

# 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.

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

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

**Стандартн.термод.константа равновесия** *равнодушна* 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

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

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

$$\begin{array}{l} \Delta_r G < 0 \quad \rightarrow \\ \Delta_r G > 0 \quad \leftarrow \\ \Delta_r G = 0 \end{array}$$

**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

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

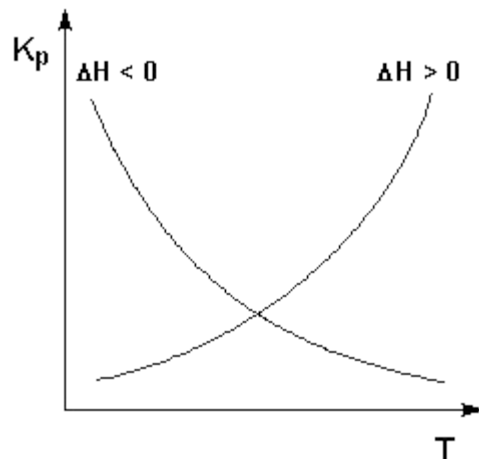
Изобара реакции      P=const

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

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

$\Delta_r H^0 < 0$  –  $K(T)$  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,

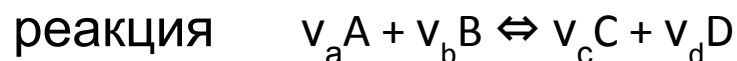
компенсирующий данное

# Химическое равновесие

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

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

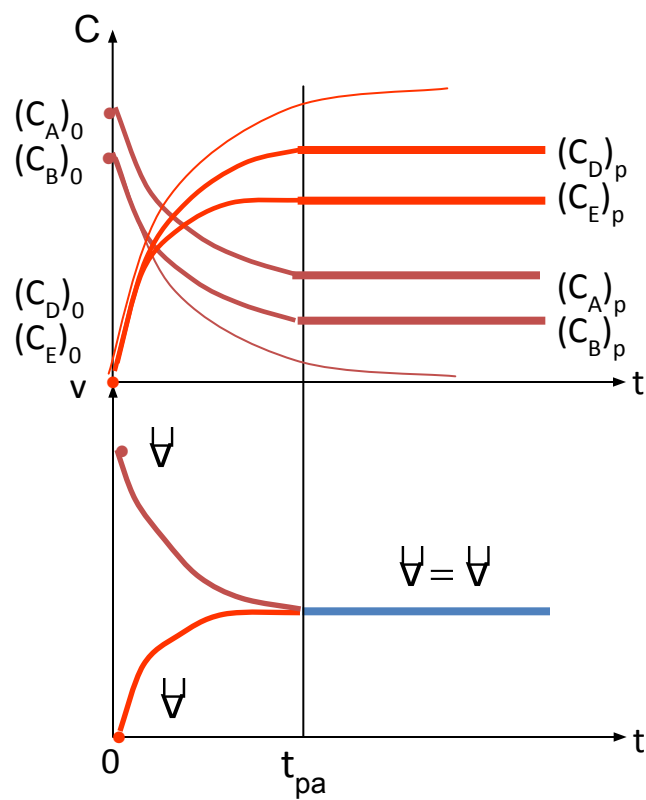
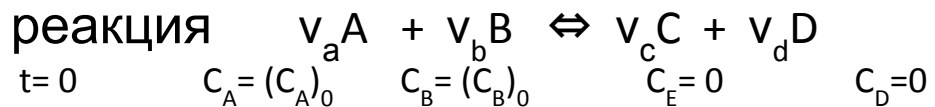
2. Кинетическое условие равновесия -  $\underline{V} = \underline{V}$



$$\underline{V} = \overline{K} \cdot C_A^{v_a} \cdot C_B^{v_b} \qquad \underline{V} = \overline{K} \cdot C_C^{v_c} \cdot C_D^{v_d}$$
$$\overline{K} \cdot C_A^{v_a} \cdot C_B^{v_b} = \overline{K} \cdot C_C^{v_c} \cdot C_D^{v_d}$$

