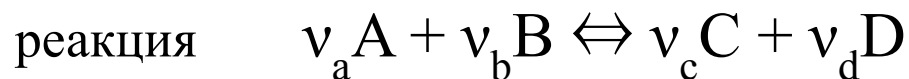


# Химическое равновесие

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

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

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



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

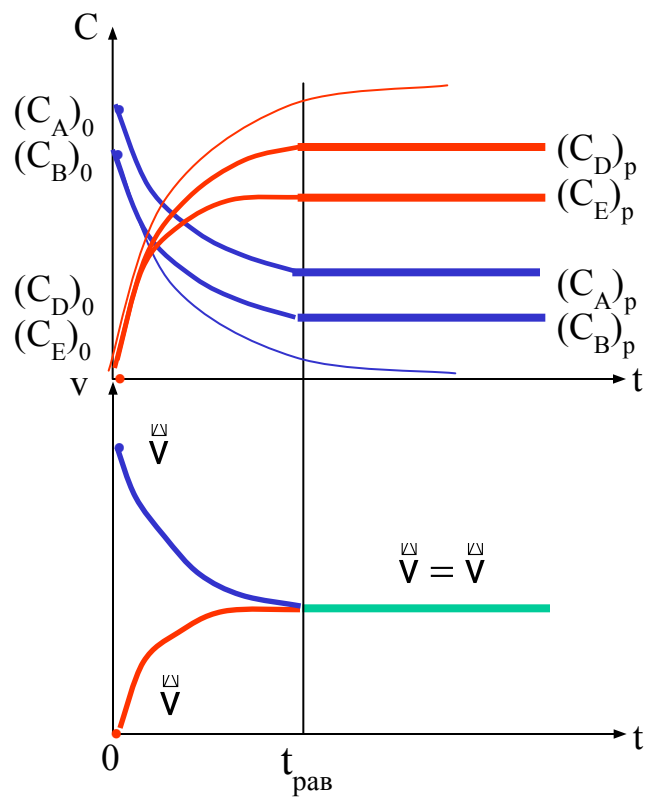
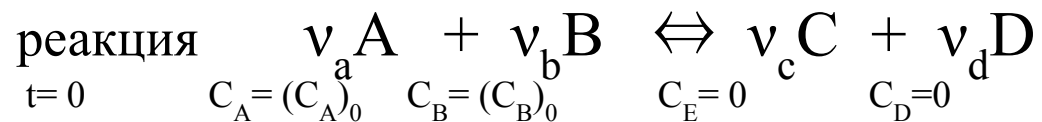
$$\overset{\sphericalangle}{V} = \overset{\sphericalangle}{k} \cdot C_C^{v_c} \cdot C_D^{v_d}$$

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

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

Константа равновесия  
(кинетические условия)

# Динамическое равновесие



## Константа равновесия

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

**Связь между стандартной  $K^0$  (термодинам.) и  $K$  (кинетич. условия)**

**$K \equiv K_x$**  - концентрации задаются мольными долями (безразмерная величина)

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

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

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

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

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

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

$$p/p^0 = \tilde{p} \text{ атм}$$

$$p^0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

# Расчет равновесного состава газовой смеси

1. Расчет  $K^0(T)$

$$T \rightarrow \Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \cdot \Delta_r S^0(T)$$

→

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

2. Расчет  $K_X$  или  $K_p$

$$K_X \rightarrow X_i \text{ при } P - \text{const}$$

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

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

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

Пример.

