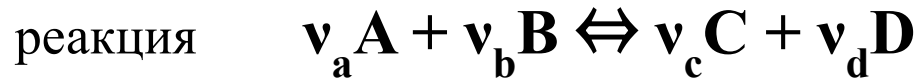


# Химическое равновесие

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

1. Термодинамическое условие равновесия -  $\Delta_r G = 0$

2. Кинетическое условие равновесия -  $\overset{\nabla}{V} = \overset{\nabla}{V}$



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

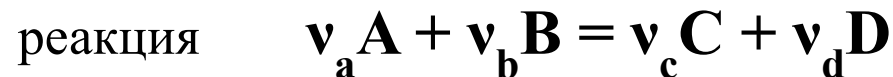
$$\overset{\nabla}{V} = k \cdot C_C^{v_c} \cdot C_D^{v_d}$$

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

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

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

## Энергия Гиббса реакции в нестандартных условиях



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

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

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

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

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

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

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

## 4.7 Равновесие – термодинамические условия ( $\Delta_r G = 0$ )

[Равновесные концентрации  $(C_i)_p^{vi}$  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  
[концентрации  $(C_C)_p^v, \dots$  - равновесные]

$K^0$  зависит от  $T$  и т/д функций:

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

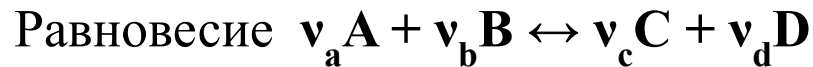
$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r G^0_T}{R \cdot T}$$

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

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

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

# 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.  $K=f(T)$ ,  $K \neq f(C)$ ] и стандартной  $K^0$  [термодинам.  $K^0=f(T)$ , т/д функций] **Равновесная реакция:**  $\nu_a A + \nu_b B = \nu_c C + \nu_d D$**

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

$K \equiv K_x$  - 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 -  $[(\text{моль/л})^{\Delta \nu}]$

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

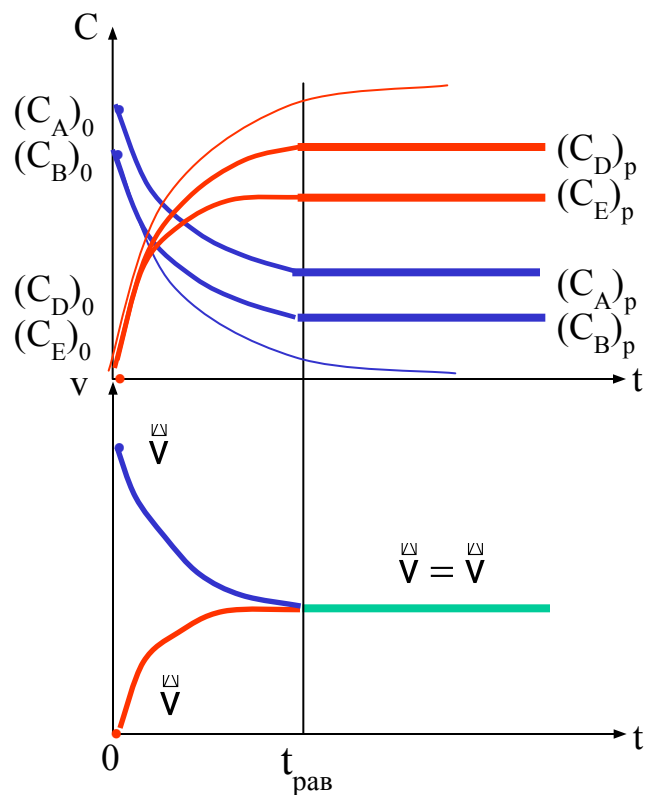
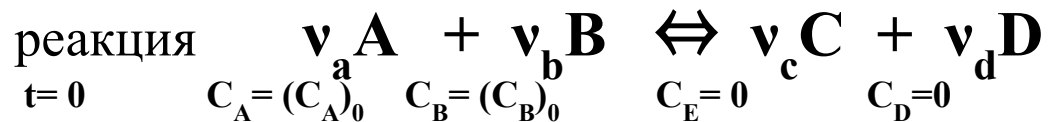
$$K_p = K^0 \cdot (p^0)^{\Delta \nu}$$

