

Состояние макросистем

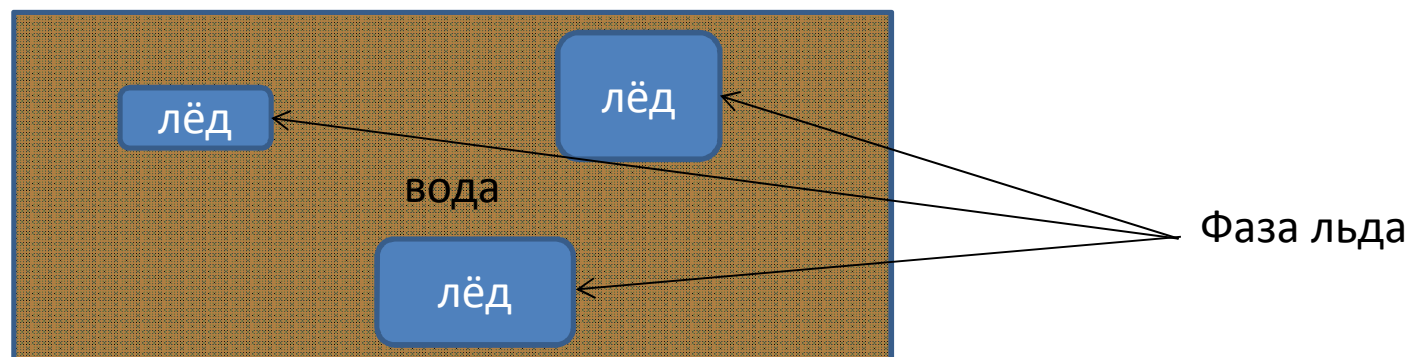
Основные понятия

Фаза – совокупность частей макросистемы, однородных по своему составу и отделенных от других фаз поверхностями раздела, на которых скачком изменяются некоторые свойства системы.

Компоненты – вещества, образующие систему, количество которых можно менять независимо друг от друга.

Фаза постоянного состава - чистое твердое или жидкое вещество. Поскольку сжимаемостью твердых и жидкостей можно пренебречь - невозможно изменить концентрацию частиц в фазе.

Фаза переменного состава – любой раствор (твердый, жидкий, газообразный), состоящий из двух и более компонентов. Любое вещество в состоянии «газ».



Гетерогенная система

Вода и лед – компоненты системы.

Гомогенная система - система в пределах которой отсутствуют поверхности раздела фаз. Гомогенная система состоит из одной фазы.

Гетерогенная система – система в которой имеются поверхности раздела фаз.

Открытая система – обменивается энергией и веществом с окружающей средой



Закрыва́тая система – обменивается энергией с окружающей средой, обмена веществом нет

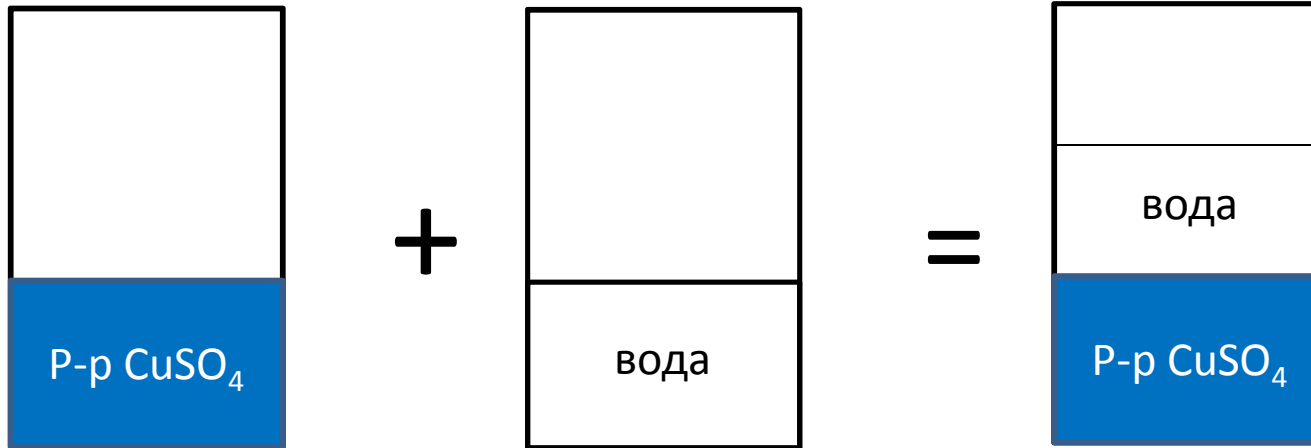


Изолированная система – не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом.

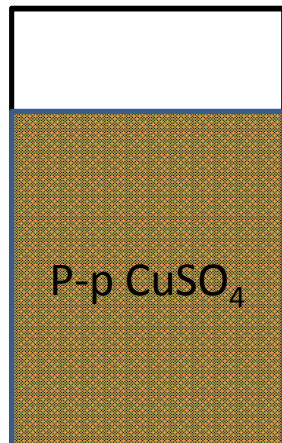


Гомогенная система не может иметь скачкообразного изменения свойств.

Но может быть плавное изменение свойств.



Неравновесное состояние –
состояние макросистемы, параметры
которого изменяются во времени



Равновесное состояние

Равновесное состояние – состояние системы, при котором остаются неизменными во времени макроскопические величины этой системы в условиях изолированности от окружающей среды.

Макроскопические величины системы могут рассматриваться как функции **параметров состояния системы (P, V, T)**

Для гомогенной системы **заданного состава** достаточно двух независимых параметров состояния

Пример – 1 моль идеального газа. Если заданы любые два параметра (P, V, T), третий определяется по уравнению Менделеева- Клайперона.

$$PV = 1 * RT$$

Зависимость параметров состояния от количества вещества

Интенсивные

Не зависят от количества вещества

$$P, T \neq f(n)$$

Экстенсивные

Зависят от количества вещества

$$V, n = f(n)$$

Идеальный газ

$P, T,$ V, n

$P, T,$ $V/2,$ $n/2$	$P, T,$ $V/2,$ $n/2$
----------------------------	----------------------------

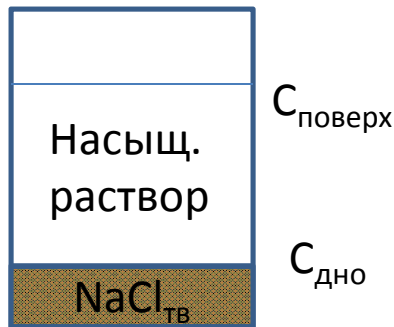
Мольный объем газа – V/n .

При $T = 273 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм}$ мольный объем идеального газа – $22,4 \text{ л/моль}$

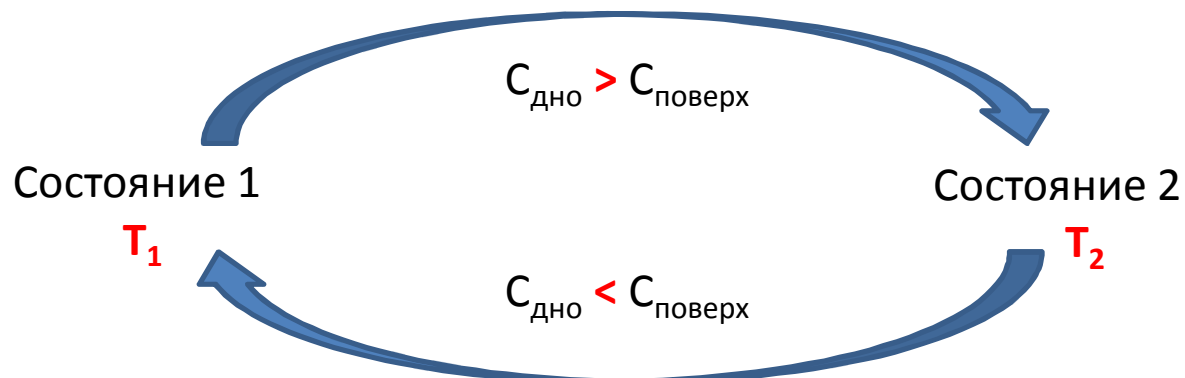
Равновесные и неравновесные процессы

$C_{\text{дно}} = C_{\text{поверх}}$ – **равновесное состояние** при температуре T_1

Если повысить температуру $T_2 > T_1$ NaCl начнет растворяться, $C_{\text{дно}} > C_{\text{поверх}}$ – **неравновесное состояние**. Но за счет диффузии через достаточный промежуток времени концентрации выравниваются. Новое **равновесное состояние**



Если теперь вернуться к температуре $T_1 < T_2$ NaCl начнет кристаллизоваться на центрах кристаллизации, в первую очередь ближе к дну, $C_{\text{дно}} < C_{\text{поверх}}$ – **неравновесное состояние**. Но за счет диффузии через достаточный промежуток времени концентрации выравниваются. Новое **равновесное состояние**



Неравновесный процесс – процесс перехода из одного состояния системы в другое через промежуточные неравновесные состояния.

Синоним – **необратимый процесс**, потому что в **прямом и обратном** направлении он идет через **разные неравновесные** состояния.

Степень неравновесности процесса – максимальный перепад того свойства, которое изменяется.

При бесконечно-медленном изменении T , неравновесность процесса будет уменьшаться. В пределе – **равновесный процесс**. Синоним – **обратимый процесс**, так как в обоих направлениях (прямом и обратном) он проходит через одну и ту же последовательность промежуточных состояний.

В дальнейшем рассматриваем только равновесные процессы.

Наиболее важные типы процессов

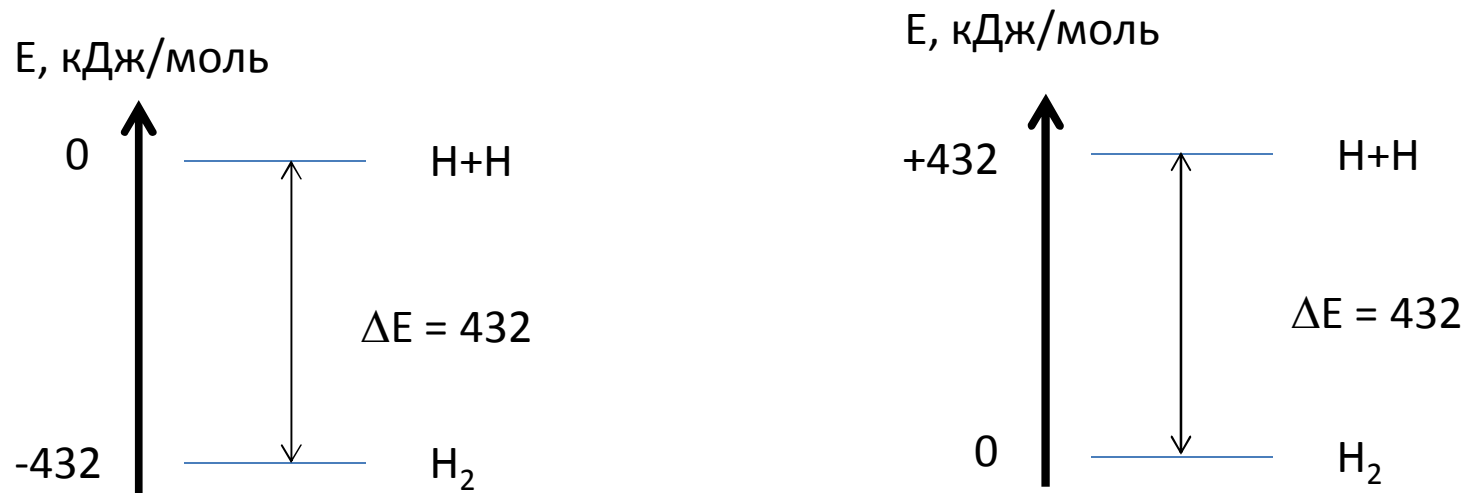
1. $T = \text{const}$. Изотермический процесс (можно провести в термостате).
2. $P = \text{const}$. Изобарный процесс (система находится под поршнем с постоянным давлением или процесс при постоянном атмосферном давлении).
3. $V = \text{const}$. Изохорный процесс (в закрытой колбе, запаяной)
4. $P, T = \text{const}$. Изобарно-изотермический.
5. $V, T = \text{const}$. Изохорно-изотермический.
6. Адиабатический процесс – система изолирована от окружающей среды, нет обмена теплом между системой и окр. средой.

Внутренняя энергия

Внутренняя энергия – та часть энергии системы, которая не связана с кинетической энергией движения системы как целого и не связана с нахождением системы во внешнем силовом поле.

$E_{\text{вн}}$ – **экстенсивная**, обычно используют мольную энергию, Дж/моль.

Точка отсчета **произвольная**, поэтому физический смысл имеет изменение внутр. энергии



$$E_{\text{вн}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{пост}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{межмол}}$$

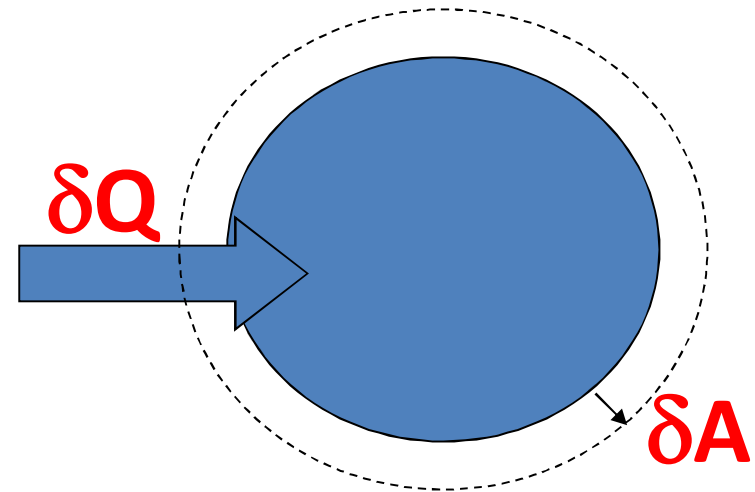
Первый закон термодинамики

$$dU = \delta Q - \delta A$$

dU - Изменение внутренней энергии

δQ – Теплота, полученная системой из внешней среды

δA – Работа, совершенная системой над внешней средой



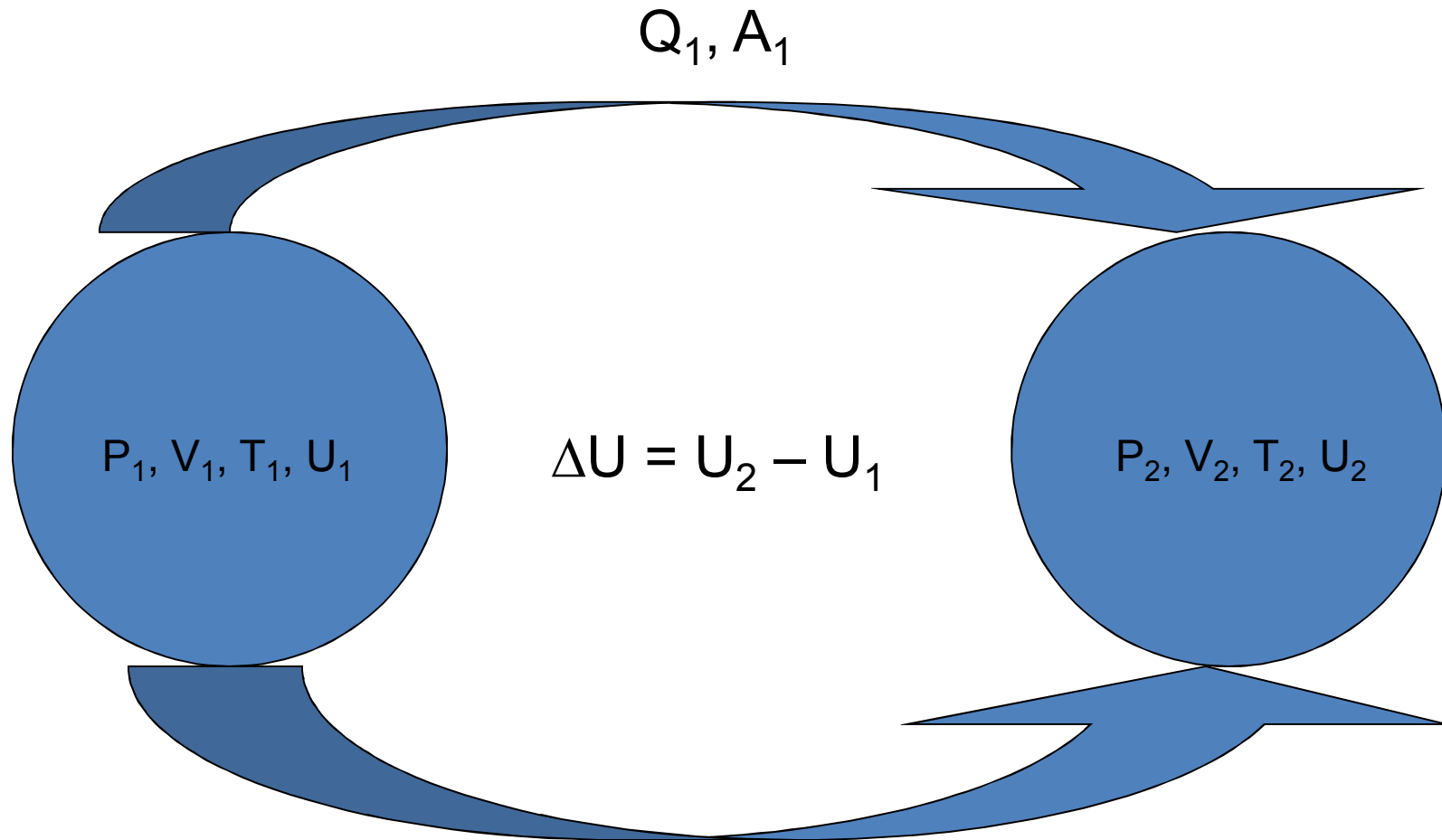
E – чаще встречается в спектроскопии, U – в термодинамике

Внутренняя энергия – **функция состояния системы**, т.е. ее изменение однозначно определяется параметрами состояния и не зависит от процессов, которые привели систему в данное состояние.

Теплота и работа – не являются функциями состояния.

$$U = f(T, P)$$

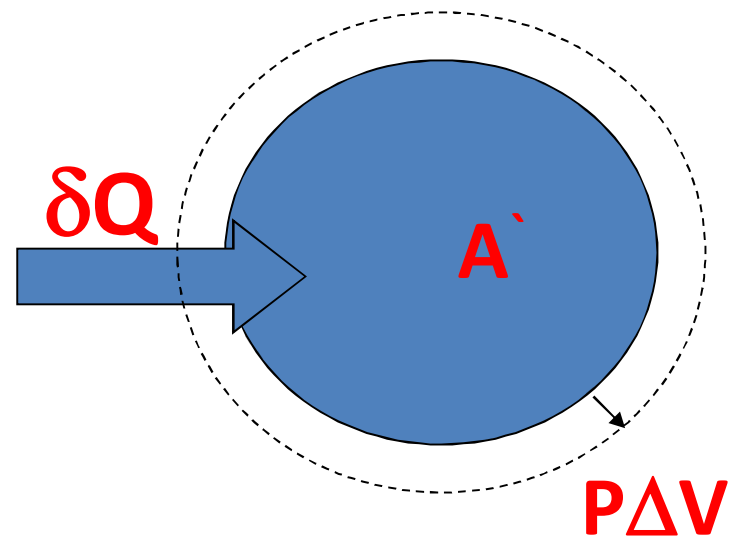
Наиболее сильно U зависит от T



$$\Delta U = Q_1 - A_1 = Q_2 - A_2$$

$$Q_1 \neq Q_2, A_1 \neq A_2$$

$$\Delta U = Q - A = Q - (A' + P\Delta V)$$



$P\Delta V$ – работа расширения, затрачиваемая на изменение объема системы.
 A' - полезная работа (химическая реакция, электрический ток).

Если полезная работа равна нулю ($A' = 0$), остается только работа расширения.
Пока рассматриваем только такие процессы.

$$dU = \delta Q - PdV$$

Теплоемкость

$C = \delta Q/dT$. C – теплоемкость системы.

Если система включает только одно вещество– теплоемкость вещества. **Экстенсивная** величина, поэтому оперируют молярными теплоемкостями вещества [Дж/(К*моль)]

$$dU = \delta Q - PdV$$

$$V = \text{const} \quad dU = \delta Q \quad C_v = (\delta Q/dT)_v = dU/dT$$

$$P = \text{const}$$

$$dU = \delta Q - PdV$$

$$\delta Q = dU + PdV = dU + d(PV) = d(U+PV) = dH$$

$$C_p = (\delta Q/dT)_p = dH/dT$$

$$H = U + PV \quad \text{Энтальпия}$$

Теплоемкости идеального одноатомного газа.

$$U = 3/2RT \quad C_v = 3/2R$$

$$H = U + PV$$

$$PV = RT \text{ (для одного моля ИГ)}$$

$$C_p = (d(U) + d(PV))/dT = C_v + R$$

Для любого идеального газа $C_p = C_v + R$

Для **многоатомного** газа можно оценить теплоемкость, исходя из степеней свободы (поступательные, вращательные, колебательные)

Твердые и жидкие вещества

Поскольку сжимаемость твердых и жидких веществ мала ($\Delta V \approx 0$), то $C_p \approx C_v$

Приближение:

U, H = f(T), не зависят от давления и объема.

Для идеального газа – поскольку пренебрегаем взаимодействиями молекул на расстоянии.

Для твердых веществ и жидкостей – поскольку сжимаемость мала.

$$C_v = dU/dT$$

$$C_p = dH/dT$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \approx C_v(T_2 - T_1)$$

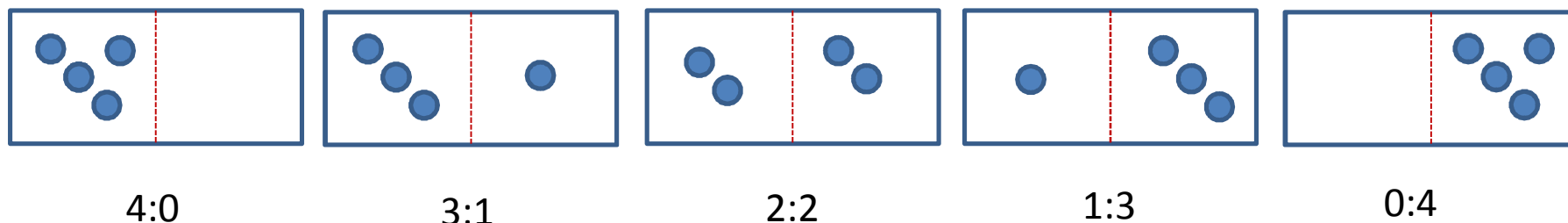
$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \approx C_p(T_2 - T_1)$$

$C_p, C_v = f(T)$, при небольших изменениях T можно считать постоянными

Макросостояния системы

Модель – ящик (изолированная система) в которой содержится 4 **одинаковые** молекулы **идеального** газа при **постоянной температуре**.

Варианты распределения молекул по половинкам ящика (макросостояния системы)



Макросостояние характеризуется наблюдаемой величиной (в данном случае число молекул в каждой из половин).

Макросостояние системы – состояние системы, которое можно охарактеризовать наблюдаемыми параметрами (P, T, состав).

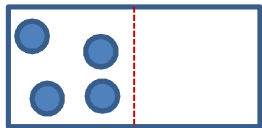
Поскольку мы выбрали идеальный газ – внутренняя энергия и энтальпия любого из приведенных макросостояний одинаковы.

В реальности, какое из состояний мы будем наблюдать скорее всего?

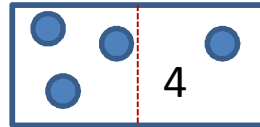
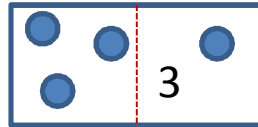
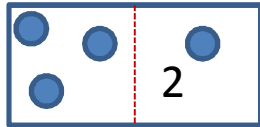
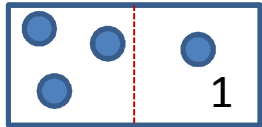
Микросостояния системы

Пронумеруем молекулы, внешне они по-прежнему неразличимы

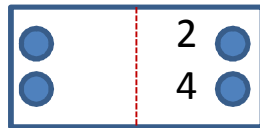
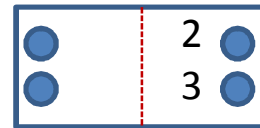
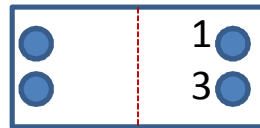
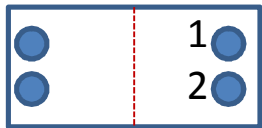
Термодинамическая вероятность W – число способов (**микросостояний**) которыми может быть реализовано **макросостояние**



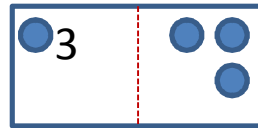
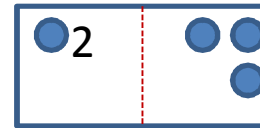
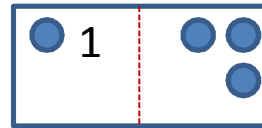
$$W = 1$$



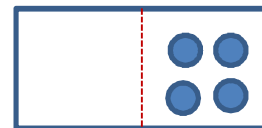
$$W = 4$$



$$W = 6$$



$$W = 4$$



$$W = 1$$

Больше всего микросостояний в случае 2:2

Число шариков модели, N	Число микросостояний, отвечающих состоянию N:0	Число микросостояний, отвечающих состоянию N/2 : N/2
4	1	6
8	1	70
12	1	924
16	1	12870
100	1	$1,26 \cdot 10^{30}$

С увеличением числа частиц резко возрастает число микросостояний, отвечающих макросостоянию с наиболее равномерным распределением. Для реальных систем (1 моль = $6 \cdot 10^{23}$ частиц) число микросостояний, отвечающих одному макросостоянию, очень велико.



Энтропия

Термодинамическая вероятность не аддитивна (не складывается) $W_{\Sigma} = W_1 * W_2$.

Но: $\ln W_{\Sigma} = \ln W_1 + \ln W_2$

$$S = k * \ln W$$

$$k - 1,38 * 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

Энтропия – мера вероятности осуществления какого-либо макроскопического состояния.

Число микросостояний частицы – вращательные, колебательные, электронные (внутренние микросостояния - $\omega_{\text{вн}}$), кроме того находясь в каком-то объеме частица может занимать различное число положений в пространстве, пропорциональное объему. Общее число микросостояний частицы $\omega_{\text{частицы}} = \omega_{\text{вн}} * \alpha V$ будет одинаковым для всех частиц одного типа в пределах заданной системы. Если в системе N частиц, тогда

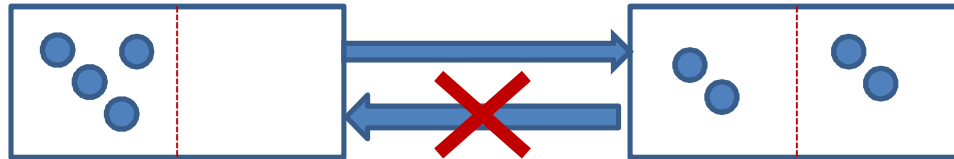
$$W_{\text{сист}} = (\omega_{\text{частицы}})^N$$

$$S = N * k * \ln \omega_{\text{частицы}}$$

Энтропия – **экстенсивная** величина, линейно зависит от N,
в таблицах – мольная энтропия [Дж/(моль*К)]

Второе начало термодинамики – энтропия изолированной системы не может уменьшаться.

$$\Delta S \geq 0$$



Третье начало термодинамики (Планк) - энтропия всех тел стремится к нулю при стремлении температуры к 0 К. Это дает нам абсолютное (а не относительное, как для U, H) начало отсчета.

$$S=0 \text{ при } T = 0.$$

Зависимость энтропии газа от объема при постоянной температуре
(статистический вывод)

Пусть N – число одинаковых частиц, V – объем системы. Предположим, что x – число положений в пространстве, которое может занимать каждая частица в этом объеме. $x \gg N$, $x = \alpha V$

Число состояний которыми можно разместить N частиц в x положений:

$$A_x^N = \frac{x(x-1)(x-2) \dots (x-N)}{N!} \approx \frac{x^N}{N!}$$

$$W_{\text{сист}} = (\omega_{\text{вн}})^N \frac{x^N}{N!} \quad S = k \ln W = k \cdot N \cdot \ln \omega_{\text{вн}} + k \cdot N \cdot \ln \alpha + k \cdot N \cdot \ln V + k \cdot \ln N!$$

$$S = k [N \cdot \ln \omega_{\text{вн}} + N \ln \alpha + \ln N!] + k \cdot N \cdot \ln V$$

1 моль – $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц. Для одного моля идеального газа при постоянной температуре:

$$S = S^0 + R \ln V$$

$$S = S^0 - R \ln P$$

$S = S^0 - R \ln C$ – зависимость энтропии растворенного вещества от его молярной концентрации

Зависимость энтропии от параметров состояния (P, V, T)

**Второе начало
термодинамики** в
формулировке Клаузиуса.

$$dS \geq \delta Q/T$$

Обратимый процесс
Необратимый процесс

$$dS = \delta Q/T$$
$$dS > \delta Q/T$$

Изохорный процесс $V = \text{const}$

Изобарный процесс $P = \text{const}$

$$dS = \delta Q_v/T = C_v dT/T$$

$$dS = \delta Q_p/T = C_p dT/T$$

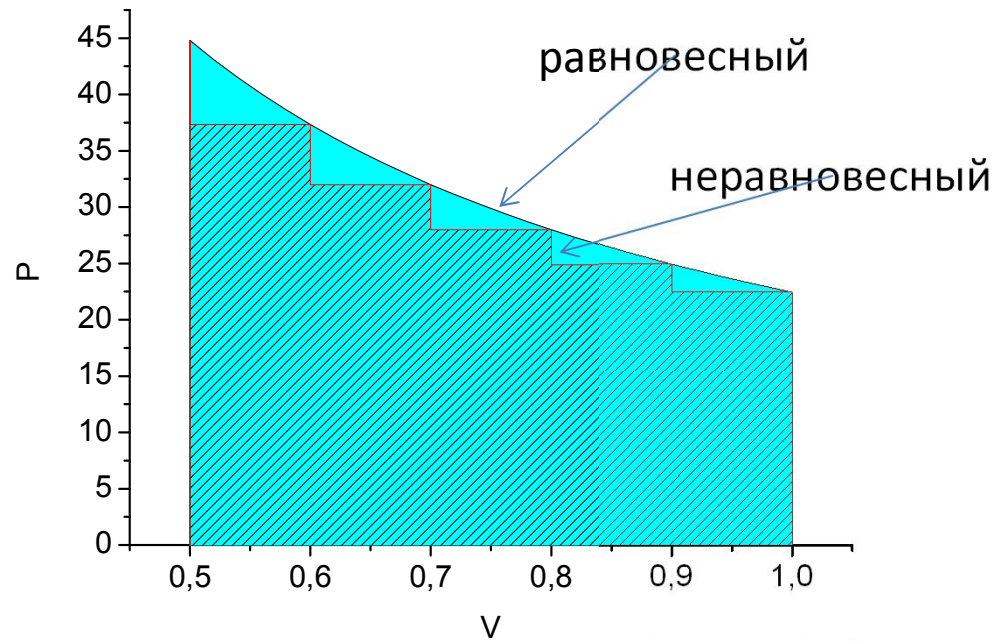
$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

В приближении, что C_v , C_p – не зависят от температуры, иначе надо интегрировать

Зависимость энтропии газа от объема при постоянной температуре

Пример: изотермический процесс в идеальном газе (1 моль).



$U = f(T)$, идеальный газ

$T = \text{const}$, $\Delta U = 0 = Q - A$

Равновесный процесс:

$$\delta A = p dV$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q = RT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta S = Q/T = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Изменение энтропии для одного моля идеального газа при $T = \text{const}$ в равновесном процессе.

U – внутренняя энергия, H – энтальпия, S – энтропия.

Зависимость U, H, S вещества от параметров состояния.

Для всех типов процессов
одинаково

$$U, H - f(T)$$

$$U_2 - U_1 = nC_v(T_2 - T_1)$$

$$H_2 - H_1 = nC_p(T_2 - T_1)$$

Для разных типов
процессов разная

$$S, - f(T, V)$$

$$S_2 - S_1 = nC_v \ln(T_2/T_1)$$

$$S_2 - S_1 = nC_p \ln(T_2/T_1)$$

$$S_2 - S_1 = nR \ln(V_2/V_1)$$

$$V = \text{const}$$

$$P = \text{const}$$

$$T = \text{const}$$

$$C_p = C_v + R - \text{мольные теплоемкости идеального газа}$$

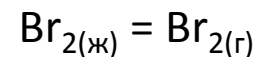
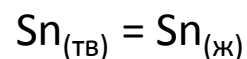
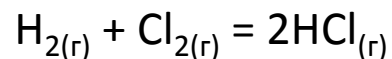
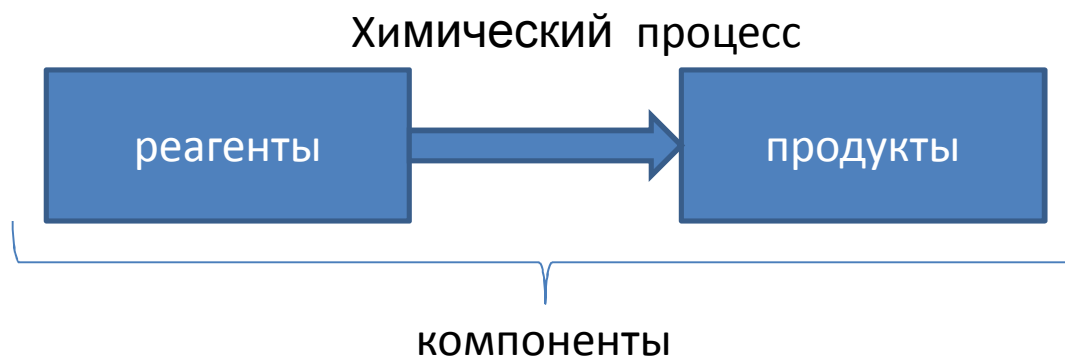
C_v для газа можно оценить по степеням свободы (поступательные, вращательные, колебательные)

$$S = k \ln W \quad W - \text{термодинамическая вероятность системы}$$

$$S = N * k * \ln \omega \quad \omega - \text{число микросостояний одной частицы. } N - \text{число частиц.}$$

Основные характеристики химического процесса

Химический процесс – изменение состояния химической системы.



Фазовые переходы тоже можно рассматривать как химические процессы

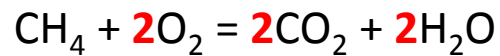
1. Химическая термодинамика – определяет направление протекания процесса и конечное (равновесное) состояние
2. Химическая кинетика – определяет скорость протекания процесса и механизм.

Стехиометрическое уравнение

$$\sum_{i=1}^l a_i A_i = \sum_{j=1}^l b_j B_j$$

Реагенты Продукты

A_i, B_j – формулы реагентов и продуктов реакции
 a_i, b_j – стехиометрические коэффициенты, определяют в каких мольных соотношениях расходуются реагенты и образуются продукты.



