

Курс лекций:

**Физическая химия**

**ЛЕКЦИЯ 4**

**Термодинамика химического  
равновесия.**

**Уравнения**

**изотермы, изобары, изохоры**

**Вант-Гоффа.**

### 3. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

#### 3.1. ПОНЯТИЕ О ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ



**ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ХАРАКТЕРИЗУЕТСЯ:**

а) ПОСТОЯНСТВОМ СООТНОШЕНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЕ (ИЛИ КОНЦЕНТРАЦИЙ) ВСЕХ РЕАГЕНТОВ ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ;

б) ДИНАМИЧНОСТЬЮ;

в) ПОДВИЖНОСТЬЮ;

г) ВОЗМОЖНОСТЬЮ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ДОСТИЖЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ С РАЗНЫХ СТОРОН - СО СТОРОНЫ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЛИ СО СТОРОНЫ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ.

ПРИНЦИП СМЕЩЕНИЯ ПОДВИЖНОГО РАВНОВЕСИЯ  
(ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ - БРАУНА, 1885-1886 г.г.)

### 3.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СОСТОЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА = ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ

#### УСЛОВИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

*В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ:*

$dG = 0, d^2G > 0$       ПРИ  $P = \text{const}, T = \text{const};$

$dA = 0, d^2A > 0$       ПРИ  $V = \text{const}, T = \text{const};$

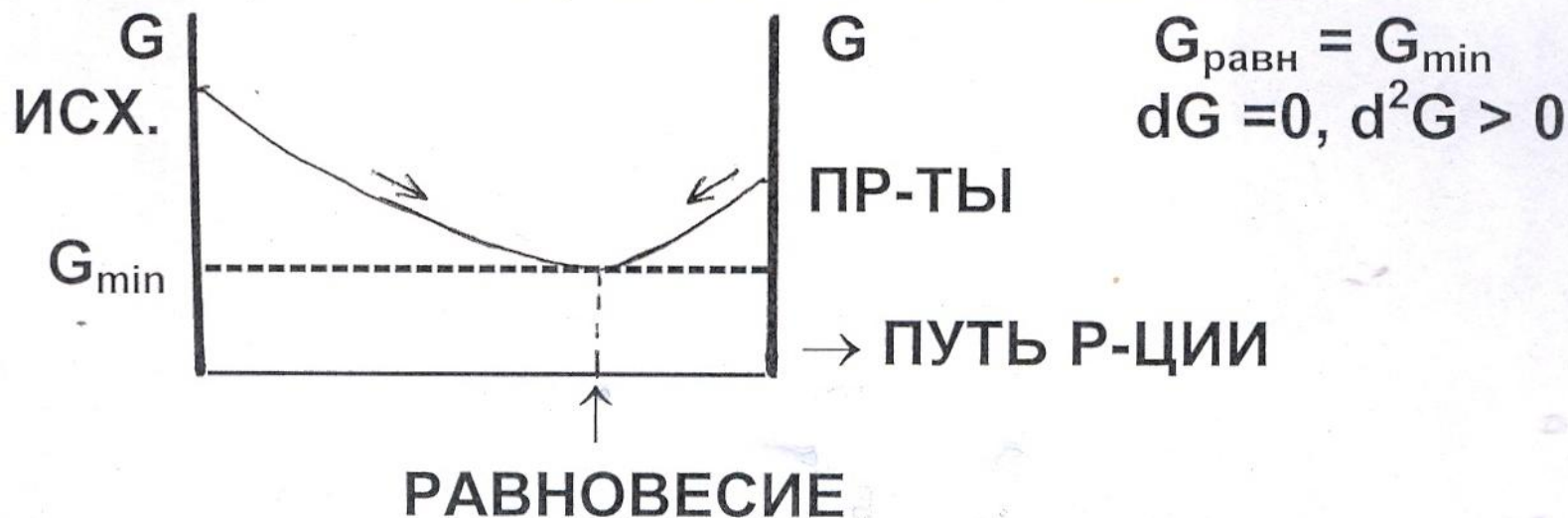
$dH = 0, d^2H > 0$       ПРИ  $P = \text{const}, S = \text{const};$