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

# 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 -  $(\text{Па})^{\Delta v}$

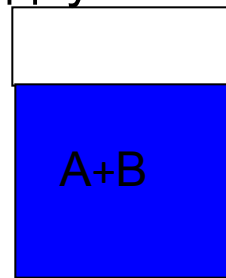
$$\Delta v = (v_c + v_d) - (v_a + v_b)$$

$K_c$  - 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

$$X = \frac{v_A}{v_A + v_B}$$

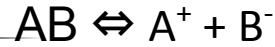
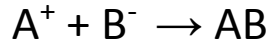
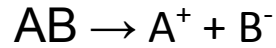
• молярная  
концентрация

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

• 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

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

$K_{\text{w}}$  - 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  $\text{pH} < 7$

$$\text{pOH} > 7$$

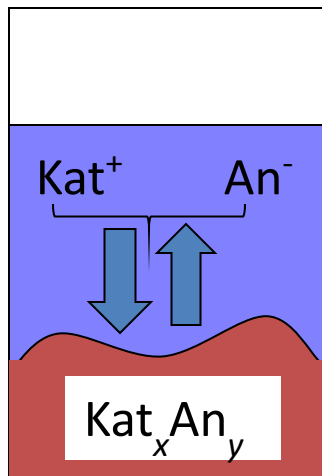
Щелочная среда  $\text{pH} > 7$

$$\text{pOH} < 7$$

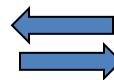
$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

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

# Произведение растворимости



$Kat_x An_y$   
осадок



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

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

$$ПР = [Kat^+]^x \cdot [An^-]^y$$

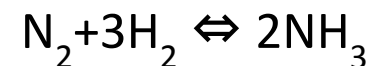
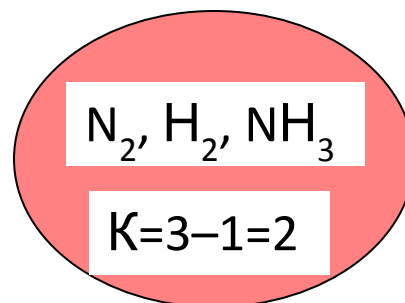
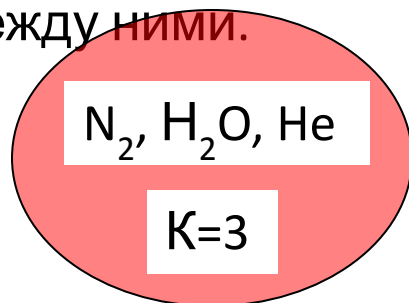
$$[Kat^+] = x \cdot C \text{ [моль/л]}$$

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

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

## 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.

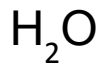
$$\text{Правило фаз Гиббса} \quad - \quad C = K - \Phi + 2$$