Диссоциация АВ при Р -const и температуре Т

		АВ	=	А	+	В
	t=0	C <sub>AB</sub>		0		0
равновесие	[	n <sub>i</sub>		z		z
		C <sub>AB</sub> -z				
		X <sub>i</sub>		$\frac{z}{C_{AB} + z}$		$\frac{z}{C_{AB} + z}$
				$\frac{C_{AB} - z}{C_{AB} + z}$		

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

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

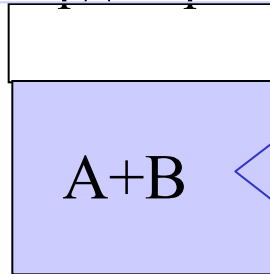
$$K_X = \frac{z \cdot z \cdot (C_{AB} + z)}{(C_{AB} + z) \cdot (C_{AB} + z) \cdot (C_{AB} - z)} = \frac{z^2}{C_{AB}^2 - z^2}$$

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

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

# 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



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

B — растворитель(дисперсионная среда)

A+B — раствор(дисперсионная система)

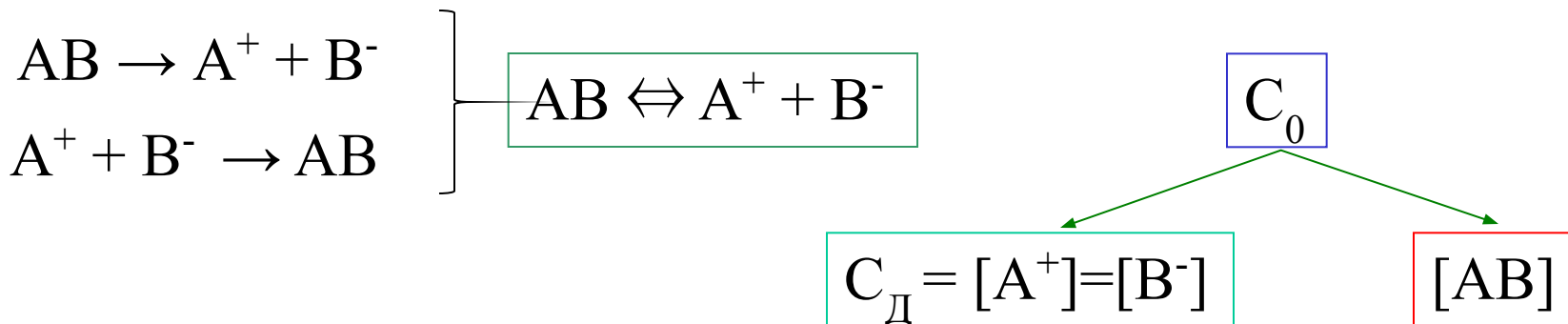
**Концентрация раствора** – важная характеристика раствора  
(относительное соотношение количеств растворенного вещества и растворителя)

• **массовая доля**  $\omega\% = \frac{m_A}{m_{A+B}} \cdot 100\%$     • **мольная доля**  $X\% = \frac{V_A}{V_A + V_B} \cdot 100\%$

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

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

# Электролитическая диссоциация



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

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

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

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

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

## 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

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

$[(\text{моль/л})^2]$

$K_w$  - ионное произведение воды.

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

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

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

$$\text{pOH} < 7$$

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

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

## Растворы кислот и оснований



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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

$\alpha \rightarrow 0$

$\alpha \rightarrow 1$

## Многоосновные кислоты и основания



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



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

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



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



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

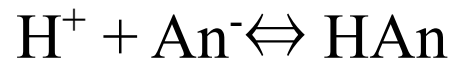
$$K_{b1} \gg K_{b2}$$

## Гидролиз солей

$\alpha \rightarrow 1$



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

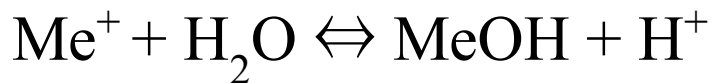


$$K = \frac{1}{K_a}$$



$$K_w$$

### Гидролиз по катиону



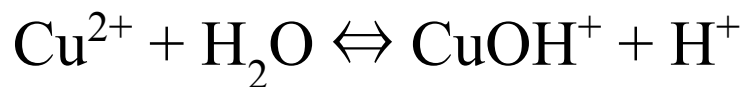
$$K_r = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{MeOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Me}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{соль}}}$$