$dU = 0, d^2U > 0$       ПРИ  $V = \text{const}, S = \text{const}.$

*В ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ:*

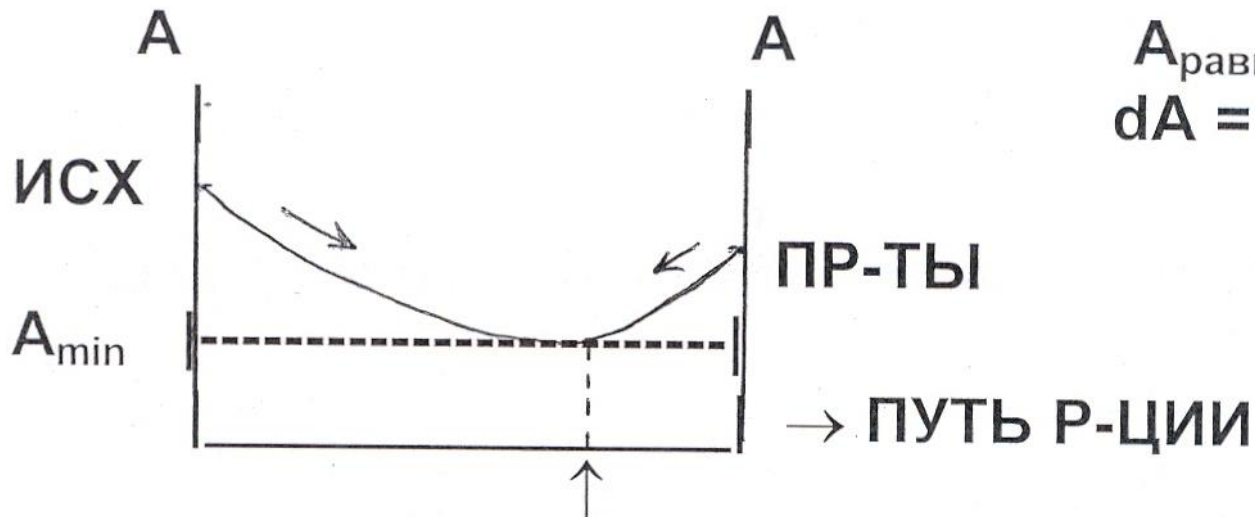
$dS = 0, d^2S < 0$       ПРИ  $V = \text{const}, U = \text{const}$

a)  $P = \text{const}, T = \text{const};$  ЗАКРЫТАЯ СИСТЕМА





б)  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ; ЗАКРЫТАЯ СИСТЕМА



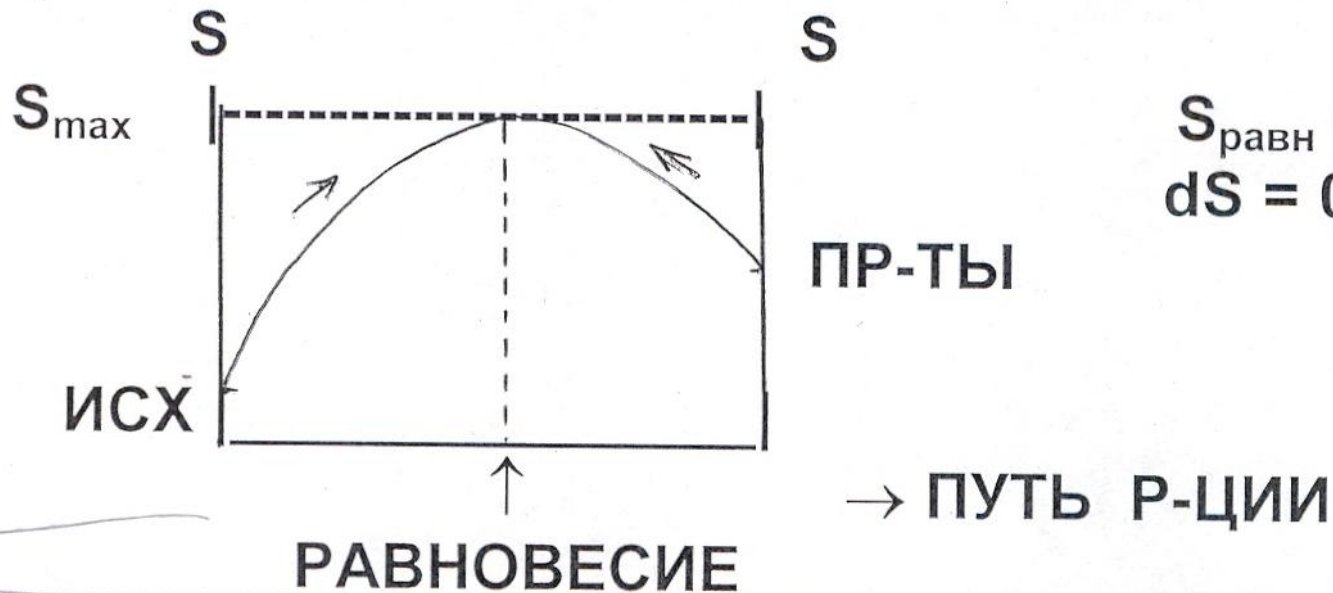
$$A_{\text{равн}} = A_{\min}$$
$$dA = 0, d^2A > 0$$

