

# **ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГАЗАХ И РАСТВОРАХ**

## **Химическое равновесие. Условия химического равновесия**

При исследовании растворения направление химической реакции зависит от давления газа и концентрации раствора и при определенных значениях этих величин реакция может прекратиться, не дойдя до конца, или даже пойти в обратном направлении.

Подобные же явления наблюдаются и в ряде других химических реакций. Отсюда следует, что химические реакции обратимы: наряду с химическим взаимодействием исходных веществ (прямая реакция) протекает химическое взаимодействие между образующимися продуктами (обратная реакция), в результате которого вновь образуются исходные вещества.

При протекании процесса скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной увеличивается. Через некоторое время после начала реакции эти скорости сравниваются и наступает состояние химического равновесия, при котором состав системы остается неизменным во времени при условии постоянства внешних условий.

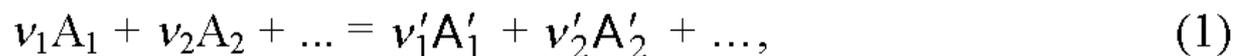
При этом речь идет о неизменности системы в макроскопическом смысле в самой системе протекают прямые и обратные реакции, но их скорости одинаковы, т.е. равновесие является динамическим и подвижным. Изменение внешних условий смещает это равновесие в ту или другую сторону, а восстановление этих условий возвращает систему в первоначальное состояние равновесия.

Если равновесие является истинным, то бесконечно малое изменение внешних условий приводит к бесконечно малым изменениям в состоянии системы. Таким образом, химические реакции могут протекать вблизи состояния равновесия как термодинамически равновесные процессы и к ним можно применять общие условия термодинамического равновесия.

Изменение энергии Гиббса системы, в которой протекает химическая реакция, определяется уравнением:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i.$$

Но в химической реакции изменения числа молей компонентов  $dn_i$  не являются независимыми, а связаны между собой стехиометрическими коэффициентами. Запишем уравнение произвольной химической реакции в форме



где  $v_i$  и  $v'_i$  - стехиометрические коэффициенты исходных веществ  $A_i$  и продуктов реакции  $A'_i$ .

Изменения числа молей  $dn_i$ , участвующих в реакции веществ пропорциональны стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции, взятым со знаком минус для исчезающих веществ и со знаком плюс – для образующихся:

$$-\frac{dn_1}{v_1} = -\frac{dn_2}{v_2} = \dots = \frac{dn'_1}{v'_1} = \frac{dn'_2}{v'_2} = \dots = d\chi. \quad (2)$$

Для всех участников реакции отношения  $dn_i/v_i$  одинаковы и могут быть представлены в форме дифференциала некоторой величины  $\chi$ . Эта величина называется *химической переменной*, или *числом пробегов* химической реакции (*степенью продвижения* реакции).

Она показывает массу каждого компонента, вступившего в реакцию к данному моменту времени и измеренную в эквивалентных единицах, отвечающих уравнению реакции. Например, если число пробегов реакции равно единице, то это означает, что к данному моменту прореагировали стехиометрические количества веществ.

Химическая переменная характеризует только одну определенную реакцию. Если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них имеет свою химическую переменную.

Выразив  $dn_i$  через  $d\chi$  из уравнения (2), получим для изменения энергии Гиббса реакции:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum v_i \mu_i d\chi. \quad (3)$$

Энергия Гиббса системы здесь является функцией переменных  $T$ ,  $p$  и  $\chi$ , а ее изменение в реакции, протекающей при постоянных температуре и давлении, равно:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} = \sum v_i \mu_i. \quad (4)$$

Если при  $p$ ,  $T = \text{const}$  реакция протекает самопроизвольно, то  $dG < 0$  и, следовательно,  $\sum v_i \mu_i < 0$  (так как, по определению, всегда  $d\chi > 0$ ). В ходе реакции достигается положение равновесия, где  $G$  имеет минимальное значение, и

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} = \sum v_i \mu_i = 0. \quad (5)$$

Это уравнение в общей форме выражает *условие химического равновесия*. Если реакция протекает при постоянных температуре и объеме, условия равновесия можно получить аналогичным путем, используя изменения энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциала):

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \chi} \right)_{V,T} = \sum v_i \mu_i = 0. \quad (6)$$

## Закон действия масс

Если реакция протекает в газовой фазе, то химические потенциалы реагирующих веществ можно выразить через их парциальные давления или парциальные летучести:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \text{ или } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i. \quad (7)$$