В этой реакции на **один моль CH_4** должно израсходоваться **2 моль O_2** , при этом образуется **2 моль CO_2** и **2 моль H_2O**

$$\sum_{i=1}^l y_i Y_i = 0$$

Y_i – формулы компонентов реакции
 y_i – стехиометрические коэффициенты,
 $y_i > 0$ для продуктов, $y_i < 0$ для реагентов

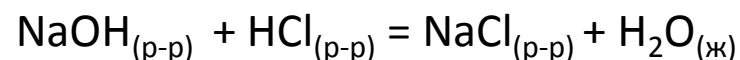


**Правильно написанное стехиометрическое уравнение
обязано отражать закон сохранения вещества**

Гомогенная и гетерогенная химическая реакция

Гомогенная реакция – реакция, протекающая в пределах одной фазы.

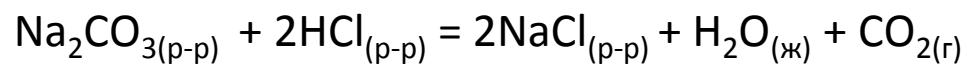
В гомогенной системе:



Вся система гомогенная – раствор.

Реакция гомогенная.

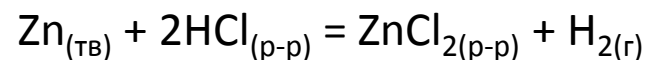
В гетерогенной системе:



Система гетерогенная – раствор (одна фаза) + газ (вторая фаза).

Реакция гомогенная, так как взаимодействие реагентов происходит только в пределах фазы раствора.

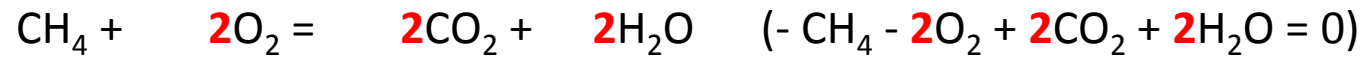
Гетерогенная реакция – реакция, протекающая на границе раздела фаз.



Система гетерогенная (**сколько фаз?**). Реакция протекает только на поверхности металлического цинка – реакция гетерогенная.

Химическая переменная

Степень прохождения процесса можно охарактеризовать изменением числа молей любого из компонентов.



Было (моль):	1	1	1	1
Стало (моль):	0,8	0,6	1,4	1,4
Δn	-0,2	-0,4	0,4	0,4
y_i	-1	-2	2	2
$\Delta n/y_i$	0,2	0,2	0,2	0,2

$$\Delta n = n_{\text{кон}} - n_{\text{нач}}$$

$$d\xi = dn_i/y_i \quad \text{или} \quad \xi = \Delta n_i/y_i$$

ξ - химическая переменная, отражает глубину (степень) протекания процесса. Одинаковая, если определять по любому из компонентов процесса.

Скорость химической реакции – изменение химической переменной во времени

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

Для **гомогенной реакции** чаще используют:

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Скорость, отнесенная к единице объема (V – полный объем гомогенной фазы, в которой происходит реакция).

Скорость по компоненту -

$$v = \frac{dn_i}{dt} \quad v = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt}$$

Кинетическая кривая – зависимость концентрации компонента от времени.

$$C_i = f(t)$$

В графическом виде или в аналитическом – уравнение кинетической кривой (если можно определить функцию $f(t)$)

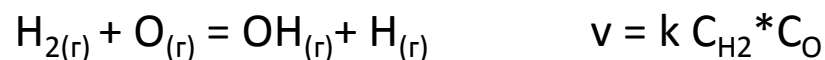
Кинетическое уравнение

Кинетическое уравнение – зависимость скорости от концентрации компонентов реакции.

Для элементарных гомогенных реакций (в одну стадию)

$$v = k C_{A1}^{a1} C_{A2}^{a2} \dots$$

Закон Гульберга-Вааге (закон действия масс)



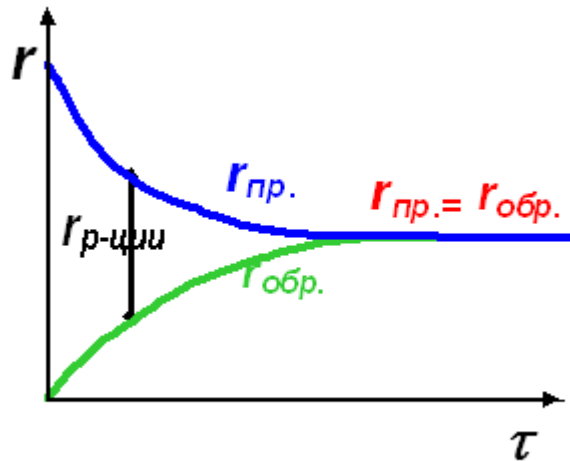
Механизм хим. реакции – совокупность стадий сложного процесса.

Пример: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ (происходит только при освещении)

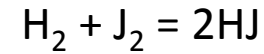
Реальный фотохимический цепной механизм:

1. $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl$ (зарождение цепи)
2. $Cl + H_2 = HCl + H$ (продолжение цепи)
3. $H + Cl_2 = HCl + Cl$ (продолжение цепи)
4. $Cl + Cl = Cl_2, H + H = H_2$ (обрыв цепи)

Химическое равновесие



Любая химическая реакция обратима



В состоянии равновесия (изменения состава прекратится) –

$$V^+ = V^-$$

$$k^+ C_{\text{A1}}^{a1} C_{\text{A2}}^{a2} = k^- C_{\text{B1}}^{b1} C_{\text{B2}}^{b2}$$

$$C_{\text{B1}}^{b1} C_{\text{B2}}^{b2} / C_{\text{A1}}^{a1} C_{\text{A2}}^{a2} = k^+ / k^- = K$$

Соотношение **равновесных концентраций** компонентов определяется константой равновесия K

Произведение реакции

$$C_{B1}^{b1} C_{B2}^{b2} / C_{A1}^{a1} C_{A2}^{a2} = \Pi$$

Произведение **произвольных (в том числе и неравновесных)** концентраций в степенях, отвечающих их стехиометрическим коэффициентам.

По соотношению Π и K можно судить о направлении процесса

$\Pi = K$ состояние равновесия. Макроскопических изменений нет.

$\Pi \neq K$ – начнется процесс достижения равновесия

$$K = k^+/k^-$$

$$\Pi/K = V^-/V^+$$

Если $\Pi > K$ обратный процесс

Если $\Pi < K$ прямой процесс

Изменение функций состояния в химическом процессе. Тепловой эффект реакции

Экзотермическая реакция – идет с выделением тепла.

Эндотермическая реакция - идет с поглощением тепла.

При условии $A' = 0$.

Изохорный процесс ($V = \text{const}$). $Q_v = \Delta U$

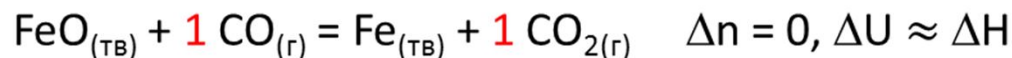
Изобарный процесс ($P = \text{const}$). $Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$.

Для реакции с участием только конденсированных сред (твердые или жидкие)

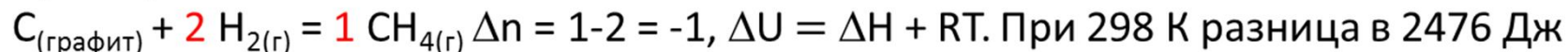
$$\Delta U \approx \Delta H \quad (\Delta V - \text{мало}). \quad Q_v \approx Q_p$$

Для реакции с участием газов $p\Delta V = \Delta nRT$ $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$

Пример:



Пример:

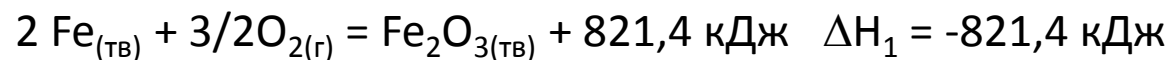


Важно, что Q_p , Q_v – выражены через функции состояния. Значит, они тоже не зависят от пути по которому происходит процесс.

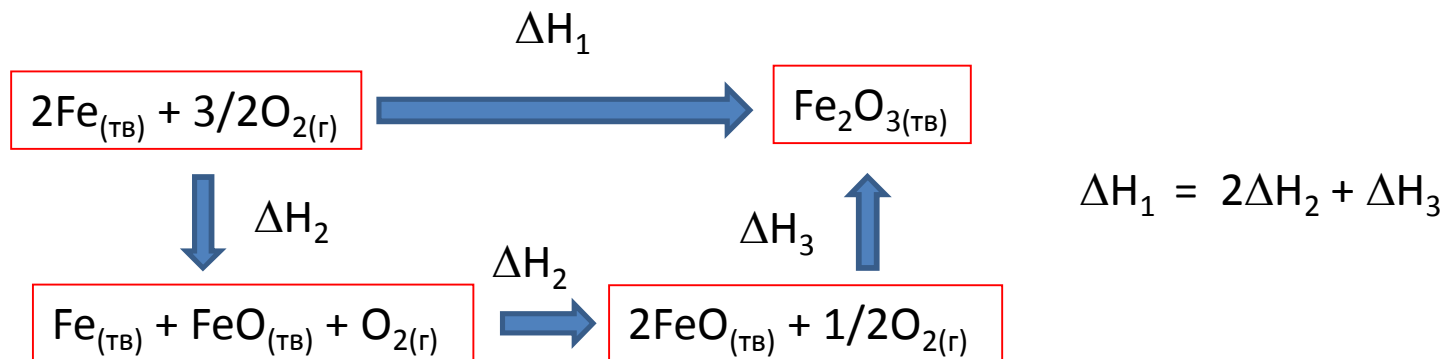
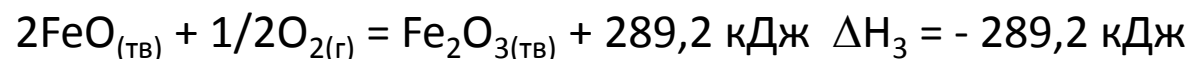
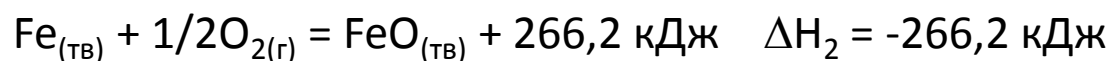
Закон Гесса.

Тепловой эффект реакции, определенный **при постоянном объеме или давлении ($P = \text{const}$ или $V = \text{const}$)** не зависит от способа проведения, т.е. промежуточных стадий, а определяется только природой и состоянием реагентов и продуктов.

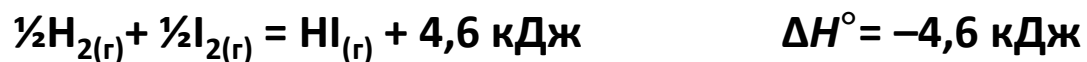
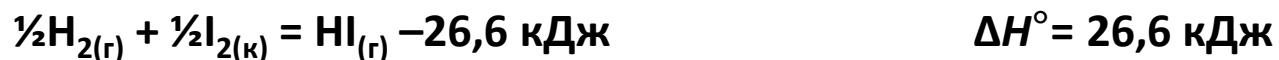
Путь 1:



Путь 2:



Термохимическое уравнение

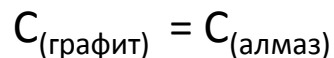


Обязательно:

1. Агрегатное состояние
2. Кристаллическая модификация
3. Тепловой эффект или энтальпия процесса.

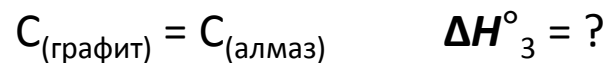
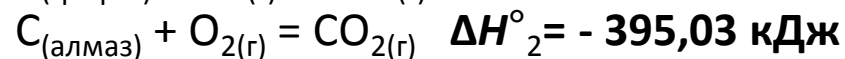
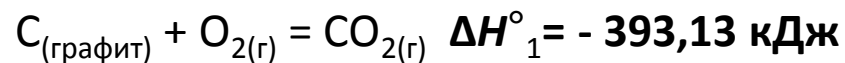
Тепловые эффекты.

Калориметр – прибор для измерения тепловых эффектов реакций. Но можно измерить лишь для тех реакций, которые происходят достаточно быстро и количественно.

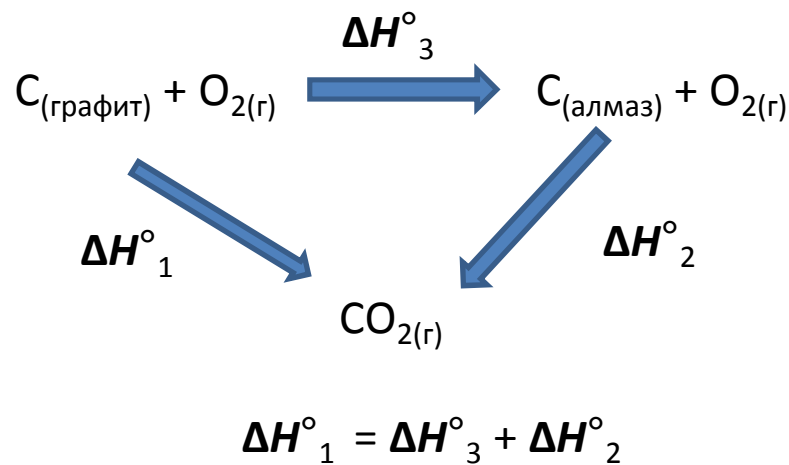
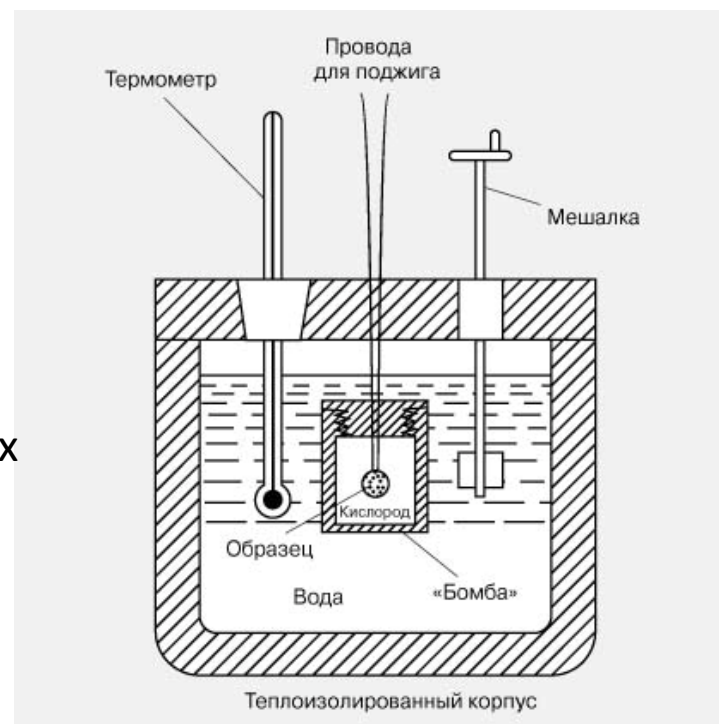


Процесс можно провести, но или при очень высоких давлениях, или в вакуумных установках CVD.

Но можно определить тепловые эффекты реакций сгорания (энтальпии сгорания):



$$\Delta H^{\circ}_3 = \Delta H^{\circ}_1 - \Delta H^{\circ}_2 = 1,9 \text{ кДж}$$



Стандартное состояние вещества – наиболее устойчивое состояние данного вещества в чистом виде при заданной температуре и давлении 1 атм.

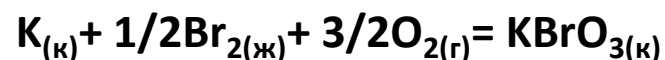
f - formation.

Стандартная энтальпия образования вещества $\Delta_f H^\circ$ —энтальпия реакции образования 1 моль этого вещества в *стандартном состоянии* из соответствующих простых веществ, также взятых в *стандартном состоянии*.

Стандартные условия – температура 298 К и давление 1 атм (если газ)

$\Delta_f H^\circ_{298}$ — (занесены в справочники)

$$\text{KBrO}_{3(\text{к})} \Delta_f H^\circ_{298} = -376,1 \text{ кДж/моль}$$



Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$ простого вещества в стандартном состоянии равна нулю – по определению.

$$H_{2(g)} \Delta_f H^\circ_{298} = 0$$

$$H_{(г)} \Delta_f H^\circ_{298} \neq 0$$

$$J_{2(тв)} \Delta_f H^\circ_{298} = 0$$

$$J_{2(ж)} \Delta_f H^\circ_{298} \neq 0$$

Если вещество существует при заданных условиях в нескольких кристаллических модификациях, то $\Delta_f H^\circ = 0$ только для самой устойчивой из них (как правило и самой распространенной).

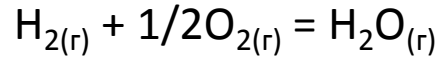
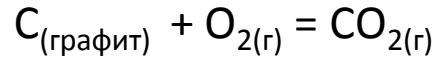
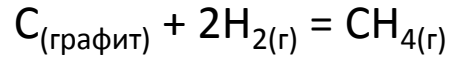
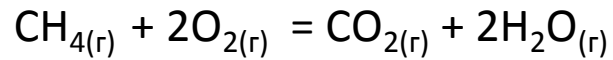
$$C_{(графит)} \Delta_f H^\circ_{298} = 0$$

$$C_{(алмаз)} \Delta_f H^\circ_{298} = 1,9 \text{ кДж/моль} \neq 0$$

$$O_{2(g)} \Delta_f H^\circ_{298} = 0$$

$$O_{3(g)} \Delta_f H^\circ_{298} = 142,3 \text{ кДж/моль} \neq 0$$

Закон Гесса

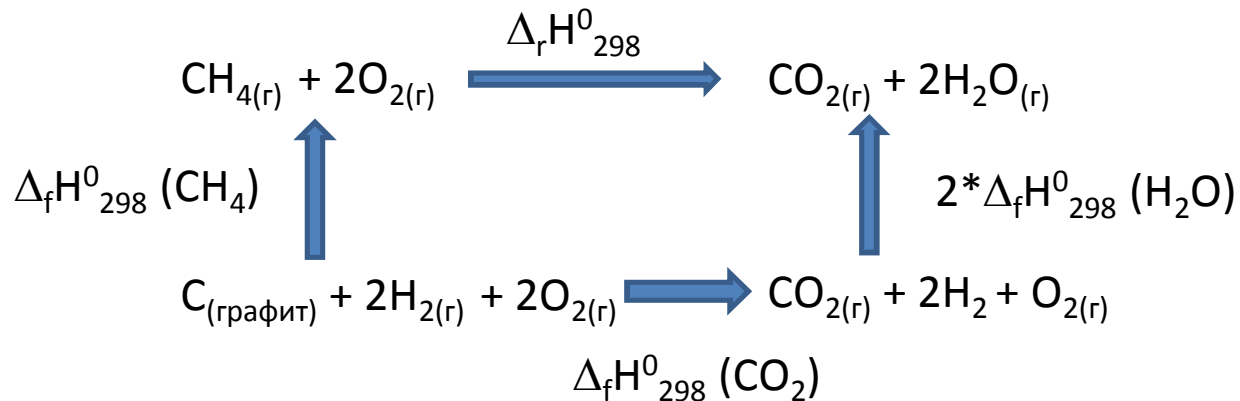


$$\Delta_r H^0_{298} = ?$$

$$\Delta_f H^0_{298} (\text{CH}_4) = -74,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^0_{298} (\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^0_{298} (\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta_r H^0_{298} = 2 * \Delta_f H^0_{298} (\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^0_{298} (\text{CO}_2) - \Delta_f H^0_{298} (\text{CH}_4) = -802,3 \text{ кДж}$$

Энтальпия реакции может быть найдена как разность энтальпий образования продуктов и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$\Delta_r H = \sum_j b_j \Delta_f H(B_j) - \sum_i a_i \Delta_f H(A_i)$$

Зависимость $\Delta_r H^0$ от температуры

Для вещества

$$dH/dT = C_p$$

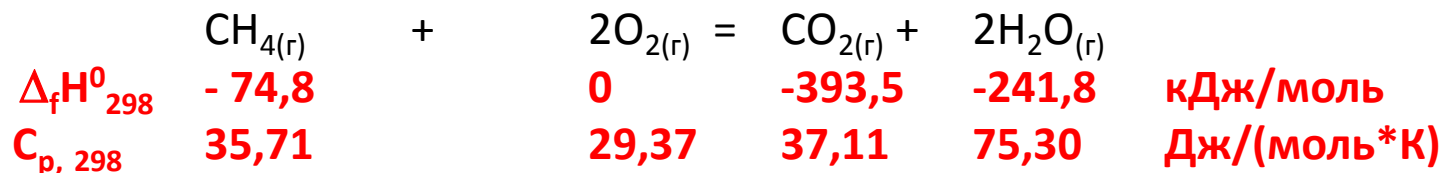
Для реакции

$$d\Delta H/dT = \Delta_r C_p = \sum_j b_j C_p(B_j) - \sum_i a_i C_p(A_i)$$

$$\Delta_r H_{T_2} - \Delta_r H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT, \quad \text{если } \Delta_r C_p \neq f(T), \text{ то } \Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298} + \Delta_r C_p(T - 298)$$

Закон Кирхгофа – позволяет определить изменение энтальпии реакции (или тепловой эффект) при произвольной температуре, используя справочные величины ($\Delta_f H^0_{298}$, C_p)



$$\Delta_r H^0_{298} = - 802,3 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r C_{p, 298} = 2*75,3 + 37,11 - 35,71 - 2*29,37 = 93,26 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r H^0_{398} = \Delta_r H^0_{298} + \Delta_r C_{p, 298} (398-298) = -792,974 \text{ кДж}$$

Стандартная энтропия реакции

$$\Delta_r S^0 = \sum_j b_j S^0(B_j) - \sum_i a_i S^0(A_i)$$

	CH _{4(g)}	+	2O _{2(g)}	=	CO _{2(g)}	+	2H ₂ O _(g)	
S ⁰ ₂₉₈	186,27		205,04		213,66		69,95	Дж/(моль*К)
C _{p, 298}	35,71		29,37		37,11		75,30	Дж/(моль*К)

$$\Delta_r S^0_{298} = 213,66 + 2*69,95 - 2*205,04 - 186,27 = -242,79 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_r C_{p, 298} = 2*75,3 + 37,11 - 35,71 - 2*29,37 = 93,26 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r S^0_{T_2} = \Delta_r S^0_{T_1} + \Delta_r C_p \ln(T_2/T_1)$$

$$\Delta_r S^0_T = \Delta_r S^0_{298} + \Delta_r C_p \ln(T/298)$$

$$\Delta_r S^0_{596} = \Delta_r S^0_{298} + \Delta_r C_p \ln(596/298) = -242,79 + 93,26 * \ln 2 = -178,15 \text{ Дж/К}$$

S⁰₂₉₈ - есть в справочниках

Фазовые переходы

Плавление, испарение, конденсация при $P, T = \text{const}$

При постоянной температуре фазового перехода

$$\Delta S_T = Q_p / T_{\text{ф.п.}} = \Delta H_T / T_{\text{ф.п.}}$$

$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / T_{\text{пл}}$. При температуре плавления

$\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}} / T_{\text{исп}}$. При температуре кипения

Найти ΔS при переходе одного моля H_2O из твердого состояния при 0 С в пар при 200 С, используя следующие данные:

$$\Delta H_{пл} = 6,02 \text{ кДж/моль}, \Delta H_{исп} = 40,7 \text{ кДж/моль},$$
$$C_p(H_2O_{ж}) = 75,31 \text{ Дж/(моль*К)}, C_p(H_2O_{г}) = 33,56 \text{ Дж/(моль*К)}$$

При 0 С

$$H_2O_{тв} = H_2O_{ж} \Delta S_{пл} = \Delta H_{пл}/T_{пл} = 6010/273 = 22,0 \text{ Дж/(К моль)}$$

$$H_2O_{ж} (0 \text{ С}) = H_2O_{ж} (100 \text{ С}) \Delta S = C_p(H_2O_{ж}) \ln(373/273) = 23,5 \text{ Дж/(К моль)}$$

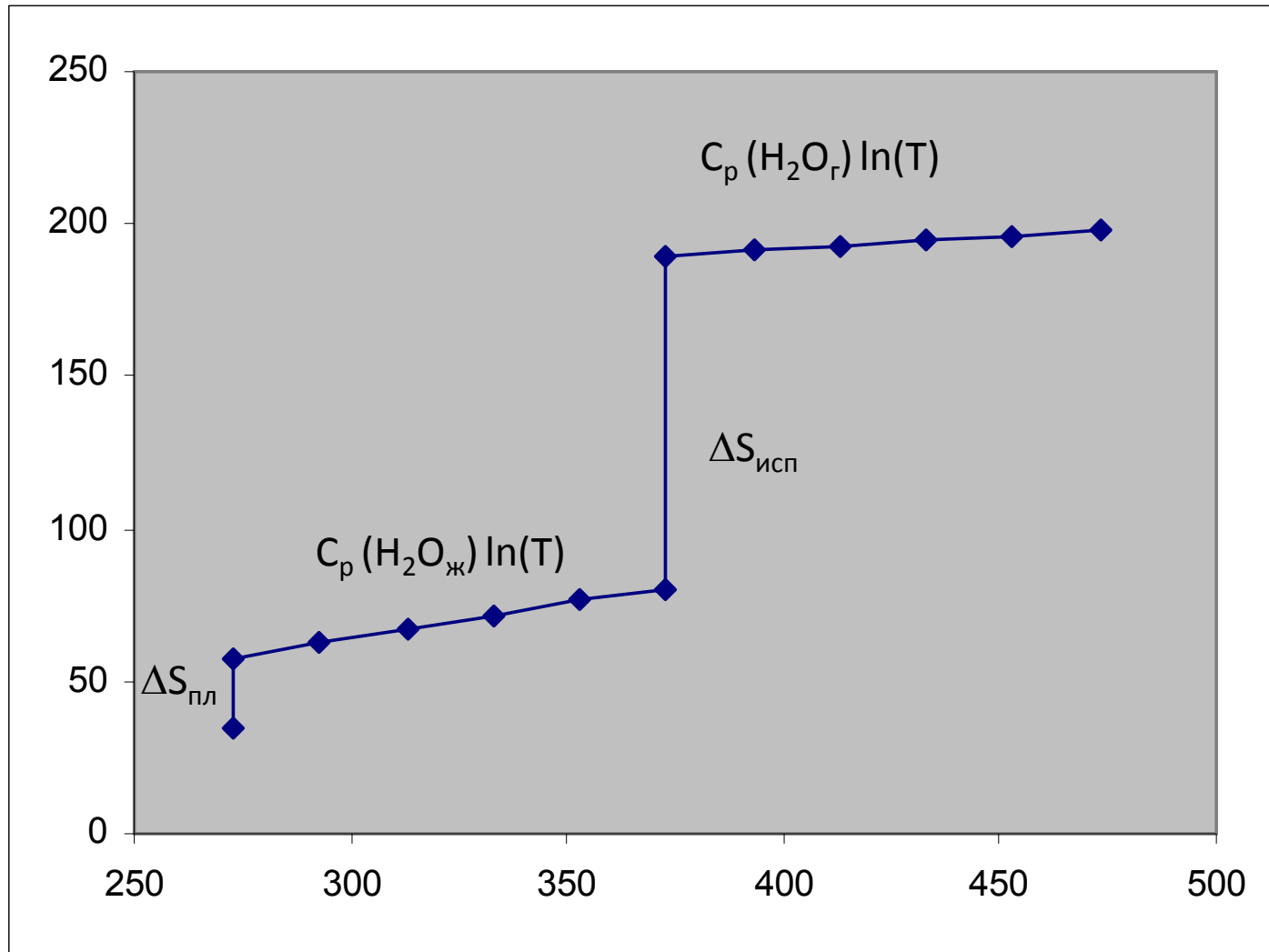
При 100 С

$$H_2O_{ж} = H_2O_{г} \Delta S_{исп} = \Delta H_{исп}/T_{исп} = 40700/373 = 109,1 \text{ Дж/(К моль)}$$

$$H_2O_{г} (100 \text{ С}) = H_2O_{г} (200 \text{ С}) \Delta S = C_p(H_2O_{г}) \ln(473/373) = 7,97 \text{ Дж/(К моль)}$$

$$\Delta S = 1(22,0 + 23,5 + 109,1 + 7,97) = 162,6 \text{ Дж/К}$$

S, Дж/К



T, К

Термодинамическое условие
равновесия. Константа равновесия

Самопроизвольный процесс

Самопроизвольный процесс – тот, который протекает без направленных воздействий на систему, за исключением тех, которые обеспечивают постоянство параметров состояния (P, V, T).

Это означает, что над системой не совершается никакой полезной работы, т.е. полезную работу может совершать только система.

$$\text{Самопроизвольный процесс} - A' \geq 0$$

Вспомним первое и второе начало термодинамики:

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - \delta A' - pdV.$$

$$dS \geq \delta Q/T$$

Объединим:

$$dU \leq TdS - \delta A' - pdV.$$

Объединим с условием самопроизвольного процесса:

$$\delta A' \leq -dU + TdS - pdV.$$

$$\boxed{-dU + TdS - pdV \geq \delta A \geq 0}$$

Рассмотрим это применительно к двум типам процессов:

1. $V, T = \text{const.}$

$$-dU + TdS - pdV \geq \delta A'$$

$$-dU + TdS \geq \delta A'_v$$

1. $P, T = \text{const.}$

$$-dU + TdS - pdV \geq \delta A'_p$$

После интегрирования получим:

$$-\Delta U + T\Delta S \geq A'_v$$

$$-\Delta(U - TS) \geq A'_v$$

Энергия Гельмогольца

$$F = U - TS$$

$$-\Delta F \geq A'_v$$

$$\Delta F \leq 0$$

$$-\Delta U + T\Delta S - p\Delta V \geq A'_p$$

$$-\Delta(U + PV - TS) \geq A'_p$$

$$-\Delta(H - TS) \geq A'_p$$

Энергия Гиббса

$$G = H - TS$$

$$-\Delta G \geq A'_p$$

$$\Delta G \leq 0$$

Самопроизвольный $A' \geq 0$

Самопроизвольный процесс протекает в сторону уменьшения соответствующего термодинамического потенциала.

Если ΔF (ΔG) = 0, то имеем состояние из которого система не может выйти без совершения работы над ней – состояние равновесия.

Стандартная энергия Гиббса образования

Так как $G = H - TS$, а энтальпия не имеет абсолютной шкалы отсчета, то и энергия Гиббса не имеет абсолютной шкалы отсчета. Необходимо определиться с началом отсчета.

$\Delta_f G^0_{298}$ для простых веществ в стандартном состоянии равна 0. Для ионов в водных растворах - $\Delta_f G^0_{298} (H^+) = 0$.

$\Delta_f G^0$ – энергия Гиббса образования 1 моль вещества в стандартном состоянии из простых веществ в стандартном состоянии.

В таблицах есть $\Delta_f G^0_{298}$.

Состояние вещества	Стандартное состояние	Активность в состоянии, отличном от станд.
Газ	Газ, $p = 1 \text{ атм}$	$a = \gamma p_{\text{газа}}$
Чистая жидкость или чистое твердое вещество	Чистая жидкость или чистое твердое вещество	$a = 1$
Растворитель в разбавленном растворе	Чистый растворитель	$a = \gamma X_{\text{р-рителя}}$ $a \approx 1$ (для бесконечно разб. раствора)
Растворенное вещество	Идеальный раствор, $C = 1$ моль/л	$a = \gamma C$

Активность, коэффициент активности

$$\Delta_f G_T = \Delta_f G_T^0 + RT \ln a$$

Энергия Гиббса образования вещества, в состоянии, отличном от стандартного

γ - коэффициент активности, мера неидеальности для газов и растворов.

В приближении идеальных газов и идеальных растворов $\gamma = 1$.

Для газа

$$\Delta_f G_T = \Delta_f G_T^0 + RT \ln p$$

Для растворенного вещества

$$\Delta_f G_T = \Delta_f G_T^0 + RT \ln C$$

Можно получить эту формулу по другому.

$$S = S^0 - R \ln p$$

$$S = S^0 - R \ln C$$

Для газа:

$$\begin{aligned} \Delta_f G_T &= \Delta_f H_T - T \Delta_f S_T = \Delta_f H_T - T [(S^0 - R \ln(p/1)) - \sum S^0_{\text{простых в-в.}}] = \\ &= \Delta_f H_T - T \Delta_f S_T^0 + RT \ln p = \Delta_f G_T^0 + RT \ln p \end{aligned}$$

Уравнение изотермы химической реакции

При $P, T = \text{const}$ направление химической реакции определяется знаком изменения энергии Гиббса.

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T \Delta_r S_T$$

или
$$\Delta_r G_T = \sum_j b_j \Delta_f G_{T,j} - \sum_i a_i \Delta_f G_{T,i}$$

 продукты «-» реагенты

$$\Delta_r G_T = \sum_j b_j \Delta_f G_{T,j} - \sum_i a_i \Delta_f G_{T,i} = \sum_j b_j (\Delta_f G_{T,j}^0 + RT \ln p_j) - \sum_i a_i (\Delta_f G_{T,i}^0 + RT \ln p_i)$$

$$\Delta_r G_T = \sum_j b_j \Delta_f G_{T,j}^0 - \sum_i a_i \Delta_f G_{T,i}^0 + \sum_j b_j RT \ln p_j - \sum_i a_i RT \ln p_i$$

Не зависит от давления,
стандартная

Зависит от давления!!!

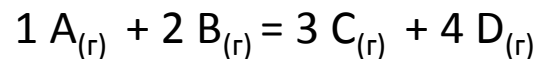
$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{\prod p_j^{b_j}}{\prod p_i^{a_i}} \quad \frac{\text{продукты}}{\text{реагенты}}$$

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \Pi$$

$$\Delta_r G_T^0 = \sum_j b_j \Delta_f G_{T,j}^0 - \sum_i a_i \Delta_f G_{T,i}^0$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

Стандартная энергия Гиббса химического процесса, может быть определена как разница между стандартными энергиями Гиббса образования реагентов и продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов.



$$\Pi = \frac{p(C)^3 p(D)^4}{p(A)^1 p(B)^2} - \text{произведение реакции.}$$

$\frac{\text{продукты}}{\text{реагенты}}$ с учетом стехиометрических коэффициентов в виде степеней.

В Π учитываются только вещества с переменной активностью (газы или растворенные вещества).

Для чистых веществ или для растворителей $\Delta_f G_T = \Delta_f G_T^0$

$$d\Phi = \sum \bar{\Phi}_i dn_i$$

$$\frac{dn_i}{y_i} = d\xi$$

$$d\Phi = \sum y_i \bar{\Phi}_i d\xi = \Delta\Phi d\xi$$

$$dG = \Delta_r G d\xi$$

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G^0_T + RT \ln \Pi$$

В состоянии равновесия энергия Гиббса системы должна быть минимальной (отсутствие самопроизвольного процесса). Соответственно производная равна 0 – это условие минимума функции. С другой стороны в состоянии равновесия произведение реакции Π равно константе равновесия K .

