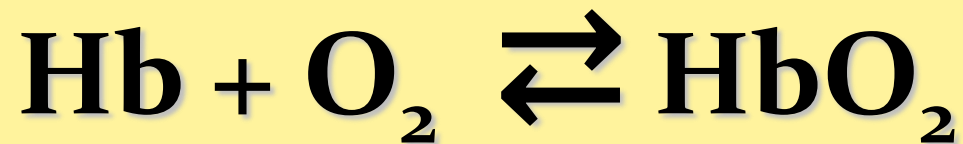
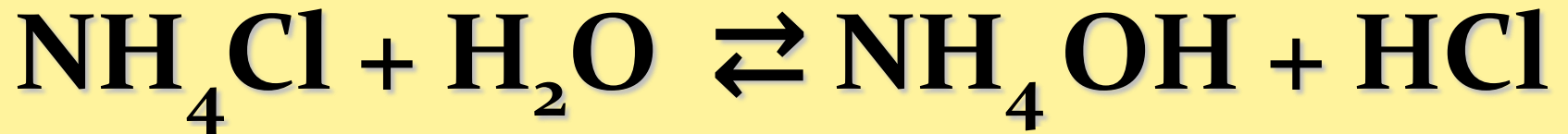
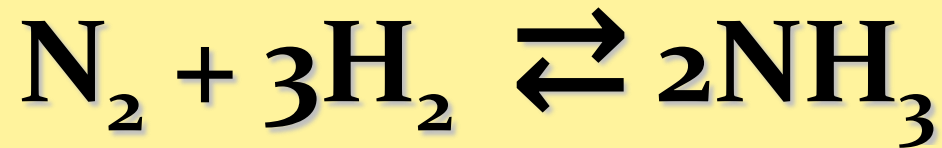
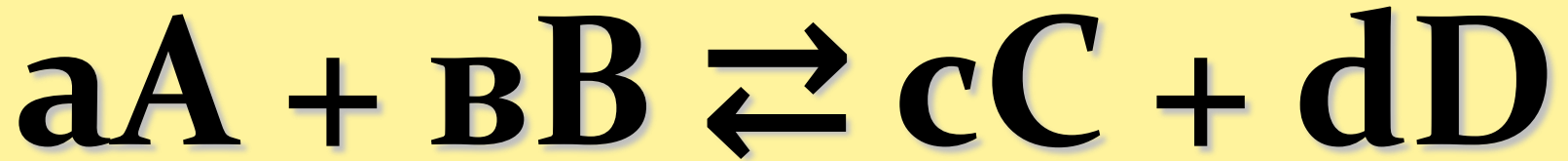


ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

доцент кафедры химии,

кандидат химических наук

Захарова Екатерина Константиновна





К.Л.Бертолле (1748-1822)

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

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

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

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

реакция



$$\vec{V} = \vec{k} \cdot C_A^{\nu_a} \cdot C_B^{\nu_b}$$

$$\overleftarrow{V} = \overleftarrow{k} \cdot C_C^{\nu_c} \cdot C_D^{\nu_d}$$

$$\vec{k} \cdot C_A^{\nu_a} \cdot C_B^{\nu_b} = \overleftarrow{k} \cdot C_C^{\nu_c} C_D^{\nu_d}$$

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

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

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

$$E = \sum \mu_i \Delta n_i$$

При $p, T = \text{const}$ $\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

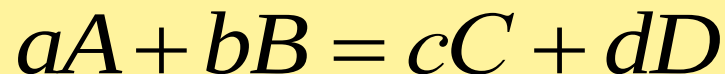
УСЛОВИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

$$\Delta G_{(T)} = \Delta G^o + RT \ln \frac{\prod a_j}{\prod a_i} = 0$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_j, P, T}$$