Полагая, что реагирующие вещества ведут себя как идеальные газы, подставим значения их химических потенциалов в уравнение (5), тогда *в состоянии равновесия*

$$\sum \nu_i \mu_i^0 + RT \sum \nu_i \ln p_i = 0. \quad (8)$$

Отсюда

$$\sum v_i \ln p_i = - \frac{\sum v_i \mu_i^{\circ}}{RT} = f(T), \quad (9)$$

т.е.  $\sum v_i \ln p_i$  зависит только от температуры. Заменяв сумму логарифмов логарифмом произведения парциальных давлений, а  $f(T)$  – логарифмом некоторой функции  $K_p(T)$ , получим:

$$\ln \prod_i p_i^{v_i} = - \frac{\sum v_i \mu_i^{\circ}}{RT} = \ln K_p(T) \quad (10)$$

или

$$\prod_i p_i^{v_i} = \frac{p_1^{v_1'} p_2^{v_2'} \dots}{p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots} = K_p(T). \quad (11)$$

Величина  $K_p$ , выраженная через парциальные равновесные давления компонентов, зависит только от температуры и не зависит от суммарного давления и парциальных давлений компонентов в исходной смеси. При постоянной температуре  $K_p = \text{const}$ .

Величина  $K_p$  называется *константой химического равновесия* (или просто константой равновесия), а уравнение (11) представляет собой математическую запись *закона действия масс*.

В случае реальных газов величина  $K_p$  меняется при изменении давления, поэтому для описания равновесия в этом случае пользуются константой равновесия  $K_f$ , выраженной через равновесные парциальные летучести  $f_i$  вместо парциальных давлений  $p_i$ . Величина  $K_f$  зависит только от температуры и не зависит от давления. По мере уменьшения давления величины  $K_p$  и  $K_f$  сближаются и при  $p \rightarrow 0$   $K_p = K_f$ .

Константу равновесия можно также выражать через числа молей  $n_i$ , молярные концентрации  $c_i$  или мольные доли  $x_i$  реагирующих веществ, исходя из связи между этими величинами и парциальными давлениями ( $P$  – общее давление,  $V$  – общий объем системы):

$$p_i = \frac{n_i}{V}RT = c_iRT = x_iP. \quad (12)$$

Подставляя эти значения в уравнение закона действия масс (11), получим:

$$K_p = \prod_i p_i^{v_i} = \prod_i n_i^{v_i} \left( \frac{RT}{V} \right)^{v_i} = \prod_i c_i^{v_i} (RT)^{v_i} = \prod_i x_i^{v_i} P^{v_i}. \quad (13)$$

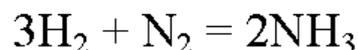
Обозначим произведения  $\prod_i n_i^{v_i}$ ,  $\prod_i c_i^{v_i}$  и  $\prod_i x_i^{v_i}$  через  $K_n$ ,  $K_c$  и  $K_x$ , которые представляют константы равновесия, выраженные через числа молей, молярности или мольные доли реагирующих веществ в равновесной системе. Как видно из предыдущего уравнения, связь между этими константами равновесия определяется соотношениями:

$$K_p = K_n \left( \frac{RT}{V} \right)^{\Delta v} = K_c (RT)^{\Delta v} = K_x P^{\Delta v}, \quad (14)$$

где  $\Delta v$  – разность между суммарным числом молей продуктов реакции и исходных веществ, т.е. алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции.

Как видно из уравнения (14), в общем случае численные значения констант равновесия  $K_p$ ,  $K_n$ ,  $K_c$  и  $K_x$  не совпадают и лишь при  $\Delta\nu = 0$ , т.е. когда реакция протекает без изменения числа молей, константы равновесия имеют одинаковое значение, независимо от способа выражения состава.

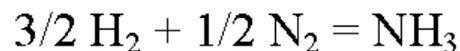
Следует также иметь в виду, что величина константы равновесия зависит от способа записи уравнения химической реакции. Например, уравнение реакции синтеза аммиака можно записать в виде



Тогда константа равновесия этой реакции рассчитывается как

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}}.$$

Уравнение этой же реакции можно представить в форме



Константа равновесия этой реакции при такой записи

$$K'_p = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}^{1/2}} = K_p^{1/2}.$$

## Уравнение изотермы химической реакции. Химическое сродство

Энергия Гиббса системы, в которой протекает химическая реакция, изменяется ( $\sum \nu_i \mu_i < 0$ ). Обозначим парциальные давления компонентов в неравновесной смеси через  $P_i$ . В соответствии с уравнением (4)