Следовательно:

$$\Delta_r G^0_T = - RT \ln K$$

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G_T = RT \ln \Pi - RT \ln K = RT \ln \frac{\Pi}{K}$$

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \Pi$$

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \Pi$$

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G_T = RT \ln \frac{\Pi}{K}$$

Разные формы записи уравнения изотермы химической реакции

Учитывая, что самопроизвольный процесс может протекать только при $dG < 0$:

1. Реакция может самопроизвольно идти в прямую сторону ($d\xi > 0$), если $\Delta_r G_T < 0$ или $\Pi < K$
2. Реакция может самопроизвольно протекать в обратную сторону ($d\xi < 0$), если $\Delta_r G_T > 0$ или $\Pi > K$

Термодинамика позволяет сделать выводы, которые не следуют из ЗДМ:

1. Константа равновесия K не зависит от парциальных давлений или концентраций компонентов (хотя и может быть выражена через равновесные давления), поскольку $\Delta_r G^0_T = -RT \ln K$, а $\Delta_r G^0_T$ - не зависит от концентрации (давления).
2. Константа равновесия может быть рассчитана из термодинамических характеристик (если неизвестны равновесные концентрации) $K = e^{-\frac{\Delta_r G^0_T}{RT}}$
3. Так как $\Delta_r G^0_T$ для любой реакции – конечная величина, константа равновесия не может равняться 0 или бесконечности (и уж тем более быть отрицательной).
4. $\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G_T = RT \ln \frac{P}{K}$ уравнение изотермы химической реакции позволяет определять направление процесса.

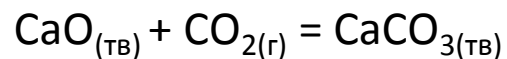
$$\Delta_r G^0_T = -RT \ln K$$

Различные выражения для констант равновесия газофазных реакций

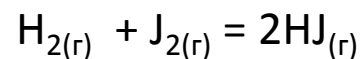
$$\Delta_r G^0_T = - RT \ln K_p$$

Поскольку для газов стандартным состоянием принято состояние 1 атм, константа равновесия для газовых реакций должна быть выражена через парциальные давления газов в атмосферах.

Примеры:



$$K_p = \frac{1}{p(\text{CO}_2)^1}$$



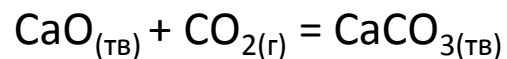
$$K_p = \frac{\overline{p(\text{HJ})}^2}{p(\text{H}_2)^1 p(\text{J}_2)^1}$$

Из термодинамических величин ($\Delta_r G^0_T$) можно рассчитать именно K_p

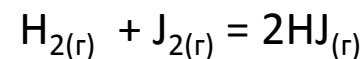
Различные выражения для констант равновесия газофазных реакций

Однако состав газов можно выражать и в концентрациях (С, моль/л)

Примеры:



$$K_c = \frac{1}{C(\text{CO}_2)^1}$$



$$K_c = \frac{\overline{C(\text{HJ})}^2}{\overline{C(\text{H}_2)}^1 \overline{C(\text{J}_2)}^1}$$

Как связаны между собой значения K_p и K_c ?

$$PV = nRT \quad P = (n/V) RT = CRT$$

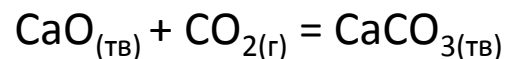
$$\bar{p}_i = \bar{C}_i RT$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

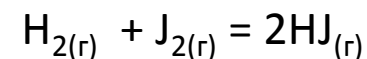
Где Δn – изменение числа молей веществ, находящихся в газовой фазе ($\sum b_j - \sum a_i$).

Продукты «-» реагенты

Примеры:



$$K_p = K_c (RT)^{0-1}$$



$$K_p = K_c (RT)^{2-2}$$

Строго говоря:

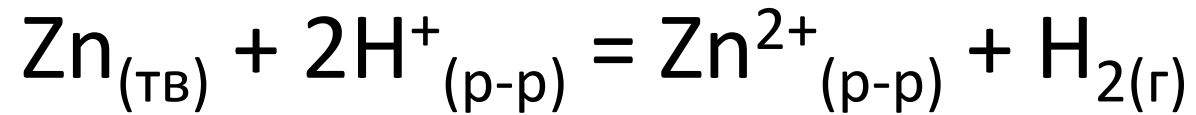
Для газа	$\Delta_f G_T =$	$\Delta_f G_T^0$	+	$RT \ln(p/p^0)$
	Нестандартное состояние	Стандартное состояние		Переход из одного состояния в другое

Но поскольку для газов за стандартное состояние принято давление $p^0 = 1$ атм, то если давление выражать в атмосферах $\Delta_f G_T = \Delta_f G_T^0 + RT \ln(p/1) = \Delta_f G_T^0 + RT \ln p$

$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K/P^0$, где P^0 – произведение реакции в условиях, когда все компоненты переменного состава находятся в стандартном состоянии ($p^0 = 1$ атм для газов или $C^0 = 1$ моль/л для растворенных веществ). Именно поэтому при расчетах из термодинамических величин мы получаем константу равновесия для газофазных реакций, выраженную через давления (размерность – атм).

Для реакций, где все компоненты находятся в растворе – при расчете константы равновесия через $\Delta_r G_T^0$ мы получаем константу выраженную через концентрации (в моль/л).

Самый общий случай:



$$\Delta_r G^0_T = -RT \ln K$$

$$K = \frac{\overline{C(\text{Zn}^{2+})} \overline{p(\text{H}_2)}}{\overline{C(\text{H}^+)}^2}$$

Для компонентов, находящихся в растворе в константу равновесия включаются концентрации (моль/л), для компонентов, находящихся в газовой фазе – давления (атм).

Зависимость константы равновесия от температуры

$$G = H - TS$$

G, H, S – в общем случае являются функциями температуры. При $p = \text{const}$

$$\frac{dG}{dT} = \frac{dH}{dT} - T \frac{dS}{dT} - S = C_p - T \frac{C_p}{T} - S = -S.$$

$$\frac{dG}{dT} = -S$$

$$\Delta_r G^0_T = -RT \ln K$$

$$\frac{d\Delta_r G^0_T}{dT} = -R \ln K - RT \frac{d \ln K}{dT},$$

но

$$\frac{d\Delta_r G^0_T}{dT} = -\Delta_r S^0_T - R \ln K = \Delta_r G^0_T / T$$

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

$$-\Delta_r S^0_T = \frac{\Delta_r G^0_T}{T} - RT \frac{d \ln K}{dT}$$

$$\frac{\Delta_r G^0_T}{T} = \frac{\Delta_r H^0_T}{T} - \Delta_r S^0_T$$

$$RT \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r G^0_T}{T} + \Delta_r S^0_T$$

$$\frac{\Delta_r G^0_T}{T} + \Delta_r S^0_T = \frac{\Delta_r H^0_T}{T}$$



Уравнение изобары химической реакции

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0_T}{RT^2}$$

Из уравнения видно, что зависимость константы равновесия от температуры определяется величиной $\Delta_r H^0_T$ – изменения энтальпии химической реакции.

1. Для эндотермических реакций ($\Delta_r H^0_T > 0$) константа равновесия растет с ростом температуры.
2. Для экзотермических реакций ($\Delta_r H^0_T < 0$) константа равновесия падает с ростом температуры.

Если проинтегрировать полученное выражение в пределах от 298 до T при условии, что $\Delta_r H^0 \neq f(T)$, получим:

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \frac{\Delta_r H^0_{298}}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$$

Таким образом, величина $\Delta_r H^0_{298}$ (например, измерение теплового эффекта реакции) позволяет определить температурную зависимость K

Температурная зависимость константы равновесия

Если проводить экспериментальное измерение константы равновесия (определяя равновесные давления или концентрации) при разных температурах, то при относительно небольших изменениях температуры можно полагать, что

$$\Delta_r H^0, \Delta_r S^0 \neq f(T)$$

Тогда:

$$\Delta_r G^0_T = -RT \ln K$$

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

$$\ln K = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT}$$

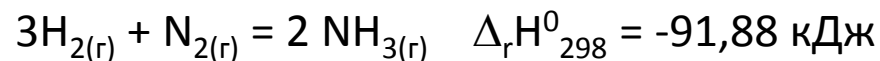
Зная температурную зависимость константы равновесия химической реакции можно определить изменение стандартной энтальпии и энтропии в этой реакции.

Принцип Ле-Шателье. Смещение химического равновесия.

При внешнем воздействии на равновесную систему в ней возникают изменения, направленные на компенсацию этого воздействия.

Внешние воздействия - изменение температуры, внешнего давления, добавление в равновесную систему продуктов или реагентов.

Принцип Ле-Шателье. Влияние температуры

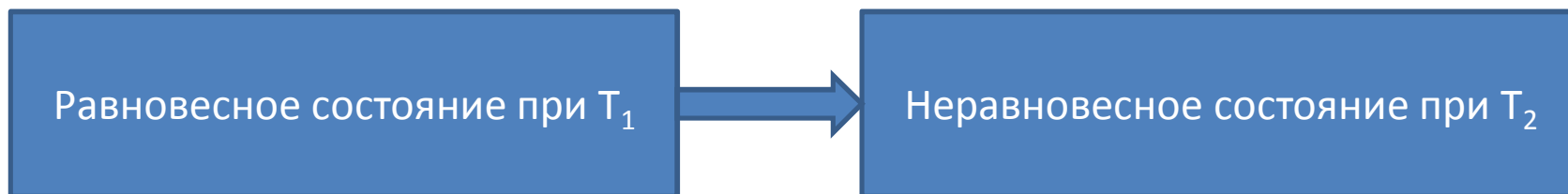


Качественно:

реакция экзотермическая – идет с **выделением тепла**. Следовательно **повышение температуры** смещает равновесие в сторону продуктов (**поглощение тепла**), понижение температуры – в сторону реагентов (**выделение тепла**).

Строго термодинамически:

Повышение температуры $T_1 < T_2$

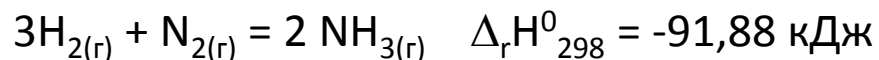


$$\Pi_1 = K_{p1} = \frac{p_1(\text{NH}_3)^2}{p_1(\text{H}_2)^3 p_1(\text{N}_2)}$$

$$\left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_p = \frac{\Delta_r H^0_T}{RT^2} \quad \Delta_r H^0_{298} < 0$$

$K_{p1} > K_{p2}, \Pi_1 > K_{p2}$
Обратный процесс

Принцип Ле-Шателье. Влияние общего давления



Качественно:

реакция происходит с уменьшением числа газовых молекул ($\Delta n = 2 - 4 = -2$).

Следовательно, **увеличение общего давления** будет приводить к смещению равновесия в **сторону продуктов (меньше молекул – меньше давление)**, **уменьшение давления** будет смещать равновесие в **сторону реагентов**.

Строго термодинамически:

Повышение общего давления $p_1 < p_2$, $p_2 = xp_1$, $x > 1$

Равновесное состояние при P_1

$$\overline{p_1(\text{NH}_3)} + \overline{p_1(\text{H}_2)} + \overline{p_1(\text{N}_2)} = p_1^{\text{общ}}$$

$$\Pi_1 = K_{p1} = \frac{\overline{p_1(\text{NH}_3)}^2}{\overline{p_1(\text{H}_2)}^3 \overline{p_1(\text{N}_2)}}$$

Неравновесное состояние при P_2

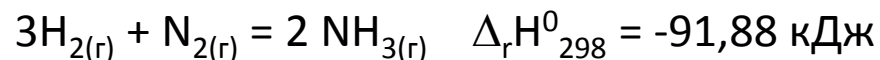
$$p_2(\text{NH}_3) + p_2(\text{H}_2) + p_2(\text{N}_2) = p_2^{\text{общ}} = xp_1^{\text{общ}}$$

Все давления возрастут в x раз.

$$\Pi_2 = \frac{\overline{p_1(\text{NH}_3)}^2 x^2}{\overline{p_1(\text{H}_2)}^3 x^3 \overline{p_1(\text{N}_2)} x} = \Pi_1 / x^2$$

$\Pi_2 < K_{p1}$ **Прямой процесс.**

Принцип Ле-Шателье. Добавление к равновесной системе продуктов или реагентов

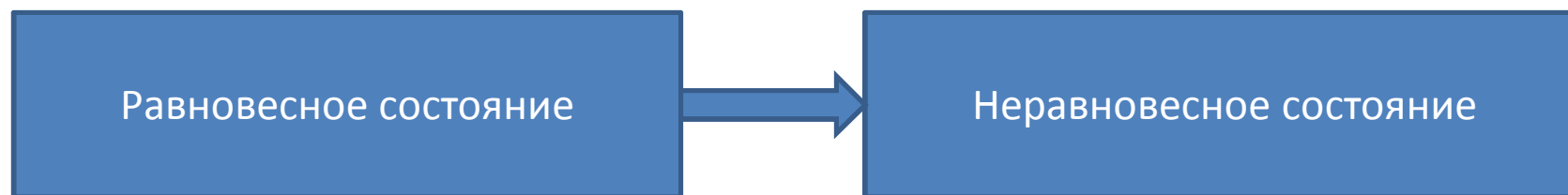


Качественно:

при **добавлении** к равновесной смеси любого **из реагентов** начнется **прямой процесс (в сторону продуктов)**, при **добавлении** к равновесной смеси **продуктов** реакции начнется **обратный процесс**.

Строго термодинамически:

Добавим к равновесной смеси реагент N_2 . Количества и парциальные давления NH_3 и H_2 не изменятся, давление N_2 возрастет ($p_2(\text{N}_2) > p_1(\text{N}_2)$)



$$\Pi_1 = K_{p1} = \frac{\overline{p_1(\text{NH}_3)^2}}{p_1(\text{H}_2)^3 p_1(\text{N}_2)}$$

$$\Pi_2 = \frac{\overline{p_1(\text{NH}_3)^2}}{p_1(\text{H}_2)^3 p_2(\text{N}_2)}$$

$$p_2(\text{N}_2) > p_1(\text{N}_2), \quad \Pi_2 < \Pi_1$$

$\Pi_2 < K_{p1}$ **Прямой процесс.**

Принцип Ле-Шателье. Резюме.

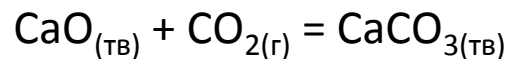
Внешнее воздействие на систему в виде изменения температуры приводит к изменению константы равновесия.

Изменение общего давления или добавление компонентов – не меняет константу равновесия, но изменяет произведение реакции.

ВАЖНО!!!

При оценке влияния давления учитываются только газовые фазы. При оценке влияния добавления компонентов – только компоненты в фазах переменного состава.

Пример:



Как изменится состояние равновесия, если к равновесной смеси (P,T = const) добавить: а) CaO, б) CO₂, в) CaCO₃.

а), в) – в первом приближении никак не изменится.

б) сместится в сторону образования CaCO₃

Термодинамическая теория растворов

Раствор - фаза переменного состава, однородная макросистема, состоящая из нескольких компонентов.

Способы выражения концентрации растворов

Массовая доля $w_i = m_i / \sum m_i$

Молярная концентрация (молярность) $C_i = n_i / V$

Мольная доля $X_i = n_i / \sum n_i$

Бинарная система А-В

Масло (А) + вода (В) - смесь, не являющаяся раствором.

Соотношение компонентов можно менять как угодно, но система не будет однородной.

$$E_{A-A} \approx E_{B-B} \gg E_{A-B}$$

$\text{NaCl}_{\text{ТВ}}$ - не является раствором. Однородная система, одна фаза, но соотношение Na^+ (А) и Cl^- (В) нельзя изменить. Химическое соединение.

$$E_{A-A} \approx E_{B-B} \ll E_{A-B}$$

Вода (А) + спирт (В) – раствор. Система однородная, одна фаза. И соотношение компонентов можно менять.

$$E_{A-A} \approx E_{B-B} \approx E_{A-B}$$

А зачем нам отдельная теория растворов?

1. Образование растворов существенным образом влияет на условия протекания хим. реакций.
2. Даже самые чистые материалы в промышленности (например металлы) по существу являются растворами, хотя содержат лишь 10^{-6} % примесей, но их наличие и концентрация может критически изменять свойства.
3. Водные растворы – основа промышленной гидрометаллургии при извлечении металлов из руд.
4. Все биологические процессы в человеческом организме протекают по сути в водных растворах (клеточная жидкость, кровь).

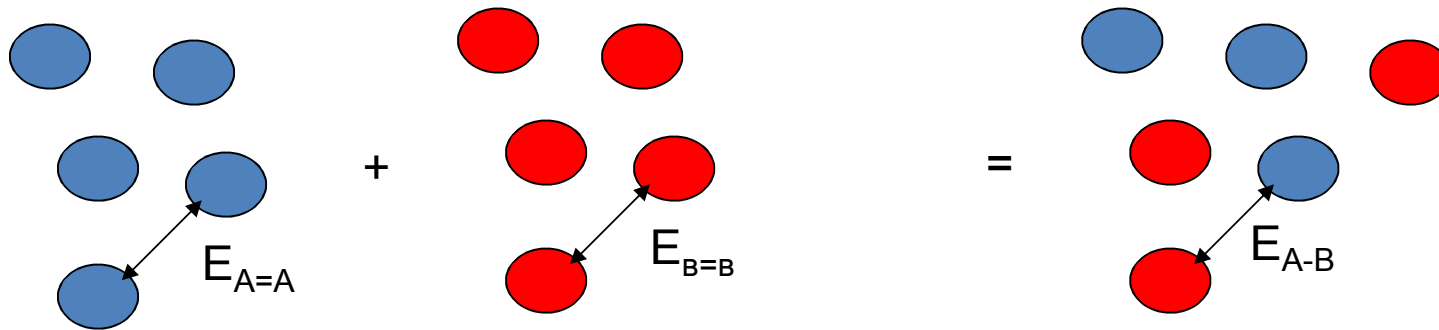
Вещества, переходя в раствор, становятся **компонентами**, их свойства отличаются от свойств чистых веществ.

Задача термодинамической теории растворов – связать некоторые свойства растворов и найти способы предсказания **свойств раствора**, исходя из **свойств чистых компонентов**.

Термодинамика образования раствора

ΔG растворения < 0 – самопроизвольный процесс
 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Энтальпия растворения - ΔH



Идеальный раствор – $E_{A-A} = E_{B-B} = E_{A-B}$.

Смешивание и растворение не сопровождается тепловыми эффектами и изменением объема

$$\Delta H_{\text{раствор}}, \Delta V_{\text{раствор}} = 0$$

Парциальная молярная энергия Гиббса

Многокомпонентная система (раствор)

$$\left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \mu_i$$

μ_i - **химический потенциал** i -го компонента раствора. Определяет как меняется энергия Гиббса всей системы при изменении количества этого компонента.

Для идеального раствора

Для растворенного вещества:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln C_2$$

Так как стандартное состояние –
раствор с концентрацией

$$C = 1 \text{ моль/л}$$

Для растворителя:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln X_2$$

X – мольная доля растворителя.

Так как стандартное состояние –
чистый растворитель ($X = 1$).

Для реального раствора

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

$$a_2 = \text{активность растворенного вещества} = \gamma_2 C_2$$

Реальный раствор

γ_2 - коэффициент активности, учитывающий отклонения от идеальности.
В первую очередь взаимодействия между частицами в реальном растворе.

Если растворенное вещество – неэлектролит (не диссоциирует на ионы в растворе).
Взаимодействия – ван-дер-ваальсовы. Вспомним, что $E_{\text{вдв}} \sim 1/r^6$ Т.е. резко уменьшается при увеличении расстояний между частицами.

Если растворенное вещество – электролит (диссоциирует на ионы в растворе).
Взаимодействия – кулоновские между ионами. Вспомним, что $E_{\text{кул}} \sim 1/r$ Т.е. кулоновские взаимодействия проявляются на больших расстояниях, следовательно при **меньших концентрациях растворенного вещества**

Вывод: для реальных растворов неэлектролитов γ незаряженных частиц будет близка к 1 при достаточно больших концентрациях (в некоторых случаях до 1 моль/л), а для **ионов в растворе отклонения от идеального раствора** становятся важными уже при низких концентрациях растворенного вещества.

Теория Дебая-Гюккеля для растворов электролитов

Представим вокруг каждого иона сферу из других ионов, среди которых преобладают ионы противоположного знака, в пределах которой энергия электростат. взаимодействия отличается от 0 – ионная атмосфера.

Отклонение от законов идеальных растворов возникает в результате взаимодействия с ионной атмосферой. Величина это отклонения определяется плотностью заряда в ионной атмосфере, которая зависит от

- 1) Концентрации ионов в растворе (количество ионов в единице объема)
- 2) Заряда ионов.

Ионная сила

1 моль/л KCl ($K^+ + Cl^-$)

концентрация каждого иона - 1 моль/л

$$I = \frac{1}{2}(1 \cdot 1^2 + 1 \cdot 1^2) = 1 \text{ моль/л}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

1 моль/л Na_2SO_4 ($2Na^+ + SO_4^{2-}$)

концентрация Na^+ - 2 моль/л, SO_4^{2-} - 1 моль/л

$$I = \frac{1}{2}(2 \cdot 1^2 + 1 \cdot 2^2) = 3 \text{ моль/л}$$

Предельный закон Дебая-Гюккеля

$$\ln \gamma_{\text{иона}} = - aZ^2\sqrt{I}$$

Z – заряд иона, активность которого определяется,
 a – параметр, связанный со свойствами раствора
(зависит от растворителя и температуры)

$$\text{Для воды при 298 К (25 С) } \lg \gamma_{\text{иона}} = - 0,512Z^2\sqrt{I}$$

Примеры:

0,01 М КСl, $I = 0,01$ моль/л

0,005 М Na₂SO₄, $I = 0,015$ моль/л

$$\lg \gamma_{\text{K}^+} = \lg \gamma_{\text{Cl}^-} = - 0,512 * 1^2 \sqrt{0,01} = -0,0512$$

$$\lg \gamma_{\text{SO}_4} = - 0,512 * 2^2 \sqrt{0,015} = - 0,251$$

$$\gamma = 0,86$$

$$\gamma = 0,56$$

В случае сульфата натрия – отклонение от идеального раствора выше.

ВАЖНО!!!

Растворы неэлектролитов можно рассматривать как идеальные до достаточно высоких концентраций, закономерности для растворов электролитов уже при концентрациях 0,01 М и выше отличаются от закономерностей для идеальных растворов.

Поэтому идеальный раствор – лишь приближение.

Правило фаз.

Общее условие равновесия для многокомпонентных систем – возможно ли?

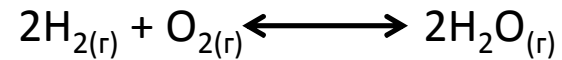
Различные равновесные системы

Фазовые переходы:

Жидкость \longleftrightarrow пар

Твердое вещество \longleftrightarrow жидкость

Химические реакции:

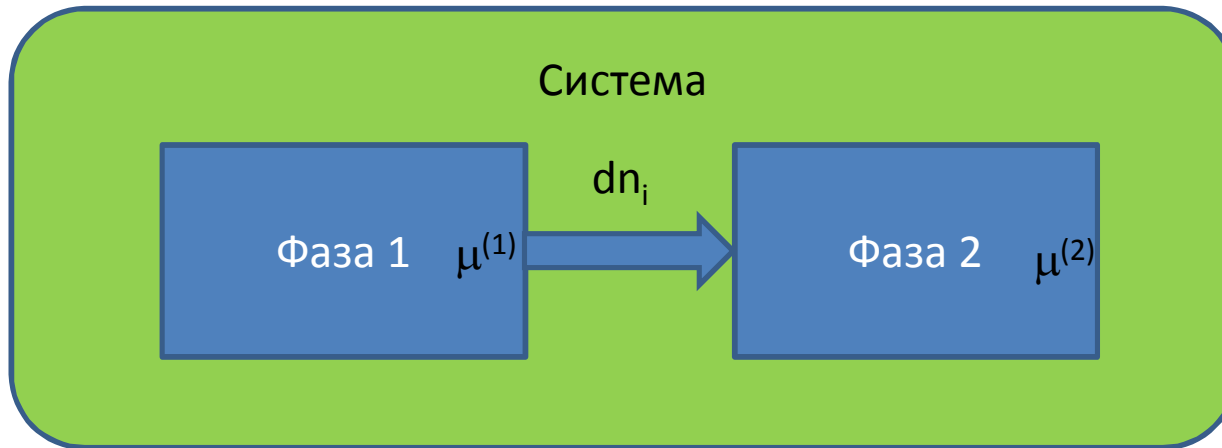


Найдем общее условие равновесия для многокомпонентных систем.

Вспомним для начала, что при $P, T = \text{const}$ условием равновесия является

$$\Delta G = 0.$$

Перенос компонента между фазами



Переход dn_i молей i -го компонента из одной фазы в другую ($P, T = \text{const}$)

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \mu_i^{(2)} dn_i - \mu_i^{(1)} dn_i = (\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}) dn_i$$

Если равновесие, то $dG = 0$, или $\mu_i^{(2)} = \mu_i^{(1)}$

При $P, T = \text{const}$ равновесие между фазами достигается при равенстве химических потенциалов каждого из компонентов.

Общее условие равновесия: $P^{(2)}, T^{(2)}, \mu_i^{(2)} = P^{(1)}, T^{(1)}, \mu_i^{(1)}$

Равенство давлений, температур и химического потенциала каждого из компонентов

Правило фаз Гиббса.

Ф – число фаз в системе.

К – число компонентов в системе.

В системе с химическими превращениями – число индивидуальных веществ, количество которых может изменяться независимо.

К = число веществ *минус* число реакций.

Каждая химическая реакция (в равновесном состоянии) характеризуется константой равновесия, которая связывает между собой концентрации (или давления компонентов). Например, если в системе присутствуют **3** вещества, участвующие в **одной** химической реакции, то в состоянии равновесия независимо можно изменить лишь **2** концентрации, поскольку третья будет однозначно находиться из константы равновесия.

S – число термодинамических степеней свободы системы

Число параметров состояния (P, T, C_i), которые можно изменять **без изменения числа и природы фаз в системе.**

$$S = K - \Phi + 2$$

Правило фаз в однокомпонентной системе

$$S = 3 - \Phi$$

Наибольшее число степеней свободы $S = 2$, если $\Phi = 1$. Т.е. в области существования одной фазы в однокомпонентной системе можно произвольно изменять два параметра системы – P, T . Не меняя при этом числа и природы фаз.

Теперь давайте возьмем однокомпонентную систему, в которой присутствуют две фазы.

$$S = 3 - \Phi = 1$$

При наличии двух фаз число степеней свободы $S = 1$. Т.е. в области равновесного сосуществования двух фаз в однокомпонентной системе можно произвольно изменять только один параметр системы – P или T . Второй параметр определяется из термодинамических данных.

Испарение H₂O

$$\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_2\text{O}_{(г)} \quad \frac{dG_{\text{исп}}}{d\xi} = \Delta_r G^0_{T, \text{исп}} + RT \ln \Pi = RT \ln \frac{\Pi}{K}$$

$$K_p = \overline{p(\text{H}_2\text{O})}_g$$

Т.к. H₂O_ж – чистая фаза постоянного состава (a = 1)

$$\Pi = p(\text{H}_2\text{O})_g$$

$$\ln K_1/K_2 = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \text{уравнение изобары химической реакции}$$

при условии $\Delta_r H^0 \neq f(T)$

$$\ln \bar{p}_1/\bar{p}_2 = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \text{уравнение Клайперона – Клаузиуса.}$$

Однозначно определяет зависимость равновесного давления пара жидкости от температуры.

Позволяет:

а) определять теплоту фазового перехода, если известна экспериментальная зависимость $p = f(T)$. Для оценки достаточно двух точек с разной T

б) Если известны $\Delta_r H^0$ испарения и температура кипения при атмосферном давлении (1 атм) – то можно определить давление насыщенного пара при любой T

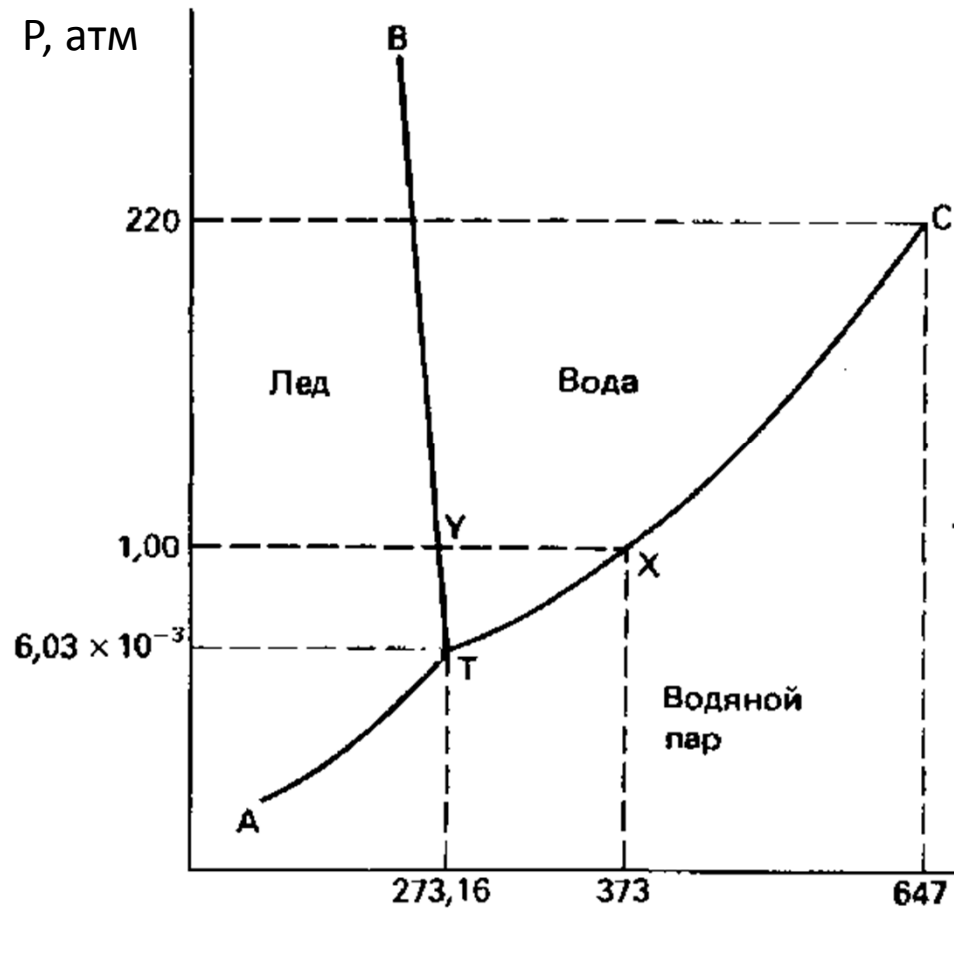
Однокомпонентная система

Если отображать состояния системы в координатах P,T

Для однофазной системы	$S = 3 - \Phi = 2$	Область
Для двухфазной равновесной системы	$S = 3 - \Phi = 1$	Кривая
Для трехфазной равновесной системы	$S = 3 - \Phi = 0$	Точка

Фазовые диаграммы.
Коллигативные свойства растворов

Фазовая диаграмма воды

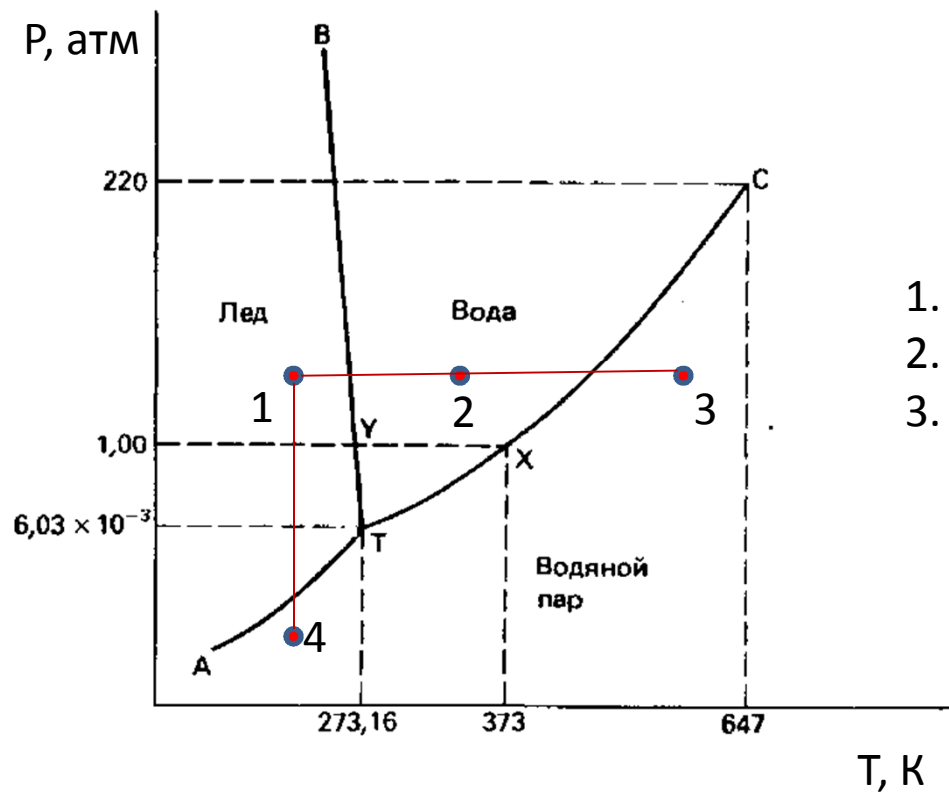


На диаграмме есть три области существования отдельных фаз (вода, лед, пар) **$S = 2$** .

Кривая Т-С – испарение (Ж-Г)
Кривая Т-В – плавление (Ж-Т)
Кривая Т-А – сублимация (Т-Г)
 $S = 1$.

Т – тройная точка. Единственная точка сосуществования трех фаз – лед, вода, пар.
 $T = 273,16 \text{ K}$, $P = 6,03 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$.