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

$p/p^0 = \tilde{p}$  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)



# Расчет равновесного состава (концентраций) газовой смеси

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

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

2. Расчет  $K_X$  или  $K_p$  кинетической

$K_X \rightarrow X_i$  при  $P = \text{const}$   
( $p^0 = 1,013 \cdot 10^5$  Па-стандартн.давление)

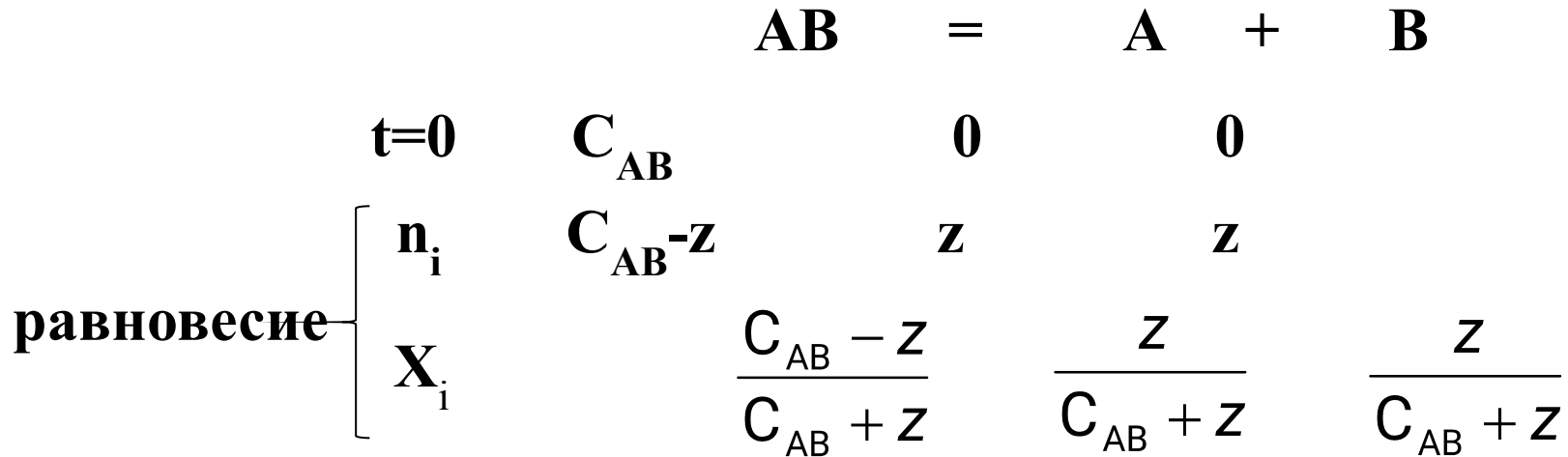
$K_p \rightarrow p_i$  - при  $V = \text{const}$

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

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

Пример.

Диссоциация АВ при Р -const и температуре Т



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

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

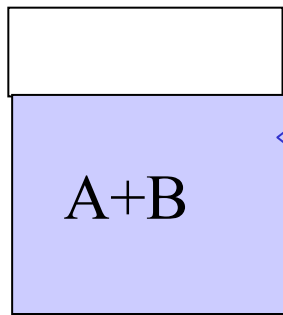
$$K_X \cdot C_{AB}^2 - K_X \cdot z^2 = z^2$$