### Гидролиз по аниону

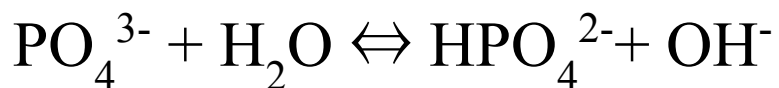


$$K_r = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соль}}}$$

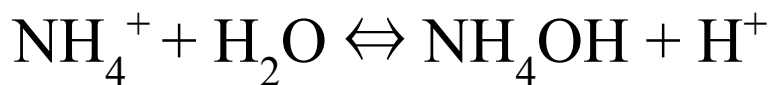
## Примеры



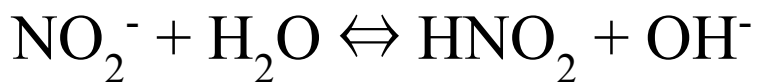
**pH < 7**



**pH > 7**

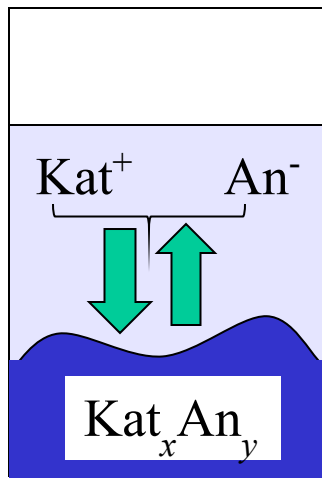


**pH ≈ 7**

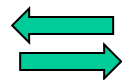


**pH = 7**

## Произведение растворимости



$Kat_x An_y$   
осадок



$C$  [моль/л]  
 $xKat^+ + yAn^-$   
раствор

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

$$ПР = [Kat^+]^x \cdot [An^-]^y$$

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

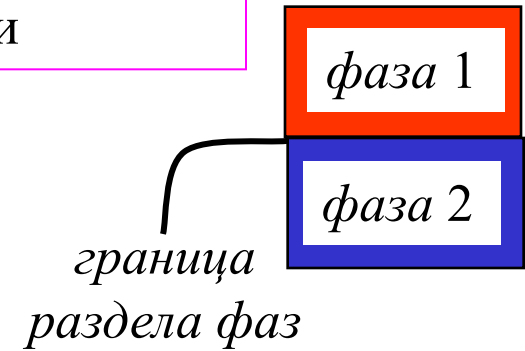
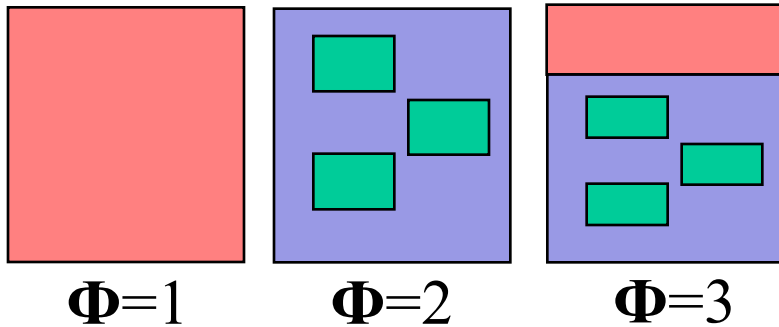
$$[An^-] = y \cdot C \text{ [моль/л]}$$