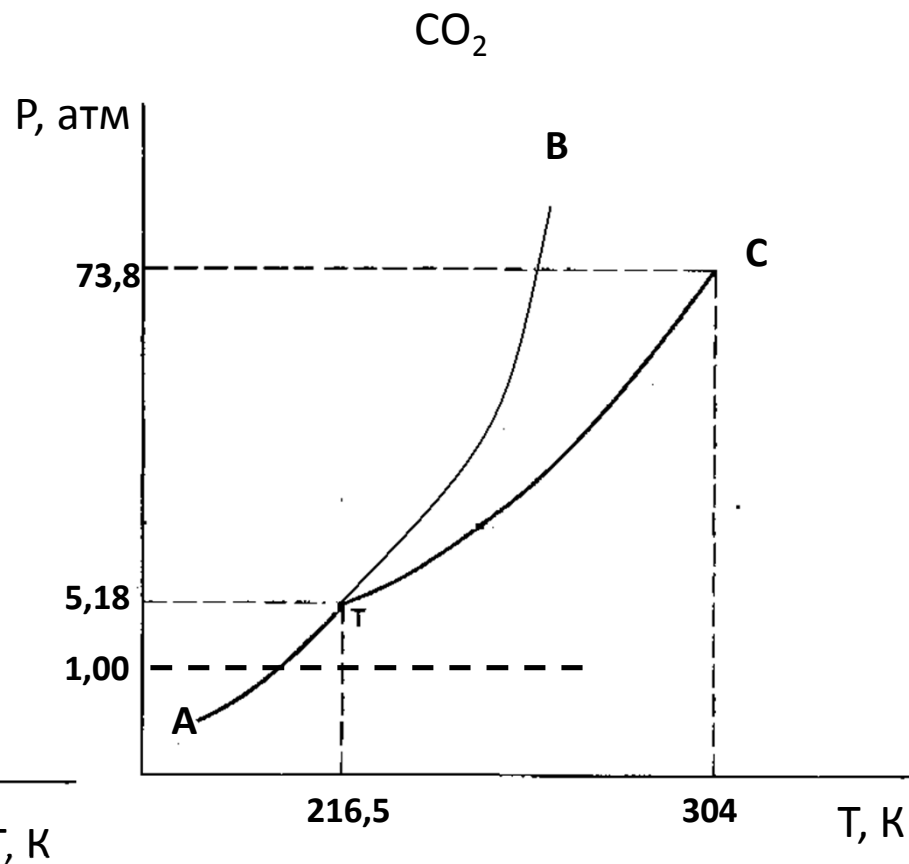
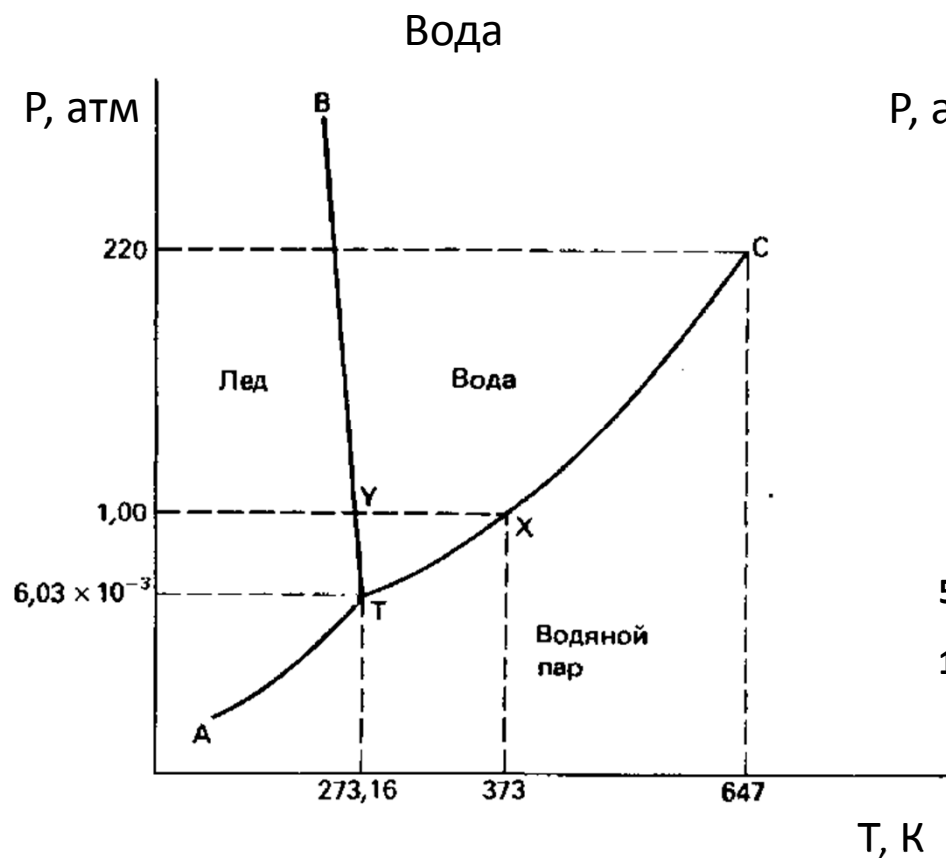
Нет степеней свободы. Нельзя изменить любой из параметров без исчезновения одной из фаз. **$S = 0$**



1. Низкие T и высокие P – твердая фаза
2. Высокие T и высокие P – жидкая фаза
3. Высокие T и низкие P – газ

Движение по линии 1 -2 -3 (рост T при постоянном P):
 Лед (точка 1) – плавление (прямая ТВ) –
 вода (точка 2) – испарение (прямая ХС) – газ (точка 3)

Движение по линии 1 -4 (снижение P при постоянном T):
 Лед (точка 1) – сублимация (прямая ТА) – газ (точка 4)



При $p \approx 1$ атм поднимаем температуру

Лед-вода-пар

Твердое-газ

Почему разный наклон кривых плавления ТВ?

Точка С – критическая точка. Выше этой температуры вещество не может существовать в виде жидкой фазы. Сверхкритическое состояние.

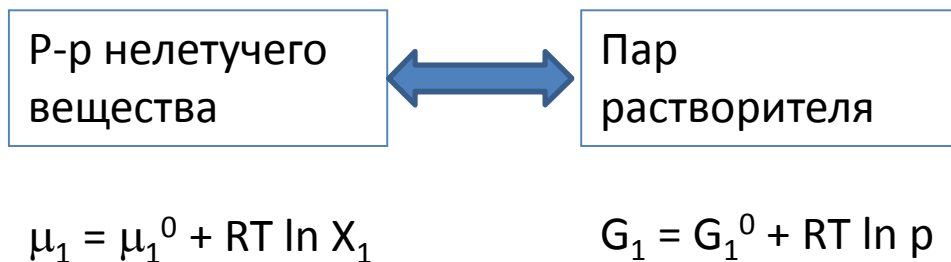
Может ли в равновесии сосуществовать 4 фазы?

$$S = K - \Phi + 2$$

Да, но только если число компонентов K больше одного.

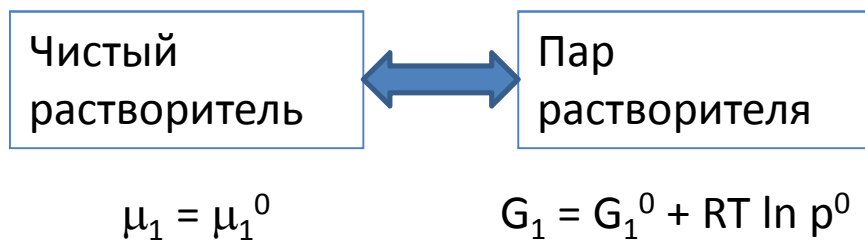
В том числе и в ситуации, когда мы имеем дело с растворами.

Давление пара растворителя над раствором



В равновесии:

$$\mu_1 = G_1$$
$$\mu_1^0 + RT \ln X_1 = G_1^0 + RT \ln p$$



В равновесии:

$$\mu_1 = G_1$$
$$\mu_1^0 = G_1^0 + RT \ln p^0$$

$$RT \ln X_1 = RT \ln (p/p^0) \quad X_1 = p/p^0$$

X_1 - мольная доля растворителя, p^0 – равновесное давление пара над чистым растворителем при заданной температуре

Закон Рауля

Если в системе два компонента – растворитель и нелетучее растворенное вещество, то:

$X_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$ – мольная доля растворителя

$X_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$ – мольная доля растворенного вещества.

$X_1 + X_2 = 1$

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = X_2$$

Понижение давления пара растворителя над раствором по сравнению с давлением пара над чистым растворителем пропорционально мольной доле растворенного вещества.

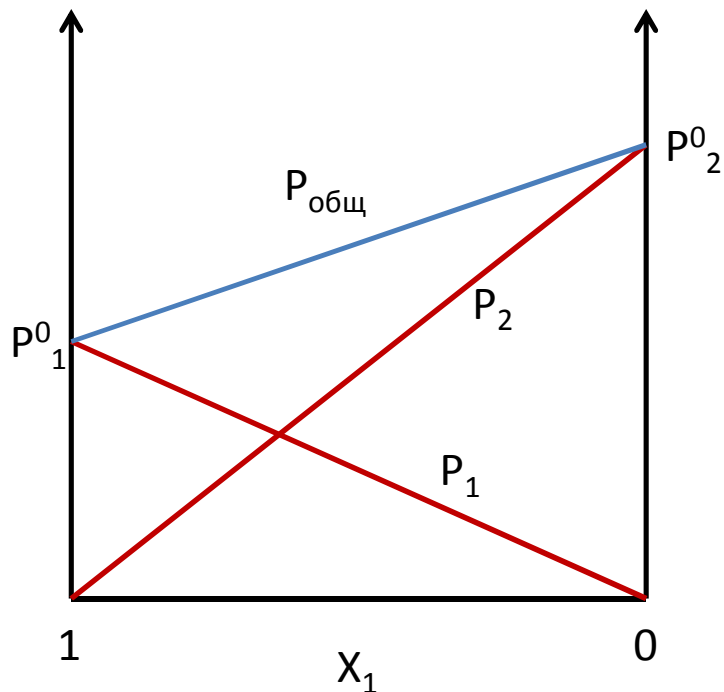
Раствор двух летучих жидкостей

$$P_1 = P_1^0 X_1$$

$$P_2 = P_2^0 X_2$$

Давление каждого из паров будет пропорционально мольной доле вещества в жидкой фазе.

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 = P_1^0 X_1 + P_2^0 X_2 = P_2^0 + X_1(P_1^0 - P_2^0) = P_1^0 + X_2(P_2^0 - P_1^0)$$



Пусть $P_2^0 > P_1^0$

И в жидкой фазе $X_1 = X_2 = 0,5$

Пусть объем газовой фазы – V и температура – T

Тогда количество молей каждого из веществ в газовой фазе

$$n_1 = P_1 V / RT = P_1^0 X_1 V / RT$$

$$n_2 = P_2 V / RT = P_2^0 X_2 V / RT$$

$$n_2 > n_1$$

Газовая фаза обогащается более летучим компонентом – фракционная перегонка жидкостей.

Эбулиоскопия

Так как равновесное давление пара над раствором меньше, чем над чистым растворителем, то температура кипения раствора (при атмосферном давлении) всегда выше.

Для чистого растворителя: $\ln P_{\text{атм}} = \Delta_r H^0_{\text{исп}}/RT_{\text{кип}} + \Delta_r S^0_{\text{исп}}/R$

Для раствора:

$$\ln P_{\text{атм}}/X_1 = \Delta_r H^0_{\text{исп}}/RT_1 + \Delta_r S^0_{\text{исп}}/R$$

$$T_1 > T_{\text{кип}}$$

$$-\frac{\Delta_r H^0_{\text{исп}}}{R} \frac{(T_1 - T_{\text{кип}})}{T_1 T_{\text{кип}}} = \ln X_1 = \ln(1 - X_2)$$

Температуру кипения измерять проще, чем давление пара растворителя.

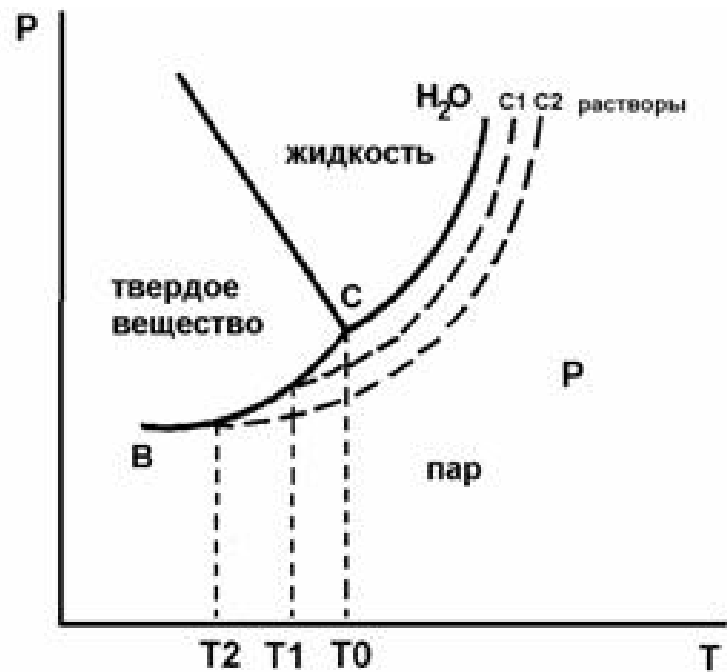
Если мольная доля растворенного вещества мала ($X_2 \ll 1$), то

$$\frac{\Delta_r H^0_{\text{исп}}}{R} \frac{(T_1 - T_{\text{кип}})}{T_{\text{кип}}^2} = X_2 = K(T_1 - T_{\text{кип}})$$

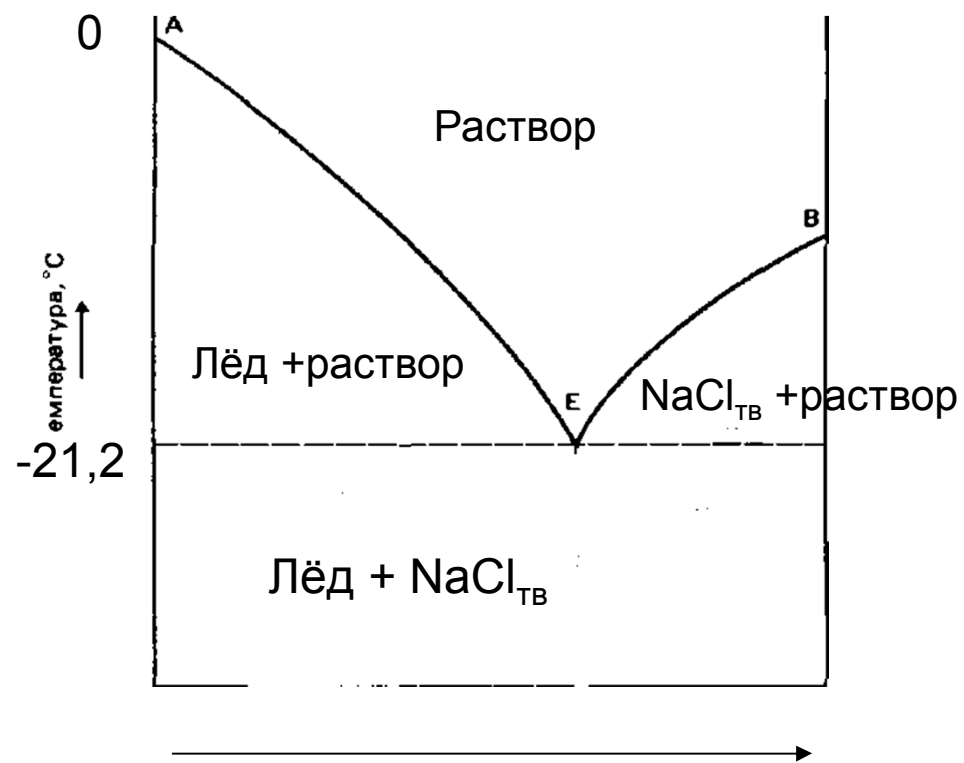
Эбулиоскопическая постоянная определена с хорошей точностью для многих растворителей.



Эбулиоскопия



Криоскопия



Концентрация NaCl

-21,2 С

при концентрации NaCl – 23,3 %

Равновесие «газ» – «раствор газа»

Газ выступает в роли растворенного вещества.



$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln C_2$$

$$G_2 = G_2^0 + RT \ln p_2$$

В равновесии:

$$\mu_2 = G_2$$

$$\mu_2^0 + RT \ln C_2 = G_2^0 + RT \ln p_2$$

$$G_2^0 - \mu_2^0 = RT \ln C_2 - RT \ln p_2$$

$$\frac{C_2}{P_2} = e^{-\frac{G_2^0 - \mu_2^0}{RT}}$$

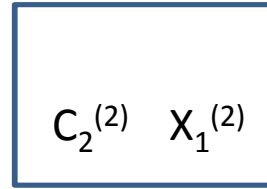
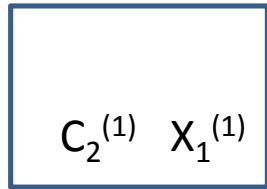
Закон Генри – растворимость газа (равновесная концентрация) пропорциональная его парциальному давлению в газовой фазе

G_2^0 и μ_2^0 - не зависят от давления или концентрации. Зависят только от T и природы растворителя (μ_2^0).

$$\frac{C_2}{P_2} = K$$

K – константа Генри, зависит от температуры и природы растворителя.

Осмотическое давление



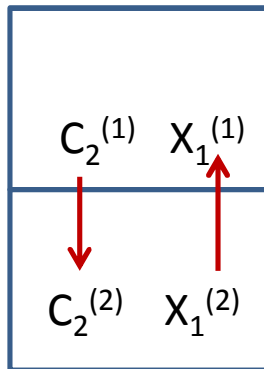
Два раствора – растворитель и растворенное вещество с разными концентрациями растворенного вещества.

$$C_2^{(1)} > C_2^{(2)}$$

$\mu_2^{(1)} > \mu_2^{(2)}$ для растворенного вещества

$$X_1^{(1)} > X_1^{(2)}$$

$\mu_1^{(1)} < \mu_1^{(2)}$ для растворителя



Если их объединить (аккуратно наложив без перемешивания), начнется процесс выравнивания концентраций. Растворенное вещество диффундирует из (1) в (2), растворитель в противоположном направлении.

dn_2 – число молей растворенного вещества, переходит из (1) в (2)

dn_1 – число молей растворителя, переходит из (2) в (1)

$$dG = (\mu_2^{(2)} - \mu_2^{(1)})dn_2 + (\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)})dn_1$$

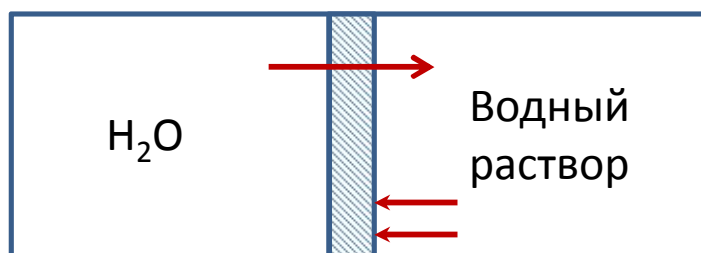
$dG < 0$ – самопроизвольный процесс

Перенос
растворенного
вещества

Перенос
растворителя

Осмотическое давление

Процесс выравнивания концентраций можно провести так, чтобы система совершала полезную работу. Для этого необходимо разделить растворы полупроницаемой мембраной (как правило, проницаемой только для молекул растворителя).



Вода (чистый растворитель) и водный раствор. Поскольку хим. потенциал воды в чистой воде выше начнется перенос молекул воды в раствор.

$$\mu_1(\text{H}_2\text{O}) > \mu_1(\text{H}_2\text{O})$$



За счет малой сжимаемости жидкостей – возникнет давление на мембрану со стороны раствора.

Разность давлений растворителя и раствора на полупроницаемую мембрану – осмотическое давление π .

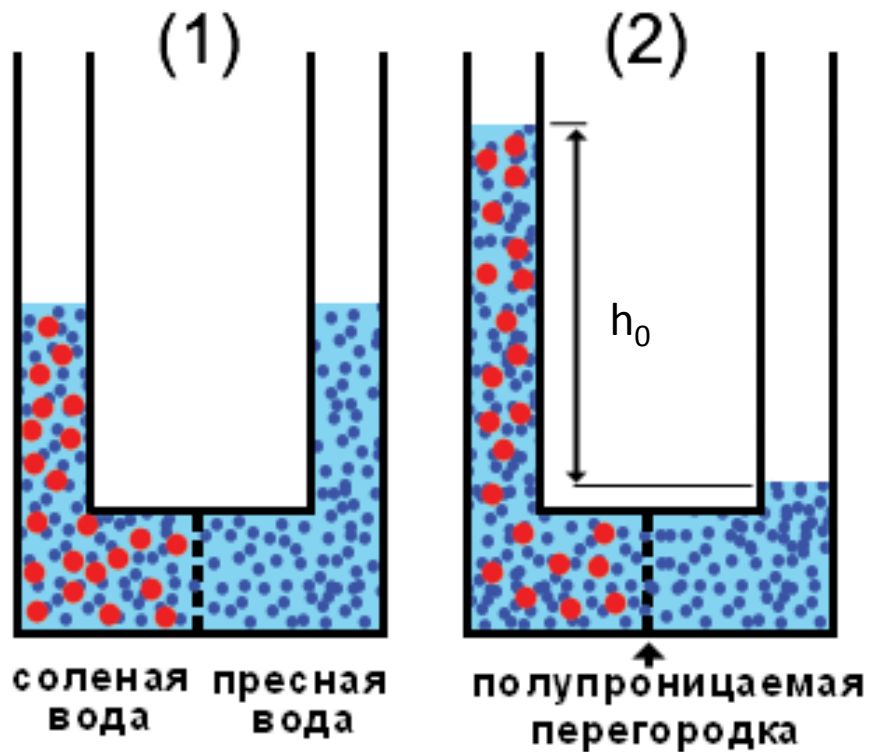
Осмотическое давление

$$\pi = C_{\text{растворенного}} RT$$

Осмотическое давление раствора, содержащего одно растворенное вещество.

$$\pi = C_{\text{раств.в-ва}} RT = \frac{n_{\text{раств.в-ва}}}{V} RT$$

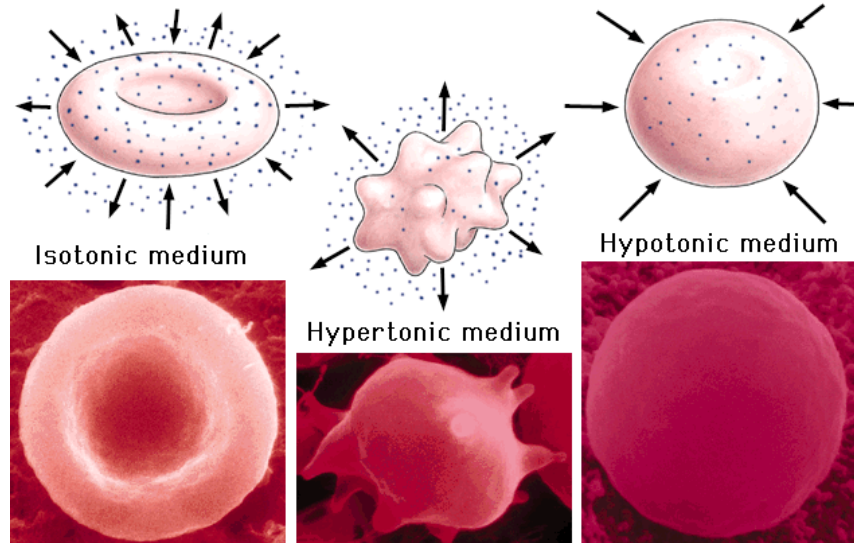
На что похожа эта формула?



$$\pi = \rho g h_0$$

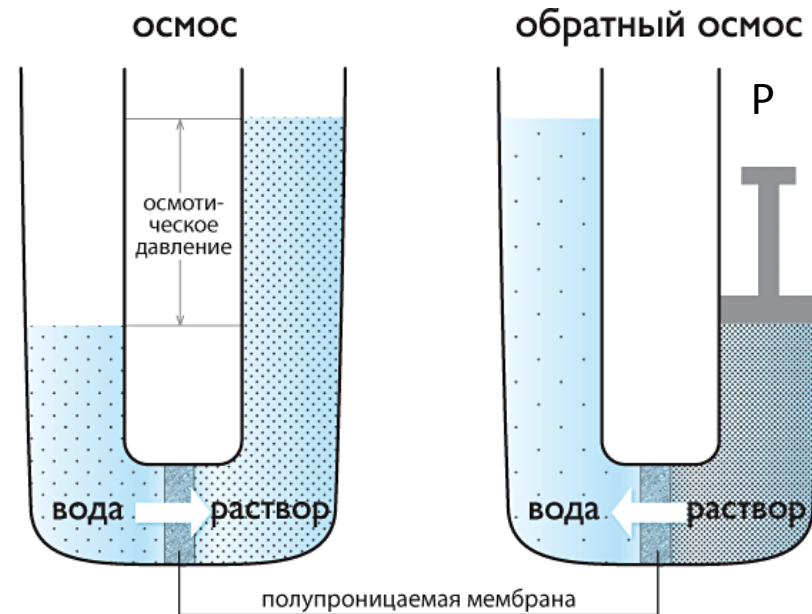
Способ измерения осмотического давления – диффузия через мембрану будет происходить до тех пор, пока гидростатическое давление не будет равно осмотическому.

Осмотическое давление



Биология – все наши клетки живут в солевом растворе. Изотонический раствор – раствор с осмотическим давлением близким к клеточному.

Обратный осмос – способ очистки воды
Внешнее давление $P > \pi$



Как быть с растворами электролитов или растворами,
содержащими более одного растворенного вещества

Экспериментальный факт 1:

0,1 М раствор сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ - повышение $T_{кип}$ воды на 0,052 К

0,1 М раствор NaCl - повышение $T_{кип}$ воды на 0,104 К

Экспериментальный факт 2 (при 298 К):

0,1 М раствор сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ - осмотическое давление 2,44 атм

0,1 М раствор NaCl - осмотическое давление 4,88 атм

В чем разница?

Сахароза в водном растворе не диссоциирует – число молей частиц в растворе равно числу молей растворенной сахарозы

NaCl в водном растворе диссоциирует с образованием двух ионов – Na^+ и Cl^- . Число молей частиц в растворе в два раза больше, чем число молей растворенного NaCl.

$$\pi = \sum C_{\text{частиц}} RT$$

Для растворов электролитов (или растворов, содержащих более, чем одно растворенное вещество) при расчете осмотического давления должна учитываться **сумма концентраций всех частиц, реально существующих в растворе.**

0,1 М сахарозы $\pi = 0,1 * RT = 2,44 \text{ атм (при 298 К)}$

0,1 М NaCl $\pi = [C(\text{Na}^+) + C(\text{Cl}^-)] * RT = 0,2 * RT = 4,88 \text{ атм.}$

Изотонический коэффициент электролита – i

$$\pi = iCRT$$

Во сколько раз увеличивается осмотическое давление раствора электролита по сравнению с раствором неэлектролита такой же концентрации.

NaCl $i = 2$

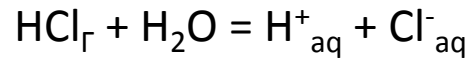
Na₂SO₄ $i = 3$

Равновесия в водных растворах электролитов

Электролит – вещество, раствор (или расплав) которого проводит электрический ток за счет движения ионов. Ионы в растворе возникают при взаимодействии вещества с растворителем.

Образование растворов электролитов

Из молекулярных веществ

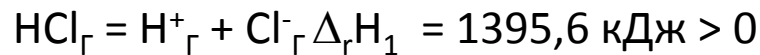


$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

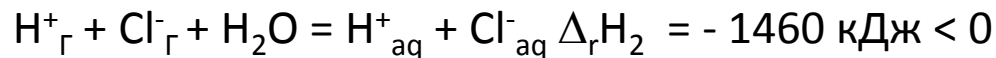
$$\Delta_r S = -130 \text{ Дж/К} < 0 \text{ - невыгодна по энтропийному фактору}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2$$

Реакция разрыва молекулы на ионы:



Акватация полученных ионов:

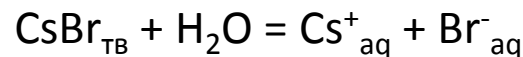
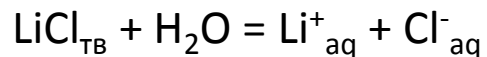


$$\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 = -64,4 \text{ кДж} < 0 \text{ выгодна по энтальпийному фактору}$$

$$\Delta_r G_{298} = \Delta_r H - 298 \Delta_r S = -64400 + 298 \cdot 130 = -25,66 \text{ кДж} < 0$$

Образование растворов электролитов

Из ионных веществ



$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

$$\Delta_r S = 12 \text{ Дж/К} > 0 -$$

выгодна по энтропийному фактору

$$\Delta_r S = 93 \text{ Дж/К} > 0 -$$

выгодна по энтропийному фактору

$$\Delta_r H = -37 \text{ кДж} < 0$$

выгодна по энтальпийному фактору

$$\Delta_r H = 25 \text{ кДж} > 0$$

невыгодна по энтальпийному фактору

В обоих случаях $\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2$

1) Энергия разрушения кристаллической решетки с образованием газообразных ионов ($\text{LiCl}_{\text{ТВ}} = \text{Li}^+_{\text{г}} + \text{Cl}^-_{\text{г}}$)

2) Акватация полученных ионов ($\text{Li}^+_{\text{г}} + \text{Cl}^-_{\text{г}} + \text{H}_2\text{O} = \text{Li}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$)

$$\Delta_r G_{298} = -37000 - 298 \cdot 12 = -40,58 \text{ кДж} < 0$$

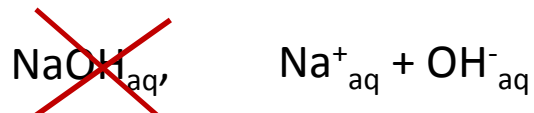
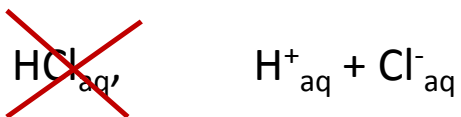
$$\Delta_r G_{298} = 25000 - 298 \cdot 93 = -2,71 \text{ кДж} < 0$$

Сильные и слабые электролиты

Сильные электролиты

HCl, NaOH, HNO₃, NaCl

В разбавленных растворах существуют только в диссоциированном виде (в виде ионов)



Степень диссоциации – отношение количества вещества распавшегося на ионы к количеству растворенного вещества.

$$\alpha = 1$$

Слабые электролиты

CH₃COOH, H₃PO₄

В разбавленных растворах существуют и ионы и молекулы непродиссоциировавшего вещества



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_0(\text{CH}_3\text{COOH})} < 1.$$

Основные типы равновесий в растворах электролитов

1. Кислотно-основные
2. Гетерогенные равновесия между труднорастворимым веществом и его ионами в растворе
3. Окислительно-восстановительные

Кислоты и основания

Аррениус

Кислота – *вещество*, которое диссоциирует в растворе с образованием ионов H^+_{solv}

Основание – *вещество*, которое диссоциирует в растворе с образованием ионов $\text{OH}^-_{\text{solv}}$

Бренстед

Кислота – *частица*, которая способна выступать в растворе донором ионов H^+_{solv} (отдавать H^+_{solv})

Основание – *частица*, которая способна выступать в растворе акцептором ионов H^+_{solv} (принимать H^+_{solv})

Сравним:

По Аррениусу – кислоты только **вещества** (HNO_3 , HCl),
по Бренстеду – **частицы** (молекулы и ионы – HCl , NH_4^+ , H_2PO_4^-)

По Аррениусу – основания только **вещества** типа NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и т.д.
(диссоциируют с образованием OH^-)

По Бренстеду – основания это **частицы** (OH^- , NH_3 , RNH_2 , PO_4^{3-} , H_2PO_4^-)
(способные принимать протон)

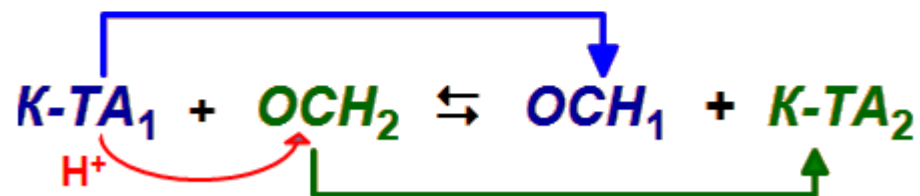
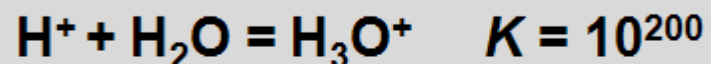
Амфолит (по Бренстеду) – **частица**, способная проявлять свойства и кислоты и основания. Например, H_2PO_4^-

Определения К-О по Аррениусу – классификация неорганической химии.

Определение К-О по Бренстеду – классификация физической химии.

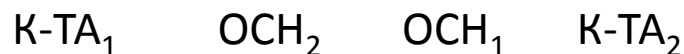
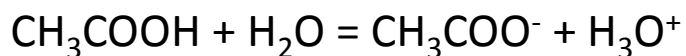
Протолитические реакции

H^+ не существует в своб. виде

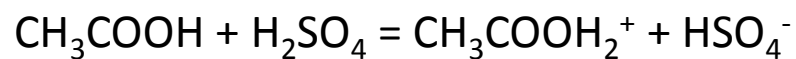


Понятия «донор» или «акцептор» H^+_{solv} - это всегда обмен между парами (одна из которых – обычно растворитель). **Поэтому кислотно-основные свойства сильно зависят от растворителя.**

Растворитель вода



Растворитель $H_2SO_{4(конц)}$



Всегда в К-О равновесиях следует говорить о сопряженных парах

кислота-основание:



кислота-основание:



Свойства некоторых растворителей

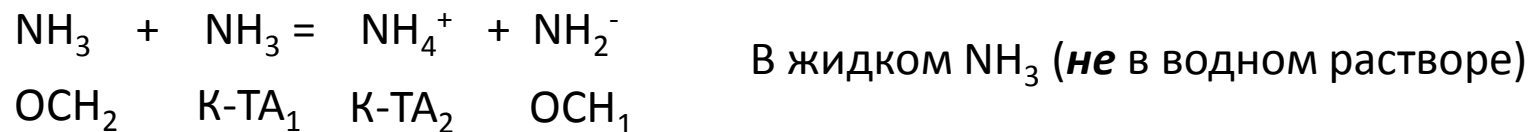
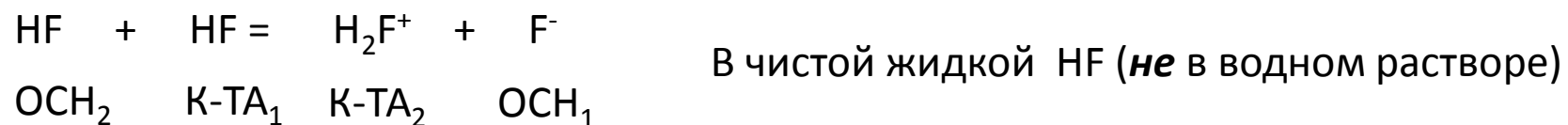
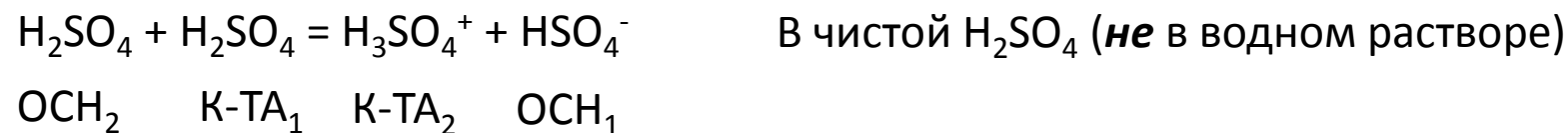
Формула	Диапазон температур жидкого состояния, С	Диэлектрическая проницаемость ϵ , 25 С	
H_2O	От 0 до 100	80	Протонные растворители
$H_2SO_{4(конц)}$	От 10 до 300	100	
HF	От -83 до 20	84 (при 0 С)	
NH_3	От -78 до -33	23 (при - 50 С)	
$CH_3 CN$	От -45 до 82	35	Апротонные растворители
$(CH_3)_2NCHO$	От -61 до 153	38	
$(CH_3)_2SO$	От 18 до 189	47	
CH_2Cl_2	От -97 до 40	9	
$(CH_3)_2CO$	От -95 до 56	21	

Диэлектрическая проницаемость – качественная мера сольватации ионов и молекул. Растворители с высокой ϵ хорошо растворяют полярные вещества.

Растворители с низкой ϵ обычно хорошо растворяют слабополярные вещества.

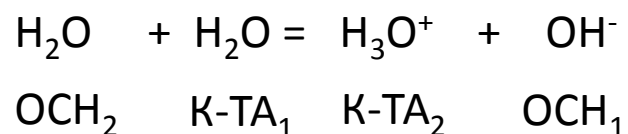
Самоионизация протонных растворителей (автопротолиз)

Равновесия существующие в протонных растворителях:



Самый обычный растворитель – это вода. Он же один из самых универсальных. Далее мы будем говорить о **водных** растворах без дополнительных уточнений.

