

Равновесие

Термодинамическим равновесием называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.

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

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

Стандартн.термод.константа равновесия *зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.*

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



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



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

Изотерма реакции T-const

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{C_C^{v_c} \cdot C_D^{v_d}}{C_A^{v_a} \cdot C_B^{v_b}} \neq 0 \quad \Delta_r G^0_T = -R \cdot T \cdot \ln K^0$$

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

$\Delta_r G < 0$	→
$\Delta_r G > 0$	←
$\Delta_r G = 0$	

Влияние давления и концентрации

Изобара реакции P-const

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

Сдвиг равновесия

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

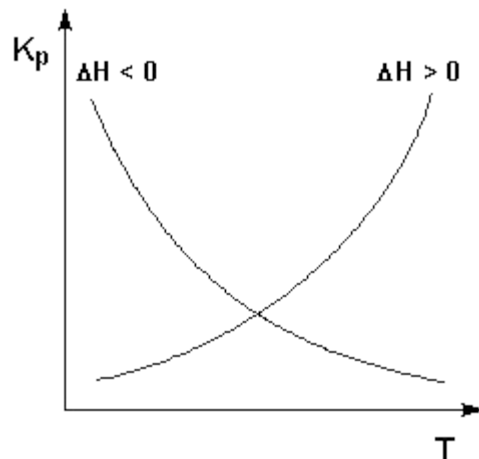
Изобара реакции P=const

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

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

$\Delta_r H^0 < 0$ – $K(T)$ убывающая функция

$\Delta_r H^0 > 0$ – $K(T)$ возрастающая функция



Принцип Ле Шателье Принцип Ле Шателье – Брауна:
Если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе возникает самопроизвольный процесс, компенсирующий данное

Химическое равновесие

Термодинамические параметры: T ; P ; v_i ; $\underline{C}_i - \text{const}$

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

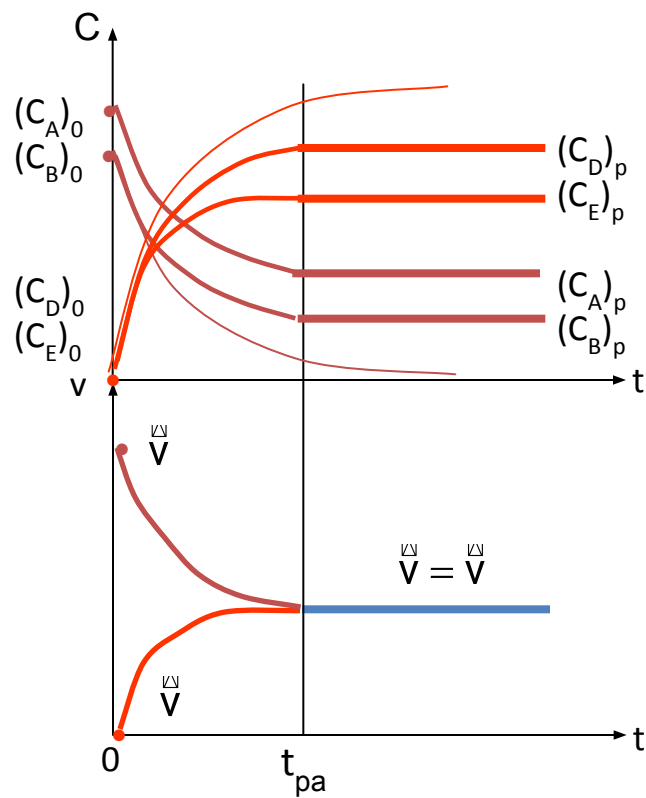
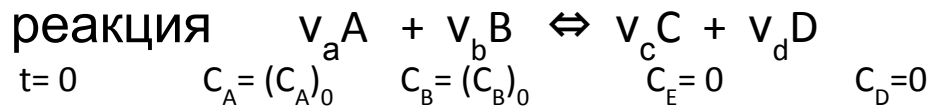
2. Кинетическое условие равновесия - $\overset{\sphericalangle}{V} = \overset{\sphericalangle}{V}$

реакция $v_a A + v_b B \rightleftharpoons v_c C + v_d D$

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

$$K = \frac{\overset{\sphericalangle}{k}}{\overset{\sphericalangle}{k}} = \frac{(C_C)_p^{v_c} \cdot (C_D)_p^{v_d}}{(C_A)_p^{v_a} \cdot (C_B)_p^{v_b}} \qquad \text{Константа равновесия}$$

Динамическое равновесие



В

Константа равновесия

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

K_x - концентрации задаются мольными долями (безразмерная величина)

K_p - концентрации задаются парциальными давлениями - $(\text{Па})^{\Delta v}$

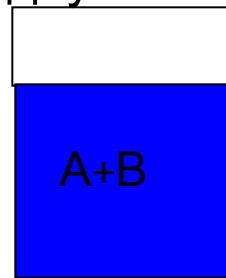
$$\Delta v = (v_c + v_d) - (v_a + v_b)$$

K_c - концентрации задаются молярной концентрацией - $(\text{моль/л})^{\Delta v}$

Равновесие в

растворах

Раствор - гомогенная однофазная многокомпонентная система,
образованная двумя или более веществами.