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



# 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



**A** - растворенное вещество-твёрдое, жидкое, газ  
(дисперсная фаза)

**B** - растворитель (дисперсионная среда)

**A+B** - 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** -  $X\% = \frac{V_A}{V_A + V_B} \cdot 100\%$

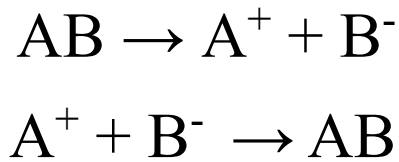
• **молярная концентрация** -  $C_M = \frac{V_A}{V_{A+B}} \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right]$

• **нормальная концентр.**

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

• **массовая конц.** (г/л)

# Электролитическая диссоциация



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

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

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

**Степень диссоциации** -  $\alpha = \frac{C_D}{C_0}$   
 $\alpha > 50\%$ ,  $\alpha < 5\%$ ,  $5 < \alpha < 50\%$

Сильные, слабые, средней силы электролиты

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

Вместо  $[C_i] = a_i$ , где  $a_i = \gamma_i C_i$ ,

$a_i$  - активность,  $\gamma_i$  - 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.:  $\alpha \rightarrow 1$   $K_D \rightarrow \infty$

$$\alpha \rightarrow 0 \quad K_D = \alpha^2 C_0 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_0}}$$

## Ионное произведение воды



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

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

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

$$K_{\text{д}} = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

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

$$K_{\text{w}} = K_{\text{д}} [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] -$$

ионное произведение воды

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

Кислая среда  $[\text{H}^+] > 10^{-7} (10^{-6,-5,-4} \dots)$ ;  $[\text{OH}^-] < 10^{-7} (10^{-8,-9,-10} \dots)$   
[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  $\alpha \rightarrow 1$

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

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

## 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

$\alpha \rightarrow 1$



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

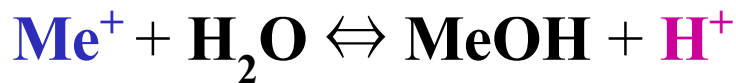


$$K = \frac{1}{K_a}$$



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

### Гидролиз по катиону



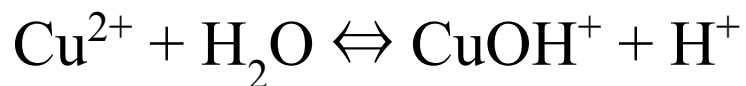
$$K_r = \frac{K_W}{K_b} = \frac{[\text{MeOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Me}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{соль}}}$$

### Гидролиз по аниону

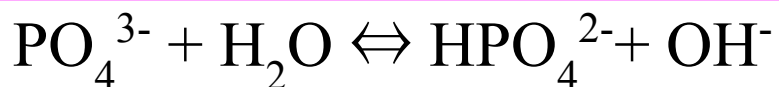


$$K_r = \frac{K_W}{K_a} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соль}}}$$