Самоионизация (автопротолиз) воды. Константа равновесия



H^+ , H_3O^+ , OH^- - подразумевается акватированный ион.

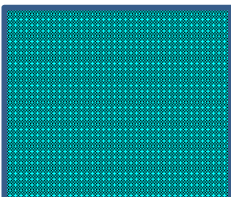
Константа автопротолиза воды. $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,2 \cdot 10^{-18}$

Концентрация воды в чистой воде $C = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 55,6 \text{ моль/л.}$

Поскольку степень автопротолиза очень мала, можно считать эту величину постоянной.

$$K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

K_w – ионное произведение воды.

$T, ^\circ\text{C}$	0		60	100	$\Delta_r H \approx 60 \text{ кДж}$
K_w	$0,11 \cdot 10^{-14}$		$2,95 \cdot 10^{-14}$	$55 \cdot 10^{-14}$	

Водородный показатель pH

При стандартных условиях (25 С или 298 К) в **любом водном растворе**:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Так как в чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ (*почему?*), то $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л.

1. Диапазон концентрации $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в водном растворе – от 10^{-14} до 10 моль/л.
2. Кроме того, есть экспериментальные параметры, которые легко определять и которые линейно зависят не от $[\text{H}_3\text{O}^+]$, а от $\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$.

водородный показатель $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$ иногда используют и такой показатель.

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

Чистая вода или нейтральный раствор	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л	$\text{pH} = 7$
Кислый раствор (кислая среда)	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ моль/л $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/л	$\text{pH} < 7$
Щелочной раствор (щелочная среда)	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ моль/л $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л	$\text{pH} > 7$

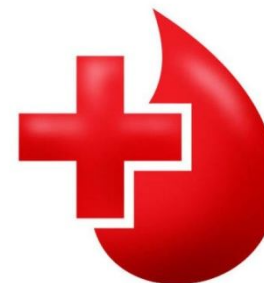
рН различных растворов



Лимонный сок – 2,5



Кока - Кола – 3,0



Кровь – 7,36 – 7,44



Дождевая вода – 5,5-6,0



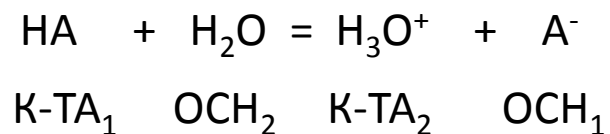
Морская вода – 8,0-8,2



Щелочной отбеливатель
11-12

Сильные и слабые кислоты в водных растворах

Равновесие, **константа кислотной диссоциации**



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

В идеальном (или разбавленном растворе) вода рассматривается как чистый растворитель, поэтому ее концентрация включена в K_a как постоянная величина

Сильные кислоты – полностью диссоциируют в водном растворе. $K_a > 10^3$, поэтому вплоть до 0,1 – 1М растворов **можно считать диссоциацию полной** и не записывать константу равновесия. А при более высоких концентрациях уже не работают приближения идеального раствора. Примеры - HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄

Слабые кислоты – диссоциация неполная. В водном растворе присутствует значимая доля [HA].

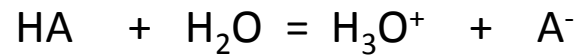
Сопряженная пара HA/A⁻ (кислота – основание). Чем более полно диссоциирует кислота (более сильный донор протонов), тем менее склонно сопряженное основание принимать протон.

Чем сильнее кислота HA, тем слабее основание A⁻

Слабые кислоты. Степень диссоциации

Кислота	CH ₃ COOH	HF	HCN	NH ₄ ⁺
K _a	1,7*10 ⁻⁵	3,5*10 ⁻⁴	4,9*10 ⁻¹⁰	5,6*10 ⁻¹⁰

Раствор кислоты HA с начальной концентрацией C₀



В равновесном растворе будут присутствовать обе формы (A⁻ и HA).

$$[\text{A}^-] + [\text{HA}] = C_0.$$

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = C_0\alpha$$

$$[\text{HA}] = C_0(1-\alpha)$$

Степень диссоциации (α) – отношение количества вещества, распавшегося на ионы, к количеству растворенного вещества

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{C_0\alpha C_0\alpha}{C_0(1-\alpha)} = C_0 \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Степень диссоциации будет расти при увеличении K_a и снижении C₀

$$K_a/C_0 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Расчет pH в растворах кислот

1. **Строго** - необходимо учитывать равновесие автопротолиза, но при достаточно больших концентрациях кислот его вклад будет очень мал, им можно пренебречь – **сделав такое приближение.**

Сильная кислота – пример расчета 1. **0,01 М раствор HNO₃.**

Найти pH и степень диссоциации.

Так как кислота полностью диссоциирует, то $[H_3O^+] = C_0 = 10^{-2}$ моль/л (гораздо больше, чем 10^{-7} моль/л автопротолиза).

pH = 2, α = 1 (100 %).

Слабая кислота - пример расчета 2. **0,01 М раствор CH₃COOH (K_a = 1,7*10⁻⁵).**

Найти pH и степень диссоциации.

Концентрация кислоты достаточно велика (автопротолиз можно не учитывать)

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = 1,7 \cdot 10^{-5} = 0,01 \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

а) Можно решить точно квадратное уравнение.

б) Можно воспользоваться приближенным решением, предположив, что $\alpha \ll 1$ (хотя бы в 10 раз).

Тогда $\alpha = \sqrt{K_a/C_0} = \mathbf{0,042}$. $[H_3O^+] = 0,042 \cdot 0,01 = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. **pH = 3,38**

Обязательно в конце расчета проверить – соблюдаются ли условия приближений.

Ответ должен им удовлетворять.

Расчет pH в растворах кислот

Пример расчета 3.

Рассчитать pH и степень диссоциации в **0,01 М** растворе **CCl₃COOH** ($K_a = 2,2 \cdot 10^{-2}$)

Концентрация кислоты достаточно велика (автопротолиз можно не учитывать)

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = 2,2 \cdot 10^{-2} = 0,01 \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Попробуем воспользоваться приближенным решением, предположив, что $\alpha \ll 1$ (хотя бы в 10 раз).

$$\alpha = \sqrt{K_a/C_0} = 1,48 \text{ (148 \%)}.$$



Очевидно, что приближение $\alpha \ll 1$ в корне неверно.

Надо строго решать квадратное уравнение

$$\alpha = 0,75 \text{ (75 \%)}, [H_3O] = 0,75 \cdot 0,01 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л. pH} = 2,12$$

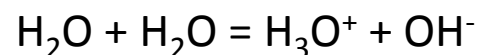
Какое приближение мы еще не проверили?

Расчет pH в растворах кислот

Пример расчета 4. Рассчитать pH 10^{-7} М растворе HNO_3

Так как кислота сильная – продиссоциирует нацело. НО!!!

Концентрация кислоты очень мала – нельзя забывать про автопротолиз.



Если равновесная концентрация OH^- в этом растворе равна X моль/л,

То равновесная концентрация H_3O^+ будет равна $(X + 10^{-7})$ моль/л.

$$K_w = 10^{-14} = X(X + 10^{-7}).$$

$$X = 0,62 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} = [\text{OH}^-],$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

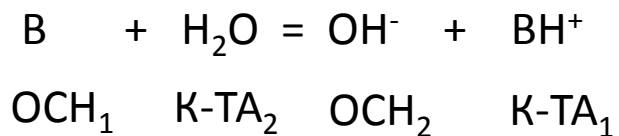
$$\text{pH} = 6,79$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \neq \underset{\text{автопротолиз}}{10^{-7}} + \underset{\text{HNO}_3}{10^{-7}}$$

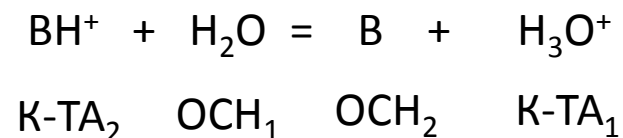
Добавление азотной кислоты смещает равновесие автопротолиза,
поэтому нельзя просто суммировать

Сильные и слабые основания в водном растворе

Для основания



Для сопряженной кислоты



Равновесие, **константа основности**

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

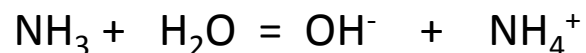
$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

$[\text{H}_2\text{O}]$ включена в K_b как постоянная величина

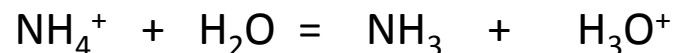
Для любой сопряженной пары «**кислота**»- «**основание**»

$$K_a * K_b = K_w$$

Т.е. чем сильнее кислотные свойства кислоты, тем слабее кислотные свойства сопряженного основания.



$$K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$$



$$K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Сильные основания по Аррениусу – гидроксиды элементов первой и второй группы.
MOH (Li, Na, K, Rb, Cs), **M(OH)₂** (Ca, Sr, Ba).

По Бренстеду – сильным основанием является OH^- , NH_2^- .

Слабые основания - NH_3 , RNH_2 , анионы кислот.

Расчет pH в растворах оснований:

1. Сильные основания. Пример – найти pH **0,005 М** раствора **Ba(OH)₂**.

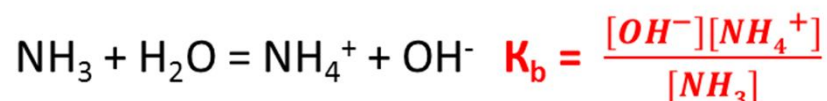
Полностью диссоциирует - $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$.

$[\text{OH}^-] = 0,01$ моль/л, $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 10^{-12}$ моль/л. **pH = 12**

Какое приближение сделано при расчете?

2. Слабые основания. Пример – найти pH **0,01 М** раствора **NH₃** ($K_b = 1,7 \cdot 10^{-5}$).

Равновесие:



Пусть концентрация $[\text{OH}^-] = X$, тогда $[\text{NH}_4^+] = X$, $[\text{NH}_3] = C_0 - X$

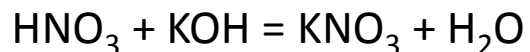
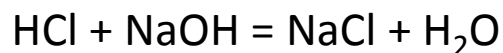
$$K_b = \frac{X \cdot X}{C_0 - X} \quad X = \sqrt{K_b C_0} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = [\text{OH}^-].$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 2,4 \cdot 10^{-11}$ моль/л. **pH = 10.6**

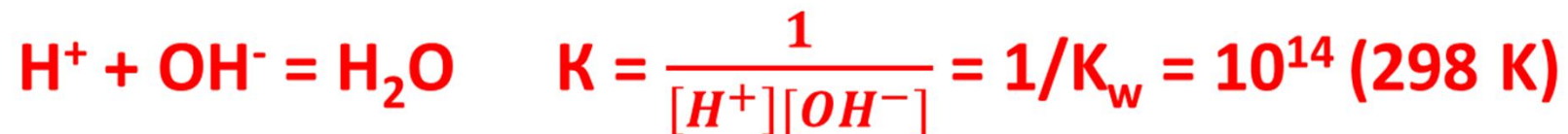
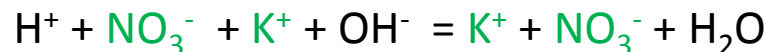
Какие приближения сделано при расчете?

Реакция нейтрализации в водном растворе.

Сильная кислота + сильное основание:



В ионном виде:

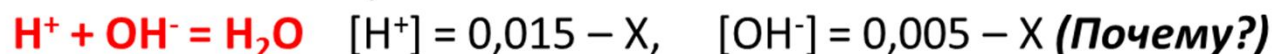


Равновесие нейтрализации сильной кислоты сильным основанием практически полностью смещено в сторону продуктов. Реакция проходит практически полностью.

Расчет pH при реакциях нейтрализации.

Пример 1. Рассчитать pH раствора, полученного при смешивании 1 л 0,03 М HCl и 1 л 0,01 М NaOH.

Количественный расчет:



$$(0,015 - X)(0,005 - X) = 10^{-14}$$

$$\text{Квадратное уравнение: } X^2 - 0,02X + (7,5 \cdot 10^{-5} - 10^{-14}) = 0.$$

$X_{1,2} \approx 0,005 \quad 0,015$. Корень 0,015 – не подходит по смыслу, т.к. $[OH^-]$ получится отрицательной.

$$\mathbf{[H^+] = 0,01 \text{ М}, [OH^-] = 10^{-12} \text{ М. pH} = 2.}$$

Качественный расчет:

HCl (0,03 моль) в избытке, значит NaOH (0,01 моль) прореагирует практически полностью, а HCl останется 0,02 моль в 2 л раствора.

Следовательно $\mathbf{[H_3O^+] = 0,01 \text{ моль/л, pH} = 2.}$

Пример 2. Рассчитать pH раствора, полученного при смешивании 1 л 0,01 М HCl и 1 л 0,01 М NaOH.

Так как кислота и основание находятся в стехиометрических соотношениях, то прореагируют полностью, то $\mathbf{[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л. Нейтральный раствор.}$

Кислотно-основное титрование

1 л 0,01 М раствора HCl + **0,5** л 0,01 М NaOH. $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ pH = 2,6

1 л 0,01 М раствора HCl + **0,9** л 0,01 М NaOH. $[H^+] = 5 \cdot 10^{-4}$ pH = 3,3

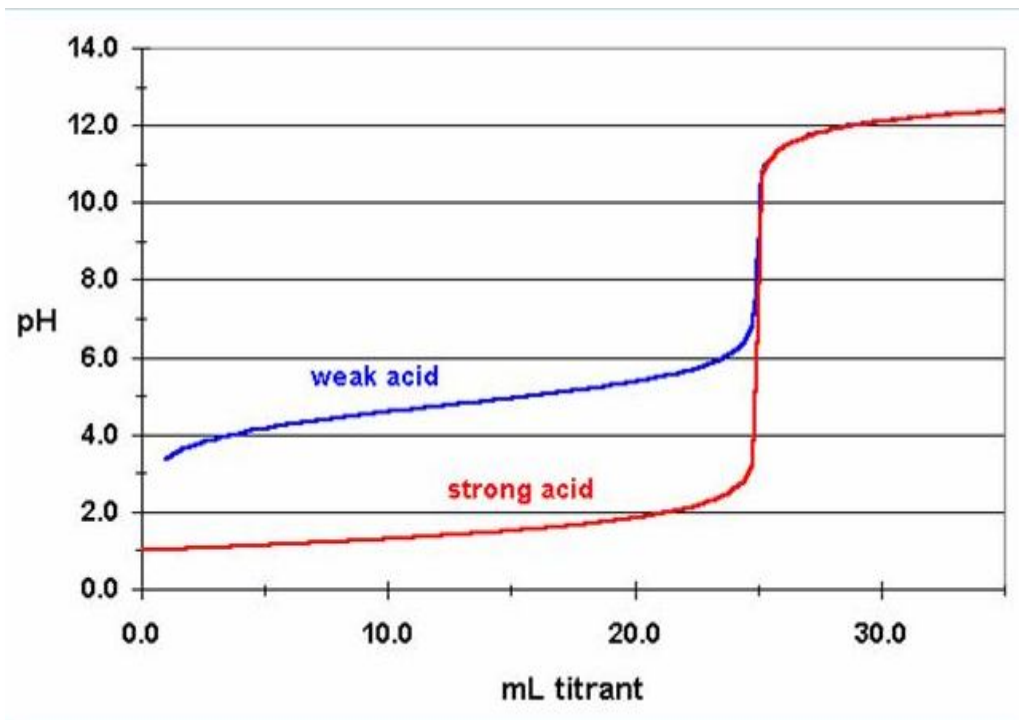
1 л 0,01 М раствора HCl + **1,1** л 0,01 М NaOH. $[H^+] = 2 \cdot 10^{-11}$ pH = 10,7

1 л 0,01 М раствора HCl + **1,5** л 0,01 М NaOH. $[H^+] = 4 \cdot 10^{-12}$ pH = 11,4

$$\Delta = 0,7$$

$$\Delta = 7,4$$

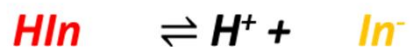
$$\Delta = 0,7$$



При нейтрализации кислоты основанием pH раствора резко меняется в точке эквивалентности – аналитический метод определения неизвестной концентрации кислот или оснований.

Кисотно-основные индикаторы

Слабые кислоты (или основания), которые обладают разной окраской в диссоциированной и недиссоциированной форме. Например, метиловый оранжевый.



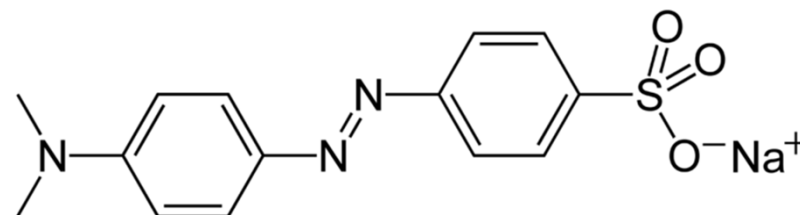
Красный

Желтый

$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_a}{[H^+]}$$

$$\lg \frac{[In^-]}{[HIn]} = \lg K_a - \lg[H^+] = \lg K_a + pH$$



In^- - метиловый оранжевый в анионной форме



кислота

щелочь

$$K_a = 1,5 \cdot 10^{-4} \quad (\lg K_a = -3,8)$$

$$\text{При } pH = 3,8 \quad [In^-] = [HIn]$$

Полный переход окраски в диапазоне
 $pH = 2,8 - 4,8$.

Ниже $pH = 2,8$ более 90 % находятся в форме HIn ,
выше $pH = 4,8$ более 90 % - форма In^-

Наиболее важные кислотно-основные индикаторы

Обл. перехода pH

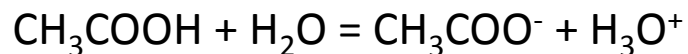
- | | | |
|-----------------------|------------|----------------------|
| ▪ Метиловый оранжевый | 3,1 - 4,4 | Красный-оранжевый |
| ▪ Метиловый красный | 4,4 - 6,2 | Красный-желтый |
| ▪ Лакмус | 5,0 - 8,0 | Красный-синий |
| ▪ Фенолфталеин | 8,0 - 10,0 | Бесцветный-малиновый |

Гидролиз солей

Гидролиз – взаимодействие ионов соли с водой. Выделяют как класс реакций в неорганической химии (по Аррениусу).

По Бренстеду – просто кислотно-основное равновесие.

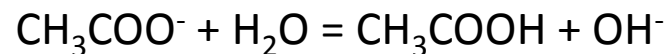
Вспомним про слабые кислоты
(раствор CH_3COOH):



$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

Диссоциация неполная,
равновесие

Анион слабой кислоты будет проявлять себя
как основание (раствор CH_3COONa):

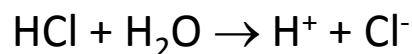


$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = K_w / K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5,8 \cdot 10^{-10}$$

Возможен и обратный процесс,
равновесие

В растворах солей, образованных анионами слабых кислот, будут присутствовать равновесия, приводящие к образованию OH^- (повышение pH раствора) – **гидролиз по аниону**

Сильная кислота (раствор HCl)



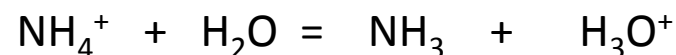
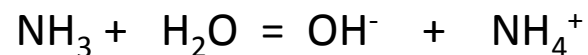
Полная диссоциация

Раствор ее соли NaCl



Гидролиз солей.

Гидролиз по катиону - в растворах солей, образованных катионами слабых оснований, будут присутствовать равновесия, приводящие к увеличению $[H^+]$



$$K_b(NH_3) = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a(NH_4^+) = K_w/K_b(NH_3) = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Катионы металлов в водной среде существуют в виде аквакомплексов и тоже могут проявлять кислотные свойства



Кислота по Бренстеду.

$$K_a = \frac{[Al(H_2O)_5(OH)^{2+}][H_3O^+]}{[Al(H_2O)_6^{3+}]} = 8 \cdot 10^{-6}$$

Катионы сильных оснований
по Аррениусу (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...)

Нет гидролиза

Анионы сильных кислот
(Cl^- , NO_3^- , ClO_4^-)

$\text{pH} = 7$

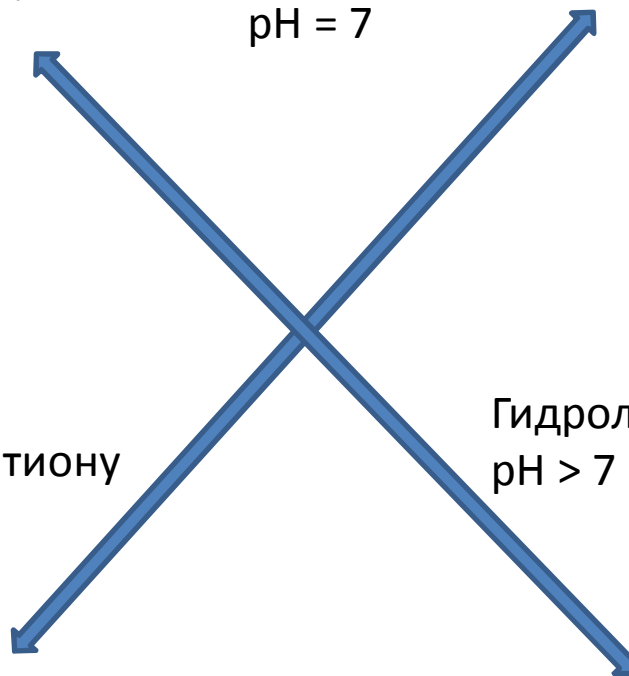
Гидролиз по катиону
 $\text{pH} < 7$

Гидролиз по аниону
 $\text{pH} > 7$

Катионы слабых оснований
(NH_4^+ , RNH_3^+ , акваионы
большинства металлов)

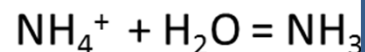
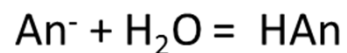
Анионы слабых кислот
(Cl^- , NO_3^- , ClO_4^-)

Гидролиз по катиону и аниону
 $\text{pH} - ?$



Одновременный гидролиз по катиону и аниону

Соль NH_4^+An^-



$$K_1 = \frac{[\text{HAn}][\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]} = K_w/K_a(\text{HAn})$$

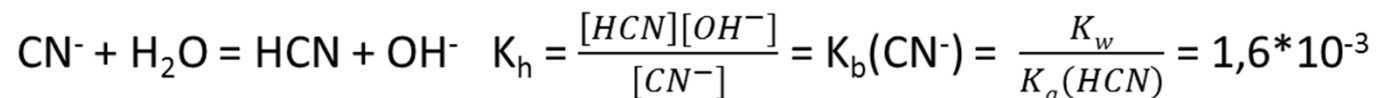
$$K_2 = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_w/K_b(\text{NH}_3)$$

Соль	K_a	K_b	K_1	K_2	pH
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	=7
HCOONH_4	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	<7
NH_4CN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	>7

При одновременном гидролизе по катиону и аниону pH раствора качественно определяется реакцией гидролиза с большей **константой гидролиза**.

Расчет pH при гидролизе солей.

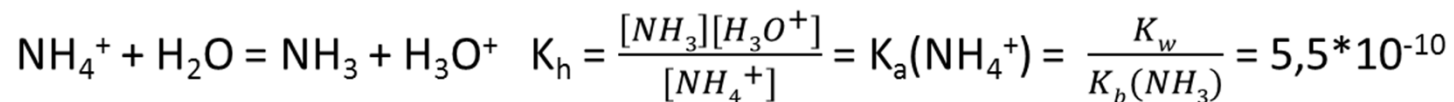
Рассчитать pH 0,01 М раствора NaCN ($K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$)



$$1,6 \cdot 10^{-3} = \frac{X \cdot X}{(0,01 - X)}. \quad \text{Можно ли решать в приближении } X \ll 0,01?$$

Необходимо решать квадратное уравнение. $X = 3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л = $[\text{OH}^-]$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 3 \cdot 10^{-12}$ **pH = 11,5**

Рассчитать pH 0,01 М раствора NH_4Cl ($K_b(\text{NH}_3) = 1,78 \cdot 10^{-5}$)



$$5,5 \cdot 10^{-10} = \frac{X \cdot X}{(0,01 - X)}. \quad \text{Решаем в приближении } X \ll 0,01.$$

$$X = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{pH} = 5,6$$

Раствор слабой (сильной) кислоты.

Раствор слабого (сильного) основания.

Раствор соли слабой кислоты (слабого основания).

А что произойдет, если приготовить раствор, содержащий **в сравнимых количествах** одновременно две кислоты (слабую и сильную) или кислоту слабую и сопряженное ей основание? Если несколько кислот и оснований – как посчитать?

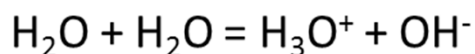
1. Учитывая свои знания – определить набор частиц (ионов и молекул), которые будут находиться в растворе.
2. Написать уравнения химических равновесий, которые могут присутствовать в растворе, выписать их константы (в численном виде и в выражении через равновесные концентрации)
3. Записать уравнение электронейтральности.
4. Записать уравнения материальных балансов.
5. Решить полученную систему уравнений точно или приближенно (обязательно проверив приближения).

Пример расчета

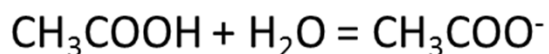
Определите концентрации всех частиц, в растворе, полученном при смешивании 1 л 0,01 М HCl и 1 л 0,01 М CH₃COOH.

1. Набор частиц – ионы H⁺, Cl⁻, CH₃COO⁻, OH⁻ молекула CH₃COOH.

2. Равновесия:



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

3. Уравнение электронейтральности:

$$1 \cdot [\text{H}_3\text{O}^{1+}] = 1 \cdot [\text{OH}^{1-}] + 1 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^{1-}] + 1 \cdot [\text{Cl}^{1-}]$$

Количество положительных и отрицательных **зарядов** в растворе должно быть одинаковым.

4. Уравнения материального баланса:

$$[\text{Cl}^-] = C_0(\text{HCl})$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_0(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Итого – 5 частиц, концентрации которых неизвестны и 5 уравнений.

Число неизвестных должно быть равно числу уравнений.

Пример расчета

$$1. K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$2. K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$3. [H_3O^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] + [Cl^-]$$

$$4. [Cl^-] = C_0(HCl) = 0,01$$

$$5. [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C_0(CH_3COOH) = 0,01$$

Приближения:

а) Концентрация $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

б) Степень диссоциации

$CH_3COOH \quad \alpha \ll 1$

$$[Cl^-] = 0,01 \text{ моль/л (ур. 4)}$$

$$[CH_3COOH] \approx 0,01 \text{ моль/л (приближение 2 и ур. 5)}$$

$$[H_3O^+] \approx 0,01 \text{ моль/л (приближение 1, 2 и ур. 3)}$$

$$[CH_3COO^-] = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л (ур. 2)}$$

$$[OH^-] = 1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л (ур. 1)}$$

Качественное рассмотрение.

HCl – сильная кислота, диссоциирует нацело на $H^+ + Cl^-$.

CH_3COOH – слабая кислота, степень диссоциации невелика, кроме того, H^+ (HCl)

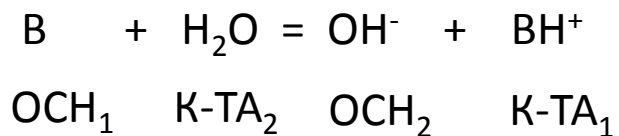
будет дополнительно подавлять диссоциацию по принципу Ле-Шателье.

Значит: $[H_3O^+] \approx 0,01 \text{ моль/л}$, $[CH_3COO^-] = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$.

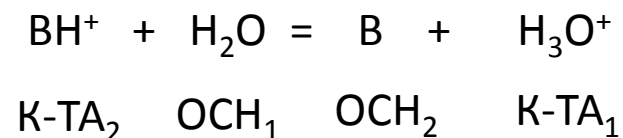
Остальные концентрации находим из констант равновесий.

Сильные и слабые основания в водном растворе

Для основания



Для сопряженной кислоты



Равновесие, **константа основности**

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

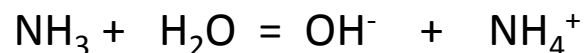
$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

$[\text{H}_2\text{O}]$ включена в K_b как постоянная величина

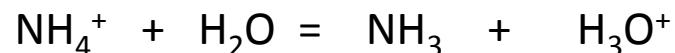
Для любой сопряженной пары «**кислота**»- «**основание**»

$$K_a * K_b = K_w$$

Т.е. чем сильнее кислотные свойства кислоты, тем слабее кислотные свойства сопряженного основания.



$$K_b = 1,79 * 10^{-5}$$



$$K_a = 5,6 * 10^{-10}$$

Сильные основания по Аррениусу – гидроксиды элементов первой и второй группы.
MOH (Li, Na, K, Rb, Cs), **M(OH)₂** (Ca, Sr, Ba).

По Бренстеду – сильным основанием является OH^- , NH_2^- .

Слабые основания - NH_3 , RNH_2 , анионы кислот.

Расчет pH в растворах оснований:

1. Сильные основания. Пример – найти pH **0,005 М** раствора **Ba(OH)₂**.

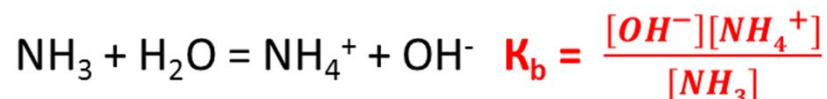
Полностью диссоциирует - $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$.

$[\text{OH}^-] = 0,01$ моль/л, $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 10^{-12}$ моль/л. **pH = 12**

Какое приближение сделано при расчете?

2. Слабые основания. Пример – найти pH **0,01 М** раствора **NH₃** ($K_b = 1,7 \cdot 10^{-5}$).

Равновесие:



Пусть концентрация $[\text{OH}^-] = X$, тогда $[\text{NH}_4^+] = X$, $[\text{NH}_3] = C_0 - X$

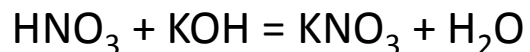
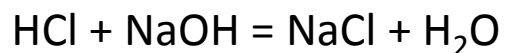
$$K_b = \frac{X \cdot X}{C_0 - X} \quad X = \sqrt{K_b C_0} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = [\text{OH}^-].$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 2,4 \cdot 10^{-11}$ моль/л. **pH = 10.6**

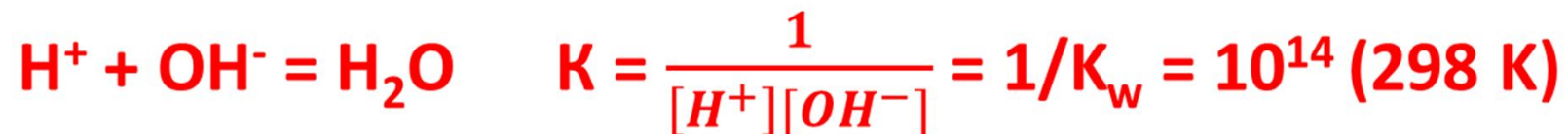
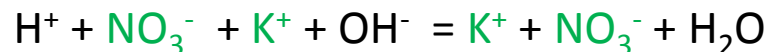
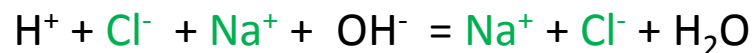
Какие приближения сделано при расчете?

Реакция нейтрализации в водном растворе.

Сильная кислота + сильное основание:



В ионном виде:

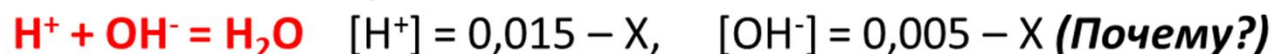


Равновесие нейтрализации сильной кислоты сильным основанием практически полностью смещено в сторону продуктов. Реакция проходит практически полностью.

Расчет pH при реакциях нейтрализации.

Пример 1. Рассчитать pH раствора, полученного при смешивании 1 л 0,03 М HCl и 1 л 0,01 М NaOH.

Количественный расчет:



$$(0,015 - X)(0,005 - X) = 10^{-14}$$

Квадратное уравнение: $X^2 - 0,02X + (7,5 \cdot 10^{-5} - 10^{-14}) = 0$.

$X_{1,2} \approx 0,005 \quad 0,015$. Корень 0,015 – не подходит по смыслу, т.к. $[OH^-]$ получится отрицательной.

$[H^+] = 0,01 \text{ М}, [OH^-] = 10^{-12} \text{ М. pH} = 2$.

Качественный расчет:

HCl (0,03 моль) в избытке, значит NaOH (0,01 моль) прореагирует практически полностью, а HCl останется 0,02 моль в 2 л раствора.

Следовательно **$[H_3O^+] = 0,01 \text{ моль/л}, \text{pH} = 2$.**

Пример 2. Рассчитать pH раствора, полученного при смешивании 1 л 0,01 М HCl и 1 л 0,01 М NaOH.

Так как кислота и основание находятся в стехиометрических соотношениях, то прореагируют полностью, то **$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л. Нейтральный раствор}$.**

Кислотно-основное титрование

1 л 0,01 М раствора HCl + **0,5** л 0,01 М NaOH. $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ pH = 2,6

1 л 0,01 М раствора HCl + **0,9** л 0,01 М NaOH. $[H^+] = 5 \cdot 10^{-4}$ pH = 3,3

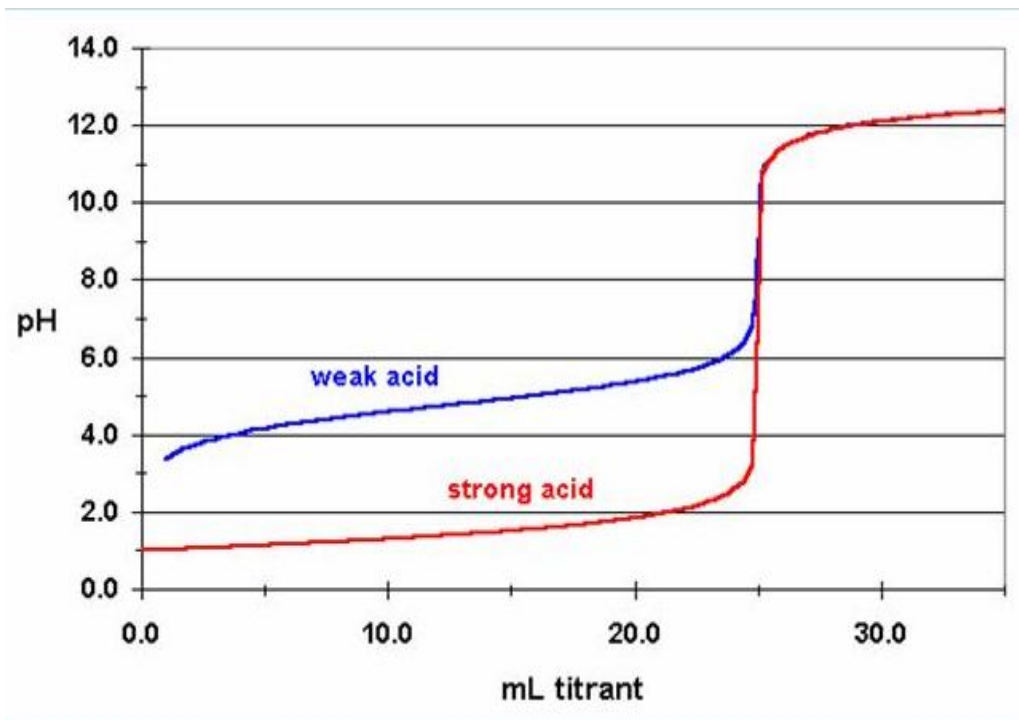
1 л 0,01 М раствора HCl + **1,1** л 0,01 М NaOH. $[H^+] = 2 \cdot 10^{-11}$ pH = 10,7

1 л 0,01 М раствора HCl + **1,5** л 0,01 М NaOH. $[H^+] = 4 \cdot 10^{-12}$ pH = 11,4

$$\Delta = 0,7$$

$$\Delta = 7,4$$

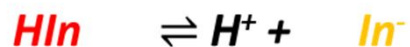
$$\Delta = 0,7$$



При нейтрализации кислоты основанием pH раствора резко меняется в точке эквивалентности – аналитический метод определения неизвестной концентрации кислот или оснований.

