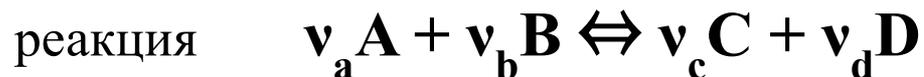


6. Химическое равновесие

Термодинамические параметры: T ; P ; v_i ; $C_i - \text{const}$

6.1 Термодинамическое условие равновесия - $\Delta_r G = 0$ (см. слайд 3)

6.2 Кинетическое условие равновесия - $\overset{\square}{V} = \overset{\square}{V}$



$$\overset{\square}{V} = k \cdot C_A^{v_a} \cdot C_B^{v_b}$$

$$\overset{\square}{V} = k \cdot C_C^{v_c} \cdot C_D^{v_d}$$

$$k \cdot C_A^{v_a} \cdot C_B^{v_b} = k \cdot C_C^{v_c} \cdot C_D^{v_d}$$

$$K = \frac{\overset{\square}{k}}{k} = \frac{(C_C)_p^{v_c} \cdot (C_D)_p^{v_d}}{(C_A)_p^{v_a} \cdot (C_B)_p^{v_b}}$$

Константа равновесия K - $[f(T)]$
(кинетические условия равновесия)
 $\{(C_i)_p^{v_i} \equiv [C_i]^{v_i}$ - равновесные концентрации (постоянны при достижении равновесия) $\} K \neq f(C_i^0)$

Энергия Гиббса реакции в нестандартных условиях



$$\Delta_r G^0 = (\nu_c \cdot \Delta_f G^0_C + \nu_d \cdot \Delta_f G^0_D) - (\nu_a \cdot \Delta_f G^0_A + \nu_b \cdot \Delta_f G^0_B) \quad C^0 = 1 \text{ моль/л}$$

$$\boxed{C_i \neq C^0 \quad \Delta_r G_i = \Delta_r G^0_i + R \cdot T \cdot \ln C_i}$$

$$C_i \equiv X_i \equiv \frac{p_i}{p^0} \equiv \frac{C_i}{C^0} \quad - C_i \text{ безразмерная концентрация, где } C_i - \text{ текущая концентрация [моль/л], } C^0 = 1 \text{ моль/л}$$

$$X_i = \frac{\nu_i}{\sum \nu_i} \quad - \text{ мольная доля;}$$

$$\frac{p_i}{p^0} \quad - \text{ относительное парциальное давление [атм], } p^0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$\Delta_r G = (\nu_c \cdot \Delta_f G^0_C + \nu_d \cdot \Delta_f G^0_D) - (\nu_a \cdot \Delta_f G^0_A + \nu_b \cdot \Delta_f G^0_B) + R \cdot T \cdot (\nu_c \cdot \ln C_C + \nu_d \cdot \ln C_D - \nu_a \cdot \ln C_A - \nu_b \cdot \ln C_B)$$

$$\boxed{\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{C_C^{\nu_c} \cdot C_D^{\nu_d}}{C_A^{\nu_a} \cdot C_B^{\nu_b}}}$$

6.1 Равновесие – термодинамические условия ($\Delta_r G = 0$)*

[Равновесные концентрации $(C_i)_p^{v_i}$ - постоянны]

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{(C_C)_p^{v_c} \cdot (C_D)_p^{v_d}}{(C_A)_p^{v_a} \cdot (C_B)_p^{v_b}} = 0$$

$$K^0 = \frac{(C_C)_p^{v_c} \cdot (C_D)_p^{v_d}}{(C_A)_p^{v_a} \cdot (C_B)_p^{v_b}}$$

K^0 - термодинамическая (стандартная) константа равновесия хим.реакции,

где $(C_C)_p^v \equiv [C]^v$, $[D]^v$, $[A]^v$, $[B]^v$... - равновесные концентрации]

K^0 зависит от T и т/д функций $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$

$$\Delta_r G^0_T + R \cdot T \cdot \ln K^0 = 0$$

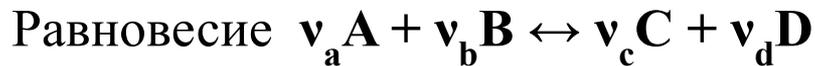
$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r G^0_T}{R \cdot T}$$

$$K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0_T}{R \cdot T}}$$

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_T - T \cdot \Delta_r S^0_T$$

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r H^0_T}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S^0_T}{R}$$

Сдвиг равновесия. Определение направления сдвига. Правило Ле Шателье



$$K^0 = \frac{(C_C)_p^{\nu_c} \cdot (C_D)_p^{\nu_d}}{(C_A)_p^{\nu_a} \cdot (C_B)_p^{\nu_b}}$$

Изобара реакции P-const

(см. слайд 3):

$$\ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$



$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T^2}$$

$\Delta_r H^0 < 0$ (экзотерм. реакция) – $K^0(T)$ убывающая функция (при $\uparrow T$, $K^0 \downarrow$ сдвиг \leftarrow)