A - растворенное
вещество
B -
растворитель

Концентрация раствора -
относительное соотношение растворенного вещества и
растворителя

• массовая доля

$$\omega = \frac{m_A}{m_{A+B}}$$

• мольная доля

$$X = \frac{V_A}{V_A + V_B}$$

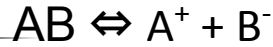
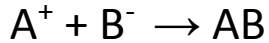
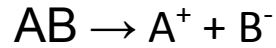
• молярная
концентрация

$$C_M = \frac{V_A}{V_{A+B}} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right]$$

• моляльная
концентрация

$$C_m = \frac{V_A}{m_B} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \right]$$

Электролитическая диссоциация

 C_0

$$C_D = [A^+] = [B^-]$$

 $[AB]$

Степень диссоциации $\alpha = \frac{C_D}{C_0}$

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

$$\alpha \rightarrow 1 \quad K_D \rightarrow \infty$$

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

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

Диссоциация воды



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

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

$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \text{ [(моль/л)}^2 \text{]}$$

K_{w} - ионное произведение воды.

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

Кислая среда $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ [моль/л]}$

Щелочная среда $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ [моль/л]}$

Водородный показатель

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

Нейтральная среда $\text{pH} = 7$

$$\text{pOH} = 7$$

Кислая среда $\text{pH} < 7$

$$\text{pOH} > 7$$

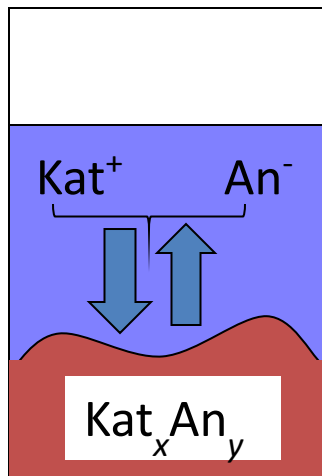
Щелочная среда $\text{pH} > 7$

$$\text{pOH} < 7$$

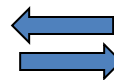
$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

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

Произведение растворимости



$Kat_x An_y$
осадок



C [моль/л]
 $xKat^+ + yAn^-$
раствор

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

$$ПР = [Kat^+]^x \cdot [An^-]^y$$

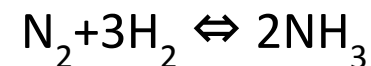
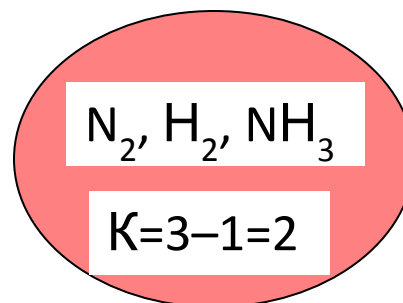
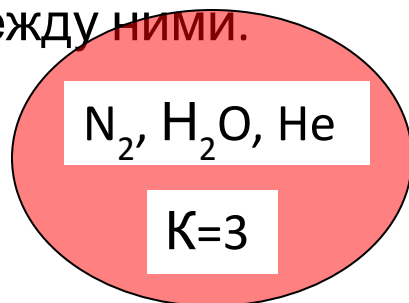
$$[Kat^+] = x \cdot C \text{ [моль/л]}$$

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

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

Число компонентов - К

Компонент – химически однородная составная часть системы, которая может быть выделена из системы и существовать вне её. Число независимых компонентов системы равно числу компонентов минус число возможных химических реакций между ними.



Число степеней свободы (С) – число параметров состояния системы, которые могут быть одновременно произвольно изменены в некоторых пределах без изменения числа и природы фаз в системе.

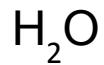
$$\text{Правило фаз Гиббса} \quad - \quad C = K - \Phi + 2$$

Число степеней свободы равновесной термодинамической системы C равно числу независимых компонентов системы K минус число фаз Φ плюс число внешних факторов, влияющих на равновесие.