Кисотно-основные индикаторы

Слабые кислоты (или основания), которые обладают разной окраской в диссоциированной и недиссоциированной форме. Например, метиловый оранжевый.



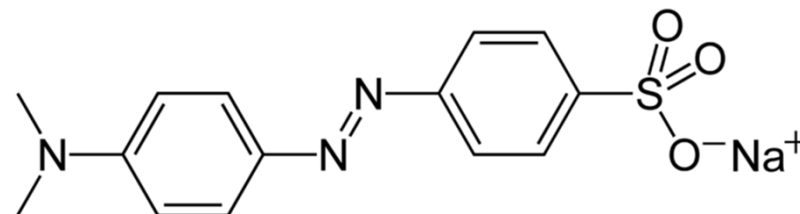
Красный

Желтый

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$$

$$\lg \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \lg K_a - \lg[\text{H}^+] = \lg K_a + \text{pH}$$



In^- - метиловый оранжевый в анионной форме



кислота

щелочь

$$K_a = 1,5 \cdot 10^{-4} \quad (\lg K_a = -3,8)$$

$$\text{При } \text{pH} = 3,8 \quad [\text{In}^-] = [\text{HIn}]$$

Полный переход окраски в диапазоне
 $\text{pH} = 2,8 - 4,8$.

Ниже $\text{pH} = 2,8$ более 90 % находятся в форме HIn ,
выше $\text{pH} = 4,8$ более 90 % - форма In^-

Наиболее важные кислотно-основные индикаторы

Обл. перехода pH

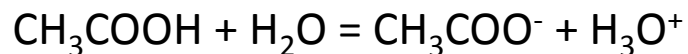
- | | | |
|-----------------------|------------|----------------------|
| ▪ Метиловый оранжевый | 3,1 - 4,4 | Красный-оранжевый |
| ▪ Метиловый красный | 4,4 - 6,2 | Красный-желтый |
| ▪ Лакмус | 5,0 - 8,0 | Красный-синий |
| ▪ Фенолфталеин | 8,0 - 10,0 | Бесцветный-малиновый |

Гидролиз солей

Гидролиз – взаимодействие ионов соли с водой. Выделяют как класс реакций в неорганической химии (по Аррениусу).

По Бренстеду – просто кислотно-основное равновесие.

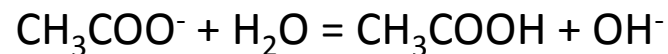
Вспомним про слабые кислоты
(раствор CH_3COOH):



$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

Диссоциация неполная,
равновесие

Анион слабой кислоты будет проявлять себя
как основание (раствор CH_3COONa):

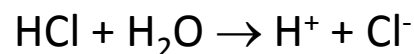


$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = K_w / K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5,8 \cdot 10^{-10}$$

Возможен и обратный процесс,
равновесие

В растворах солей, образованных анионами слабых кислот, будут присутствовать равновесия, приводящие к образованию OH^- (повышение pH раствора) – **гидролиз по аниону**

Сильная кислота (раствор HCl)



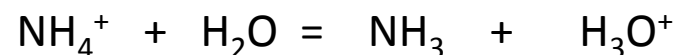
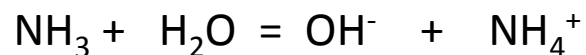
Полная диссоциация

Раствор ее соли NaCl



Гидролиз солей.

Гидролиз по катиону - в растворах солей, образованных катионами слабых оснований, будут присутствовать равновесия, приводящие к увеличению $[H^+]$



$$K_b(NH_3) = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a(NH_4^+) = K_w/K_b(NH_3) = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Катионы металлов в водной среде существуют в виде аквакомплексов и тоже могут проявлять кислотные свойства



Кислота по Бренстеду.

$$K_a = \frac{[Al(H_2O)_5(OH)^{2+}][H_3O^+]}{[Al(H_2O)_6^{3+}]} = 8 \cdot 10^{-6}$$

Катионы сильных оснований
по Аррениусу (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...)

Нет гидролиза

Анионы сильных кислот
(Cl^- , NO_3^- , ClO_4^-)

$\text{pH} = 7$

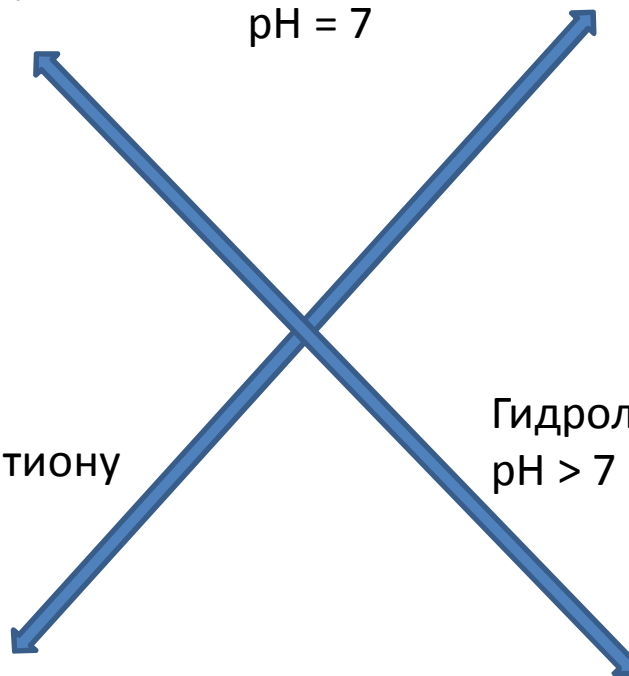
Гидролиз по катиону
 $\text{pH} < 7$

Гидролиз по аниону
 $\text{pH} > 7$

Катионы слабых оснований
(NH_4^+ , RNH_3^+ , акваионы
большинства металлов)

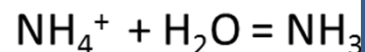
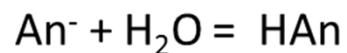
Анионы слабых кислот
(Cl^- , NO_3^- , ClO_4^-)

Гидролиз по катиону и аниону
 $\text{pH} - ?$



Одновременный гидролиз по катиону и аниону

Соль NH_4^+An^-



$$K_1 = \frac{[\text{HAn}][\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]} = K_w/K_a(\text{HAn})$$

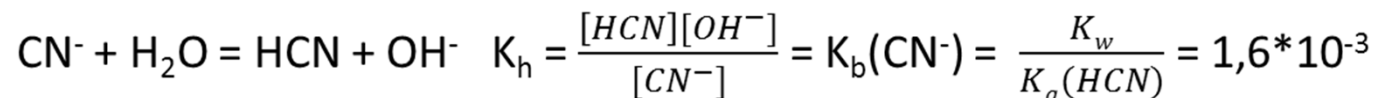
$$K_2 = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_w/K_b(\text{NH}_3)$$

Соль	K_a	K_b	K_1	K_2	pH
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	=7
HCOONH_4	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	<7
NH_4CN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	>7

При одновременном гидролизе по катиону и аниону pH раствора качественно определяется реакцией гидролиза с большей **константой гидролиза**.

Расчет pH при гидролизе солей.

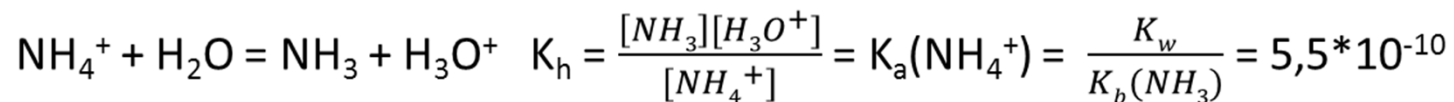
Рассчитать pH 0,01 М раствора NaCN ($K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$)



$$1,6 \cdot 10^{-3} = \frac{X \cdot X}{(0,01 - X)}. \quad \text{Можно ли решать в приближении } X \ll 0,01?$$

Необходимо решать квадратное уравнение. $X = 3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л = $[\text{OH}^-]$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 3 \cdot 10^{-12}$ **pH = 11,5**

Рассчитать pH 0,01 М раствора NH_4Cl ($K_b(\text{NH}_3) = 1,78 \cdot 10^{-5}$)



$$5,5 \cdot 10^{-10} = \frac{X \cdot X}{(0,01 - X)}. \quad \text{Решаем в приближении } X \ll 0,01.$$

$$X = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{pH} = 5,6$$

Раствор слабой (сильной) кислоты.

Раствор слабого (сильного) основания.

Раствор соли слабой кислоты (слабого основания).

А что произойдет, если приготовить раствор, содержащий **в сравнимых количествах** одновременно две кислоты (слабую и сильную) или кислоту слабую и сопряженное ей основание? Если несколько кислот и оснований – как посчитать?

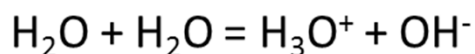
1. Учитывая свои знания – определить набор частиц (ионов и молекул), которые будут находиться в растворе.
2. Написать уравнения химических равновесий, которые могут присутствовать в растворе, выписать их константы (в численном виде и в выражении через равновесные концентрации)
3. Записать уравнение электронейтральности.
4. Записать уравнения материальных балансов.
5. Решить полученную систему уравнений точно или приближенно (обязательно проверив приближения).

Пример расчета

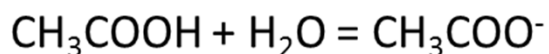
Определите концентрации всех частиц, в растворе, полученном при смешивании 1 л 0,01 М HCl и 1 л 0,01 М CH₃COOH.

1. Набор частиц – ионы H⁺, Cl⁻, CH₃COO⁻, OH⁻ молекула CH₃COOH.

2. Равновесия:



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

3. Уравнение электронейтральности:

$$1 \cdot [\text{H}_3\text{O}^{1+}] = 1 \cdot [\text{OH}^{1-}] + 1 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^{1-}] + 1 \cdot [\text{Cl}^{1-}]$$

Количество положительных и отрицательных **зарядов** в растворе должно быть одинаковым.

4. Уравнения материального баланса:

$$[\text{Cl}^-] = C_0(\text{HCl})$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_0(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Итого – 5 частиц, концентрации которых неизвестны и 5 уравнений.

Число неизвестных должно быть равно числу уравнений.

Пример расчета

$$1. K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$2. K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$3. [H_3O^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] + [Cl^-]$$

$$4. [Cl^-] = C_0(HCl) = 0,01$$

$$5. [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C_0(CH_3COOH) = 0,01$$

Приближения:

а) Концентрация $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

б) Степень диссоциации

$CH_3COOH \quad \alpha \ll 1$

$$[Cl^-] = 0,01 \text{ моль/л (ур. 4)}$$

$$[CH_3COOH] \approx 0,01 \text{ моль/л (приближение 2 и ур. 5)}$$

$$[H_3O^+] \approx 0,01 \text{ моль/л (приближение 1, 2 и ур. 3)}$$

$$[CH_3COO^-] = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л (ур. 2)}$$

$$[OH^-] = 1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л (ур. 1)}$$

Качественное рассмотрение.

HCl – сильная кислота, диссоциирует нацело на $H^+ + Cl^-$.

CH_3COOH – слабая кислота, степень диссоциации невелика, кроме того, H^+ (HCl)

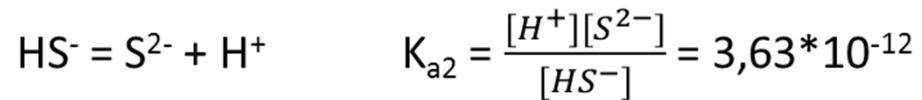
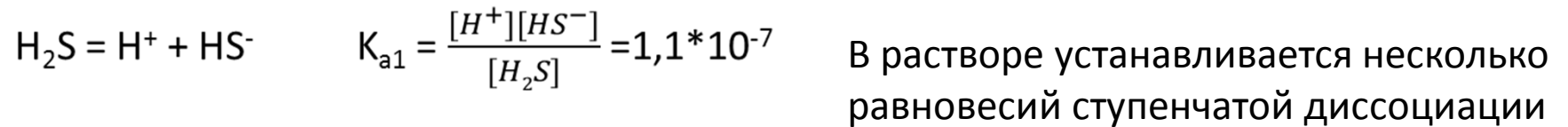
будет дополнительно подавлять диссоциацию по принципу Ле-Шателье.

Значит: $[H_3O^+] \approx 0,01 \text{ моль/л}$, $[CH_3COO^-] = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$.

Остальные концентрации находим из констант равновесий.

Многоосновные кислоты.
Буферные растворы

Многоосновные кислоты. Ступенчатая диссоциация



Можно строго решать систему уравнений (автопротолизом сразу пренебрегаем):

$$\begin{aligned} 1. K_{a1} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,1 \cdot 10^{-7} & 2. K_{a2} &= \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 3,63 \cdot 10^{-12} \\ 3. [\text{H}^+] &= [\text{HS}^-] + 2 \cdot [\text{S}^{2-}] & 4. [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] &= C_0(\text{H}_2\text{S}) \end{aligned}$$

Но если константы ступенчатых равновесий сильно различаются (на несколько порядков), то можно сделать определенные приближения.

Пример 1. Найти pH и $[S^{2-}]$ в 0,1 М растворе H_2S .

Приближение - вторая стадия диссоциации будет подавлена ($K_{a2} \ll K_{a1}$ и H^+ образующийся на первой стадии дополнительно подавляет диссоциацию).

$$\text{Тогда } K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1,1 \cdot 10^{-7} \approx \frac{X X}{(0,1 - X)} \approx \frac{X^2}{0,1} \quad X = [H^+] = [HS^-] = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$[S^{2-}] \text{ найдем из } K_{a2}. \quad [S^{2-}] = 3,63 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Пример 2. Найти pH и $[S^{2-}]$ в 0,1 М растворе H_2S , к 1 л которого добавили 10^{-3} М HCl.

Приближение: Присутствие сильной кислоты HCl будет подавлять диссоциацию H_2S по обеим ступеням. $[H_3O^+] = 10^{-3}$ моль/л, $[H_2S] = 0,1$ моль/л

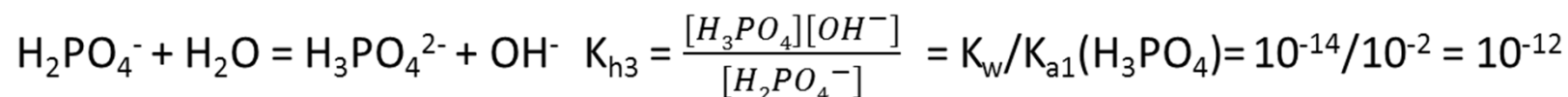
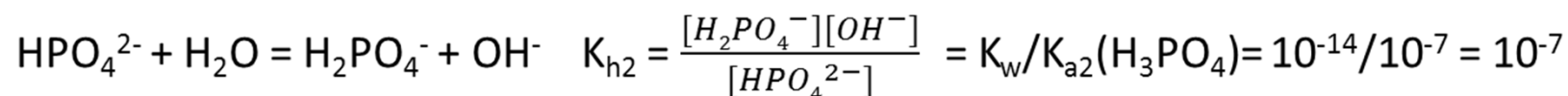
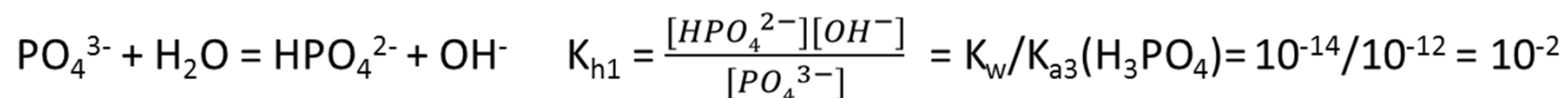
$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1,1 \cdot 10^{-7} = \frac{10^{-3}[HS^-]}{0,1} \quad [HS^-] = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 3,63 \cdot 10^{-12} = \frac{[10^{-3}][S^{2-}]}{[HS^-]} \quad [S^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}$$

Соли многоосновных кислот, как слабые основания по Бренстеду

Na_3PO_4 – соль фосфорной кислоты. В воде диссоциирует нацело ($3 \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$)

Анион PO_4^{3-} будет подвергаться ступенчатому гидролизу:



Пример. Рассчитать pH и концентрации всех форм фосфат-иона ($[\text{PO}_4^{3-}]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{H}_3\text{PO}_4]$) в 0,001 М растворе Na_3PO_4 .

Приближение: концентрация $[\text{OH}^-]$ и pH раствора будут определяться первой стадией гидролиза. Гидролиз по второй и третьей стадии подавлен

$$K_{h1} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = 10^{-2} = \frac{X \cdot X}{(0,001 - X)}$$

$$X = 9,17 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = [\text{OH}^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

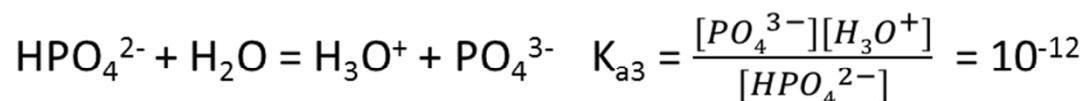
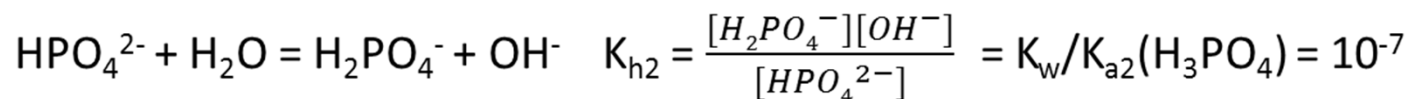
$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,1 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = 10,9$$

Соли многоосновных кислот, амфолиты по Бренстеду

Na_2HPO_4 . В воде диссоциирует нацело ($2 \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$)

Какие равновесия принципиальны в этом растворе?



Возможен и гидролиз (остальные ступени гидролиза не учитываем) и диссоциация. Так как разница констант равновесий достаточно велика – можно считать, что определяющим будет равновесие гидролиза.

Пример. Рассчитать концентрации частиц $[\text{PO}_4^{3-}]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ в 0,001 М растворе Na_2HPO_4 .

Приближение: учитываем равновесие гидролиза, как определяющее.

$$K_{h2} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{-7} \approx \frac{X^2}{(0,001-X)} \approx \frac{X^2}{0,001}$$

$$X \approx 10^{-5} \text{ моль/л} = [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

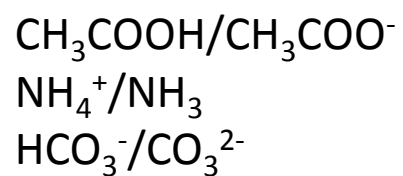
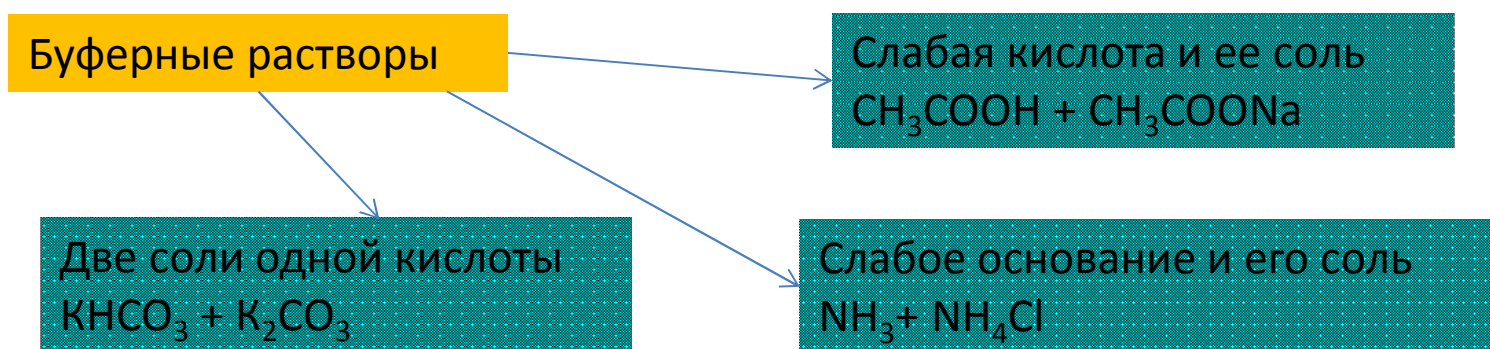
$$[\text{HPO}_4^{2-}] \approx 0,001 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}/[\text{OH}^-] \approx 10^{-9} \text{ моль/л}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = K_{a3} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \approx 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Буферные растворы

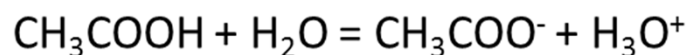
Растворы, рН которых слабо изменяется при разбавлении или при добавлении к ним сильной кислоты или сильного основания, называются буферными.



Обязательное условие буферного раствора – наличие в растворе обоих компонентов сопряженной пары кислота/основание **в соизмеримых концентрациях.**

Раствор кислоты и сопряженного ей основания

В 1 л воды растворим одновременно
0,1 М CH_3COOH и 0,01 М CH_3COONa



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0,01+X) X}{(0,01-X)} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = X \approx 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,01}{0,01} \quad \text{pH} = 4,75$$

$$\alpha_{\text{дисс}} = 1,76 \cdot 10^{-5} / 0,01 = 1,76 \cdot 10^{-3}$$

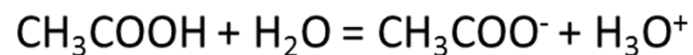
Степень диссоциации упала на порядок

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 0,01 \text{ моль/л} = C_0(\text{HA})$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 0,01 \text{ моль/л} = C_0(\text{NaA})$$

Буферный раствор

В 1 л воды растворим только
0,1 М CH_3COOH



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{X X}{(0,01-X)} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$X = 4,2 \cdot 10^{-4} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\alpha_{\text{дисс}} = 4,2 \cdot 10^{-4} / 0,01 = 4,2 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 0,01 \text{ моль/л}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Не буферный раствор

А теперь попробуем добавить к буферному раствору 10^{-4} моль HCl

В 1 л воды растворим одновременно 0,01 М CH_3COOH и 0,01 М CH_3COONa + 10^{-4} М HCl.

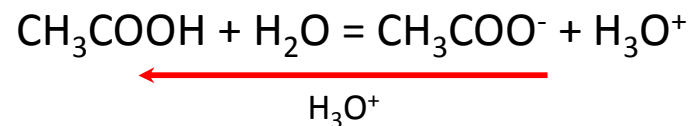
Запишем уравнения электронейтральности: И материального баланса:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{0(\text{HA})} + C_{0(\text{NaA})}$$

Учтем, что $[\text{Na}^+] = C_{0(\text{NaA})}$, $[\text{Cl}^-] = C_{0(\text{HCl})}$

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= (C_{0(\text{NaA})} - C_{0(\text{HCl})}) + [\text{H}^+] \approx (C_{0(\text{NaA})} - C_{0(\text{HCl})}) \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] &= (C_{0(\text{HA})} - C_{0(\text{HCl})}) - [\text{H}^+] \approx (C_{0(\text{HA})} - C_{0(\text{HCl})}) \end{aligned} \quad K_a = \frac{(C_{0(\text{NaA})} - C_{0(\text{HCl})})[\text{H}_3\text{O}^+]}{(C_{0(\text{HA})} - C_{0(\text{HCl})})} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,76 \cdot 10^{-5} \frac{0,0101}{0,0099} = 1,75 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,74 \quad \Delta\text{pH} = 0,01$$

1. Равновесные концентрации сопряженных форм кислоты и основания в буферном растворе примерно равны их начальным концентрациям.

Уравнение Гендерсона для буферного раствора слабой кислоты:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_0(\text{A}^-)}{C_0(\text{HA})}$$

2. При добавлении **небольших количеств** сильной кислоты (или основания), pH буферного раствора меняется слабо, равновесные концентрации сопряженных форм изменяются соответственно количеству добавленной кислоты (или основания).

1 л буферного раствора
0,01 М NaAc + 0,01 М HAc

pH = 4,75

1 л вода

pH = 7

+ 10^{-4} моль HCl
pH = 4,74

+ 10^{-4} моль NaOH
pH = 4,76

+ 10^{-4} моль HCl
pH = 4

+ 10^{-4} моль NaOH
pH = 10

Разбавление

Сильная кислота
 10^{-2} М HCl
pH = 2

Слабая кислота
 10^{-2} М CH_3COOH
pH = 3,38

Буферный раствор
 10^{-2} М HAc + 10^{-2} М NaAc
pH = 4,75

Разбавим растворы в 10 раз

10^{-3} М HCl
pH = 3
 $\Delta\text{pH} = 1$

10^{-3} М CH_3COOH
pH = 3,88
 $\Delta\text{pH} = 0,5$

10^{-3} М HAc + 10^{-3} М NaAc
pH = 4,75
 $\Delta\text{pH} = 0$

В реальном растворе при разбавлении pH буферного раствора изменится на несколько сотых за счет изменения коэффициентов активности. В приближении идеального раствора pH буфера не зависит от разбавления.

Буферные растворы. Способы приготовления

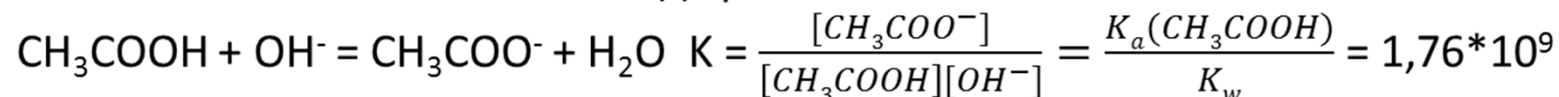
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ – в воде растворяются одновременно два компонента сопряженной пары кислота/основание в соизмеримых количествах.

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$.

Рассчитать равновесные концентрации $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ в растворе, приготовленном смешиванием 1 л 0,04 М CH_3COOH и 1 л 0,02 М NaOH

После смешивании – объем 2 л. $C_0(\text{HA}) = 0,02 \text{ М}$, $C_0(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ М}$

В ионном виде равновесие:



$$K = \frac{X}{(0,02 - X)(0,01 - X)} \quad X \approx 0,01 \text{ моль/л.}$$

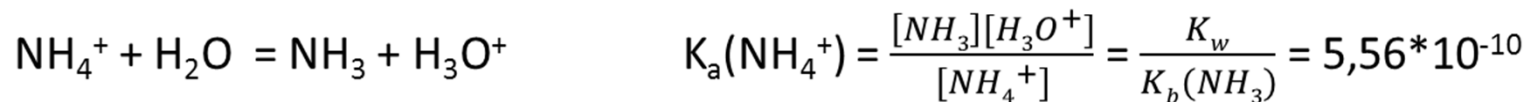
Т.е. реакция нейтрализации происходит практически полностью (до израсходования одного из реагентов) и для слабых кислот.

Но тогда $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 0,01 \text{ моль/л}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 0,01 \text{ моль/л}$.

Значит итоговый раствор будет буферным.

Аммиачный буфер

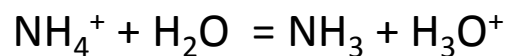
1 л буфера (0,1 моль NH_3 + 0,1 моль NH_4Cl) $\text{pH} = 9,25$



$$[\text{NH}_3] = C_0(\text{NH}_3) \quad [\text{NH}_4^+] = C_0(\text{NH}_4\text{Cl})$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,25$$

+0,001 M HCl

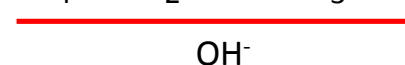
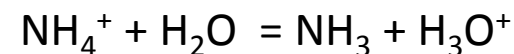


$$[\text{NH}_3] = 0,1 - 0,001 = 0,099 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,1 + 0,001 = 0,101 \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{0,099}{0,101} = 9,24$$

+0,001 M NaOH



$$[\text{NH}_3] = 0,1 + 0,001 = 0,101 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,1 - 0,001 = 0,099 \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{0,101}{0,099} = 9,26$$

1 л 0,04 M NH_3 + 1 л 0,02 M HCl
1 л 0,04 M NH_4Cl + 1 л 0,02 M NaOH



2 л раствора с концентрациями
 $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 0,01 \text{ M}$

Буферные растворы

1. Содержат в соизмеримых количествах оба компонента сопряженной пары кислота/основание. Диссоциация кислоты и обратный процесс подавлены, поэтому можно полагать, что $[HA] = C_0(HA)$, $[A^-] = C_0(A^-)$.

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_0(\text{основание})}{C_0(\text{кислота})}$$

2. При добавлении **небольших количеств** сильной кислоты (или основания), pH буферного раствора меняется слабо, равновесные концентрации сопряженных форм изменяются соответственно количеству добавленной кислоты (или основания).

3. В приближении идеальных растворов pH буферного раствора не меняется при разбавлении. Для реальных растворов – изменения на уровне сотых.

4. Буферные растворы можно приготовить двумя способами:

а) смешиванием (в сопоставимых количествах) растворов, каждый из которых содержит по одному компоненту из сопряженной пары кислота/основание.

б) титрованием раствора слабой кислоты щелочью (или слабого основания – сильной кислотой) при условии, что в конечном растворе оба компонента сопряженной пары будут в сравнимых концентрациях.

Примеры расчетов

В 1 литр раствора, содержащего 0,1 моль кислоты НА ($K_a = 10^{-4}$) и 0,1 моль ее соли NaA добавили 10^{-4} моль кислоты HB ($K_a = 10^{-8}$).

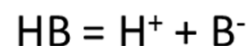
Определите pH раствора и степень диссоциации HB.

Раствор является буферным, так как содержит в соизмеримых количествах кислоту НА и сопряженное ей основание A^- .

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_0(\text{основание})}{C_0(\text{кислота})} = 4$$

Добавление небольшого количества слабой кислоты не изменит pH раствора.

Равновесие:



$$K = 10^{-8} = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} = \frac{10^{-4}x}{(0,001 - x)} \quad x \approx 10^{-7} \text{ моль/л} = [B^-] \quad [HB] \approx 0,001 \text{ моль/л}$$

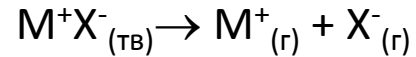
$$\alpha = [B^-]/C_0(HB) = 10^{-4}$$

Гетерогенные равновесия «осадок» – «раствор»

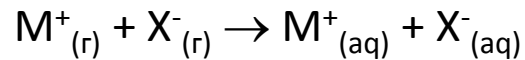
Растворимость ионных кристаллов



$$\Delta_r G = \Delta_r G_1 + \Delta_r G_2$$



$\Delta_r G_1 > 0$ процесс разрушения кристаллической решетки невыгоден



$\Delta_r G_2 < 0$ гидратация ионов (взаимодействие ионов с молекулами воды) термодинамически выгодный процесс.

Равновесие растворения ионного кристалла определяется двумя противоположными факторами.

Энергии кристаллической решетки как правило больше для солей с многозарядными катионами (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}). Поэтому растворимость таких солей в воде, как правило ниже, чем для NO_3^- , Cl^- .

Энергия кристаллических решеток с малыми анионами (или катионами) как правило выше. NaF растворяется хуже, чем NaCl ($F < Cl$), Li_2CO_3 растворяется хуже, чем Na_2CO_3 .

Насыщенный раствор – раствор вещества, находящийся в равновесии с твердой фазой вещества.

Растворимость вещества (L) – количество **вещества**, содержащееся в 1 л в насыщенного раствора (концентрация **вещества**).

Насыщенный раствор можно создать для большинства солей, но (при $T = 298 \text{ K}$):

KCl – растворимость
примерно 3,8 моль/л.

Na_3PO_4 – растворимость
примерно 0,7 моль/л.

AgCl – растворимость
примерно 10^{-5} моль/л.

BaSO_4 – растворимость
примерно 10^{-5} моль/л.

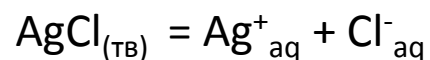
В насыщенном растворе **не работает** приближение **идеального раствора** Необходимо учет коэффициентов активности

$$a_{\text{ионов}} = \gamma C_{\text{ионов}}$$

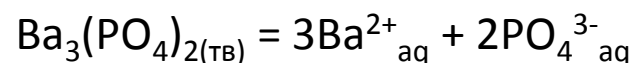
В насыщенном растворе **работает** приближение **идеального раствора**

$$a_{\text{ионов}} = C_{\text{ионов}}$$

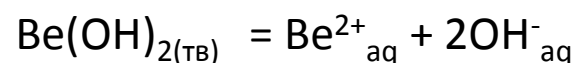
Для малорастворимого электролита в насыщенном растворе:



$$K_L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-10}$$



$$K_L = [\text{Ba}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 6,3 \cdot 10^{-39}$$



$$K_L = [\text{Be}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 6,3 \cdot 10^{-22}$$

Произведение растворимости (K_L) – константа равновесия между твердой фазой малорастворимой соли и раствором, содержащим соответствующие ионы.



Как любая константа равновесия – величина постоянная для данной реакции **при заданной температуре**

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0_T}{RT^2} \quad \Delta_r H^0_T - \text{энтальпия растворения.}$$

Для большинства солей $\Delta_r H^0_{\text{растворения}} > 0$ (реакция эндотермическая), поэтому чаще всего K_L и растворимость солей увеличиваются с ростом температуры.

Если $\Delta_r H^0_{\text{растворения}} < 0$ (реакция экзотермическая), то K_L и растворимость соли будут уменьшаться с ростом температуры. Пример – CH_3COOAg

Значения K_L при 298 К определены для многих солей точно и занесены в таблицы

Расчет K_L по данным о растворимости вещества в воде

Пример 1.

Растворимость AgCl в воде при 298 К составляет $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Определите K_L (AgCl).



В насыщенном растворе $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = L = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

$$K_L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

Пример 2.

Растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в воде составляет $7,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Определите K_L ($\text{Fe}(\text{OH})_2$).



В насыщенном растворе $[\text{Fe}^{2+}] = L = 7,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л. $[\text{OH}^-] = 2[\text{Fe}^{2+}] = 1,54 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

$$K_L = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-15}$$

Растворимость – количество **вещества**.

При растворении **1 моль** $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуется **1 моль** Fe^{2+} и **2 моль** OH^-

Растворимость – количество **вещества**.