$\Delta_r H^0 > 0$ (эндотерм. реакция) – $K^0(T)$ возрастающ. функция (при $\uparrow T$, $K^0 \uparrow$ сдвиг \rightarrow)

Изотерма реакции T-const

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{C_C^{\nu_c} \cdot C_D^{\nu_d}}{C_A^{\nu_a} \cdot C_B^{\nu_b}} \neq 0$$

$$\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K^0$$

$$\Delta_r G = R \cdot T \cdot \left(\ln \frac{C_C^{\nu_c} \cdot C_D^{\nu_d}}{C_A^{\nu_a} \cdot C_B^{\nu_b}} - \ln K^0 \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G < 0 \\ \Delta_r G > 0 \\ \Delta_r G = 0 \end{aligned}$$



Константа равновесия K , её размерность. Связь между K [кинетич. $K=f(T)$, $K \neq f(C_{\text{нач}})$] и стандартной K^0 [термодинам. $K^0=f(T, \text{ т/д функций)}$] Для равновесной реакции: $\nu_a A + \nu_b B = \nu_c C + \nu_d D$

$$K = \frac{(C_C)_p^{\nu_c} \cdot (C_D)_p^{\nu_d}}{(C_A)_p^{\nu_a} \cdot (C_B)_p^{\nu_b}}$$

$K \equiv K_x$ - концентрации задаются мольными долями [безразмерная величина]

$K \equiv K_p$ - концентрации задаются парциальными давлениями - $[(\text{Па})^{\Delta\nu}]$

$$\Delta\nu = (\nu_c + \nu_d) - (\nu_a + \nu_b)$$

$K \equiv K_c$ - концентрации задаются молярной концентрацией - $[(\text{моль/л})^{\Delta\nu}]$

$$K_x = K^0 \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)^{-\Delta\nu}$$

$$K_p = K^0 \cdot (p^0)^{\Delta\nu}$$

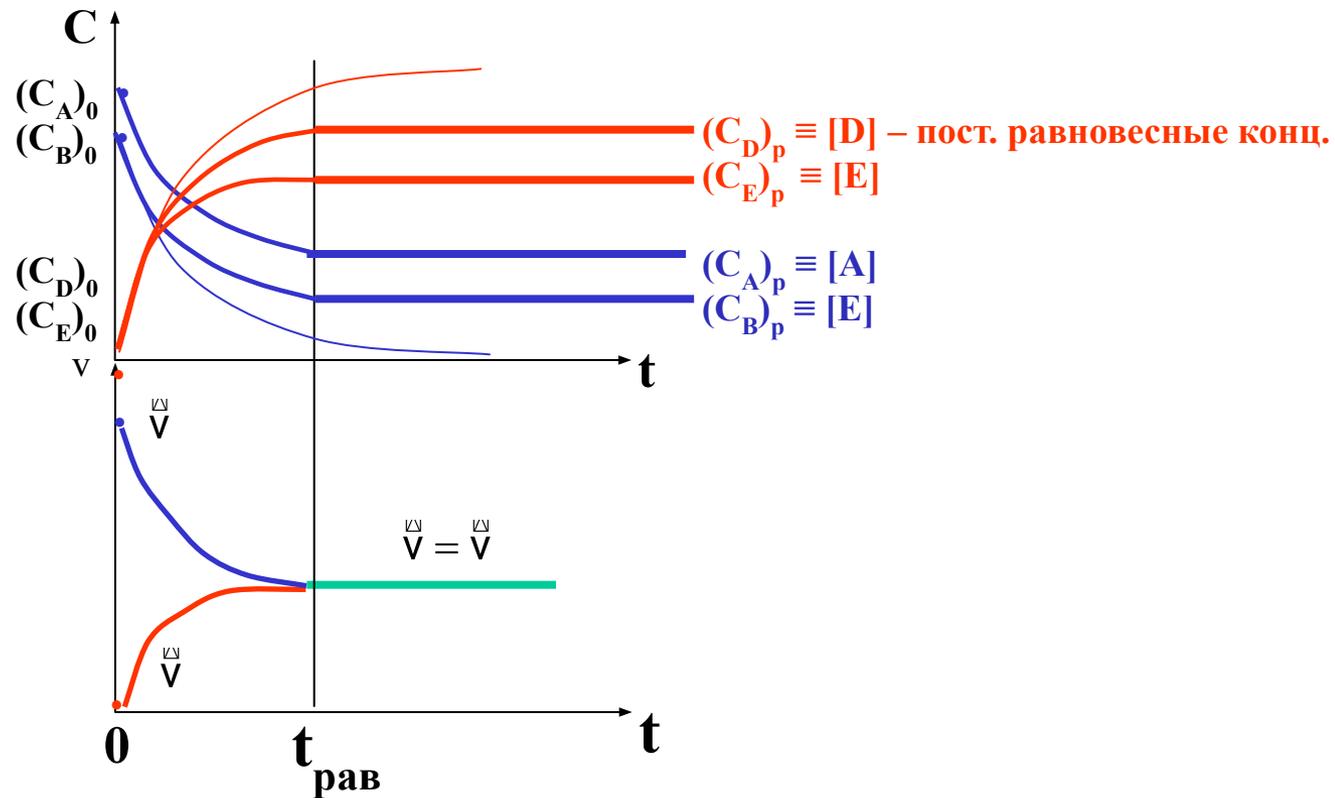
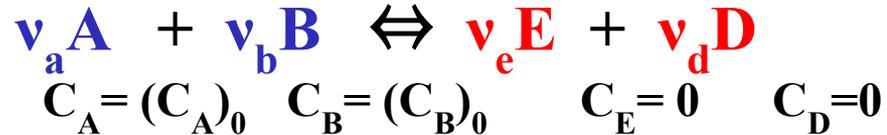
$$K_c = K^0 \cdot \left(\frac{R \cdot T}{p^0}\right)^{-\Delta\nu}$$