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$$

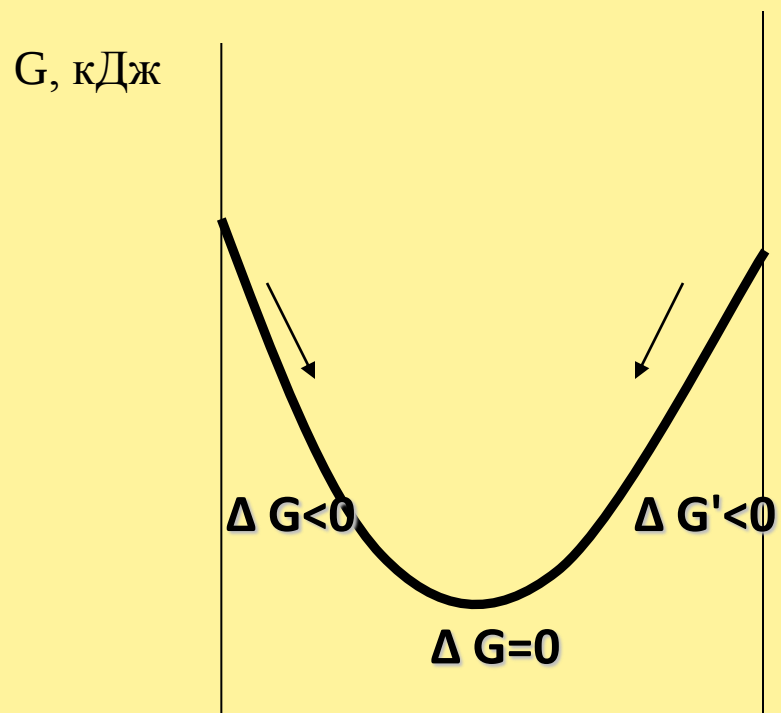
Для всех участников реакции
при равновесии



$$\sum_{i=1} \mu_{i_{\text{равн}}} \cdot n_i = 0$$

$$\begin{aligned} & \left(c(\mu_C^0 + RT \ln[P_C]) + d(\mu_D^0 + RT \ln[P_D]) \right) - \\ & - \left(a(\mu_A^0 + RT \ln[P_A]) + b(\mu_B^0 + RT \ln[P_B]) \right) = 0 \end{aligned}$$

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ



Любой обратимый
процесс стремится к
равновесию!

Координата реакции

$$\underbrace{(c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0)}_{\text{Стандартные химические потенциалы}} + RT \underbrace{\ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}}_{\text{Равновесные парциальные давления}} = 0$$

Стандартные химические потенциалы

$$= \Delta G_r^0$$

изменение стандартного
изобарно-изотермического
потенциала.

Равновесные парциальные
давления

$$= K_P$$

термодинамическая константа
равновесия, выраженная
через давление.

т/д обоснование
з-на действующих масс

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$\Delta G_r^0 + RT \ln K_P = 0$$

$$K_P = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{RT}}$$

**способ вычисления
т/д константы
равновесия (газы)**

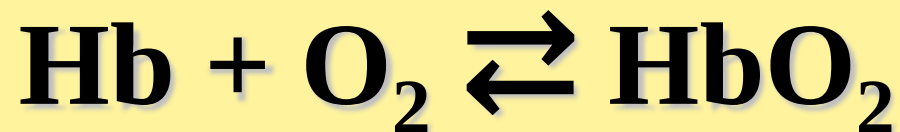
$$K_C = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{RT}}$$

аналогично
для реакций в растворах

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

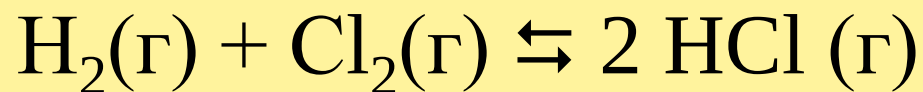
константа выражена
через C

ПРИМЕР



$$K_c = \frac{[\overline{\text{HbO}_2}]}{[\overline{\text{Hb}}][\overline{\text{O}_2}]} = 1300$$

ПРИМЕР

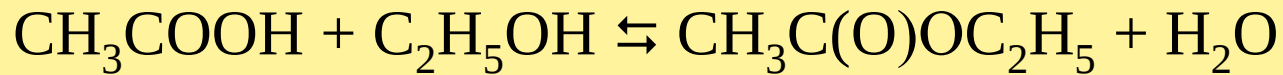


при 298 К $\Delta G_r^0 = -196,6$ кДж/моль.