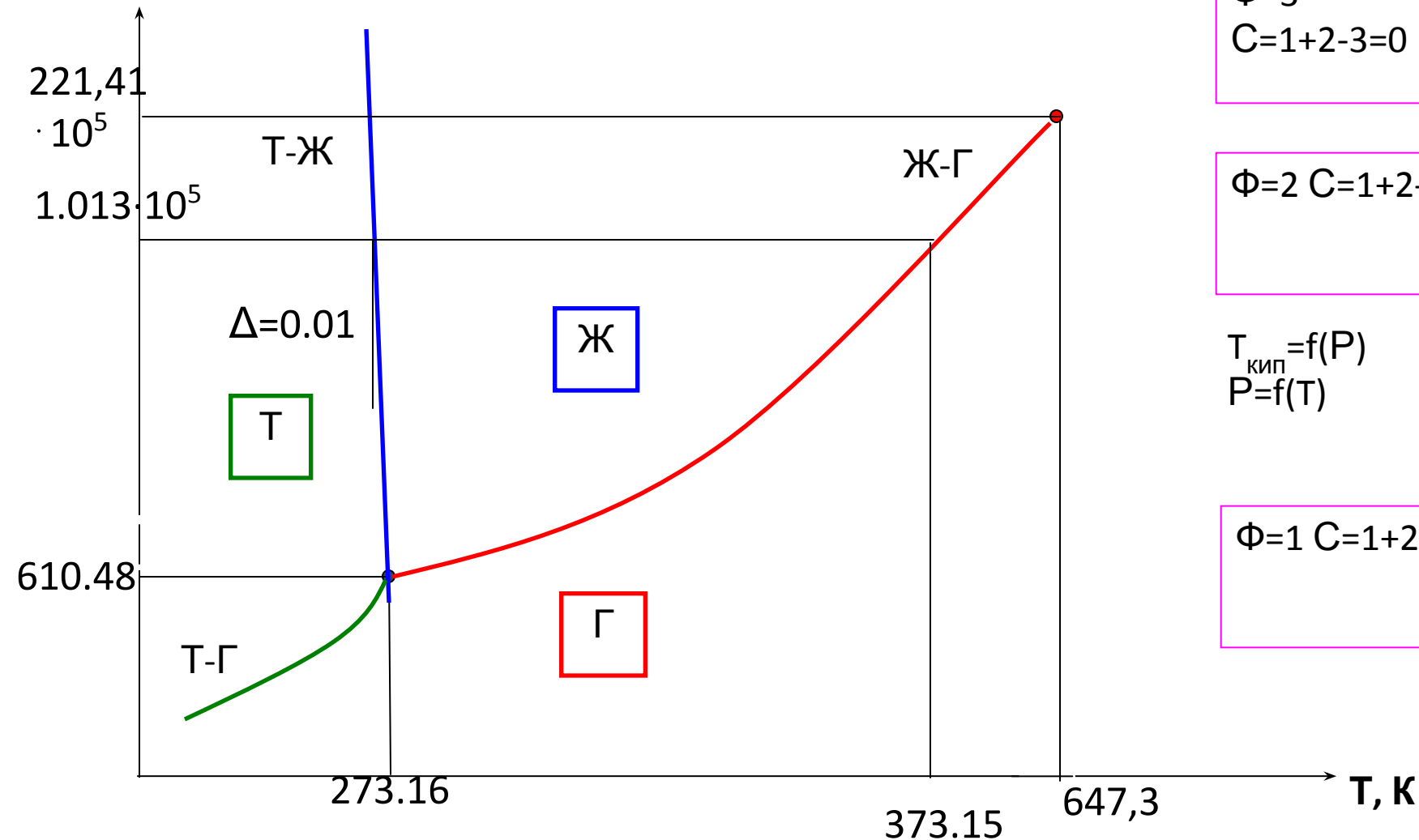
Системы: (по числу компонентов) **одно-, двухкомпонентные** и т.д.
(по числу степеней свободы) **инвариантные, моно-, дивариантные** и т.д.

графическая зависимость состояния системы от внешних условий – **диаграммы состояния**

Диаграмма состояния однокомпонентной системы (K=1)