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i \mu_i^{\circ} + RT \sum \nu_i \ln P_i. \quad (15)$$

Величина  $\sum \nu_i \mu_i^{\circ}$  не зависит от того, в каком состоянии – равновесном или неравновесном – находится система, и связана согласно уравнению (10) с константой равновесия:

$$\sum \nu_i \mu_i^{\circ} = -RT \ln K_p. \quad (16)$$

Тогда

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} = -RT \ln K_p + RT \sum \nu_i \ln P_i. \quad (17)$$

Если смесь компонентов с парциальными давлениями  $P_i$  имеет настолько большую массу, что изменение количества компонентов на величины  $v_i$  практически не изменяет их парциальных давлений, то в уравнении (17) можно заменить значение  $(\partial G/\partial \chi)$  на конечные изменения  $(\Delta G/\Delta \chi)$ . Положив  $\Delta \chi = 1$ , получим:

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K_p + RT \sum v_i \ln P_i. \quad (18)$$

В этом уравнении  $\Delta G$  представляет собой изменение энергии Гиббса при химической реакции, в которой превращению подверглись стехиометрические количества реагирующих веществ, а само уравнение называется ***уравнением изотермы химической реакции***.

По физическому смыслу величина  $\Delta G$  представляет собой максимальную полезную работу реакции ( $\Delta G = A'_{\max}$ ), поэтому уравнение (18) называют еще ***уравнением максимальной полезной работы*** химической реакции.

Аналогично можно получить выражение для изменения энергии Гельмгольца ( $C_i$  – неравновесные концентрации):

$$\Delta F_{V,T} = -RT \ln K_c + RT \sum v_i \ln C_i, \quad (19)$$

причем  $\Delta G_{p,T} = \Delta F_{V,T}$ , так как каждая из этих величин равна  $A'_{\max}$ .

Если парциальные давления всех участников реакции в неравновесной смеси равны единице ( $P_i = 1$ ), то из уравнения (18) следует, что

$$\Delta G_{p,T}^{\circ} = -RT \ln K_p, \quad (20)$$

где  $\Delta G_{p,T}^{\circ}$  представляет собой изменение стандартной энергии Гиббса при реакции.

Величины  $\Delta G_{p,T}$  и  $\Delta G_{p,T}^{\circ}$  являются количественной мерой *химического сродства (стандартного химического сродства)* реагирующих веществ, т.е. способности веществ вступать в химическое взаимодействие друг с другом.

Как видно из уравнения (20), чем более отрицательное значение приобретает величина  $\Delta G_{p,T}^{\circ}$ , тем больше становится величина  $K_p$ , т.е. равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции.

## **Влияние внешних условий на положение равновесия.**

### **Принцип подвижного равновесия**

Изменение внешних условий (изменение температуры, давления, введение в систему дополнительного количества одного из компонентов или его вывод из реакционной смеси, введение инертных веществ и т.д.) приводит к нарушению установившегося равновесия и переходу системы к новому состоянию равновесия.

Качественно влияние внешних условий на положение равновесия оценивается с помощью *принципа подвижного равновесия (принципа Ле-Шателье)*:

*При внешнем воздействии на систему, находящуюся в равновесии, в ней происходят изменения, направленные против этих внешних воздействий.*

Например, при повышении внешнего давления в системе происходят изменения, которые должны приводить к уменьшению давления, что возможно за счет уменьшения объема системы. Таким образом, *повышение внешнего давления смещает равновесие в сторону уменьшения числа молей реагирующих веществ.*

Количественно это влияние можно оценить на основании уравнений связи между константами равновесия (14). Согласно этому уравнению  $K_p = K_x P^{\Delta v}$  или  $K_x = K_p P^{-\Delta v}$ . Прологарифмируем это уравнение и продифференцируем по  $P$  (при условии  $T = \text{const}$ ):

$$\ln K_x = \ln K_p - \Delta v \ln P,$$
$$(\partial \ln K_x / \partial P)_T = (\partial \ln K_p / \partial P)_T - \Delta v (\partial \ln P / \partial P)_T.$$

Так как константа равновесия, выраженная через парциальные давления  $K_p$ , зависит только от температуры, но не зависит от общего давления, то окончательно получаем:

$$(\partial \ln K_x / \partial P)_T = - \Delta v / P. \quad (21)$$

Поскольку величина давления всегда положительна, то знак производной зависит от знака  $\Delta v$ : при  $\Delta v < 0$  величина  $(\partial \ln K_x / \partial P)_T > 0$ , т.е. равновесие смещается в сторону уменьшения числа молей реагирующих веществ, как и предсказывается принципом подвижного равновесия.