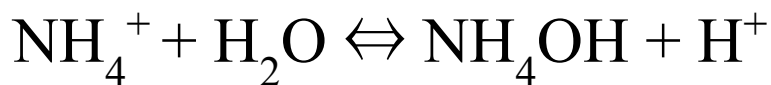
## Примеры гидролиза солей



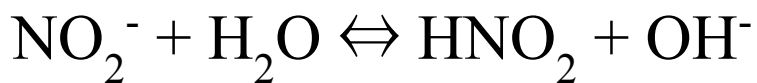
**pH < 7**



**pH > 7**



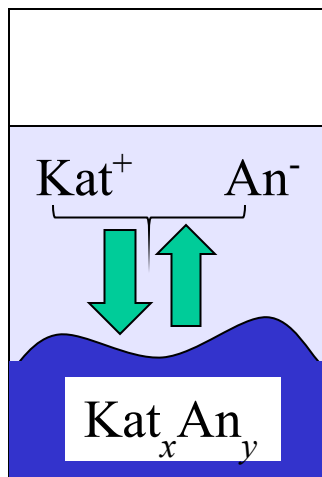
**pH ≈ 7**



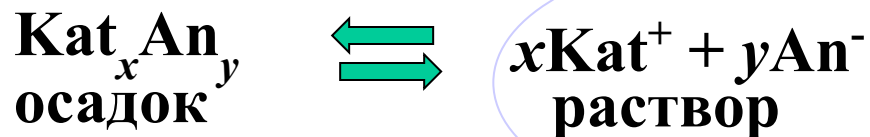
**pH = 7**



## Произведение растворимости - ПР



$S$  [моль/л] - растворимость осадка



$$K = \frac{[\text{Kat}^+]^x \cdot [\text{An}^-]^y}{\text{Kat}_x \text{An}_y}$$

$$\text{ПР} = [\text{Kat}^+]^x \cdot [\text{An}^-]^y$$

$S$ -растворимость осадка [моль/л]

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

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

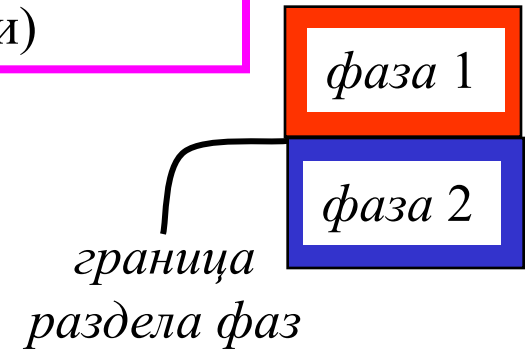
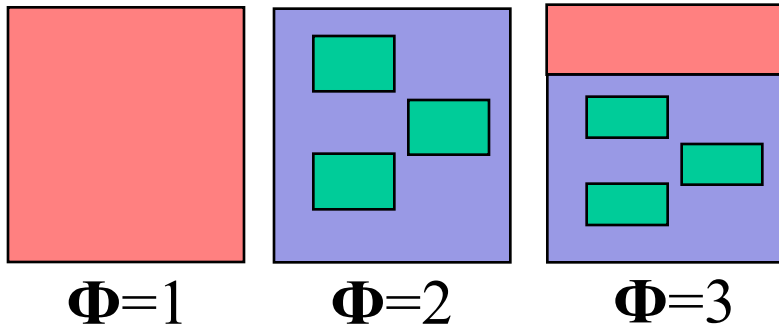
$$S = \sqrt[x+y]{\frac{\text{ПР}}{x^x y^y}}$$