$p/p^0 = \tilde{p}$ физ.атм., относит.давл. $p^0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па - стандартное давление

Равновесие – динамическое

(непрерывное протекание прямой и обратной реакции в состоянии равновесия, где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – постоянные равновесные концентрации)

Реакция
При $t=0$



Расчет равновесного состава (концентраций) газовой смеси

1. Расчет $K^0(T)$ термодинамической → Для определенной T рассчитывают $\Delta_r G^0(T)$
 $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \cdot \Delta_r S^0(T)$. Затем →

$$K^0(T) = e^{-\frac{\Delta G^0(T)}{R \cdot T}}$$

2. Расчет K_x или K_p кинетической

$K_x \rightarrow X_i$ (мольн.доли) при $P = \text{const}$
($p^0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па-стандартн.давление)
(см.связь кинет. K и т/д K^0 конст.
равновесия (слайд 5):

$$K_x(T, p) = K^0(T) \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)^{-\Delta \nu}$$

$K_p \rightarrow p_i$ (парциальные
давления) при $V = \text{const}$
(см. слайд 5):

$$K_p(T) = K^0(T) \cdot (p^0)^{\Delta \nu}$$

3. Пример расчета **равновесного состава** (через молярные доли $X_i \rightarrow K_X$).
 Диссоциация АВ при P -const и температуре T



$$t=0 \quad C_{AB} \quad 0 \quad 0$$

равновесие $\left\{ \begin{array}{l} n_i \text{ (число молей)} \\ X_i \\ \text{(МОЛЬН.ДОЛИ)} \end{array} \right. \begin{array}{l} C_{AB} - z \\ \frac{C_{AB} - z}{C_{AB} + z} \\ C_{AB} - z \\ \frac{C_{AB} - z}{C_{AB} + z} \end{array} \quad \begin{array}{l} z \\ \frac{z}{C_{AB} + z} \\ z \\ \frac{z}{C_{AB} + z} \end{array} \quad \begin{array}{l} z \\ \frac{z}{C_{AB} + z} \\ z \\ \frac{z}{C_{AB} + z} \end{array}$

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$$\sum n_i = (C_{AB} - z) + (z) + (z) = C_{AB} + z$$

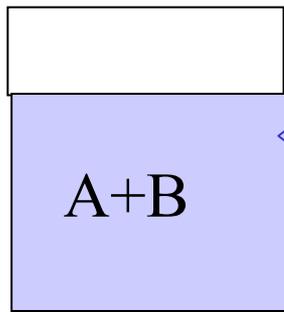
$$K_X = \frac{z \cdot z \cdot (C_{AB} + z)}{(C_{AB} + z) \cdot (C_{AB} + z) \cdot (C_{AB} - z)} = \frac{z^2}{C_{AB}^2 - z^2}$$

$$K_X \cdot C_{AB}^2 - K_X \cdot z^2 = z^2$$

$$z = \sqrt{\frac{K_X \cdot C_{AB}^2}{K_X + 1}}$$

Равновесие в растворах (дисперсных системах)

Раствор - гомогенная однофазная многокомпонентная система, образованная двумя или более веществами. По агрегатному состоянию - газовые, жидкие и твёрдые растворы. Основн. способ получения жидк.р-ров - растворение



А - растворенное вещество-твёрдое, жидкое, газ
(дисперсная фаза)

В - растворитель (дисперсионная среда)

А+В - **раствор** (дисперсная система)

Концентрация раствора - важная характеристика раствора
(относительное соотношение количеств растворенного вещества и растворителя)

• **массовая доля** - $\omega\% = \frac{m_A}{m_{A+B}} \cdot 100\%$ (процент.конц.)