ПР-ТЫ

→ ПУТЬ Р-ЦИИ

РАВНОВЕСИЕ

в)  $V = \text{const}$ ,  $U = \text{const}$ ; ИЗОЛИРОВАННАЯ СИСТЕМА



$$S_{\text{равн}} = S_{\max}$$
$$dS = 0, d^2S < 0$$

ПР-ТЫ

→ ПУТЬ Р-ЦИИ

РАВНОВЕСИЕ

### 3.3. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС И ЕГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

ГУЛЬДБЕРГ И ВААГЕ (1867 г.)

а) ПЕРВАЯ ФОРМУЛИРОВКА



$$V_1 = k_1 C_A^a C_B^b; V_2 = k_2 C_D^d C_E^e$$

ПРИ РАВНОВЕСИИ  $V_1 = V_2$ ;  $k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_D^d C_E^e$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b} = \text{const} = K_c$$

$$K_c = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}$$

$K_c$  - КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ  
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

б) ВТОРАЯ ФОРМУЛИРОВКА

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЗДМ

ПУСТЬ  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$



ПРИ РАВНОВЕСИИ  $\Delta G = 0$ ;  $\Delta G = (G_D + G_E) - (G_A + G_B) = 0$

ДЛЯ ОДНОГО МОЛЯ:  $G = \mu = \mu^\circ + RT \ln f$

В РАССМАТРИВАЕМОМ СЛУЧАЕ:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln f_A, \quad G_A = a \mu_A,$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln f_B, \quad G_B = b \mu_B,$$

$$\mu_D = \mu_D^\circ + RT \ln f_D, \quad G_D = d \mu_D,$$

$$\mu_E = \mu_E^\circ + RT \ln f_E, \quad G_E = e \mu_E.$$

ПРИ РАВНОВЕСИИ:  $\Delta G = (d\mu_D + e\mu_E) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0$

ПРОВЕДЁМ ПОДСТАНОВКУ:

$$(d\mu_D^\circ + e\mu_E^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ) + RT(d \ln f_D + e \ln f_E - a \ln f_A - b \ln f_B) = 0$$

$$\frac{a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ - d\mu_D^\circ - e\mu_E^\circ}{RT} = \ln \frac{f_D^d f_E^e}{f_A^a f_B^b} = \text{const} = \ln K_f$$

$$K_f = \frac{f_D^d f_E^e}{f_A^a f_B^b}$$

$K_f = \text{const}$  ПРИ  $T = \text{const}$



ПОСКОЛЬКУ  $f = \gamma_i P_i$ , то

$$K_f = \frac{\gamma_D^d \gamma_E^e}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \cdot \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

$K_\gamma$                        $K_P$

$K_\gamma$  - ФУНКЦИЯ КОЭФ.  
АКТИВНОСТИ

$K_P$  - ФУНКЦИЯ ПАРЦИ-  
АЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ

$K_\gamma = f(P, T)$ ,  $K_f = \varphi(T)$ ,  $K_f = K_\gamma K_P$ ,  $K_P = \psi(P, T)$   
 $K_P$  - ЗАВИСИТ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПАРЦИАЛЬНЫХ  
ДАВЛЕНИЙ И НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ИСТИННОЙ КОНСТАНТОЙ  
ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ  $\gamma_i = 1$ ,  $f_i = P_i$

$$K_P = \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

ЕСТЬ КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ДЛЯ  
РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ ПРИ  $P$  НЕ ВЫШЕ 10 АТМ -  $K_P$  -  
ТАКЖЕ КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ (ПРИБЛИЖЁННО)