Если  $\Delta\nu = 0$ , т.е. реакция протекает без изменения числа молей, давление не влияет на положение равновесия. Однако, практически это условие выполняется при сравнительно невысоких давлениях (до 30 – 50 атм), когда газ еще можно считать идеальным. При больших давлениях константы равновесия следует выражать через летучести, а поскольку летучесть является функцией давления, то даже в случае  $\Delta\nu = 0$  происходит смещение равновесия.

Введение какого-либо из компонентов в равновесную систему повышает его парциальное давление и в системе должны протекать процессы, приводящие к снижению парциального давления введенного компонента. Если, например, добавить в равновесную систему (1) вещество  $A_1$ , то его парциальное давление увеличится, а константа равновесия в соответствии с уравнением (1) уменьшится.

Но величина  $K_p$  не зависит от давления, следовательно, в системе должны произойти такие изменения, которые возвращают систему в новое равновесное состояние с той же константой равновесия. Это возможно, если введенное вещество будет вступать в реакцию и его количество в реакционной смеси будет уменьшаться, а количество продуктов увеличится. Таким образом, ***введение какого-либо из реагирующих веществ смещает равновесие в сторону поглощения этого вещества.***

Если в равновесную газовую смесь вводить инертный газ при постоянном объеме, то общее давление будет возрастать, т.е. инертная добавка влияет на смещение равновесия так же, как повышение давления. Введение инертной добавки при постоянном давлении смещает равновесие в сторону увеличения числа молей реагирующих веществ.

Количественно оценить влияние неинертных и инертных добавок можно, используя уравнение (21).

Как следует из принципа подвижного равновесия, нагревание равновесной системы должно привести к процессам, при которых подводимое тепло поглощается, т.е. ***повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции***. Более подробно влияние температуры на равновесие рассмотрим ниже.

## Влияние температуры на химическое равновесие

Количественную зависимость константы химического равновесия от температуры можно получить, исходя из уравнения Гиббса – Гельмгольца и уравнения связи константы равновесия с изменением стандартной энергии Гиббса (20):

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H + T (\partial \Delta G^{\circ} / \partial T)_p, \quad (22)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p. \quad (23)$$

Продифференцируем второе уравнение по температуре:

$$(\partial \Delta G^{\circ} / \partial T)_p = -RT \ln K_p - RT (\partial \ln K_p / \partial T)_p \quad (24)$$

и подставим это значение и значение  $\Delta G^{\circ}$  в уравнение (22):

$$-RT \ln K_p = \Delta H - RT \ln K_p - RT^2 (\partial \ln K_p / \partial T)_p. \quad (25)$$

Считая, что  $K_p$  не зависит от давления, окончательно получим:

$$d\ln K_p / dT = \Delta H / RT^2. \quad (26)$$

Уравнение (26), определяющее температурные изменения константы равновесия, называется **уравнением изобары Вант-Гоффа**. Аналогично можно получить уравнение **изохоры Вант-Гоффа**:

$$d\ln K_c / dT = \Delta U / RT^2. \quad (27)$$

В уравнениях (26) и (27) величины  $\Delta H$  и  $\Delta U$  представляют собой тепловой эффект реакции при постоянном давлении или при постоянном объеме соответственно.

Как видно из этих уравнений, для эндотермических реакций ( $\Delta H > 0$  или  $\Delta U > 0$ ) величина  $d\ln K_p / dT > 0$ , т.е. при повышении температуры возрастает константа равновесия для эндотермической реакции, что согласуется с принципом подвижного равновесия.

При интегрировании уравнения (26) в широком интервале температур, получим:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT, \quad (28)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – константы равновесия при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно.

Точное решение этого уравнения возможно лишь при условии, что известна температурная зависимость теплового эффекта реакции. Ее можно рассчитать по уравнению Кирхгоффа

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT, \quad (29)$$

зная тепловой эффект  $\Delta H_1$  при какой-либо температуре  $T_1$  и температурную зависимость теплоемкостей реагирующих веществ.

В небольшом температурном интервале можно считать величину  $\Delta H$  постоянной, тогда интегрирование уравнения (26) приводит к зависимости:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + C, \quad (30)$$

где  $C$  – постоянная интегрирования.

Таким образом, логарифм константы равновесия является линейной функцией  $1/T$ .