При растворении **1 моль** $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуется **1 моль** Fe^{2+} и **2 моль** OH^-

Поэтому в насыщенном растворе $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $[\text{Fe}^{2+}] = L$, $[\text{OH}^-] = 2L$

В общем случае: $M_x A_{y(\text{ТВ})} = xM^{y+}_{(\text{р-р})} + yA^{x-}_{(\text{р-р})}$

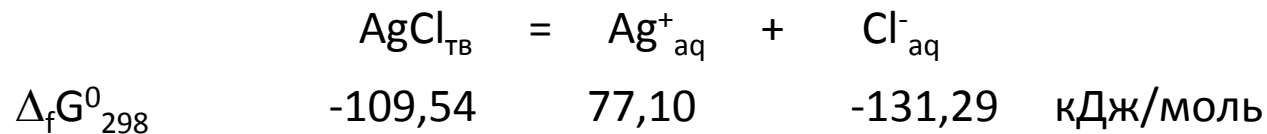
$$L = [\text{M}^{y+}]/x = [\text{A}^-]/y$$

$$K_L = x^x L^x y^y L^y$$

$$L = \sqrt[x+y]{\frac{K_L}{x^x y^y}}$$

Формулы применимы только, если в растворе нет других ионов

Расчет K_L из термодинамических данных



$$\Delta_r G^0_{298} = -131,29 + 77,10 - (-109,54) = 55,35 \text{ кДж}$$

Обратите внимание - $\Delta_r G^0_{298} < 0$

$$K_{L(298)} = e^{\frac{-\Delta_r G^0_{298}}{RT}} = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ (табличное значение - } 1,7 \cdot 10^{-10}\text{)}$$

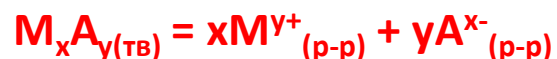
Условие осаждения (растворения осадка).

Будет ли осаждаться (растворяться) осадок труднорастворимого соединения при заданных концентрациях ионов в растворе \equiv **определить направление процесса.**

$$\Delta_r G_T = RT \ln \frac{\Pi}{K}$$

$\Delta_r G_T < 0$ ($\Pi < K$) процесс идет в сторону продуктов

$\Delta_r G_T > 0$ ($\Pi > K$) процесс идет в сторону реагентов



$$K = K_L = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

$$\Pi = C_M^x \cdot C_A^y$$

Если $\Pi > K_L$, осадок (реагент) будет образовываться, если $\Pi < K_L$ осадок будет растворяться (или не будет образовываться, если его нет).

Будет ли выпадать осадок AgCl ($K_L = 1,7 \cdot 10^{-10}$) при смешивании равных объемов

0,02 М NaCl и 0,02 М AgNO₃

$2 \cdot 10^{-6}$ М NaCl и $2 \cdot 10^{-6}$ М AgNO₃

$$\Pi = 0,01 \cdot 0,01 = 10^{-4}$$

ДА.

$$\Pi = 10^{-6} \cdot 10^{-6} = 10^{-12}$$

НЕТ.

Влияние общих ионов

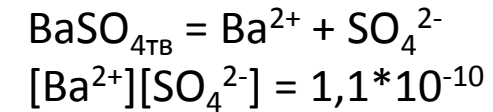
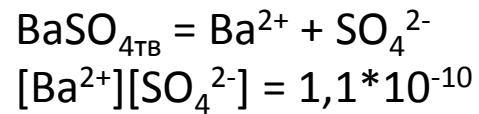
Труднорастворимая + хорошо растворимая соль

BaSO₄ в воде

$$K_L(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

BaSO₄

в растворе 0,01 M Na₂SO₄



Уравнение электронейтральности для раствора

$$2[\text{Ba}^{2+}] = 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

$$2[\text{Ba}^{2+}] + [\text{Na}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Na}^+] = 0,02 \text{ моль/л}$$

$$L = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \neq [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ba}^{2+}] + 0,01$$

$$[\text{Ba}^{2+}] ([\text{Ba}^{2+}] + 0,01) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

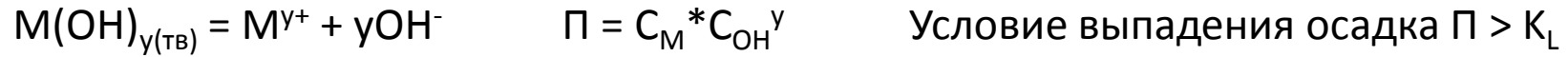
$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$L = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Добавление растворимой соли с общим ионом снижает растворимость труднорастворимой соли.

Влияние общих ионов в случае труднорастворимых гидроксидов металлов.



$$C_M * C_{OH}^y > K_L \quad \lg C_M + y \lg C_{OH} > \lg K_L \quad C_{OH^-} = K_w / C_{H^+} \quad \lg C_{OH^-} = \lg K_w + pH$$

$$\lg C_M + y \lg K_w + y pH > \lg K_L$$

$$pH > \frac{1}{y} \lg K_L - \lg K_w - \frac{1}{y} \lg C_M$$

pH при котором **будет осаждаться** труднорастворимый гидроксид металла.

Пример. Концентрация железа в воде из артезианских скважин может достигать 10^{-4} моль/л. Каким должен быть pH этой воды, чтобы не образовывалось осадков гидроксидов железа. $K_L(Fe(OH)_2) = 8 * 10^{-16}$, $K_L(Fe(OH)_3) = 6,3 * 10^{-38}$.

Рассмотрим оба случая:

$$\text{Для } Fe(OH)_2 \quad pH > \frac{1}{2} * (-15,1) + 14 - \frac{1}{2} * (-4) \quad pH > 10,45 \text{ (будет осаждаться)}$$

$$pH < 10,45 \text{ (не будет осаждаться)}$$

$$\text{Для } Fe(OH)_3 \quad pH > \frac{1}{3} * (-37,2) + 14 - \frac{1}{3} * (-4) \quad pH > 2,93 \text{ (будет осаждаться)}$$

$$pH < 2,93 \text{ (не будет осаждаться)}$$

Т.е. если артезианская вода не содержит кислотных добавок – $Fe(OH)_3$ должен выпадать в осадок

Влияние общих ионов в случае труднорастворимых гидроксидов металлов.

Оценить растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_L = 6,3 \cdot 10^{-38}$) в воде.

$$L = \sqrt[x+y]{\frac{K_L}{x^x y^y}} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Что неверно в этих рассуждениях?

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л, } [\text{OH}^-] = 6,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Для труднорастворимых гидроксидов металлов – нельзя забывать про автопротолиз.

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-38}$$

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

$$[\text{H}^+] + 3[\text{Fe}^{3+}] = [\text{OH}^-]$$

Решать систему уравнений:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 6,3 \cdot 10^{-38} / [\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-]$$

$$\frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} + 3 \frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{[\text{OH}^-]^3} = [\text{OH}^-]$$

Или приближенно - предположим, что концентрация $[\text{Fe}^{3+}]$ мала по сравнению с $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$.

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

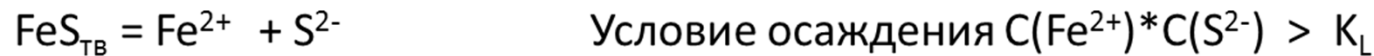
$$[\text{Fe}^{3+}] = 6,3 \cdot 10^{-38} / [\text{OH}^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

Приближение верно

$$L = 6,3 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л}$$

Влияние pH на растворимость и осаждение солей слабых кислот

Пример 1. При каком pH начнет осаждаться осадок FeS при действии H₂S с C = 0,001 М на раствор FeCl₂ в котором концентрация Fe²⁺ равна 0,1 М. K_L(FeS) = 5*10⁻¹⁸



Учтем, что для H₂S можно записать следующее:

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,1 * 10^{-7} * 3,63 * 10^{-12} = 4 * 10^{-19}$$

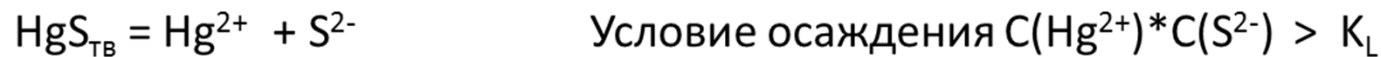
$[\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{S}]4 * 10^{-19}}{[\text{H}^+]^2}$ - концентрация сульфид-иона в растворе сероводорода с заданной концентрацией H₂S и pH.

$$C(\text{Fe}^{2+}) * C(\text{S}^{2-}) = C(\text{Fe}^{2+}) * \frac{C(\text{H}_2\text{S}) 4 * 10^{-19}}{[\text{H}^+]^2} > K_L$$

$$[\text{H}^+]^2 < C(\text{Fe}^{2+}) C(\text{H}_2\text{S}) \frac{4 * 10^{-19}}{5 * 10^{-18}} \quad [\text{H}^+] < 2,8 * 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} > 2,55$$

Пример 2. При каком pH начнет осаждаться осадок HgS при действии H₂S с C = 0,001 М на раствор Hg(NO₃)₂ с концентрацией 0,1 М. K_L(HgS) = 1,6*10⁻⁵²



Учтем, что для H₂S можно записать следующее:

$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,1 * 10^{-7} * 3,63 * 10^{-12} = 4 * 10^{-19}$$

$[\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{S}] 4 * 10^{-19}}{[\text{H}^+]^2}$ - концентрация сульфид-иона в растворе сероводорода с заданной концентрацией H₂S и pH.

$$C(\text{Hg}^{2+}) * C(\text{S}^{2-}) = C(\text{Hg}^{2+}) * \frac{C(\text{H}_2\text{S}) 4 * 10^{-19}}{[\text{H}^+]^2} > K_L$$

$$[\text{H}^+]^2 < C(\text{Hg}^{2+}) C(\text{H}_2\text{S}) \frac{4 * 10^{-19}}{1,6 * 10^{-52}} \quad [\text{H}^+] < 5 * 10^{14} \text{ моль/л}$$

Т.е. при любой концентрации [H⁺], которую можно создать реально – HgS будет осаждаться.

Пример 3. Оценить растворимость NiS в воде (считая pH = 7 постоянным)

а) без учета гидролиза сульфид-иона.

б) с учетом гидролиза сульфид-иона по первой ступени.

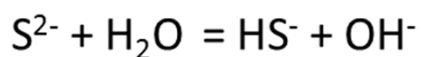
$$K_L(\text{NiS}) = 2 \cdot 10^{-28}, K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 1.0 \cdot 10^{-7}; K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 3.6 \cdot 10^{-12}$$

а) $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] = L = \sqrt{K_L} = \mathbf{1,4 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}}$

б) Учитываем равновесия:



$$K_L = [\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-28}$$



$$K_{h2} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = K_w/K_{a2} = 2,7 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] = L$$

Поскольку количество Ni^{2+} в растворе должно быть равно суммарному количеству всех форм, содержащих S^{2-} .

$$[\text{Ni}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] + \frac{K_{h2}}{[\text{OH}^-]} [\text{S}^{2-}] = [\text{S}^{2-}] \left(1 + \frac{K_{h2}}{[\text{OH}^-]}\right) \quad [\text{S}^{2-}] = [\text{Ni}^{2+}] / \left(1 + \frac{K_{h2}}{[\text{OH}^-]}\right)$$

$$K_L = [\text{Ni}^{2+}]^2 / \left(1 + \frac{K_{h2}}{[\text{OH}^-]}\right)$$

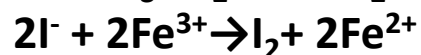
$[\text{Ni}^{2+}] = L = \mathbf{2,3 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}}$

При расчетах равновесных концентраций в растворах труднорастворимых гидроксидов или труднорастворимых солей слабых кислот необходимо **не забывать** про наличие других равновесий в растворе (автопротолиз, гидролиз анионов)

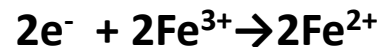
Окислительно – восстановительные реакции

Основные понятия

Окислительно-восстановительная реакция - реакция с переносом электронов с одной частицы на другую.



Окисление – процесс отдачи электронов **Восстановление** – процесс приема электронов

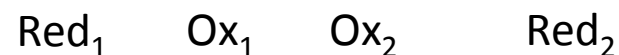
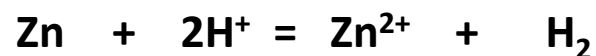
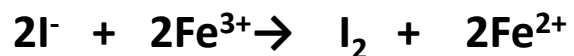


Восстановитель – частица,
отдающая электроны

Окислитель – частица,
принимающая электроны

Окислитель (Ox₁), принимая электроны, превращается в **восстановленную (Red₁)** форму, которая может отдавать электроны

Восстановитель (Red₂), отдавая электроны, превращается в **окисленную (Ox₂)** форму, которая может принимать электроны.



Окислительно-восстановительная сопряженная пара.

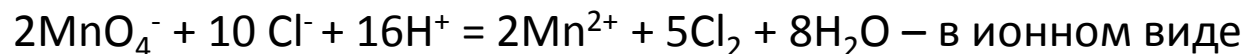
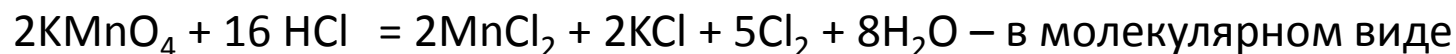
Всегда записывается в виде Ox/Red: $\text{I}_2/2\text{I}^-$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Zn^{2+}/Zn , $2\text{H}^+/\text{H}_2$

Окислительно-восстановительная полуреакция.

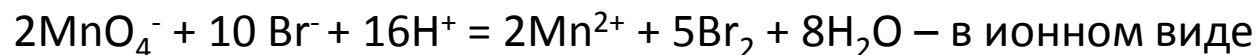
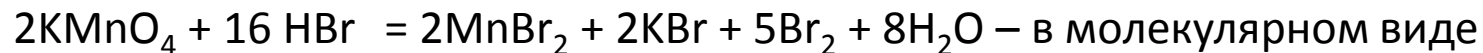
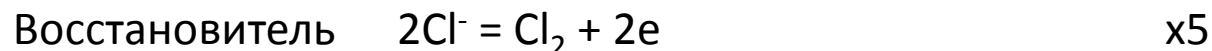
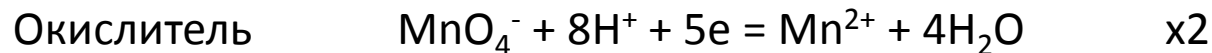
Окислительно-восстановительная реакция – всегда 2 процесса.

1. Окисление ($\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1$)
2. Восстановление ($\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_2$)

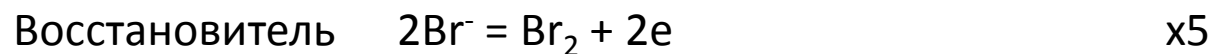
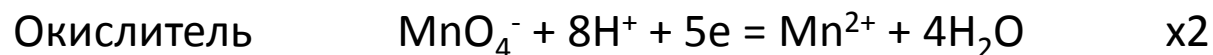
Каждый из процессов можно записать в виде полуреакции: $\text{Ox} + ze = \text{Red}$



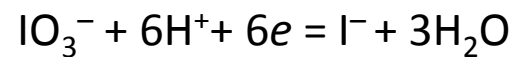
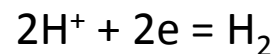
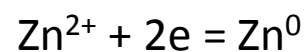
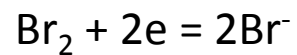
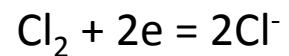
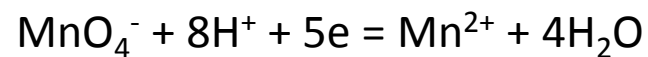
Полуреакции:



Полуреакции:



Стандартная форма записи полуреакций

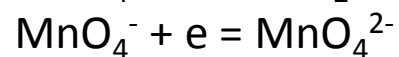
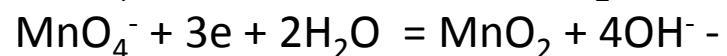
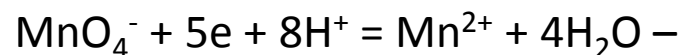


Именно для такой формы записи табулированы термодинамические данные

Окислительно-восстановительная сопряженная пара.

Одному Ox_1 (или восстановителю) могут отвечать разные восстановленные или окисленные формы.

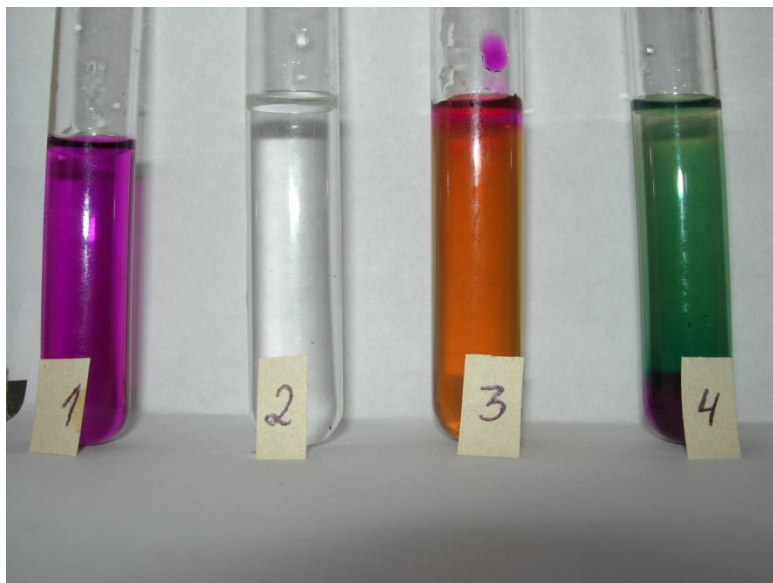
Например: $KMnO_4$ в роли окислителя может принимать разное количество e .



в кислой среде

в нейтральной среде

в сильнощелочной среде



MnO_4^- - фиолетовый (1)

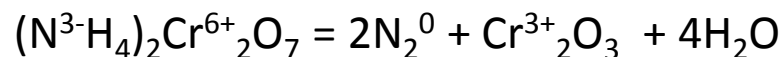
Mn^{2+} - бесцветный (2)

MnO_2 - коричневый (рыжий) раствор или осадок (3)

MnO_4^{2-} - зеленый (4)

Типы О-В реакций

1. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. Например:

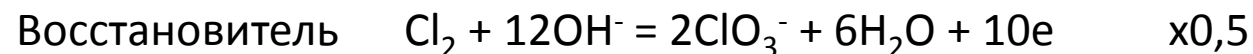


2. Реакции межмолекулярного окисления-восстановления.

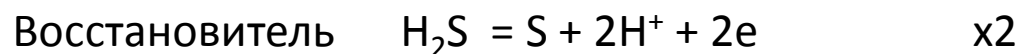
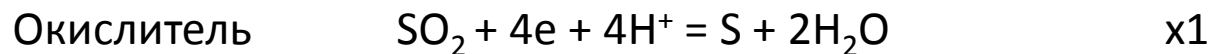
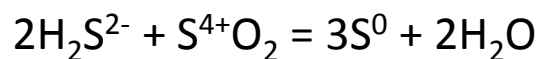
а) разные элементы меняют степень окисления в Ox и Red.

б) один элемент меняет степень окисления.

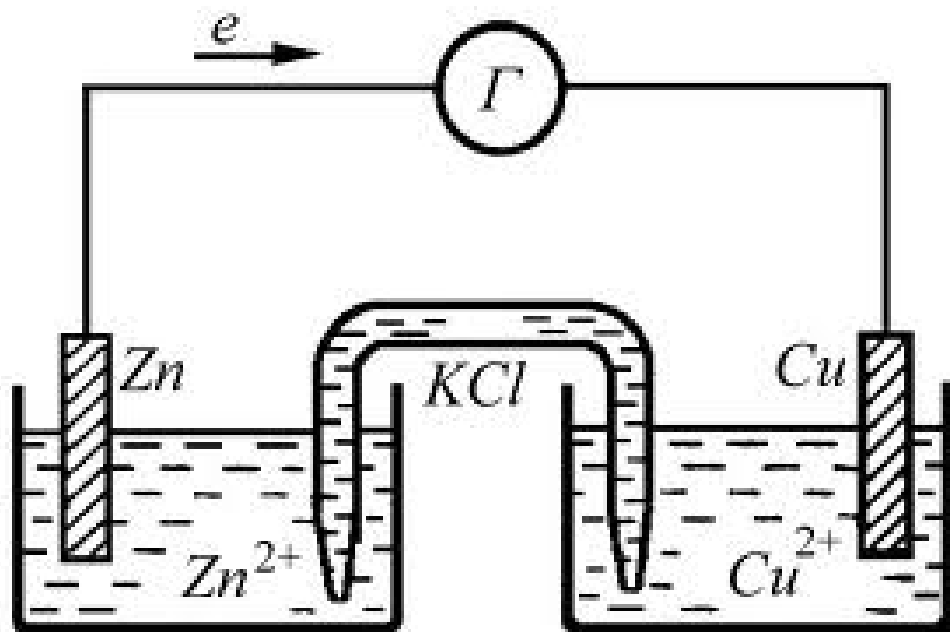
Диспропорционирование.



Конпропорционирование.

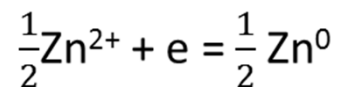


Гальванический элемент Якоби -Даниэля

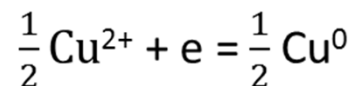


Электрод – часть электрохимической системы, включающая проводник и окружающий его раствор (обязательно наличие сопряженной Ох/Red пары).

В стандартных условиях ($C = 1M$) Cu^{2+} будет окислителем (восстанавливается - принимает электроны), Zn - будет восстановителем (окисляется – отдает электроны).



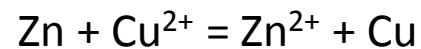
$$\Delta_r G^0_{298}(Zn^{2+}/Zn) = 73,58 \text{ кДж}$$



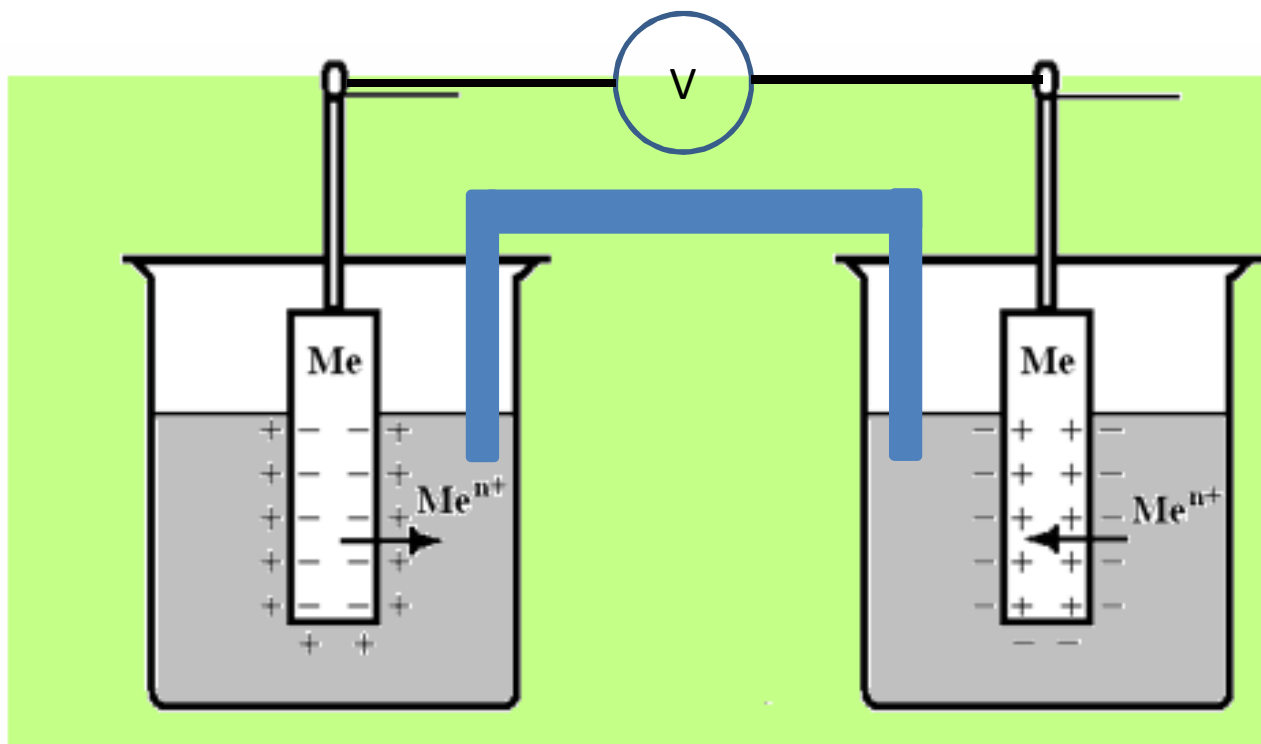
$$\Delta_r G^0_{298}(Cu^{2+}/Cu) = - 32,78 \text{ кДж}$$

Электрод на котором происходит процесс восстановления – **катод**.

Электрод, на котором происходит процесс окисления – **анод**.

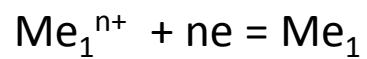


Электродный потенциал. ЭДС

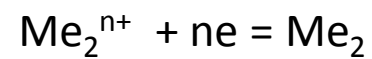


Электродвижущая сила

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}}$$



$$E_1 \neq E_2$$



$E_{\text{катод}} > E_{\text{анод}}$ по определению электродов

При соединении двух электродов с разным потенциалом, возникает ЭДС, которую можно измерить экспериментально.

Связь ЭДС элемента с $\Delta_r G$

Пусть E_1 – потенциал катода, E_2 – потенциал анода. $\Delta E = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}} = E_1 - E_2$.

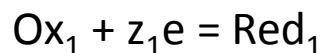
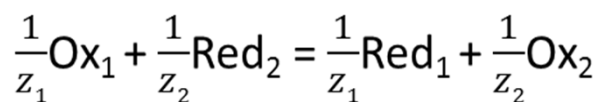
Если электроды замкнуть через нагрузку, то под действием ЭДС будет совершаться работа по переносу электронов. $W = q \Delta E$

Для 1 моль электронов заряд численно равен числу Фарадея $q = 96484$ Кл/моль.

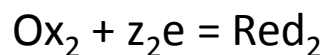
Работа переноса 1 моль электронов.

$$W = F \cdot \Delta E$$

Для равновесного электрохимического процесса (очень медленно – бесконечно малый ток разрядки) полезная работа $W = - \Delta_r G$



$$\Delta_r G(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$$



$$\Delta_r G(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$$

$$\Delta_r G = - W = -F \cdot (E_1 - E_2) = \frac{1}{z_1} \Delta_r G(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - \frac{1}{z_2} \Delta_r G(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$$

Для реакции в расчете на 1 моль электронов

Связь электродного потенциала с $\Delta_r G$

$$E_1 - E_2 = -\frac{1}{Fz_1} \Delta_r G(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - \left(-\frac{1}{Fz_2} \Delta_r G(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)\right)$$

$$E = -\frac{1}{Fz} \Delta_r G(\text{Ox}/\text{Red})$$



$$\Delta_r G(\text{Ox}/\text{Red}) = \Delta_r G^0(\text{Ox}/\text{Red}) + RT \ln \Pi$$

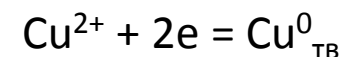
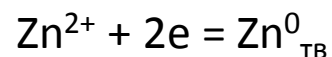
$$E = -\frac{1}{Fz} \Delta_r G(\text{Ox}/\text{Red}) = -\frac{1}{Fz} \Delta_r G^0(\text{Ox}/\text{Red}) - \frac{RT}{Fz} \ln \Pi = E^0 - \frac{RT}{Fz} \ln \Pi$$

Элемент Даниэльса - Якоби

Анод

Катод

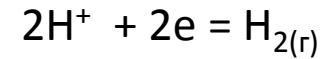
Полуреакции в стандартной записи



$$E_a = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) - \frac{RT}{Fz} \ln (1/C(\text{Zn}^{2+}))$$

$$E_k = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) - \frac{RT}{Fz} \ln (1/C(\text{Cu}^{2+}))$$

Стандартный водородный электрод (СВЭ)



$$E(H^+/H_2) = E^0(H^+/H_2) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(H_2)}{[H^+]^2}$$

$$E^0(H^+/H_2) = 0$$

Стандартный водородный электрод является точкой отсчета электродных потенциалов в электрохимии

Полезная заметка.

$$\ln X = \ln 10 * \lg X = 2,303 \lg X$$

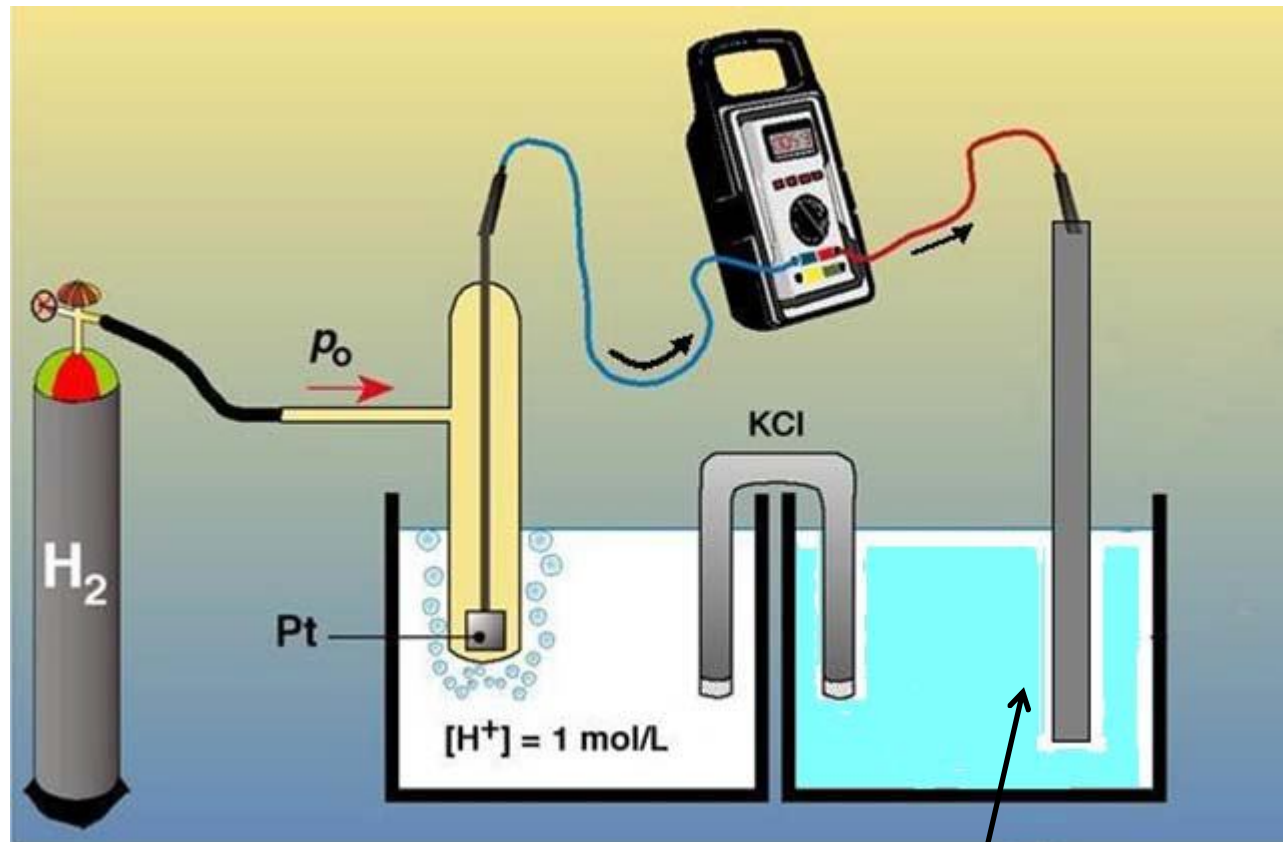
$$\frac{8,31 * 298 * 2,303}{96484} = 0,059$$

$$\frac{RT}{zF} \ln X = \frac{RT}{zF} * 2,303 \lg X$$

При 298 К и $p(H_2) = 1$ атм

$$E(H^+/H_2) = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[H^+]^2} = 0,059 \lg [H^+] = - 0,059 \text{ pH}$$

Определение электродных потенциалов



ЭДС гальванического элемента, один из электродов которого является СВЭ равна потенциалу неизвестного электрода. Нельзя измерить потенциал одного электрода, но можно измерить ЭДС элемента.

Электродный потенциал полуреакции E —это разность электродных потенциалов, возникающая в гальваническом элементе, составленном из стандартного водородного электрода и электрода, в котором протекает исследуемая полуреакция.

При стандартных условиях для всех участвующих в исследуемой реакции частиц и температуре 298 К электродный потенциал полуреакции называется стандартным и обозначается E° .

Полуреакция	E^0 , В
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}^0$	-3,04
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}^0$	-2,36
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}^0$	-0,76
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2^0$	0
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$	0,34
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}^0$	0,80
$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}^0$	1,50

Возрастает окислительная способность Ох
 формы.



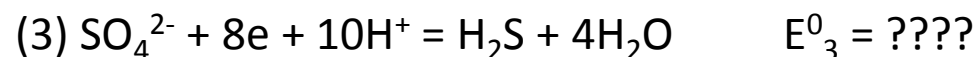
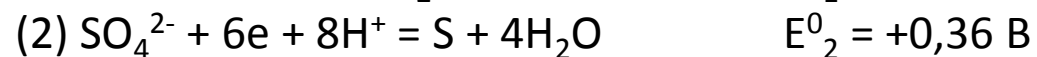
Полуреакция	E^0 , В
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,15
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,59
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2^0$	0
$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	2,87

F_2 , MnO_4^- , Cl_2 , Au^{3+} - проявляют окислительные свойства в водных растворах.

Li^0 , Mg^0 , N_2H_4 , H_3PO_2 , H_3PO_3 - проявляют восстановительные свойства в водных растворах

Таблицы стандартных электродных потенциалов

Расчет стандартного потенциала реакции



(3) = (2) + (1) Реакция (3) является суммой реакций (1) и (2). НО!!!

$E^0_1 + E^0_2 \neq E^0_3$, так как стандартный электродный потенциал приведен к одноэлектронной реакции.

$$\Delta_r G^0_3 = \Delta_r G^0_1 + \Delta_r G^0_2$$

$$\Delta_r G^0(\text{Ox/Red}) = -zFE^0$$

$$\Delta_r G^0_1 = -2FE^0_1$$

$$\Delta_r G^0_2 = -6FE^0_2$$

$$\Delta_r G^0_3 = -8FE^0_3$$

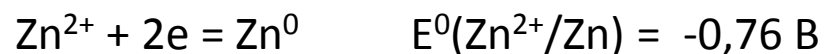
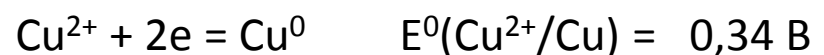
$$8E^0_3 = 2E^0_1 + 6E^0_2$$

$$E^0_3 = (2E^0_1 + 6E^0_2)/8 = 0,305 \text{ В}$$

Оценка направления О-В реакций на основании стандартных потенциалов.



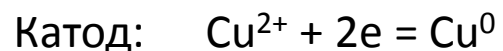
В каком направлении пойдет реакция?



$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

Cu^{2+} будет окислителем,
 Zn^0 - восстановителем

Реальные процессы, которые будут происходить на электродах



катод анод

Ох Red

$$\Delta_r G^0 = -zF \Delta E^0 = -2 \cdot 96484 \cdot 1,1 = -212,2 \text{ кДж} < 0 \text{ – самопроизвольно.}$$

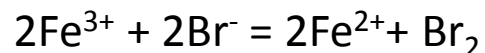
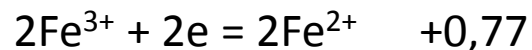
Для обратного процесса $\Delta E^0 < 0$, $\Delta_r G^0 > 0$ не будет самопроизвольным!

Оценка направления О-В реакций на основании стандартных потенциалов.