• **молярная доля** $X\% = \frac{V_A}{V_A + V_B} \cdot 100\%$

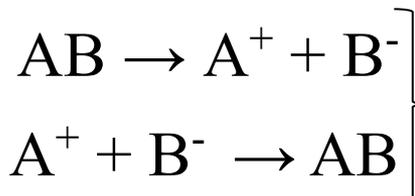
• **молярная концентрация** - $C_M = \frac{V_A}{V_{A+B}} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right]$

• **нормальная концентр.** - C_N

• **моляльная концентрация** - $C_m = \frac{V_A}{m_B} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \right]$

• **массовая конц.** (г/л)

Электродиссоциация



C_0 - общая концентрация
 C_D - конц. молекул в виде ионов

$$C_D = [A^+] = [B^-] = \alpha C_0$$

$$[AB] = C_0 - \alpha C_0$$

Где α степень диссоциации - $\alpha = \frac{C_D}{C_0}$
 $\alpha > 50\%$, $\alpha < 5\%$, $5 < \alpha < 50\%$

Сильные, слабые, средней силы электролиты

***) Константа диссоциации (равновесия)** - $K_D = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$

Иногда вместо $[C_i] = a_i$, где $a_i = \gamma_i C_i$,

a_i - активность, γ_i - коэфф. активности

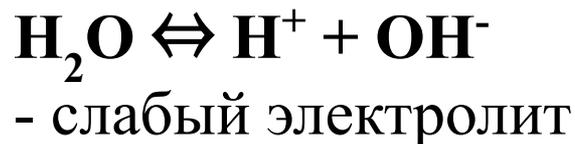
$$K_D = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha \cdot C_0 \cdot \alpha \cdot C_0}{C_0 - \alpha \cdot C_0} = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{1 - \alpha}$$

Сильн.: $\alpha \rightarrow 1$ $K_D \rightarrow \infty$

Слаб.: $\alpha \rightarrow 0$
 $K_D = \alpha^2 C_0$ $\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_0}}$

Ионное произведение воды

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$



$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\alpha \rightarrow 0 \quad [\text{H}_2\text{O}] - \text{const}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 \text{ [моль/л]}$$

$$K_d = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$K_w^{\text{[моль/л]}^2} = K_d^{\text{[моль/л]}^2} [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0$$

$\cdot 10^{-14}$ – наз. ионное произведение

ВОДЫ (постоянная величина в водных

$$\text{Нейтральная среда} \quad [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ [моль/л]}$$

Кислая среда $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ т.е. ($10^{-6,-5,-4} \dots$); $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ ($10^{-8,-9,-10} \dots$) [моль/л]

Щелочн.среда $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ ($10^{-8,-9,-10} \dots$); $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ ($10^{-6,-5,-4} \dots$) [моль/л]

Водородный показатель

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Нейтральная среда $\text{pH} = 7$

Кислая среда $\text{pH} < 7$

Щелочная среда $\text{pH} > 7$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Растворы кислот и оснований



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}$$



$$K_b = \frac{[\text{Me}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MeOH}]}$$

Слабые электролиты $\alpha \rightarrow 0$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HAn}]}$$

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a \cdot C_{\text{кисл}}}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{MeOH}]}$$

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_b \cdot C_{\text{осн}}}$$

$$\text{pH} \approx -\lg[\sqrt{K_a \cdot C_{\text{кисл}}}]$$

$$\text{pH} \approx 14 + \lg[\sqrt{K_b \cdot C_{\text{осн}}}]$$

Сильные электролиты $\alpha \rightarrow 1$

$$[\text{H}^+] = \alpha C_{\text{кисл}};$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha C_{\text{осн}}, \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = -\lg[\alpha \cdot C_{\text{кисл}}]$$

$$\text{pH} = 14 + \lg[\alpha \cdot C_{\text{осн}}]$$

Многоосновные кислоты и основания



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HAn}^-]}{[\text{H}_2\text{An}]}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^{2-}]}{[\text{HAn}^-]}$$

$$K_{a1} \gg K_{a2}$$



$$K_{b1} = \frac{[\text{MeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Me}(\text{OH})_2]}$$



$$K_{b2} = \frac{[\text{Me}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{MeOH}^+]}$$

$$K_{b1} \gg K_{b2}$$

Гидролиз солей

Растворимые соли: $\alpha \rightarrow 1 \text{ MeAn} \rightarrow \text{Me}^+ + \text{An}^-$



$$K = \frac{1}{K_b}$$

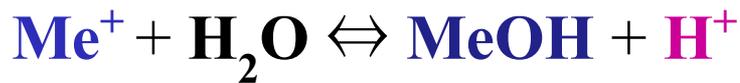


$$K = \frac{1}{K_a}$$



$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Гидролиз по катиону



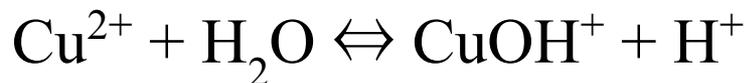
$$K_r = \frac{K_W}{K_b} = \frac{[\text{MeOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Me}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{соль}}}$$