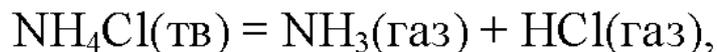
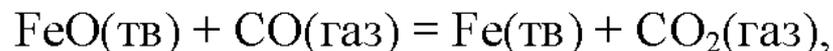
Если провести интегрирование в некотором интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$ , то, считая  $\Delta H = \text{const}$ , получим:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}. \quad (31)$$

## Гетерогенные химические равновесия

Если химическое равновесие устанавливается в системе, в которой реагирующие вещества находятся в разных фазах, то такое равновесие называется **гетерогенным**.

Это, например, реакции



и множество других.

Условие химического равновесия (5) справедливо и для гетерогенного равновесия и позволяет найти выражение закона действия масс для этого случая.

Запишем уравнение гетерогенной химической реакции, в которой компоненты  $A_i$  находятся в газовой фазе, а компоненты  $B_k$  – в жидкой или твердой фазах:

$$\sum v_i A_i + \sum \rho_k B_k = \sum v'_i A'_i + \sum \rho'_k B'_k \quad (32)$$

Представим сумму химических потенциалов уравнения (5) в виде двух сумм - химических потенциалов газообразных компонентов (индекс  $i$ ) и компонентов жидких и твердых растворов (индекс  $k$ ):

$$\sum v_i \mu_i + \sum \rho_k \mu_k = 0. \quad (33)$$

Подставив в это уравнение значения  $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i$  (для газов) и  $\mu_k = \mu_k^\circ(p, T) + RT \ln a_k$  (для компонентов жидких и твердых растворов), получим:

$$\sum v_i \mu_i^\circ(T) + \sum \rho_k \mu_k^\circ(p, T) + RT \sum v_i \ln f_i + RT \sum \rho_k \ln a_k = 0 \quad (34)$$

или

$$\ln \prod_i f_i^{v_i} + \ln \prod_k a_k^{\rho_k} = - \frac{\sum v_i \mu_i^\circ(T) + \sum \rho_k \mu_k^\circ(p, T)}{RT}. \quad (35)$$

Обозначив произведение летучестей и активностей через  $K_{fa}$ , получим:

$$\ln \prod_{i,k} f_i^{v_i} a_k^{\rho_k} = \ln K_{fa} = - \frac{\sum v_i \mu_i^{\circ}(T) + \sum \rho_k \mu_k^{\circ}(p, T)}{RT} = \ln \varphi(p, T), \quad (36)$$

где  $\varphi(p, T)$  – некоторая постоянная при заданных давлении и температуре.

Константа гетерогенного химического равновесия

$$K_{fa} = \frac{f_1^{v_1'} f_2^{v_2'} \dots a_1^{\rho_1'} a_2^{\rho_2'} \dots}{f_1^{v_1} f_2^{v_2} \dots a_1^{\rho_1} a_2^{\rho_2} \dots} = \varphi(p, T) \quad (37)$$

также является постоянной величиной при заданных  $p$  и  $T$ .

Если газовая фаза представляет собой смесь идеальных газов, а конденсированные фазы также являются идеальными жидкими или твердыми растворами, то парциальные равновесные летучести газов  $f_i$  можно заменить соответствующими давлениями  $p_i$ , а равновесные активности компонентов  $a_k$  в жидкой и твердой фазах – их мольными долями  $x_k$ , тогда  $K_{fa} = K_{px}$ .

В ряде случаев гетерогенных химических реакций твердые или жидкие фазы состоят из индивидуальных веществ, активности которых при постоянной температуре  $a_k = \text{const}$  ( $x_k = 1$ ) и могут быть включены в константы равновесий.

Тогда в уравнении константы равновесия (37) будут фигурировать только парциальные летучести (парциальные давления для идеальных газов) компонентов в газовой фазе. Например, при разложении карбоната кальция твердыми фазами являются индивидуальные  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$ , поэтому для реакции

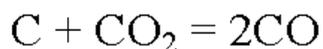


константа равновесия

$$K_p = p_{\text{CO}_2}. \quad (38)$$

Эту величину называют еще *упругостью диссоциации*; она увеличивается при повышении температуры. Когда  $K_p$  становится равной внешнему давлению, происходит бурное разложение вещества.

Константа равновесия гетерогенной реакции получения генераторного газа



$$K_p = p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2} = x^2 P / (1 - x), \quad (39)$$

где  $x$  – мольная доля  $\text{CO}$  в газовой смеси, а  $P$  – общее давление.