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

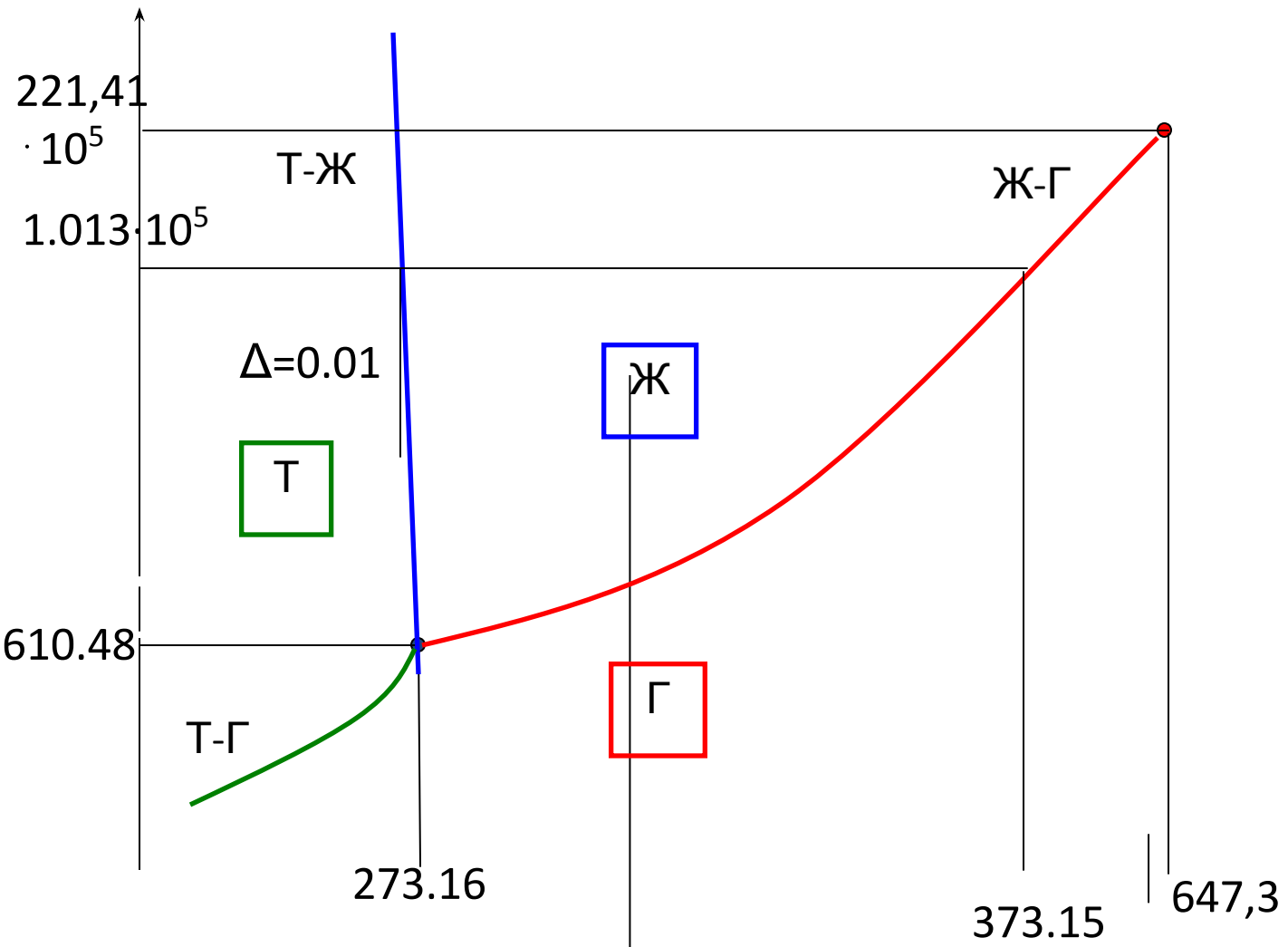
Системы: ( по числу компонентов ) **одно-, двухкомпонентные** и т.д.  
(по числу степеней свободы) **инвариантные, моно-, дивариантные** и т.д.

