{1}{2}})}$$

Это уравнение называется **уравнением Дебая-Хюккеля**.

Оценив коэффициенты активностей, можно перейти **от термодинамической константы равновесия (K⁰) к реальной концентрационной константе равновесия (K):**



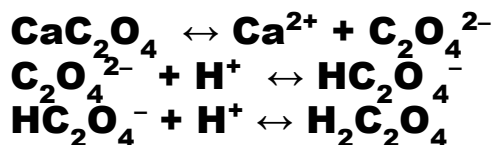
$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

$$\gamma = \frac{a}{[A]}$$

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\frac{a_C^c}{\gamma_C^c} \frac{a_D^d}{\gamma_D^d}}{\frac{a_A^a}{\gamma_A^a} \frac{a_B^b}{\gamma_B^b}} = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d}$$

Химические взаимодействия

Химические взаимодействия характеризуются протеканием побочных (конкурирующих) процессов. Например, диссоциация оксалата кальция на ионы кальция и оксалат-ионы – основной процесс, а взаимодействие оксалат-ионов с водой с образованием гидрооксалат-ионов и молекул щавелевой кислоты – побочные процессы:



Понятно, что концентрация оксалат-ионов не будет ожидаемой, поскольку из-за гидролиза произойдет частичный переход в щавелевую кислоту и в гидрооксалат-ионы. В этом случае можно выразить общую концентрацию оксалат-иона в виде уравнения материального баланса с учетом всех побочных процессов:

$$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

Тогда равновесную концентрацию нужного иона можно выразить через общую (аналитическую) концентрацию иона и его мольную долю:

$$\alpha = \frac{[A]}{c_A}$$

где α – мольная доля соответствующего иона.

С учетом химических побочных реакций химическое равновесие следует характеризовать другой константой – условной константой равновесия K' .

Эту константу можно выразить через реальную константу, а реальную – снова выразить через термодинамическую:

$$K' = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} = \frac{\frac{[C]^c}{\alpha_C^c} \frac{[D]^d}{\alpha_D^d}}{\frac{[A]^a}{\alpha_A^a} \frac{[B]^b}{\alpha_B^b}} = K \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d} = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d} \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d}$$

Полученное выражение учитывает электростатические и химические взаимодействия. Термодинамические константы даны в справочниках. Определив параметры, отвечающие электростатическим и химическим взаимодействиям (все коэффициенты активности и мольные доли), можно перейти к реальной и условной константам равновесия.