## Комбинирование равновесий

Константа равновесия реакции  $K_p$  однозначно связана с изменением стандартной энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  уравнением (23). Порядок и знак величины  $\Delta G^\circ$  позволяют качественно предвидеть положение равновесия. Большая положительная величина  $\Delta G^\circ$  означает, что конечные продукты имеют значительно больший потенциал, чем исходные вещества, и равновесие сильно смещено в сторону исходных веществ, константа равновесия много меньше единицы, выход продуктов мал.

Например, для реакции  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}$  при 2675 К  $\Delta G^\circ = 64,5$  кДж,  $K_p = 3,5 \cdot 10^{-3}$  и выход NO равен 2,88%.

Большая отрицательная величина  $\Delta G^\circ$  указывает на то, что равновесие сильно смещено в сторону образования продуктов реакции, их выход значительный, а константа равновесия велика. Так, для реакции  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$  при 1396К  $\Delta G^\circ = -158$  кДж, константа равновесия  $K_p = 8,2 \cdot 10^5$ , а содержание CO и O<sub>2</sub> в равновесной смеси составляют сотые доли процента.

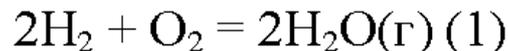
Так как энергия Гиббса  $G$  является функцией состояния системы, то ее изменения  $\Delta G$  в каком-либо процессе не зависят от пути процесса. Поэтому  $\Delta G$  реакции, протекающей в несколько стадий, представляет сумму изменений  $\Delta G$  всех стадий.

Это дает возможность комбинирования равновесий и расчета констант равновесия для тех реакций, которые экспериментально не изучались.

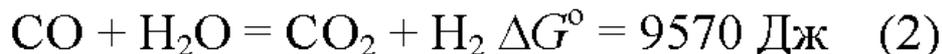
Для такого расчета, аналогичного расчетам тепловых эффектов реакций по закону Гесса, необходимо, чтобы конечные продукты одной реакции (первая стадия суммарной реакции) находились в том же состоянии, в каком они являются исходными веществами для другой реакции (вторая стадия).

Это достигается использованием стандартных изменений энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$ , для которых принимается, что каждый из компонентов находится при давлении, равном 1 атм, твердые и жидкие вещества являются чистыми фазами, а газообразные вещества – идеальными газами.

Рассмотрим, например, расчет константы равновесия реакции



при 1396 К по данным о  $\Delta G^\circ$  реакций (при той же температуре):



Как видно из записей, уравнение реакции (1) можно получить, вычитая из уравнения (3) удвоенное выражение реакции (2). Тогда

$$\Delta G_1^\circ = \Delta G_3^\circ - 2 \Delta G_2^\circ = -315800 - 2 \cdot 9570 = -334940 \text{ Дж},$$

откуда

$$\ln K_p = -\Delta G_1^\circ / RT = 334940 / 8,31 \cdot 1396 = 28,87$$

и константа равновесия реакции (1)  $K_p = 3,5 \cdot 10^{12}$ .

При непосредственном использовании величин  $K_p$  все действия сложения и вычитания величин  $\Delta G^\circ$  при комбинировании равновесий заменяются действиями умножения и деления величин  $K_p$ .

## Химическое равновесие и тепловой закон Нернста

Константа химического равновесия однозначно связана со стандартным изменением энергии Гиббса при реакции и расчет  $K_p$  при любых температурах можно свести к расчету величин  $\Delta G^\circ$ . Согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца

$$\Delta G^\circ = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + IT. \quad (40)$$

Однако, по уравнению (40) можно рассчитать  $\Delta G^\circ$  (а, следовательно и  $K_p$ ) при любой температуре при условии, что величина  $\Delta G^\circ$  определена хотя бы при одной температуре, так как значение постоянной интегрирования  $I$  нельзя вычислить заранее – будучи независимой от температуры, она различна для разных реакций.

Величины  $\Delta H$  при разных температурах можно вычислить по экспериментальным данным о тепловом эффекте реакции при какой-либо температуре (например, начиная с очень низких температур) и теплоемкостях реагирующих веществ.

Поскольку  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , то при  $T \rightarrow 0$   $\Delta G \rightarrow \Delta H$ . Но при других температурах каждому значению  $\Delta H$  соответствует множество значений  $\Delta G^\circ$  в зависимости от величины  $I$  (рис. 1, пунктирные линии).

Так как  $\Delta G^\circ$  является однозначной функцией температуры, то из всего набора зависимостей  $\Delta G^\circ = f(T)$  следует выбрать лишь одну кривую, соответствующую строго определенному значению постоянной  $I$ . Решить эту задачу с помощью первого и второго законов термодинамики нельзя.