Гидролиз по аниону

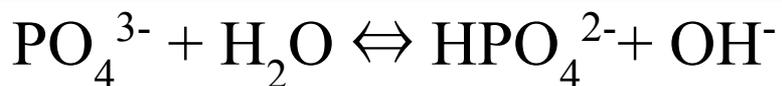


$$K_r = \frac{K_W}{K_a} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соль}}}$$

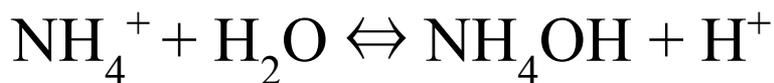
Примеры гидролиза солей



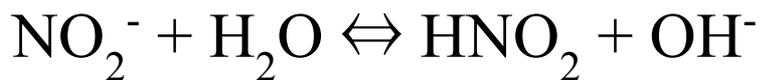
pH < 7



pH > 7



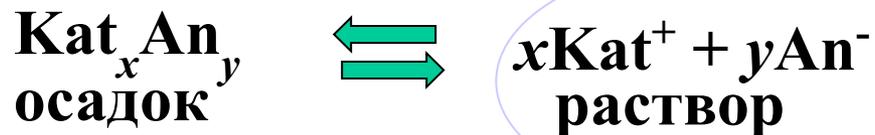
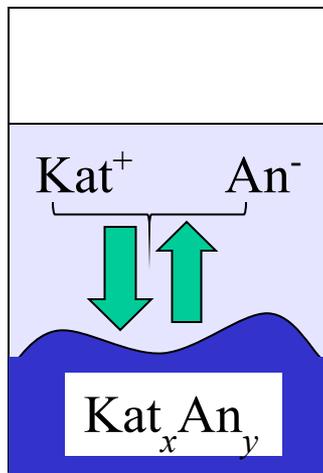
pH ≈ 7



pH = 7

Произведение растворимости (ПР) – константа равновесия (справочн. величина - позволяет определить растворимость малорастворимых солей)

S [моль/л] - растворимость осадка



$$K = \frac{[Kat^+]^x \cdot [An^-]^y}{Kat_x An_y}$$

$$ПР = [Kat^+]^x \cdot [An^-]^y$$

S-растворимость осадка [моль/л]

$$[Kat^+] = x \cdot S \text{ [моль/л]}$$

$$[An^-] = y \cdot S \text{ [моль/л]}$$

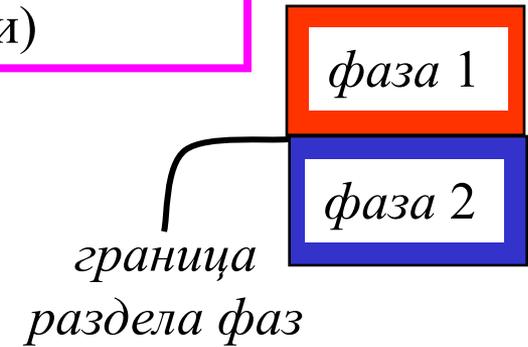
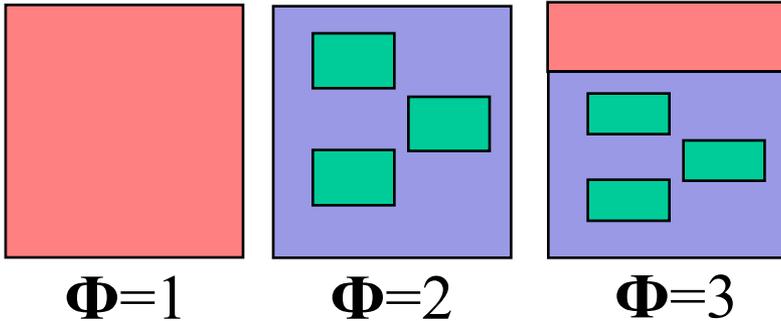
$$S = \sqrt[x+y]{\frac{ПР}{x^x y^y}}$$