Р, Па



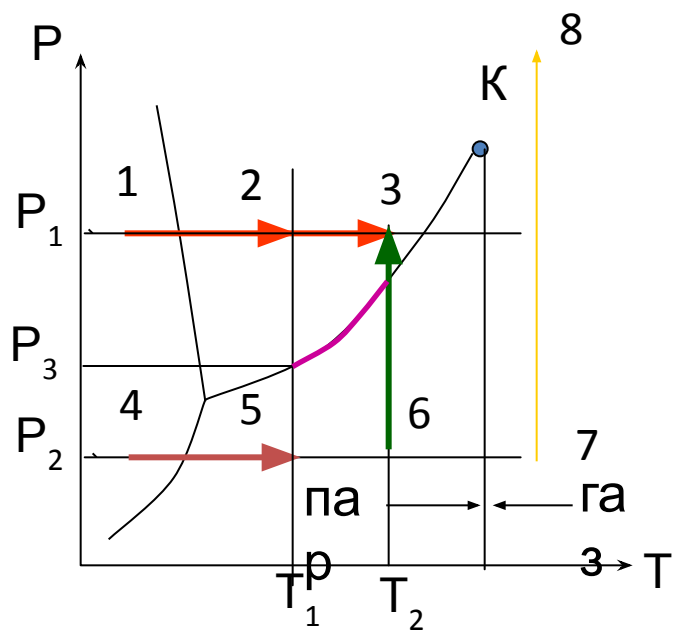
$\Phi = 3$
 $C = 1 + 2 - 3 = 0$

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

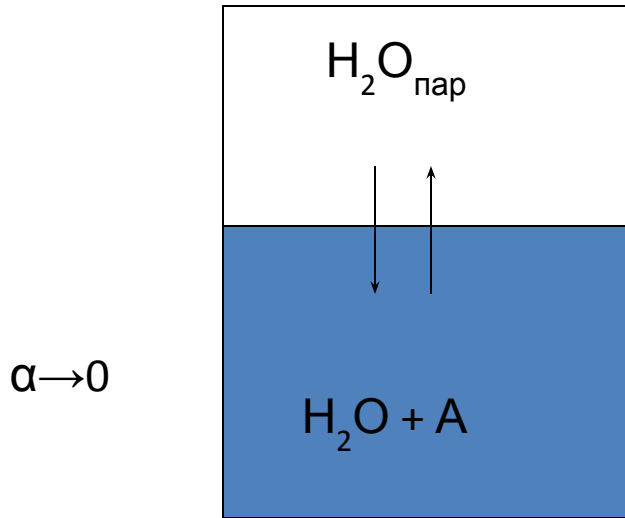
$T_{\text{кип}} = f(P)$
 $P = f(T)$

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

Примеры процессов.



Двухкомпонентная система (K=2)



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

Закон Рауля

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

Двухфазное равновесие

1) $T \leftrightarrow \text{Ж}; \text{Ж} \leftrightarrow \Gamma$

$$C = 2 + 2 - 2 = 2$$

$$T_{\text{пл}} = f(p, C_A)$$

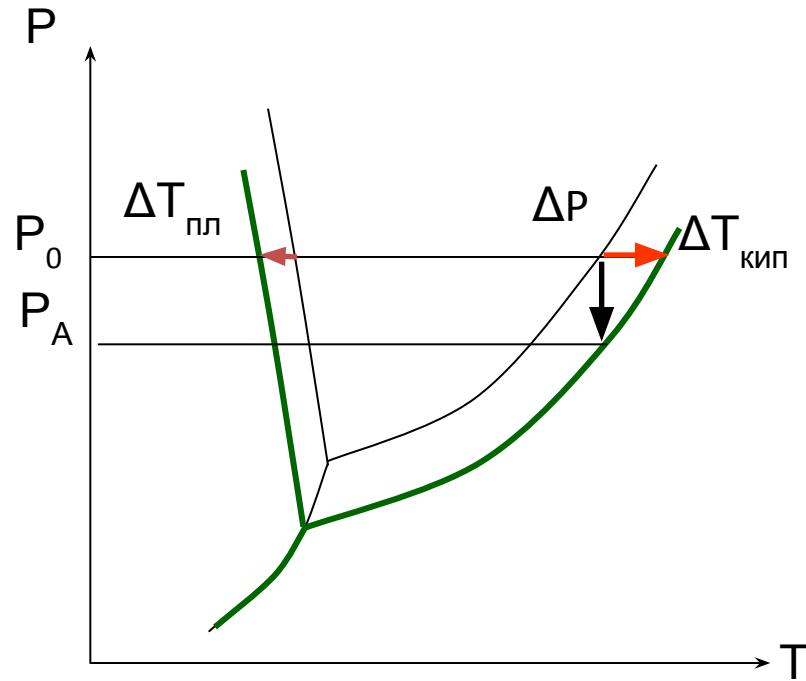
$$T_{\text{кип}} = f(p, C_A)$$

2) $T \leftrightarrow \Gamma$

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

Диаграмма состояния 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

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

$C_{\text{м}}$ [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

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

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

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

$\Delta_{\text{в}} H$ - [Дж /кг]

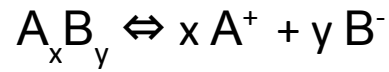
$$K_{\text{кр}} = \frac{R \cdot (T_{\text{кр}})^2 \cdot M}{1000 \cdot \Delta_{\text{м}} H}$$

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

- показывает увеличение числа частиц в растворе электролита по сравнению с раствором не электролита той же концентрации



N_0 - число молекул растворенного вещества
 α - степень диссоциации

$$m = x + y$$

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

$$\alpha \rightarrow 1$$

$$i = m$$

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

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