$$\text{ПР} = [x \cdot S]^x \cdot [y \cdot S]^y$$

# Фазовые равновесия

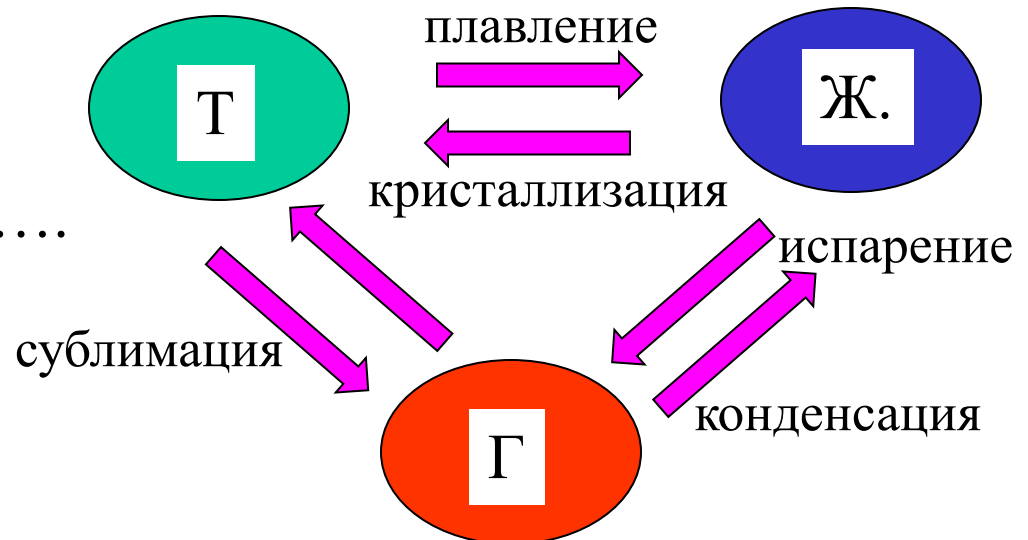
$$\Delta G=0$$

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



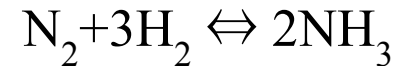
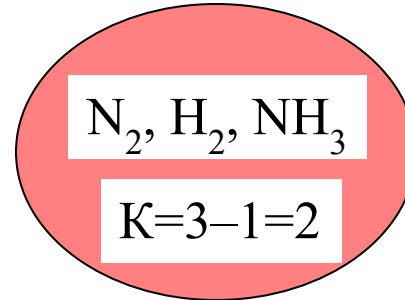
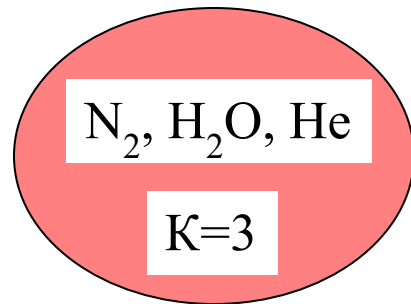
## Фазовый переход

скачек:  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta V$ ....