$$ПР = [x \cdot S]^x \cdot [y \cdot S]^y$$

Фазовые равновесия

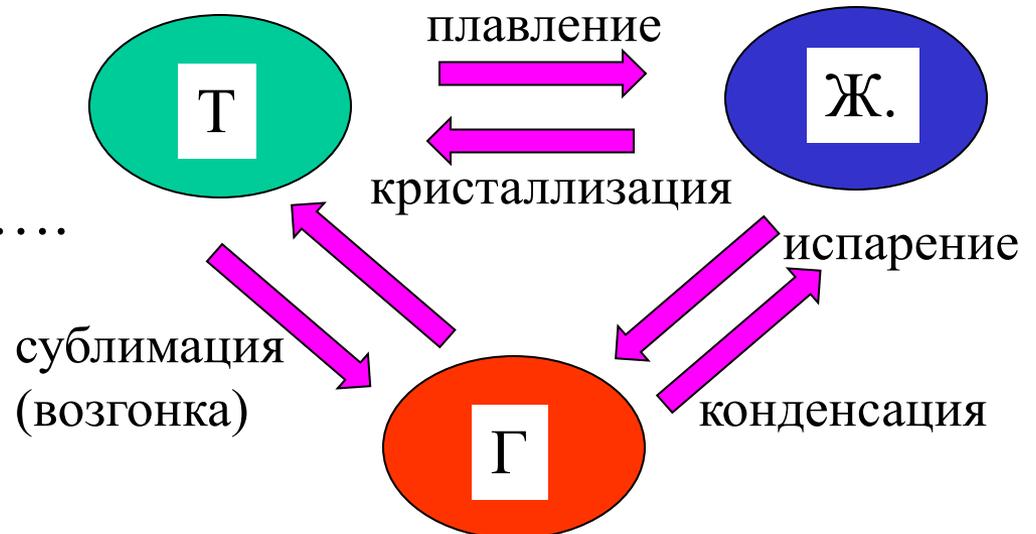
$$\Delta G=0$$

Число фаз в системе – Φ (фаза-совокупность однородных частей системы с одинаковыми физ.и хим.свойствами)



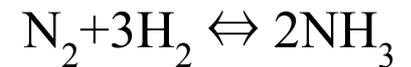
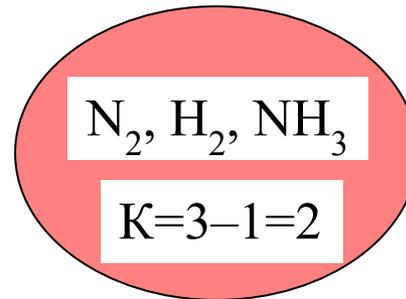
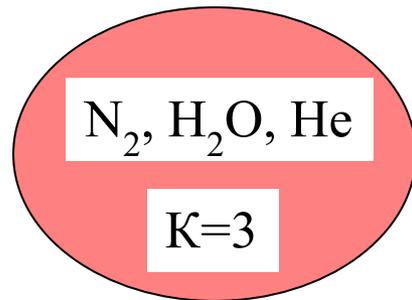
Фазовый переход

скачек: ΔH , ΔS , Δc , ΔV



Число компонентов – К (независимые составные части системы)

Число видов молекул, необходимое и достаточное для образования всех фаз системы, за вычетом числа независимых реакций в системе