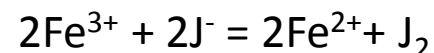
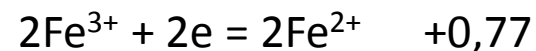
Будет ли FeCl_3 ($E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$)

а) окислять бромид-ион в KBr до Br_2 ($E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,04 \text{ В}$)

б) окислять иодид-ион в KI до I_2 ($E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$)



$$\Delta E^0 = -0,33 \text{ В} \quad \Delta_r G^0 > 0$$



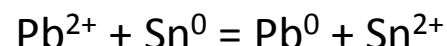
$$\Delta E^0 = +0,23 \text{ В} \quad \Delta_r G^0 < 0$$

Fe^{3+} не будет окислять Br^- ,
наоборот Br_2 может окислять Fe^{2+}

Fe^{3+} будет окислять I^-

ΔE^0 - позволяет только **оценивать** направление Ох-Red реакции. Потому что «0»
- стандартные условия.

Направление протекания Ох-Red реакции.



$$E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ В}$$

$$E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ В}$$

Какой процесс будет происходить при 298 К в системе, содержащей $\text{Pb}_{\text{ТВ}}$, $\text{Sn}_{\text{ТВ}}$ и

а) раствор в котором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 = 1 \text{ М}$

б) раствор в котором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 0,01 \text{ М}$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 = 1 \text{ М}$

Условия протекания реакции:

В сторону продуктов $\Delta_r G < 0$ ($\Delta E > 0$)

В сторону реагентов $\Delta_r G > 0$ ($\Delta E < 0$)

Равновесие $\Delta_r G = 0$ ($\Delta E = 0$)

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \Pi$$

Для реакции, написанной выше, $\Pi = \frac{c(\text{Sn}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})}$, $\Delta E^0 = E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$

$$\Delta E^0 = +0,014 \text{ В}$$

а) $\Pi = 1$, $\Delta E = \Delta E^0 = +0,014 \text{ В}$ – прямой процесс

б) $\Pi = 100$ $\Delta E = \Delta E^0 - 0,0128 \ln 100 = 0,014 - 0,059 = -0,045 \text{ В}$. Обратный процесс.

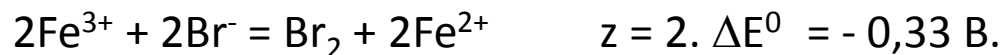
Константа равновесия Ох – Red реакции.

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} \quad \Delta_r G^0 = -zF\Delta E^0 \quad K = e^{\frac{zF\Delta E^0}{RT}}$$

$$\Delta E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K \quad \text{или} \quad \frac{0,059}{z} \lg K \quad \text{при } T = 298 \text{ К.}$$



$$K_{298} = 6,3 \cdot 10^7$$



$$K_{298} = 6,5 \cdot 10^{-12}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \Pi = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{\Pi}{K}$$

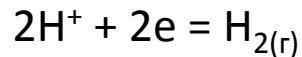
Типы электрохимических электродов

Электроды первого рода – металлические электроды, газовые электроды.

Металлический электрод – на котором происходит полуреакция типа:

$M^{n+} + ne = M^0$ (медный, цинковый, серебряный). Металл электрода является одновременно проводником и компонентом Ox/Red пары.

Газовые электроды – водородный.



Проводником выступает платиновая проволока, которая непосредственно в полуреакции не участвует.

Водородный электрод – стандартная точка отсчета, но неудобен в работе.

Редокс – электроды.

Платиновая проволока, погруженная в раствор, содержащий $FeCl_3$ и $FeCl_2$ будет иметь потенциал, отвечающий паре Fe^{3+}/Fe^{2+}

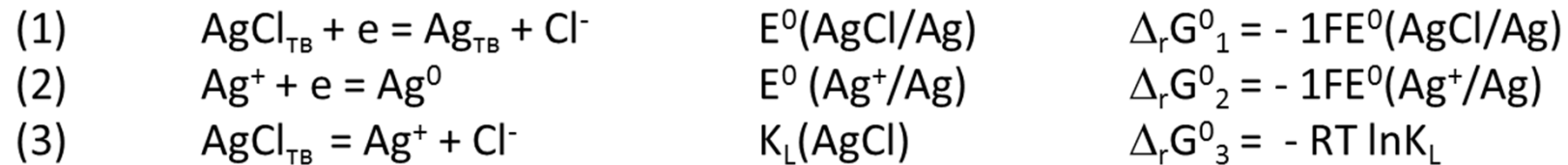
Типы электрохимических электродов

Электроды второго рода – в Ох-Red процессе участвуют металл и его труднорастворимая соль.

Хлосеребряный электрод – серебряная проволока, покрытая тонким слоем AgCl.

$\text{AgCl}_{\text{ТВ}} + e = \text{Ag}_{\text{ТВ}} + \text{Cl}^-$ - электродная реакция.

$E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) - \frac{RT}{1F} \ln C_{\text{Cl}^-}$ уравнение Нернста для хлорсереб. эл-да.

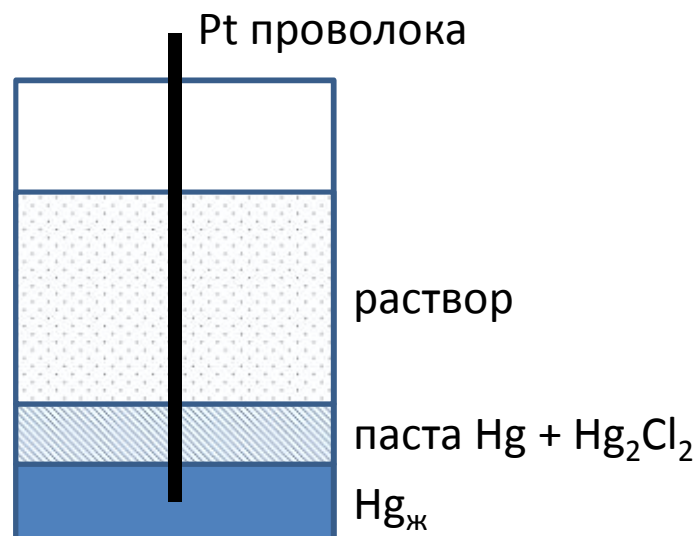


$$(1) = (2) + (3) \quad \Delta_r G^0_1 = \Delta_r G^0_2 + \Delta_r G^0_3$$

$$- F \cdot E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) = - F \cdot E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - RT \ln K_L$$

$$E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + (RT/F) \ln K_L = 0,222\text{В при } 298\text{ К}$$

Электроды второго рода. Каломельный электрод



$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg}^0 + 2\text{Cl}^-$ - электродная реакция.

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - \frac{RT}{1F} \ln C_{\text{Cl}^-}$$

Как и хлорсеребряный – обратимый по аниону, т.е. потенциал электрода определяется концентрацией аниона труднорастворимой соли

$$E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,268 \text{ В.}$$

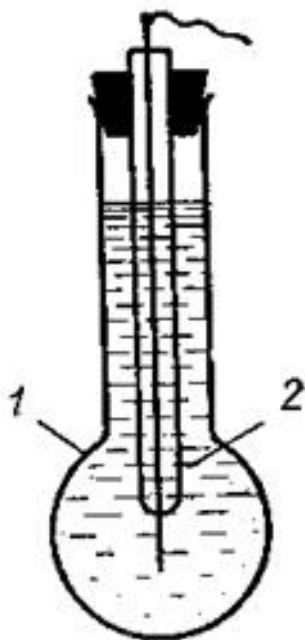
Чаще всего используют насыщенный каломельный электрод – в насыщенном растворе KCl. $E_{\text{НКЭ}} = 0,2438 \text{ В.}$

Потенциалы хлорсеребряного и каломельного электродов относительно водородного – определены с большой точностью. В тоже время их удобнее использовать как **электроды сравнения.**

Ион-селективные электроды

Раствор	Мембрана	Стандартный раствор
$A^+ (C = C_x)$	A^+	$A^+ (C = C^0)$

Мембрана способна пропускать A^+ (или обмениваться с растворами) – нет сопряженной пары Ox/Red, потенциал возникает из-за разных концентраций A^+



Стеклянный электрод

1. Тонкостенная стеклянная мембрана
2. Стандартный раствор



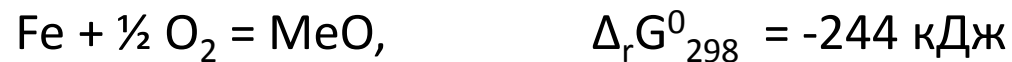
При 298 К $E = 0,059 \lg[H^+] = - 0,059 \text{ pH}$.

Гальванический элемент из хлорсеребряного электрода (**электрод сравнения**) и стеклянного электрода – основной принцип современных pH – метров.

Химическая кинетика

- Предметом изучения хим. кинетики являются:
 1. Скорость хим. реакций;
 2. Факторы, влияющие на скорость хим. реакций;
 3. Пути и закономерности протекания процессов во времени.

Термодинамика отвечает на вопрос о возможности протекания процессов ($\Delta G < 0$), но некоторые термодинамически возможные процессы не наблюдаются при комнатных температурах за относительно короткие промежутки времени.



Т.е. термодинамически образование оксидов ВЫГОДНО (должно происходить самопроизвольно). Но не наблюдается: Zn, Fe – конструкционные материалы, годами устойчивые на воздухе.

Хим. термодинамика – к какому конечному (равновесному) состоянию может прийти система.

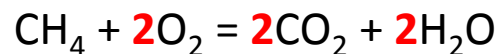
Хим. кинетика – с какой скоростью (за какой промежуток времени) система придет к этому состоянию.

Основные понятия химической кинетики. Стехиометрическое уравнение

$$\sum_{i=1}^l a_i A_i = \sum_{j=1}^l b_j B_j$$

Реагенты Продукты

A_i, B_j – формулы реагентов и продуктов реакции
 a_i, b_j – стехиометрические коэффициенты,
определяют в каких мольных соотношениях
расходуются реагенты и образуются продукты.



В этой реакции на **один моль CH_4** должно
израсходоваться **2 моль O_2** , при этом
образуется **2 моль CO_2** и **2 моль H_2O**

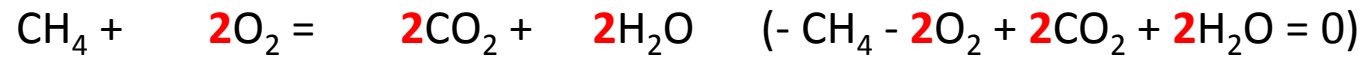
$$\sum_{i=1}^l y_i Y_i = 0$$

Y_i – формулы компонентов реакции
 y_i – стехиометрические коэффициенты,
 $y_i > 0$ для продуктов, $y_i < 0$ для реагентов



Химическая переменная

Степень прохождения процесса можно охарактеризовать изменением числа молей любого из компонентов.



Было (моль):	1	1	1	1
Стало (моль):	0,8	0,6	1,4	1,4
Δn	-0,2	-0,4	0,4	0,4
y_i	-1	-2	2	2
$\Delta n/y_i$	0,2	0,2	0,2	0,2

$$\Delta n = n_{\text{кон}} - n_{\text{нач}}$$

$$d\xi = dn_i/y_i \quad \text{или} \quad \xi = \Delta n_i/y_i$$

ξ - химическая переменная, отражает глубину (степень) протекания процесса. Одинаковая, если определять по любому из компонентов процесса.

Скорость химической реакции – изменение химической переменной во времени

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

Для **гомогенной реакции** чаще используют: $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$

Скорость, отнесенная к единице объема (V – полный объем гомогенной фазы, в которой происходит реакция).

Скорость по компоненту - $v = \frac{dn_i}{dt} \quad v = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt}$

Кинетическая кривая – зависимость концентрации компонента от времени.

$$C_i = f(t)$$

В графическом виде или в аналитическом – уравнение кинетической кривой (если можно определить функцию $f(t)$)

Механизм хим. реакции – совокупность стадий сложного процесса.

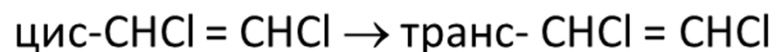
Классификация химических реакций

Простые (**элементарные**) реакции - **одна стадия**.

Механизм элементарной химической реакции совпадает с ее стехиометрическим уравнением.

Мономолекулярная реакция: $A \rightarrow \text{продукты}$

Например:



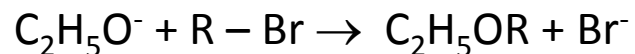
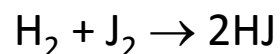
- изомеризация



– диссоциация.

Бимолекулярная реакция: $A + B \rightarrow \text{продукты}$

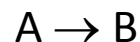
Например:



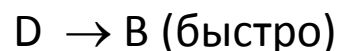
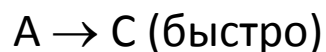
Тримолекулярная реакция: $A + B + C \rightarrow \text{продукты}$

Молекулярность элементарной реакции – число частиц, которые должны одновременно столкнуться. Максимум – три. Природа такова. Тетрамолекулярных элементарных реакций в природе не обнаружено.

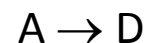
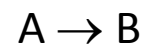
Сложные химические реакции



Последовательные:



Параллельные:

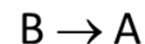
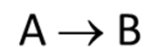


Последовательно – параллельные – сочетают последовательные и параллельные стадии. Для цепочки, включающей последовательные стадии можно выделить **лимитирующую стадию**, если ее скорость значительно меньше, чем скорость остальных стадий.

Обратимые реакции – частный случай сложных реакций. Механизм обратимой реакция состоит из двух стадий – прямая и обратная.



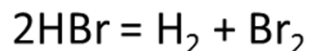
Стадии:



Сложные химические реакции

Фотохимическое разложение HBr

Стехиометрическое уравнение

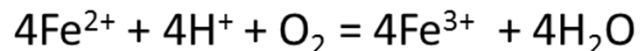


Механизм

- 1) $\text{HBr} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{Br}\cdot$
- 2) $\text{H}\cdot + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}\cdot$
- 3) $\text{Br}\cdot + \text{HBr} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}\cdot$
- 4) $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$
- 5) $\text{Br}\cdot + \text{Br}\cdot \rightarrow \text{Br}_2$

Окисление Fe^{2+} кислородом.

Стехиометрическое уравнение



Механизм

- 1) $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^-$
- 2) $\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\cdot$
- 3) $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$
- 4) $\text{HO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
- 5) $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{OH}\cdot$
- 6) $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$
- 7) $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

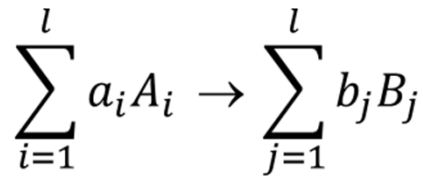
Механизм химической реакции не всегда совпадает со стехиометрическим уравнением, а только в случае **элементарных** химических реакций.

Механизм химической реакции – совокупность **всех** стадий

Кинетическое уравнение

Кинетическое уравнение – уравнение зависимости скорости реакции от концентрации компонентов.

Для элементарных реакций – закон действующих масс (уравнение Гульдберга – Вааге)



Реагенты Продукты

$$V = k \cdot C_{A1}^{a1} \cdot C_{A2}^{a2} \cdot C_{A3}^{a3} \dots$$

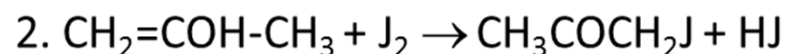
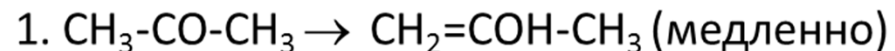
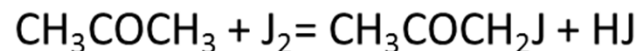
константа скорости

Скорость элементарной реакции пропорциональна концентрациям реагентов

Для сложных реакций – кинетическое уравнение может не совпадать с формальным ЗДМ

Стехиометрическое уравнение

Механизм



$V = k \cdot C(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$ – не зависит от концентрации J_2 .

Порядок реакции

$$V = k \cdot C_{A1}^{a1} \cdot C_{A2}^{a2} \cdot C_{A3}^{a3} \dots$$

a1 – порядок по компоненту A1
a2 – порядок по компоненту A2
и т.д.

Порядок по компоненту – показатель степени, с которым концентрация этого компонента входит в кинетическое уравнение.

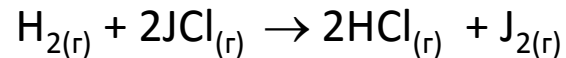
Суммарный порядок реакции – сумма порядков по компонентам.

Для элементарных реакций – суммарный порядок совпадает с молекулярностью.



Бимолекулярная элементарная реакция – реакция второго порядка.

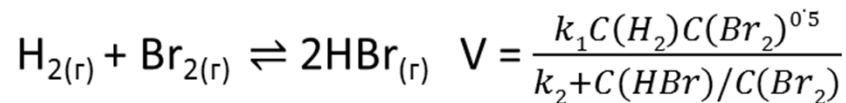
Для сложных реакций – суммарный порядок может не совпадать.



Сложная реакция – реакция второго порядка.

$$V = k \cdot C(H_2) \cdot C(JCl)$$

Кажущаяся
константа скорости



невозможно в общем виде сказать про порядок реакции

Кинетическое уравнение отражает механизм химической реакции, а не ее формальную стехиометрию.

Механизм химической реакции совпадает со стехиометрией, а кинетическое уравнение с ЗДМ согласно стехиометрии – **только для элементарных реакций.**

Экспериментальное изучение кинетики химических реакций.

Метод отбора проб – через определенные промежутки времени отбираются и анализируются. Пригоден только для медленных реакций (время прохождения – часы).

Физико-химические методы – ИК, ЭПР, ЯМР, электронная спектроскопия. Позволяют следить за реакцией *in situ* («на месте» – лат.). Пригодны для относительно быстрых реакций (время прохождения – минуты, часы).

Для быстрых реакций приходится использовать специальные методы – резкая охлаждение, *stop-flow*.

Закон Аррениуса

Установлен как эмпирическая зависимость скорости реакции от температуры.

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k_0 – предэкспоненциальный множитель.

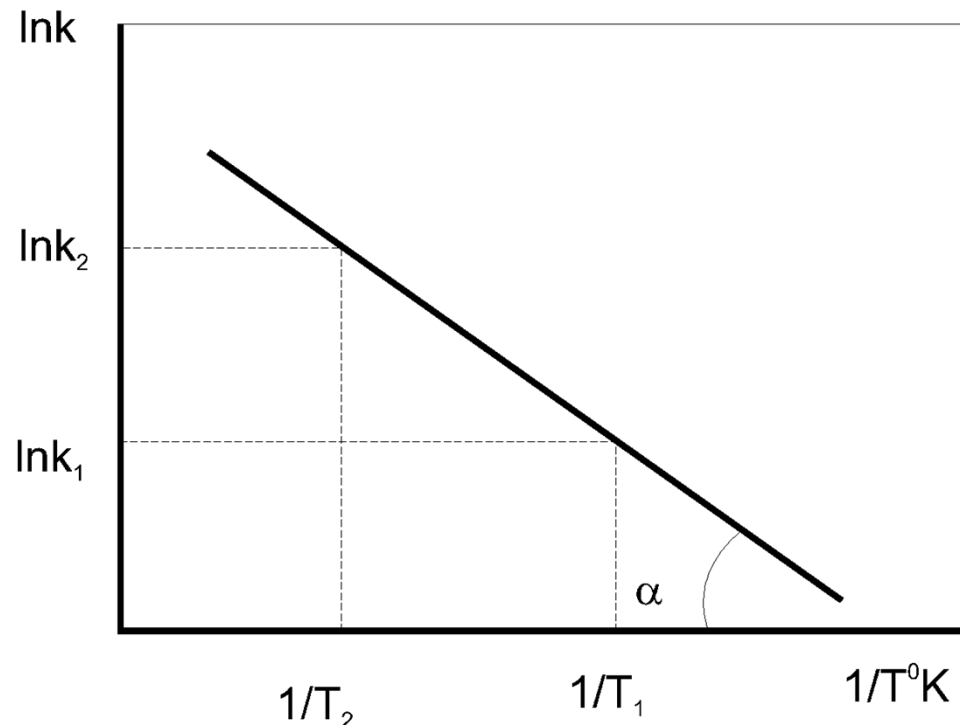
E_a – энергия активации.

$k_0, E_a \neq f(T)$.

Измерение константы скорости при разных температурах позволяет найти параметры температурной зависимости.

$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$. Если построить в координатах $\ln k - 1/T$ должна получиться прямая.

$$\operatorname{tg} \alpha = -E_a/R$$



Формальная кинетика химических реакций

Необратимые или обратимые реакции.

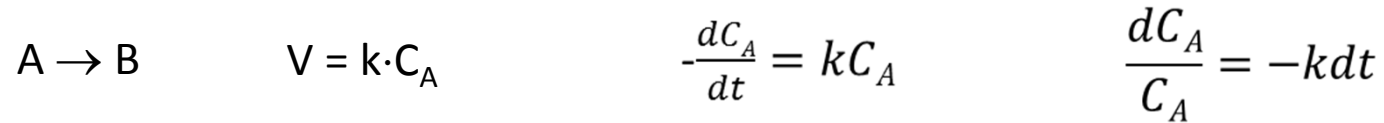
Хим. термодинамика – любая реакция, включающая компоненты в фазах переменного состава, обратима. Есть K – константа равновесия.

Хим. кинетика – скорость обратной реакции может быть очень маленькой (невозможно измерить). Многие реакции, обратимые с точки зрения термодинамики можно рассматривать, как необратимые (односторонние) с точки зрения кинетики.

Если $K \gg 1$ - реакция односторонняя – прямая.

Если $K \ll 1$ – реакция односторонняя – обратная.

Односторонняя реакция первого порядка



Начальная концентрация $C_A = C_0$ при $t = 0$.

$$\int_{C_0(t=0)}^{C(t)} \frac{dC_A}{C_A} = - \int_{t=0}^t kdt \quad \ln C_A(t) - \ln C_0 = -kt$$

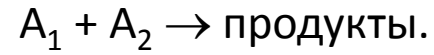
$$C_A(t) = C_0 e^{-kt} \quad \text{Текущая концентрация реагента экспоненциально падает.}$$

$$X = C_0 - C_A(t) - \text{прореагировавшее количество. } X = C_0 (1 - e^{-kt})$$

$$\text{Глубина превращения } X/C_0 = 1 - e^{-kt}$$

$$\text{Размерность константы} - \frac{1}{c}$$

Односторонняя реакция первого порядка для сложных реакций

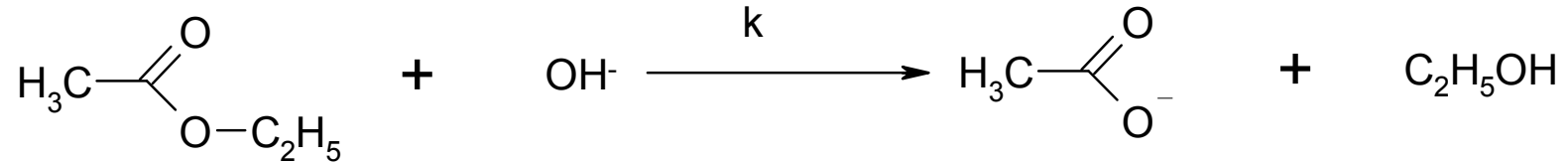


$$\begin{aligned} \text{Если } C_{A_2} \gg C_{A_1}, \text{ то} \\ V &= k \cdot C_{A_2} \cdot C_{A_1} = k_{\text{набл}} \cdot C_{A_1} \\ k_{\text{набл}} &= k \cdot C_{A_2} \end{aligned}$$

$$V = k C_{A_1} \cdot C_{A_2} = k_{\text{набл}} C_{A_1} = k' C_{A_1}$$

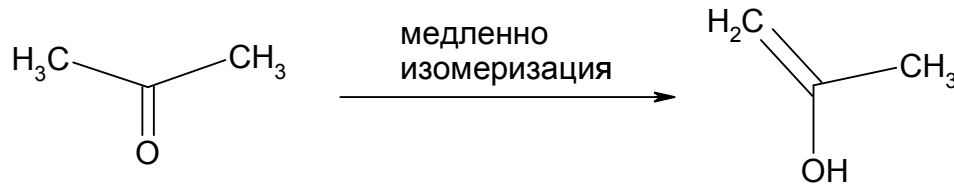
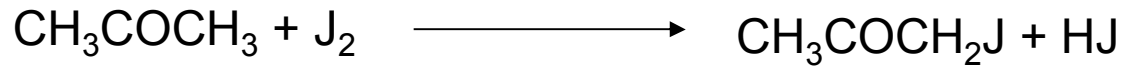
$$C_{A_1}(t) = C_{A_1}^0 e^{-k't}$$

Щелочной гидролиз эфира

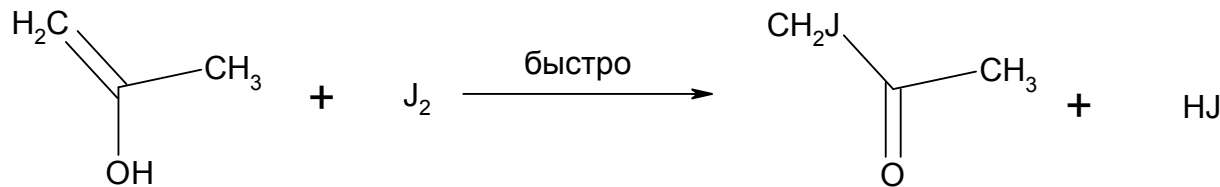


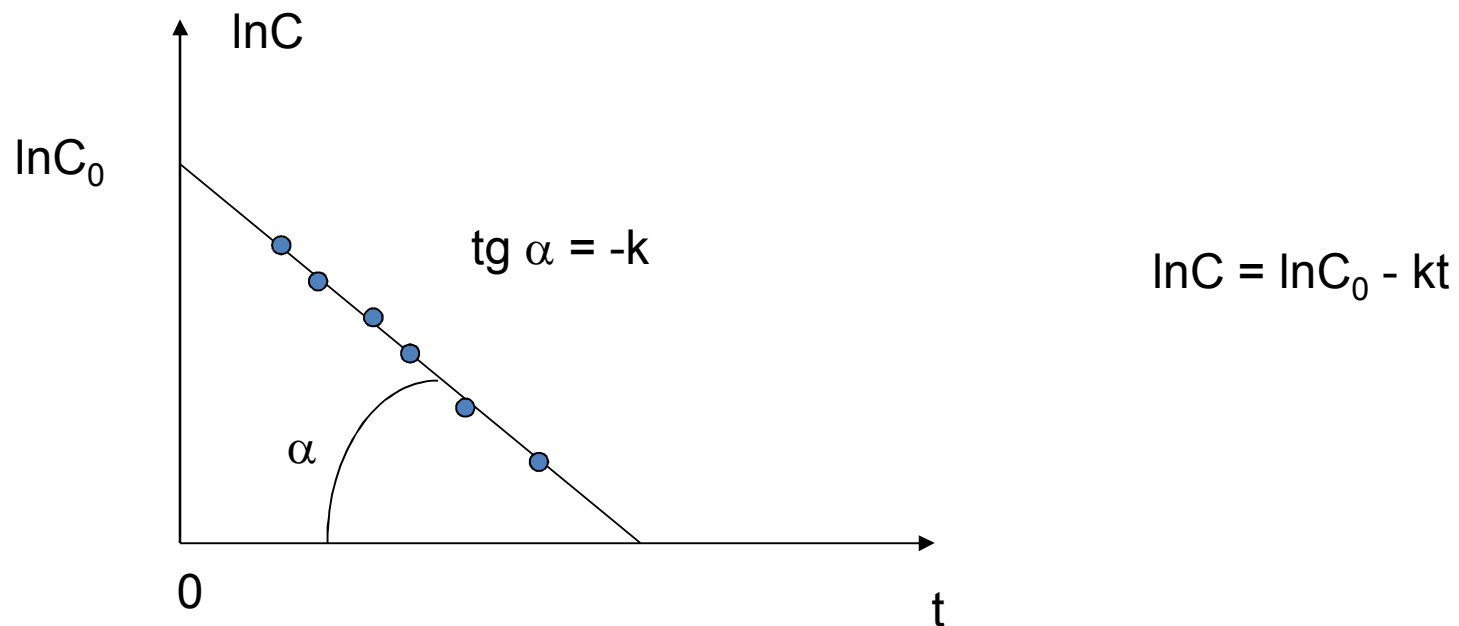
В буферном растворе $\text{pH} = \text{const}$, $C_{\text{OH}^-} = \text{const}$, $V = k_{\text{набл}} C_{\text{эфира}}$

Иодирование ацетона



Лимитирующая стадия
 $V = k \cdot C_{\text{ацетон}}$





Линейная анаморфоза, если много точек

Время полупревращения: $C = C_0/2$.

$$C_0/2 = C_0 e^{-kt}$$

$$\underline{\underline{t_{1/2} = \ln 2/k = 0,693/k}}$$

Для реакции первого порядка время полупревращения не зависит от начальной концентрации

Среднее время жизни частицы в реакции первого порядка.

$n = n_0 e^{-kt}$ зависимость числа частиц от времени

$dn = -kn_0 e^{-kt} dt$ число частиц, которое распадется в интервале $t - t+dt$

$$t_{\text{среднее}} = \frac{1}{n_0} \int_0^{\infty} t dn = \frac{1}{n_0} \int_0^{\infty} t (kn_0 e^{-kt}) dt$$

$$t_{\text{среднее}} = 1/k$$

Односторонние реакции второго порядка

2A → продукты

$$\frac{dC_A}{dt} = -2kC_A^2$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC_A}{C_A^2} = -\int_0^t 2k dt$$

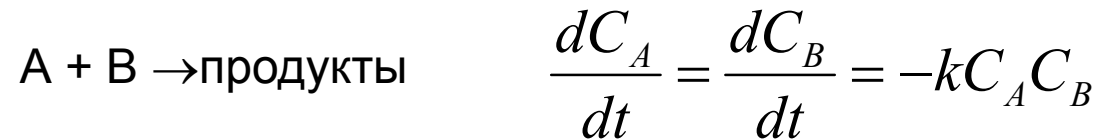
$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = 2kt$$

$$C = \frac{C_0}{(1 + 2ktC_0)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2kC_0}$$

Размерность константы – $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$

Односторонние реакции второго порядка



1 случай. $C_0(A) = C_0(B)$. В этом случае концентрации C_A и C_B одинаковые в любой момент времени.

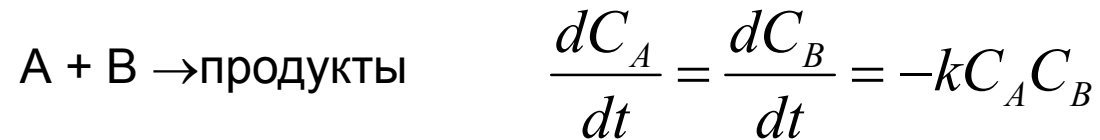
$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^2 \quad \int_{C_0}^C \frac{dC_A}{C_A^2} = -\int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad C = \frac{C_0}{(1 + ktC_0)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

Время полуреакции зависит от начальной концентрации

Односторонние реакции второго порядка



2 случай. $C_0(A) \neq C_0(B)$. Удобнее записывать через глубину превращения:
 $C_A = C_A^0 - x$, $C_B = C_B^0 - x$

$$\frac{dx}{dt} = k(C_A^0 - x)(C_B^0 - x) \quad \frac{C_A^0 - x}{C_B^0 - x} = \frac{C_A^0}{C_B^0} e^{-kt(C_B^0 - C_A^0)}$$

Если $C_B^0 \gg C_A^0$

$$C_A^0 - x = C_A = C_A^0 e^{-kt(C_B^0)}$$

Псевдопервый порядок реакции

Обратимые реакции 1 порядка.



$$\frac{dC_A}{dt} = -k_+ C_A + k_- C_B = -\frac{dC_B}{dt}$$

В состоянии равновесия $dC_A/dt = dC_B/dt = 0$

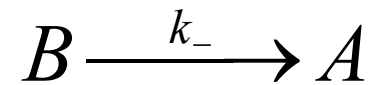
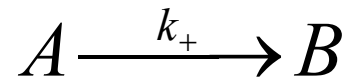
Прямой и обратный процесс идут с одинаковыми скоростями

$$k_+ \overline{C_A} = k_- \overline{C_B}$$

$$\frac{k_+}{k_-} = \frac{\overline{C_B}}{\overline{C_A}} = K$$

K - Константа равновесия обратимой реакции

Обратимые реакции 1 порядка.

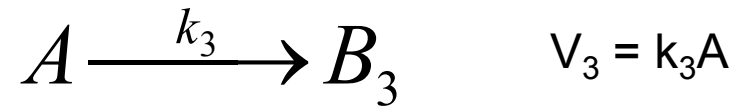
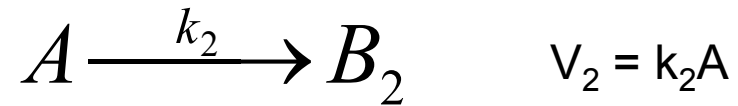


$$\frac{dC_A}{dt} = -k_+ C_A + k_- C_B = -\frac{dC_B}{dt} \quad \text{Если } C_B^0 = 0, \text{ то } C_A + C_B = C_A^0$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_+ C_A + k_- (C_A^0 - C_A) = k_- C_A^0 - (k_+ + k_-) C_A$$

$$\overline{C_A} = C_A^0 \frac{1}{K+1} \quad C_A = \overline{C_A} + *(C_A^0 - \overline{C_A})e^{-(k_+ + k_-)t}$$

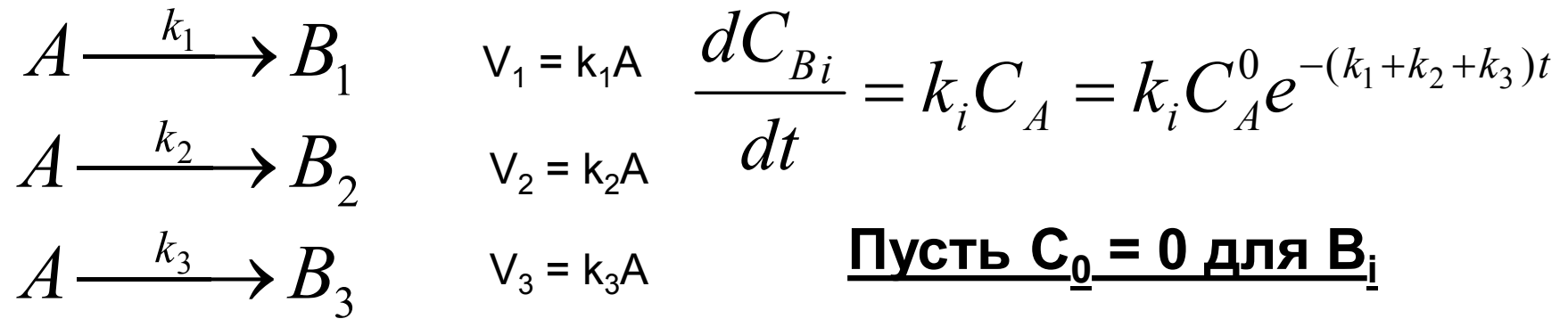
Параллельные односторонние реакции



$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A - k_2 C_A - k_3 C_A = -(k_1 + k_2 + k_3) C_A$$

$$C_A = C_A^0 e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}$$

Параллельные односторонние реакции



$$C_{B_i} = \frac{k_i}{(k_1 + k_2 + k_3)} C_A^0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t}$$

$$C_{B_1} : C_{B_2} : C_{B_3} = k_1 : k_2 : k_3$$