## 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

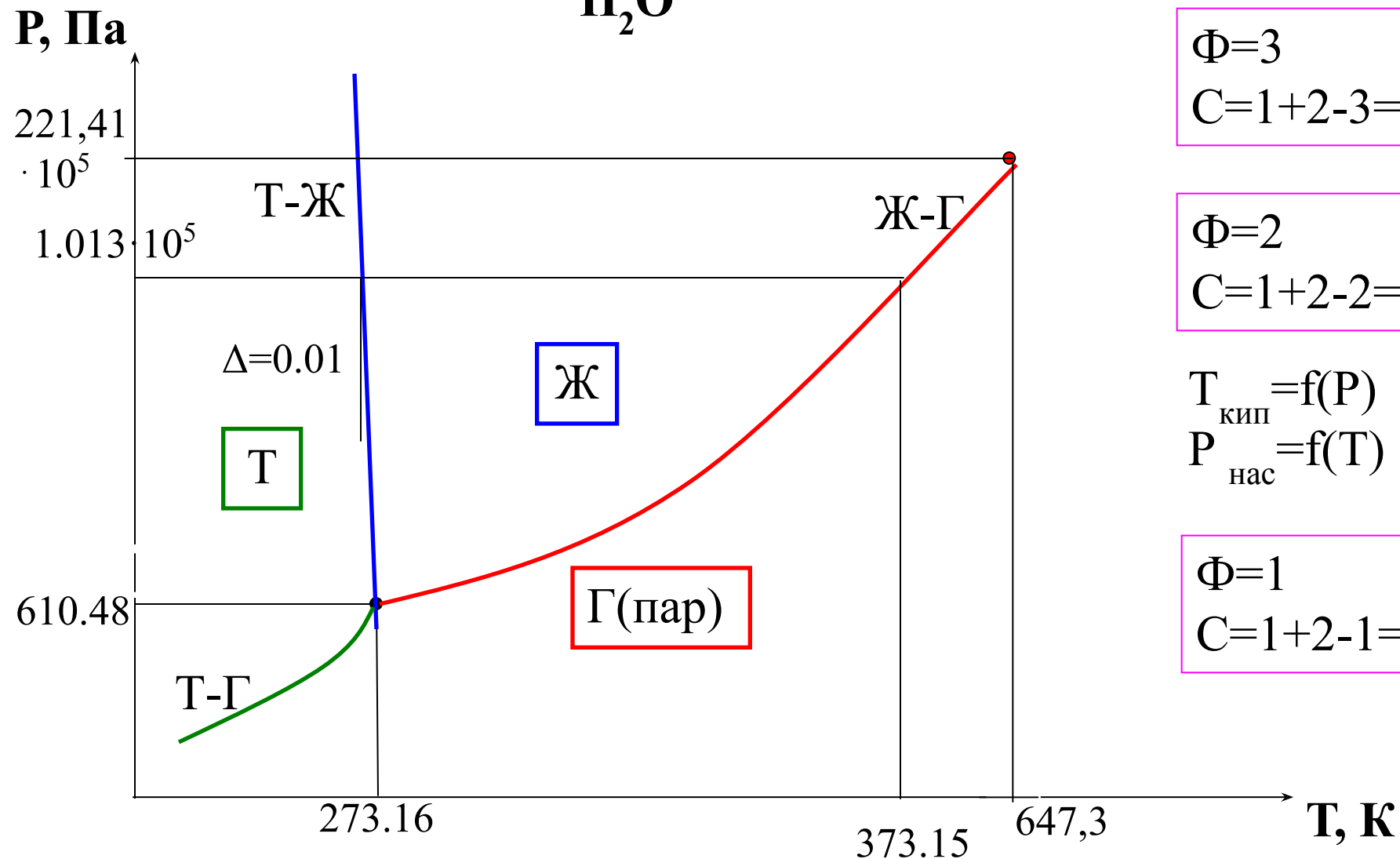


## Число термодинамических степеней свободы - С

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

$$\text{Правило фаз Гиббса} - C = K + 2 - \Phi$$

# Диаграмма состояния однокомпонентной системы (K=1)



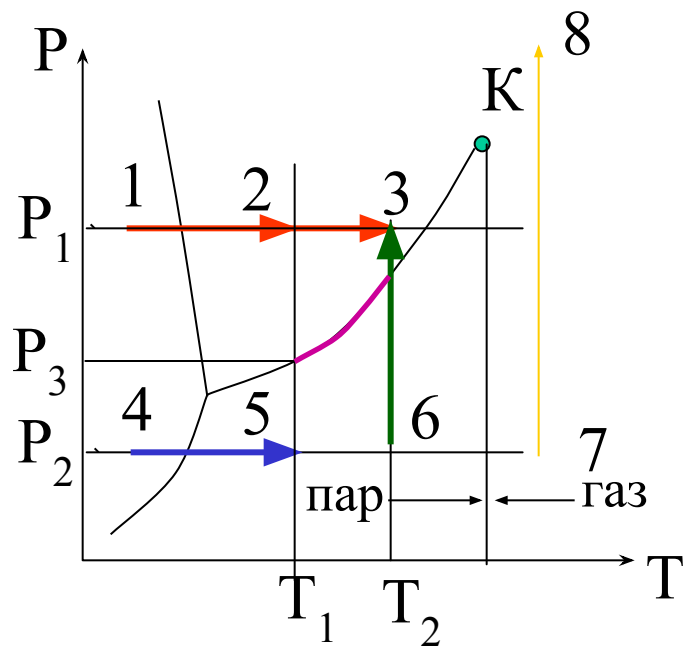
$\Phi = 3$   
 $C = 1 + 2 - 3 = 0$

$\Phi = 2$   
 $C = 1 + 2 - 2 = 1$

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

$\Phi = 1$   
 $C = 1 + 2 - 1 = 2$

# Примеры процессов.

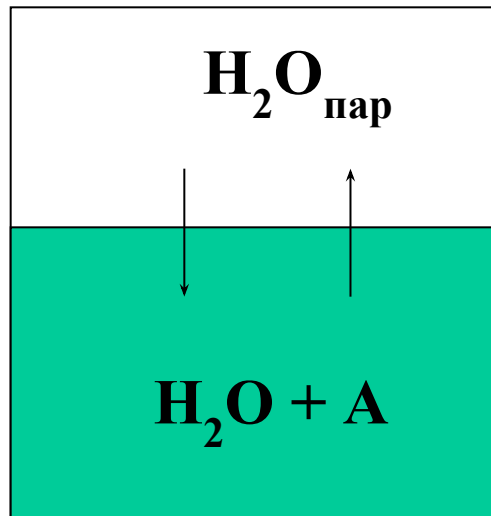


# Двухкомпонентная система [K=2(вода+ растворенное вещество A)], молекулярный раствор.

$\alpha \rightarrow 0$

$p_0$  — давление насыщенного пара ( $H_2O_{\text{пар}}$ ) над чистым растворителем ( $H_2O$ )

$p_A$  — давление ( $H_2O_{\text{пар}}$ ) над раствором ( $H_2O+A$ )



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

**Закон**

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

Двухфазное равновесие