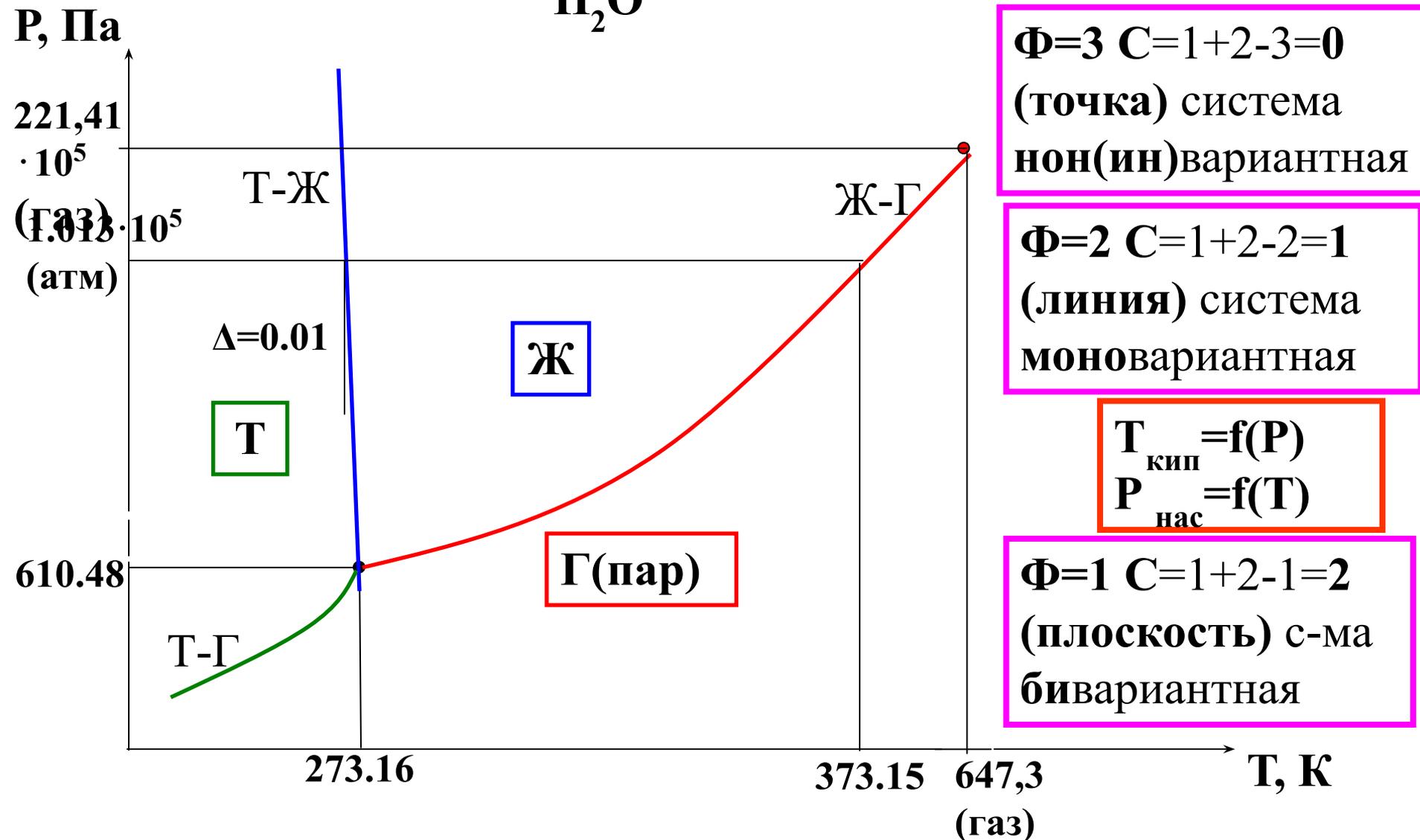


Число термодинамических степеней свободы - С

Число независимых параметров равновесия (p, T, C), которые могут произвольно изменяться (в определенном интервале) и при этом не изменяется число фаз в системе и ее строение

Правило фаз (находящихся в равновесии) Гиббса -
$$C = K + 2 - \Phi$$

Диаграмма состояния однокомпонентной системы (K=1)



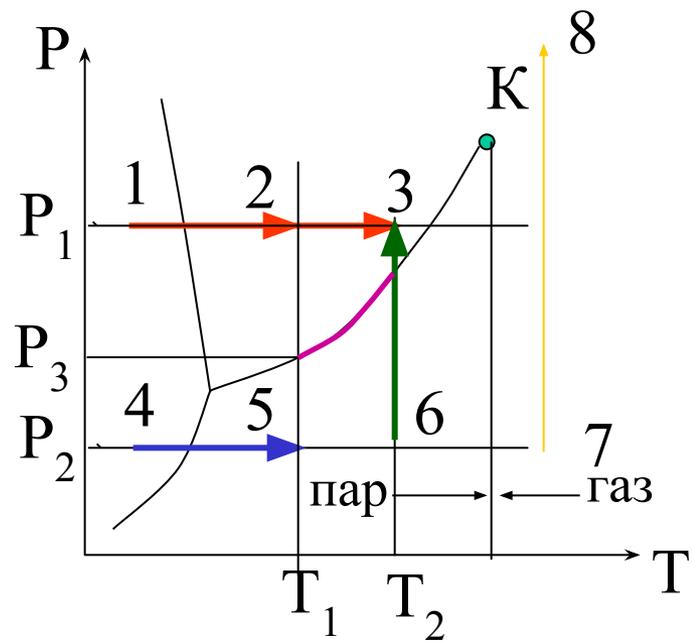
$\Phi=3$ $C=1+2-3=0$
 (точка) система
 нон(ин)вариантная

$\Phi=2$ $C=1+2-2=1$
 (линия) система
 моновариантная

$T_{\text{кип}} = f(P)$
 $P_{\text{нас}} = f(T)$

$\Phi=1$ $C=1+2-1=2$
 (плоскость) с-ма
 бивариантная

Примеры процессов.

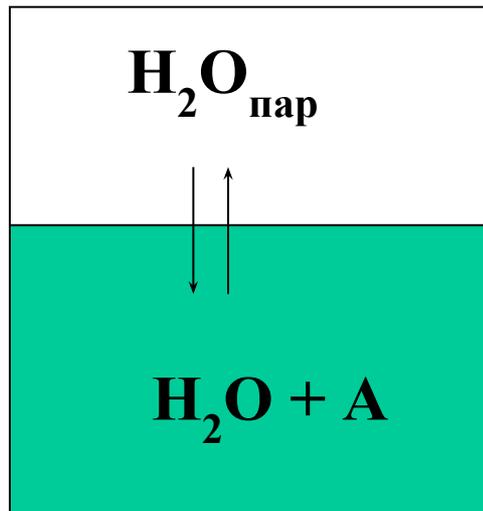


Двухкомпонентная система [K=2(вода+ растворенное вещество A)], молекулярный раствор.

