

Лекція 3. Хімічна рівновага.

План

1. Способи вираження констант рівноваги реакції

2. Типові задачі

Фундаментальним законом хімічної рівноваги є закон діючих мас, за яким відношення добутку активностей продуктів реакції (у степенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам), до добутку активностей вихідних речовин є величина постійна при даній температурі та тиску.

Для реакції $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$.

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

K^T називається термодинамічною константою рівноваги. Ця велечина не залежить від концентрації компонентів реакції та сто-ронніх йонів і наводиться у довідкових таблицях для різноманітних рівноваг (константи дисоціації кислот та основ, константи стійкості комплексів, добутку розчинності і т. п.). $K^T = f(T, p)$.

При зміні активностей концентраціями маємо вираз для концентраційних констант рівноваги; реальної при введенні рівноважних концентрацій (K^p) та умовної при використанні загальної концентрації (K^y).

$$K^p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{та} \quad K^y = \frac{C_c^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

K^p зберігає постійне значення лише при постійній йонній силі $K^p = f(T, p, \mu)$. K^y – постійна величина лише при постійній концентрації речовин, що вступили у побічні реакції з компонентами головної реакції:

$$K^y = f(T, p, \mu, \alpha).$$

Усі три константи пов'язані між собою через відповідні коефіцієнти:

$$K^Y = K^P \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} = K^T \frac{\gamma_A^C \cdot \gamma_B^B}{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d} \cdot \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d}$$

Термодинамічна константа описує рівновагу у будь – якій системі (ідеальній чи реальній), але використовуючи її для розрахунків, отримують активності, а не концентрації. На практиці потрібні реальні концентрації (тобто кількість речовини). В ідеальній системі активність рівна концентрації, але в реальних системах для отримання концентрації, рівноважної чи загальної, треба зробити додатковий розрахунок з урахуванням відповідних коефіцієнтів. Метод концентраційних констант дає змогу відразу отримати величини концентрації. Багато констант отримано експериментально і наведено у літературі. Якщо вони відсутні то їх можна розрахувати, знаючи реальні умови та значення K^T , наведено у довідниках. Таким чином цей метод зручний, але зовсім не обов'язковий при розрахунках.

2. Типові задачі

З а д а ч а 1. Розрахуйте активність йонів водню в 0,010 М розчину хлоридної кислоти, в присутності 0,10 М розчину сульфата натрію.

Р о з в ' я з о к. Обидва електроліта дисоціюють повністю, тому концентрація йонів рівна початковій концентрації речовини.

Розраховуємо йонну силу розчину:

$$\mu = 0,5 (C_{H^+} \cdot Z_{H^+}^{2+} \cdot C_{Cl^-} + Z_{Cl^-}^2 \cdot C_{Na^+} \cdot Z_{Na^+} + C_{SO_4^{2-}} \cdot Z_{SO_4^{2-}}) = 0,5 (0,010 \cdot 1^2 + 0,010 \cdot 1^2 + 0,20 \cdot 1^2 + 0,10 \cdot 1^2) = 0,31.$$

За довідковими матеріалами знаходимо для H^+ при $\mu = 0,3$

$\gamma = 0,81$. Відповідно

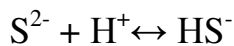
$$\alpha_{H^+} = \gamma \cdot C_{H^+} = 0,81 \cdot 0,010 = 0,0081.$$

З а д а ч а 2. Розрахуйте рівноважну концентрацію гідроксид- йонів в 0,10 М розчині сульфіда амонія при рН 7,0

Р о з в ' я з о к. Сульфід амонію дисоціює повністю, тому загальна концентрація сполуки, що містять атом сірки, рівна початковій концентрації сполуки, тобто $C_s = 0,10 \text{ M}$.

$(\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{S}^{2-}$ - головна реакція.

В розчині йон S^{2-} реагує з йонами водню



$\text{HS}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$ побічні реакції

За умовою математичного балансу

$$C_s = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}].$$

Виражаємо $[\text{S}^{2-}]$ та $[\text{H}_2\text{S}]$, через шукану величину $[\text{HS}^-]$ і константи рівноваги побічних реакцій (вони являють собою константи дисоціації H_2S).

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{HS}^-]} = 1,3 \cdot 10^{-13};$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,0 \cdot 10^{-7};$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_2 [\text{HS}^-]}{[\text{H}^+]} \text{ та } [\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{K_1};$$

$$C_s = \frac{K_2 [\text{HS}^-]}{[\text{H}^+]} + [\text{HS}^-] + \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{K_1} = [\text{HS}^-] \left(1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \right) =$$

$$[\text{HS}^-] \frac{[\text{H}^+] K_1}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

$$\begin{aligned} \text{Звідси } [\text{HS}^-] &= \frac{0,10 \cdot 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 1,0 \cdot 10^{-7}}{(1,0 \cdot 10^{-7})^2 + 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-7} + 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13}} = \\ &= 0,050 \text{ M}. \end{aligned}$$

З а д а ч а 3. Розрахуйте концентраційну константу дисоціації мурашиної кислоти в присутності 0.010 М розчину NaCl

Р о з в ' я з о к. $\text{HCOOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$,

$$K^p = K^T \frac{\gamma_{\text{HCOOH}}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{HCOO}^-}}$$

Згідно постулатам Дебая та Хюккеля, $\gamma_{\text{HCOOH}} = 1$, а $\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{HCOO}^-}$. Знаходимо йонну силу:

$$\mu = 0,5 (0,010 \cdot 1^2 + 0,010 \cdot 1^2) = 0,010$$

Знаходимо $\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{HCOO}^-} = 0,89$, відповідно $K_p = \frac{K_T}{\gamma^2} =$

$$= \frac{1,78 \cdot 10^{-4}}{(0,89)^2} = 2,25 \cdot 10^{-4}.$$