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_{r298}^0}{RT}} = e^{-\frac{-196600}{8,31 \cdot 298}} = 2,67 \cdot 10^{33}$$

ПРИМЕР

Определим теоретический выход и глубину протекания реакции в растворе, если к 1 моль уксусной кислоты добавили 0,5 моль этилового спирта



к-та

спирт

эфир

вода

$$\Delta G_r^0 = -2,76 \text{ кДж/моль.}$$

$$K_C = e^{-\frac{-2760}{8,31 \cdot 298}} = 3,05 \quad K_C = \frac{[C_{\text{эф}}] \cdot [C_{\text{воды}}]}{[C_{\text{к-та}}] \cdot [C_{\text{спирта}}]}$$

Определим равновесные концентрации
 обозначим x - количество вступившего в реакцию спирта

	CH_3COOH к-та	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ спирт	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ эфир	+	H_2O вода
исх. состав $n_{\text{исх}}$	1		0,5		0		0
вступило в реакцию к моменту равновесия $n_{\text{равн}}$ (продукты накапливаются)	x		x		x		x
при равновесии (т. е. $[C]$)	$1-x$		$0,5-x$		x		x

$$K_C = \frac{[C_{эф}] \cdot [C_{воды}]}{[C_{к-ты}] \cdot [C_{спирта}]} \quad K_C = \frac{x^2}{(1-x)(0,5-x)} = 3,05$$

$$(0,5 - x - 0,5x + x^2) 3,05 = x^2$$

$$2,05x^2 - 4,575x + 1,525 = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{4,575 \pm \sqrt{20,931 - 12,505}}{4,1}$$

$$x_1 = 0,41 \text{ моль}$$

$$x_2 = 1,84 \text{ моль} \quad (\text{несовместимо с условиями задачи}).$$

В равновесной смеси 0,41 моль эфира
из максимально возможных 0,5 моль

Глубина протекания

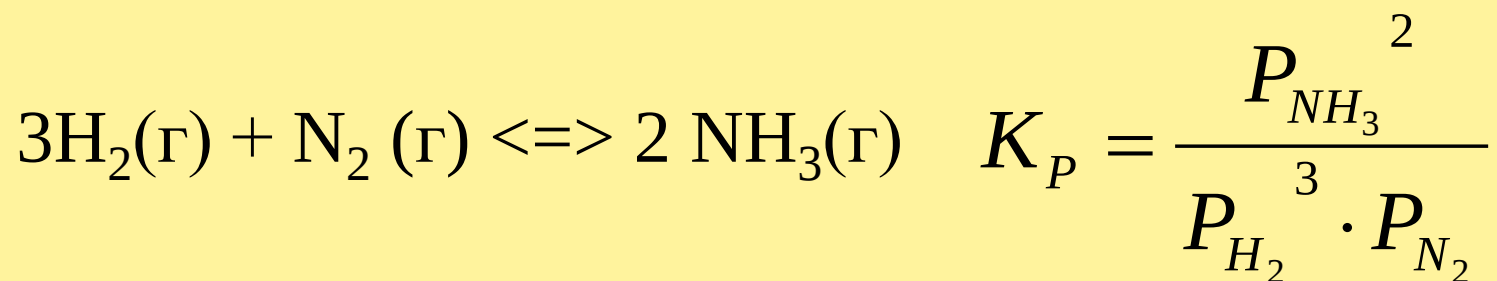
$$\xi = \frac{0,5 - 0,41}{1} = 0,09$$

Теоретический выход

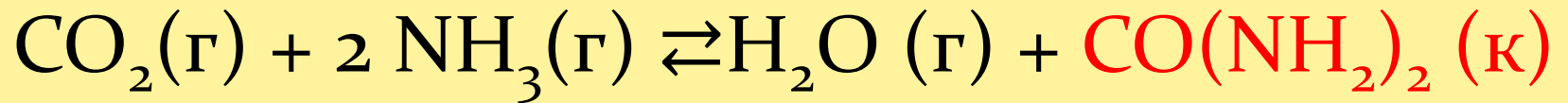
$$\chi = \frac{0,41}{0,5} = 0,82$$

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ

если все участники реакции – газы



КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ



$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{NH}_3}^2}$$

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

$$K_a = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} = \prod_i a_i^{v_i}$$