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

# Диаграмма состояния однокомпонентной системы (K=1)



P, Па



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

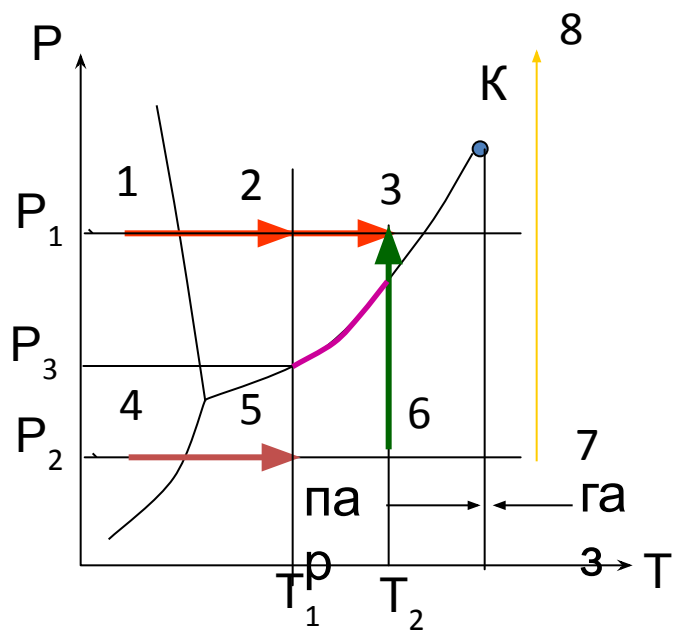
$\Phi=2$   $C=1+2-2=1$

$T_{\text{кип}}=f(P)$   
 $P=f(T)$

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

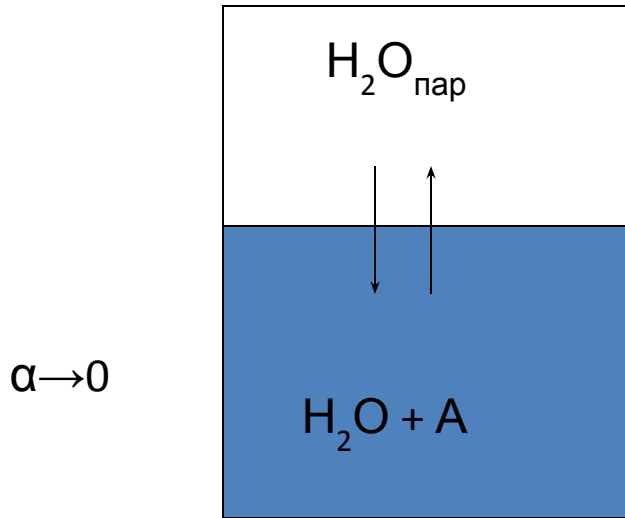
T, K

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

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

$$T_{\text{пл}} = f(p, C_A)$$

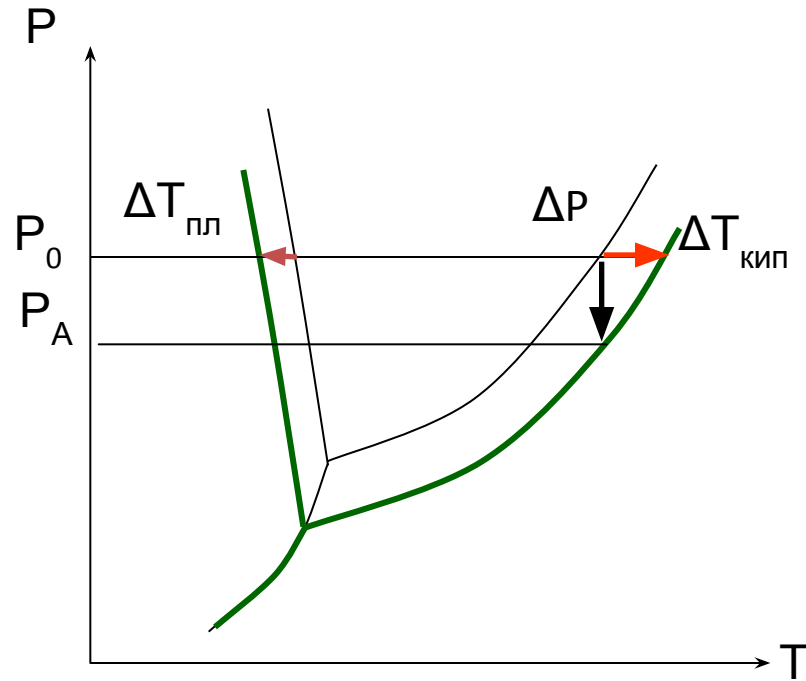
$$T_{\text{кип}} = f(p, C_A)$$

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

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

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

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

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

$$\Delta_{\text{в}} H - [\text{Дж} / \text{кг}]$$

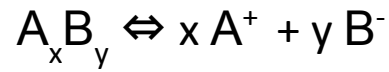
$$K_{\text{кр}} = \frac{R \cdot (T_{\text{кр}})^2 \cdot M}{1000 \Delta_{\text{м}} H}$$

## 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 $\text{H}_2\text{O}$	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 - $i$

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



$N_0$  - число молекул растворенного вещества  
 $\alpha$  - степень диссоциации

$$m = x + y$$

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

$$\alpha \rightarrow 1$$

$$i = m$$

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

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