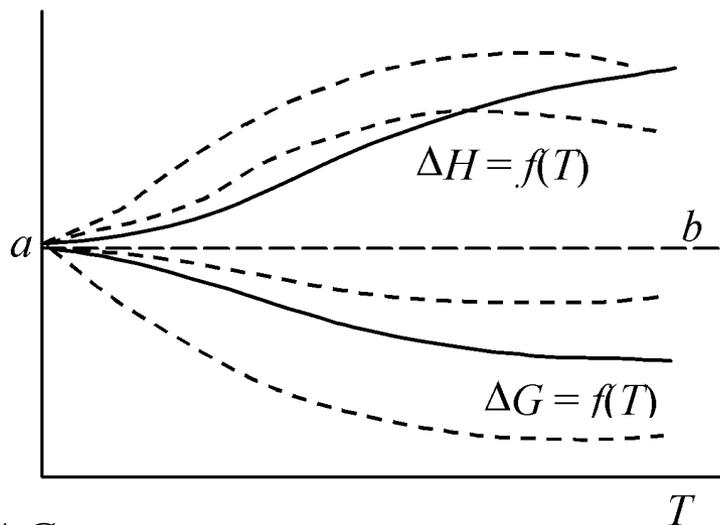


Рис. 1 Зависимость  $\Delta H$  и  $\Delta G$  от температуры

Нернст (1906) высказал предположение, что в конденсированных системах при температуре абсолютного нуля кривые температурной зависимости  $\Delta H^\circ = f(T)$  и  $\Delta G^\circ = f(T)$  имеют общую касательную, т.е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \quad (41)$$

Индекс  $p$  можно опустить, так как в конденсированных системах  $\Delta H$  и  $\Delta G$  практически не зависят от давления.

Из уравнения Гиббса – Гельмгольца  $\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_p$  следует, что при  $T = 0$  производная  $\partial \Delta G / \partial T$  превращается в неопределенность, так как

$$(\partial \Delta G / \partial T)_{T \rightarrow 0} = \frac{\Delta G_{T \rightarrow 0} - \Delta H_{T \rightarrow 0}}{0} = \frac{0}{0}. \quad (42)$$

Взяв для раскрытия неопределенностей отношение пределов производных числителя и знаменателя по температуре, найдем в соответствии с уравнением (41), что величина

$$(\partial\Delta G/\partial T)_{T\rightarrow 0} = \frac{(\partial\Delta G/\partial T)_{T\rightarrow 0} - (\partial\Delta H/\partial T)_{T\rightarrow 0}}{(\partial T/\partial T)_{T\rightarrow 0}} = \frac{0}{1} = 0. \quad (43)$$

Поэтому уравнение (41) может быть окончательно записано в виде

$$\lim (\partial\Delta H/\partial T)_{T\rightarrow 0} = \lim (\partial\Delta G/\partial T)_{T\rightarrow 0} = 0. \quad (44)$$

Уравнение (44) представляют первоначальную форму так называемого *теплового закона (тепловой теоремы) Нернста*, или *третьего закона термодинамики в формулировке Нернста*.

Из уравнения следует, что правильна та кривая  $\Delta G = f(T)$ , которая горизонтально достигает оси ординат. Поэтому кривые  $\Delta H = f(T)$  и  $\Delta G^0 = f(T)$  не просто соединяются в точке абсолютного нуля, но касаются друг друга уже при приближении к ней; в соответствии с уравнением (43) они имеют общую горизонтальную касательную *ab*.

Уравнение (44) также означает, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta c_p = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0, \quad (45)$$

т.е. теплоемкость конденсированной системы при  $T \rightarrow 0$  не должна меняться при реакции, а также что при абсолютном нуле и вблизи него процесс в конденсированных системах протекает без изменения энтропии.