если все участники реакции – газы

через давление

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

через молярные

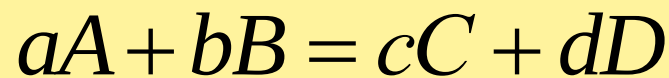
концентрации C [моль/л]

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

через мольные доли N

$$K_N = \frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}$$

Взаимосвязь между K_P и K_C



$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = CRT \quad \text{связь } P \text{ и } C \text{ (для каждого газа)}$$

в нашем случае – $[P]$ (равновесное); $[P_A] = [C_A]RT$

$$K_P = \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b} = (RT)^{(c+d)-(a+b)} \cdot \frac{[C_C]^c \cdot [C_D]^d}{[C_A]^a \cdot [C_B]^b}$$

$$K_P = (RT)^{\Delta n} K_C$$

Δn - изменение числа моль **газов**

УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

где a_i – начальная активность i -ого компонента.

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i^0 + \sum v_i RT \ln a_i = \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum \ln a_i^{v_i} = \sum v_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Delta_r G = RT \left(\ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_p \right)$$

В состоянии химического равновесия $\Delta G = 0$,
а концентрации веществ А, В, С, D являются
равновесными.

Соответственно

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K$$

Уравнение химического сродства

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Уравнение *изобары* химической реакции (*изобара Вант-Гоффа*)

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H}{RT^2}$$

$$\int d \ln K_p = \frac{\Delta_r H}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

Изохора химической реакции (*изохора Вант-Гоффа*)

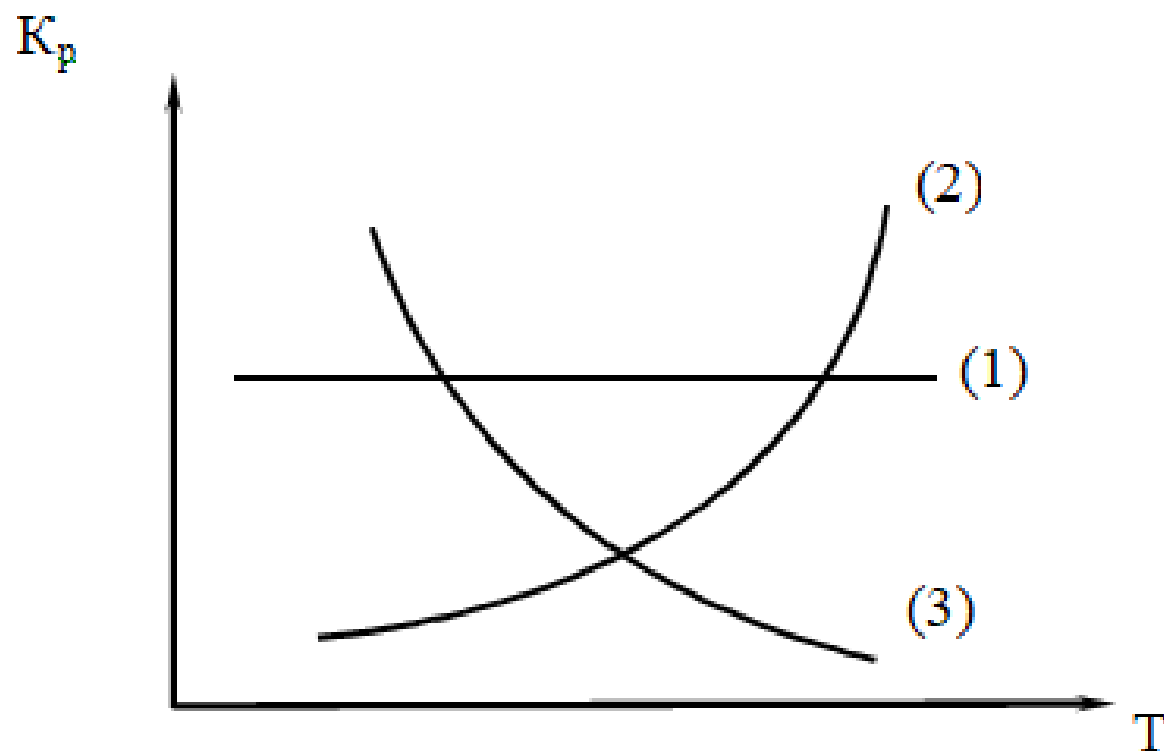
$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta_r U}{RT^2}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H}{RT} + C$$