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

# Фазовые равновесия

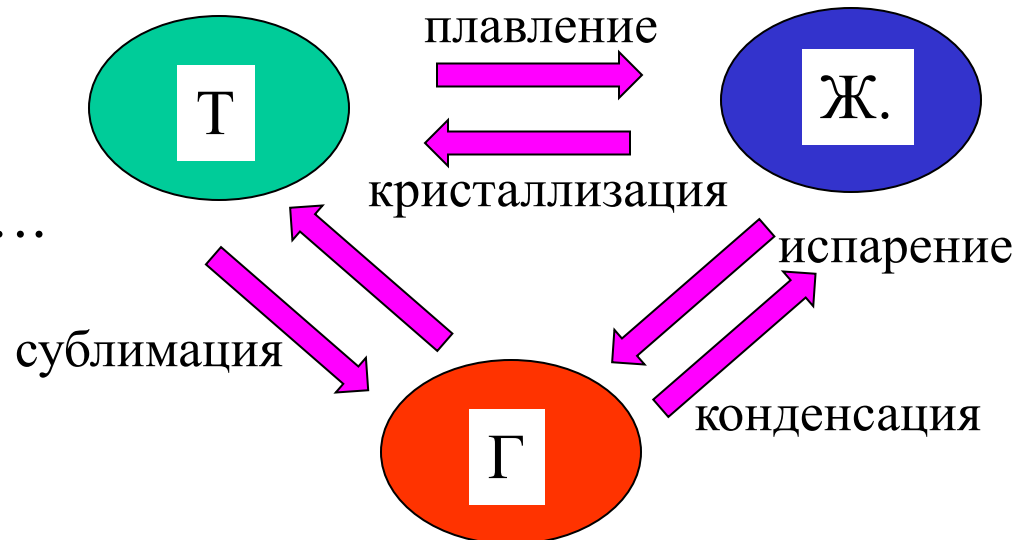
$$\Delta G=0$$

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



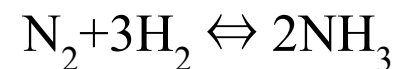
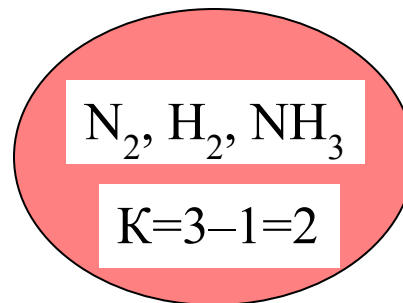
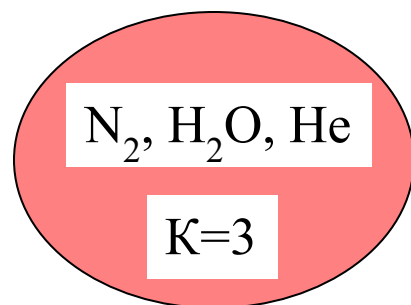
## Фазовый переход