$\alpha \rightarrow 0$ p-p неэлектролита

p_0 — давление насыщенного пара ($\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$) над чистым растворителем (H_2O)

p_A — давление ($\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$) над раствором ($\text{H}_2\text{O} + \text{A}$)



$$\frac{\Delta p}{p_0} = X_A$$

Закон Рауля

$$\frac{p_0 - p_A}{p_0} = \frac{v_A}{v_A + v_p}$$

Двухфазное равновесие

1) $T \Leftrightarrow \text{Ж}; \text{Ж} \Leftrightarrow \Gamma$ $C = 2 + 2 - 2 = 2$

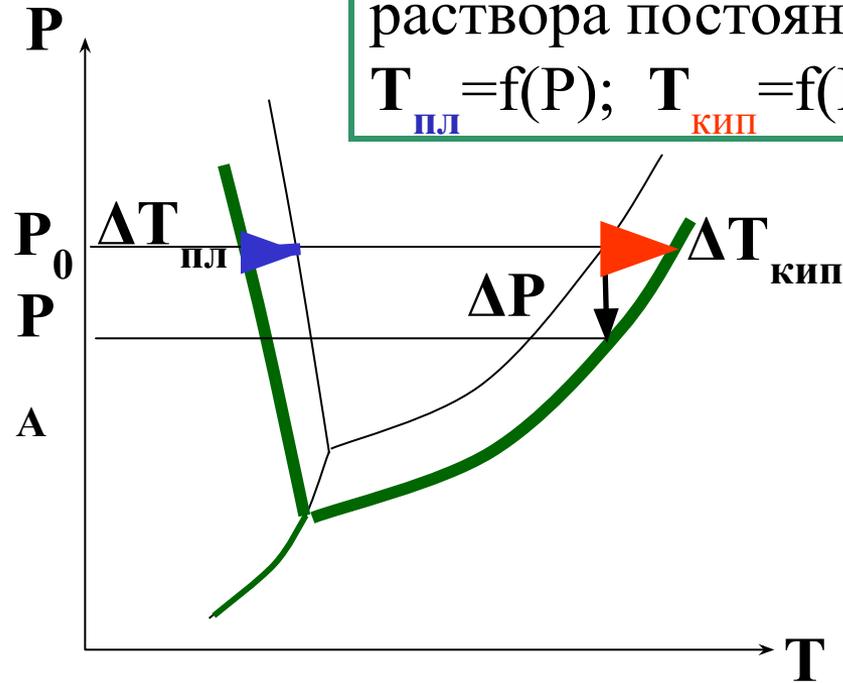
$$T_{\text{пл}} = f(p, C_A)$$

$$T_{\text{кип}} = f(p, C_A)$$

2) $T \Leftrightarrow \Gamma$ $\Phi = 3$ $C = 2 + 2 - 3 = 1$

Диаграмма состояния молекулярного раствора ($K=2$)

C_A - концентрация водного
раствора постоянна, определяет ΔP
 $T_{\text{пл}} = f(P)$; $T_{\text{кип}} = f(P)$, $P_{\text{нас}} = f(T)$



Кипение и кристаллизация растворов

- Повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем ($\Delta T_{\text{кип}}$) прямо пропорционально концентрации растворенного вещества

$$\Delta T_{\text{кип}} =$$

$K_{\text{эб}}$ C_m [моль/кг] – моляльная концентрация

$K_{\text{эб}}$ [К · кг/моль] – эбуллиоскопическая постоянная растворителя

- Понижение температуры кристаллизации раствора по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально концентрации растворенного вещества

$$\Delta T_{\text{кр}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m$$

$K_{\text{кр}}$ [К · кг/моль] – криоскопическая постоянная растворителя

$$K_{\text{эб}} = \frac{R \cdot (T_{\text{кип}})^2 \cdot M}{1000 \cdot \Delta_v H}$$

$$\frac{\Delta_v H}{\Delta_m H} - [\text{Дж / кг}]$$

$$K_{\text{кр}} = \frac{R \cdot (T_{\text{кр}})^2 \cdot M}{1000 \cdot \Delta_m H}$$

Эбуллиоскопические и криоскопические постоянные некоторых растворителей

Растворитель	$T_{\text{кип}}$ °C	$K_{\text{эб}}$ К·кг/моль	$T_{\text{кр}}$ °C	$K_{\text{кр}}$ К·кг/моль
Вода H_2O	100	0,51	0	1,86
Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	56,3	1,71	-95	2,40
Бензол C_6H_6	80,1	2,53	5,53	5,12
Четыреххлористый углерод CCl_4	76,7	4,95	-23	30

Изотонический коэффициент – i (для растворов электролитов)

- показывает увеличение числа частиц в растворе электролита по сравнению с раствором не электролита (молекулярного раствора) той же концентрации (приводит к изменению коллигативных свойств растворов электролитов)



N_0 - число молекул растворенного вещества; $\alpha N_0 (x + y) + (N_0 - \alpha N_0)$ - суммарное число частиц (ионов и недиссоциированных молекул)

α - степень диссоциации, $m = x + y$

$$i = \frac{\alpha \cdot N_0 \cdot (x + y) + (N_0 - \alpha \cdot N_0)}{N_0} = \alpha \cdot m + 1 - \alpha = \alpha \cdot (m - 1) + 1$$

$\alpha \rightarrow 1$ сильн. $i = m$

электролиты

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{эб}} \cdot C_{\text{м}}$$

$$\Delta T_{\text{кр}} = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot C_{\text{м}}$$

$$\frac{\Delta P}{P_0} = i \cdot X_A$$