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \frac{\Delta_r H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

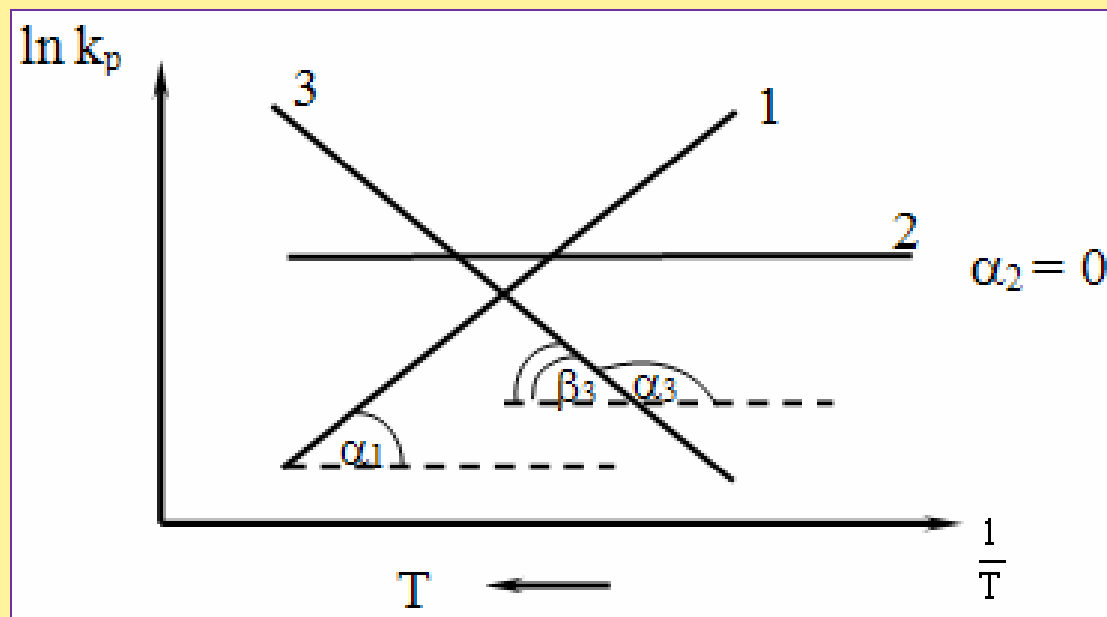
Зависимость K_p от температуры может иметь следующий вид:



1. $\Delta H^0_1 = 0$

2. $\Delta H^0_2 > 0$

3. $\Delta H^0_3 < 0$



- 1) $\Delta H_1^0 < 0$ (с ростом T величина $\ln k_p$ убывает);
- 2) $\Delta H_2^0 = 0$;
- 3) $\Delta H_3^0 > 0$ (с ростом T величина $\ln k_p$ возрастает).

Из графика можно рассчитать величину теплового эффекта реакции:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = -\frac{\Delta H_1^0}{R} \quad \text{и} \quad \operatorname{tg} \alpha_3 = -\operatorname{tg} \beta_3 = -\frac{\Delta H_3^0}{R}.$$

Благодарю за внимание