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



## Число компонентов - К

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



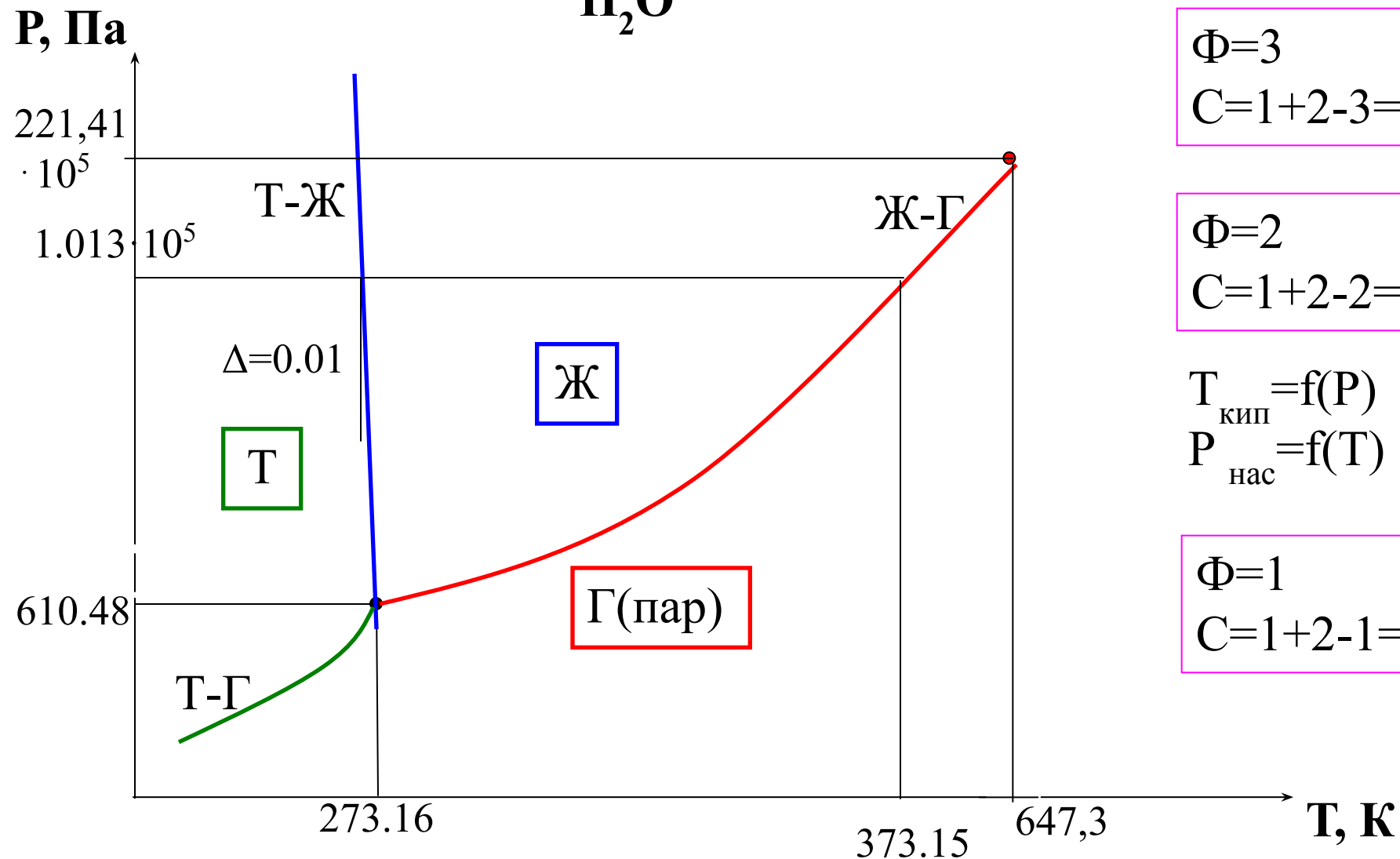
## Число термодинамических степеней свободы - С

Число независимых параметров равновесия ( $p, T, C$ ), которые могут произвольно изменяться 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)