1)  $T \Leftrightarrow Ж; Ж \Leftrightarrow Г$       $C = 2 + 2 - 2 = 2$

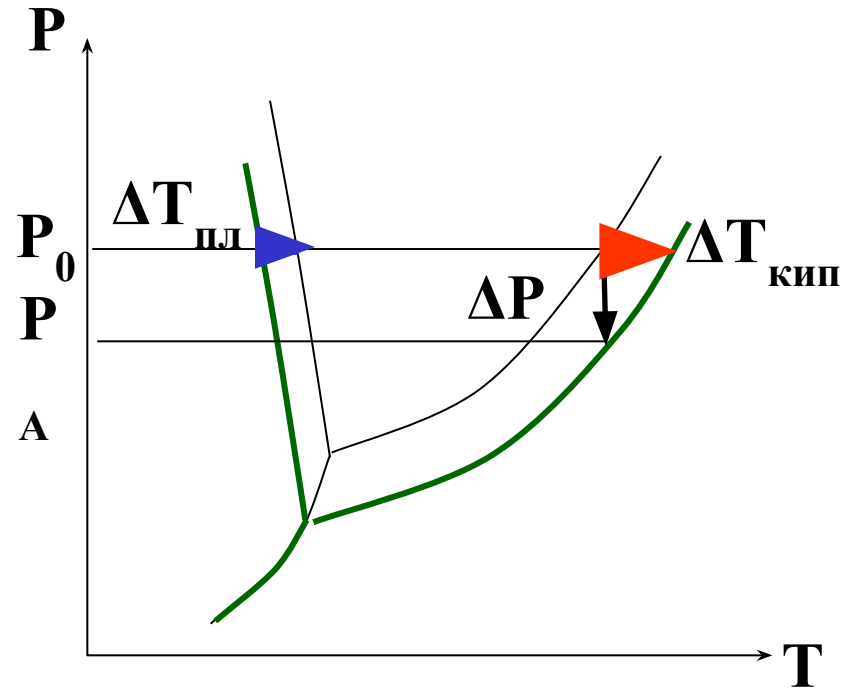
$$T_{\text{пл}} = f(p, C_A)$$

$$T_{\text{кип}} = f(p, C_A)$$

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

# Диаграмма состояния молекулярного раствора ( $K=2$ )

$C_A$



# 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 $\text{H}_2\text{O}$	100	0,51	0	1,86
Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	56,3	1,71	-95	2,40
Бензол $\text{C}_6\text{H}_6$	80,1	2,53	5,53	5,12
Четыреххлористый углерод $\text{CCl}_4$	76,7	4,95	-23	30

## Изотонический коэффициент – $i$ (растворы электролитов)

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



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

$\alpha$  - степень диссоциации

$$m = x + y$$

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

$$\alpha \rightarrow 1$$

$$i = m$$

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

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

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