Тепловая теорема Нерста дает возможность определить постоянную интегрирования  $I$ . Если температурную зависимость теплового эффекта в температурном интервале от 0 до  $T$  представить уравнением Кирхгофа

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta c_p dT, \quad (46)$$

то уравнение (40) можно записать как

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - T \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta c_p dT + IT. \quad (47)$$

Интегрирование уравнения (47) в пределах температур от  $T_0$  к  $T$  дает:

$$\frac{\Delta G_T}{T} - \frac{\Delta G_0}{T_0} = \frac{\Delta H_T}{T} - \frac{\Delta H_0}{T_0} - \int_{T_0}^T \Delta c_p dT \quad (48)$$

или

$$\Delta G_T = \Delta H_0 + T \left( \frac{\Delta G_0 - \Delta H_0}{T_0} \right) - T \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \Delta c_p dT. \quad (49)$$

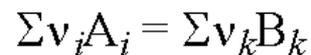
Это уравнение совпадает с уравнением (47), если принять, что  $T_0 \rightarrow 0$  и

$$I = \frac{\Delta G_0 - \Delta H_0}{T_0}. \quad (50)$$

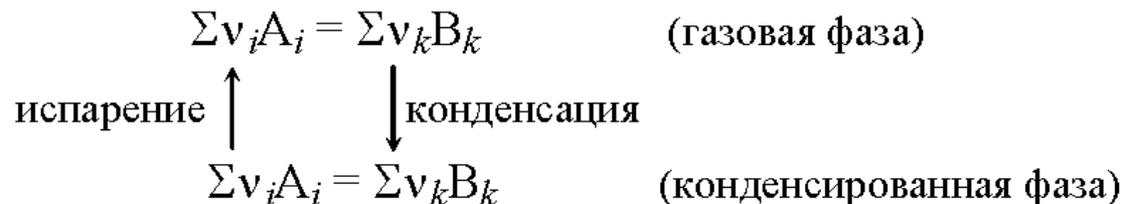
Но из теплового закона Нернста вытекает, что для конденсированных систем эта величина равняется нулю, следовательно, постоянная интегрирования в уравнении (47)  $I = 0$ .

Тепловой закон не относится непосредственно к газам. Однако Нернст показал, что с помощью специального приема этим законом можно воспользоваться и для расчета термодинамических характеристик газовых и гетерогенных систем. Для этого надо провести процесс с помощью цикла, который включает конденсацию исходных веществ, реакцию между ними в конденсированной фазе и обратную возгонку продуктов реакции.

Рассмотрим некоторую реакцию в газовой фазе



и представим для нее цикл:



Вещества взяты при произвольных давлениях пара  $P_i$  и  $P_k$ , а после окончания реакции устанавливаются равновесные давления  $p_i$  и  $p_k$ . Общее изменение энергии Гиббса для реакции в газовой фазе

$$\begin{aligned}
 \Delta G_T &= RT \sum v_k \ln \frac{p_k}{P_k} - RT \sum v_i \ln \frac{p_i}{P_i} = RT \sum v \ln \frac{p_k}{P_i} + RT \sum v \ln \frac{P_k}{P_i} = \\
 &= -RT \ln K_p + RT \sum v \ln \frac{P_k}{P_i}.
 \end{aligned} \tag{51}$$

Зависимость давления насыщенного пара от температуры над конденсированными фазами описывается уравнением Клаузиуса – Клапейрона. Интегрирования этого уравнения дает:

$$\ln P = - \int_0^T \frac{\lambda}{RT^2} dT + j \quad \text{или} \quad RT \ln P = - RT \int_0^T \frac{\lambda}{RT^2} dT + RTj \quad (52)$$

где постоянная интегрирования  $j$  называется *истинной химической постоянной*.

Зависимость теплоты испарения (конденсации) определяется уравнением Кирхгофа:

$$\lambda = \lambda_0 + \int_0^T \Delta c_p dT. \quad (53)$$

Подстановка этого уравнения в (52) дает:

$$RT \ln P = \lambda_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta c_p dT + RTj. \quad (54)$$

Подставим эти значения в правую часть уравнения (51), а в левую его часть – уравнения (54):

$$\begin{aligned} \Delta H_{0,\text{конд}} - T \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \Delta c_p dT = & -RT \ln K_p + \sum v_k \lambda_{0,k} - \sum v_i \lambda_{0,i} - \\ & - T \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \Delta c_{p,k} dT + T \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \Delta c_{p,i} dT + RT \sum v_j. \end{aligned} \quad (55)$$

Различие между тепловыми эффектами реакции между веществами в конденсированном состоянии и в газовой фазе определяется, по закону Гесса, различием теплот испарения исходных веществ и продуктов реакции:

$$\Delta H_{\text{газ}} = \Delta H_{\text{конд}} - (\sum v_k \lambda_{0,k} - \sum v_u \lambda_{0,u}). \quad (56)$$

Итак,

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{\text{газ}}}{RT} + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \Delta c_p dT + \sum v_j. \quad (57)$$

Это уравнение можно использовать для расчетов констант равновесий реакций в газовой фазе по термическим данным.