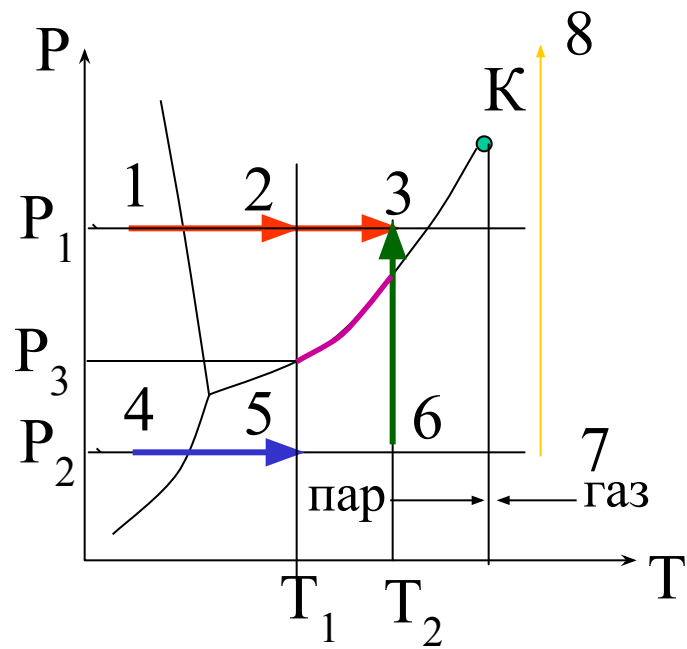
$\Phi = 3$   
 $C = 1 + 2 - 3 = 0$

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

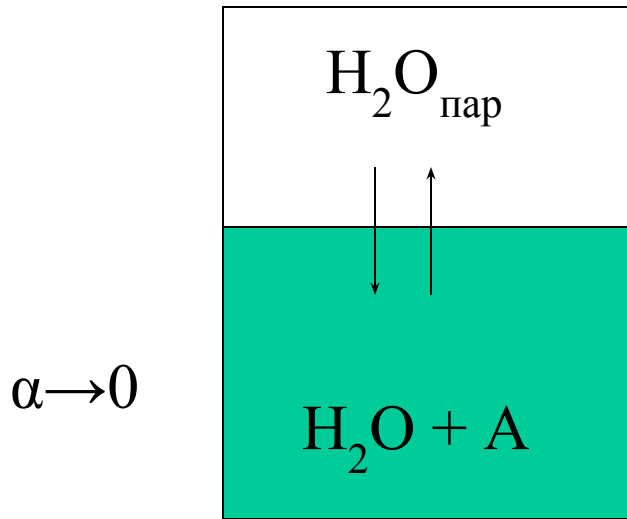
$T_{\text{кип}} = f(P)$   
 $P_{\text{нас}} = f(T)$

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

# Примеры процессов.



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



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

**Закон Рауля**

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

Двухфазное равновесие

1) T ⇌ Ж; Ж ⇌ Г      C = 2 + 2 - 2 = 2

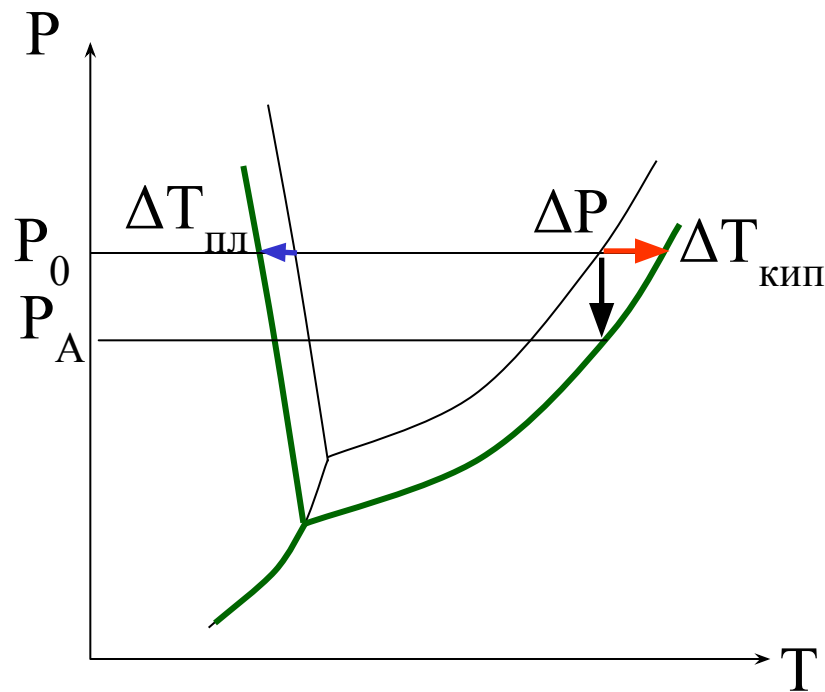
$$T_{\text{пл}} = f(p, C_A)$$

$$T_{\text{кип}} = f(p, C_A)$$

2) T ⇌ Г      Ф=3      C = 2 + 2 - 3 = 1

# Диаграмма состояния К=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

$$\Delta T_{\text{кип}} =$$

$K_{\text{эб}} \cdot C_m$   
 $C_m$  [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 (изменение коллигативных свойств)



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

$\alpha$  - степень диссоциации

$$m = x + y$$

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

$$\alpha \rightarrow 1$$

$$i = m$$

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

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