ПРИ  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  ПРИ РАВНОВЕСИИ  $dA = 0$

$$K_a = \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b}$$

АКТИВНОСТЬ  $a = \gamma C$ . ЕСЛИ ВСЕ  $\gamma = 1$ , ТО  $a = C$ . ТОГДА:

$$K_c = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}$$

ЕСТЬ КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ, Т.Е.

$$\lim K_c = K_a \quad \text{ПРИ } C \rightarrow 0, \gamma \rightarrow 1$$

ЧАСТО КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ ПРЕДСТАВЛЯЮТ:

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}, \quad K_x = \frac{X_D^d X_E^e}{X_A^a X_B^b}$$

$X$  - МОЛЬНАЯ ДОЛЯ.

$K_x$  - НЕ ЯВЛЯЕТСЯ КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ,

ЗАВИСИТ ОТ ОБЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ:  $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

$\Delta n = (d + e) - (a + b)$  - ИЗМЕНЕНИЕ ЧИСЛА МОЛЕЙ РЕАГЕНТОВ ПРИ ПРОТЕКАНИИ РЕАКЦИИ В ПРЯМОМ НАПРАВЛЕНИИ.



### 3.4. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ (ИЗОТЕРМЫ ВАНТ-ГОФФА)

ПРИ  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{(P_D')^d (P_E')^e}{(P_A')^a (P_B')^b}$$

ПРИ  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$

$$\Delta A = -RT \ln K_c + RT \ln \frac{(C_D')^d (C_E')^e}{(C_A')^a (C_B')^b}$$

ИЗМЕНЕНИЕ  $\Delta G$  ПРИ РЕАКЦИИ (СМ. ВЫШЕ)

$$\Delta G = (d\mu_D^\circ + e\mu_E^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ) + RT \ln \frac{(P_D')^d (P_E')^e}{(P_A')^a (P_B')^b}$$

$$\underbrace{- RT \ln K_f = - RT \ln K_p \text{ (СМ. ВЫШЕ)}}_{\text{}} \quad \underbrace{\frac{(P_D')^d (P_E')^e}{(P_A')^a (P_B')^b}}_{K_p'}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln K_p'$$

**ДЛЯ СТАНДАРТНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВ:**

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p, \quad \Delta A^\circ = -RT \ln K_c$$

**ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И РАСТВОРОВ:**

$$\Delta G = -RT \ln K_f + RT \ln K_f'; \quad \Delta A = -RT \ln K_a + RT \ln K_a'$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_f; \quad \Delta A^\circ = -RT \ln K_a$$

**-  $\Delta G$ , -  $\Delta A$  - ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО;**

**-  $\Delta G^\circ$ , -  $\Delta A^\circ$  - СТАНДАРТНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО**

**НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ:**

**а)  $\Delta G < 0$  ( $\Delta A < 0$ ) - В ПРЯМОМ НАПРАВЛЕНИИ,**

**б)  $\Delta G > 0$  ( $\Delta A > 0$ ) - В ОБРАТНОМ НАПРАВЛЕНИИ,**

**в)  $\Delta G = 0$  ( $\Delta A = 0$ ) - ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

### 3.5. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. ИЗОБАРА И ИЗОХОРА ВАНТ-ГОФФА

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} ;$$

$P = \text{const}$   
изобара хим. р-ции

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

$V = \text{const}$   
изохора хим. р-ции

ДЕЙСТВИТЕЛЬНО:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln K_p'$$

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -RT \frac{d \ln K_p}{dT} - R \ln K_p + R \ln K_p' + RT \frac{d \ln K_p'}{dT}$$

$$\frac{\Delta G / T}{0}$$

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -RT \frac{d \ln K_p}{dT} + \frac{\Delta G}{T}$$

ПО УРАВНЕНИЮ ГИББСА-ГЕЛЬМГОЛЬЦА:

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d\Delta G}{dT} ,$$

$$\frac{d\Delta G}{dT} = \frac{\Delta G}{T} - \frac{\Delta H}{T} ; \quad -RT \frac{d \ln K_p}{dT} + \frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta G}{T} - \frac{\Delta H}{T}$$



ОКОНЧАТЕЛЬНО:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} - \text{ИЗОБАРА ВАНТ-ГОФФА}$$

АНАЛОГИЧНО - ДЛЯ ИЗОХОРЫ ВАНТ-ГОФФА  
ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ:

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad \frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

ИЗ УР-НИЙ ИЗОБАРЫ И ИЗОХОРЫ СЛЕДУЕТ:

ПРИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ Р-ЦИИ ( $\Delta H < 0, \Delta U < 0$ )

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ УМЕНЬШАЕТСЯ С РОСТОМ  
ТЕМПЕРАТУРЫ, ТАК КАК

$$\frac{d \ln K}{dT} < 0$$

ПРИ ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ Р-ЦИИ ( $\Delta H > 0, \Delta U > 0$ )

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ С РОС-  
ТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ, ТАК КАК

$$\frac{d \ln K}{dT} > 0$$

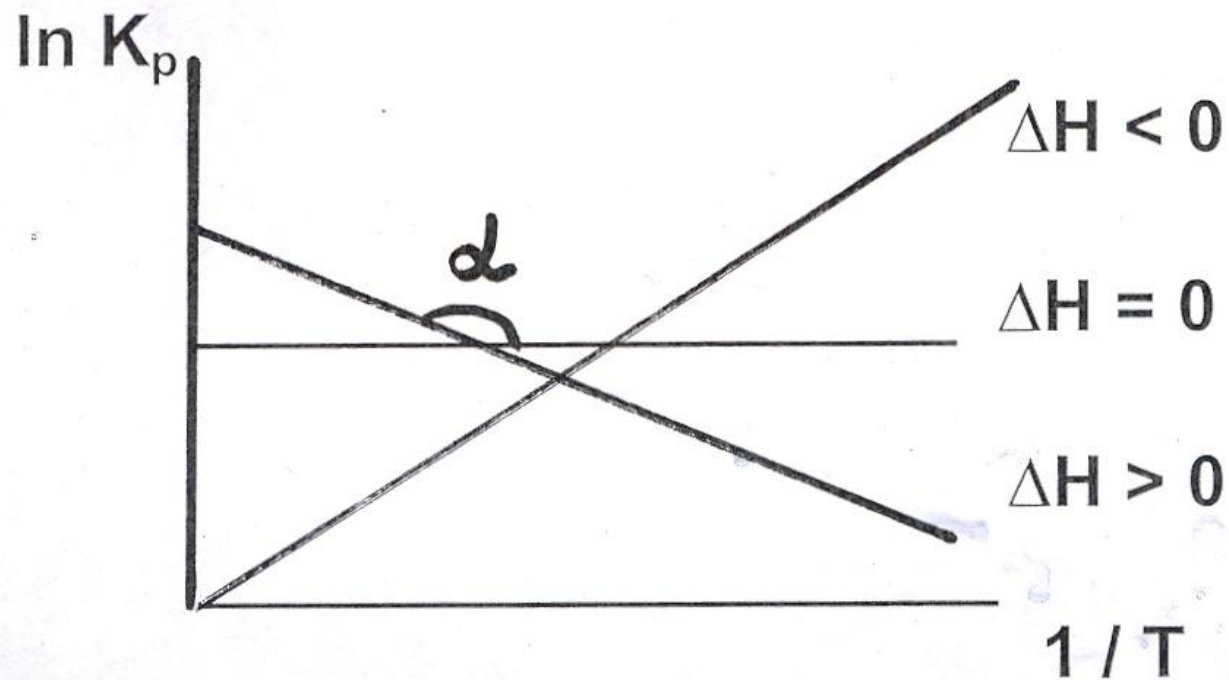
# ИНТЕГРИРОВАНИЕ ИЗОБАРЫ (ИЗОХОРЫ)

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

a) ПРОСТЕЙШИЙ СЛУЧАЙ:  $\Delta H \neq f(T)$

$$\int d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2}; \quad \ln K_p = B - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

ГРАФИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ:



$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= -\Delta H / R \\ \Delta H &= -R \operatorname{tg} \alpha \end{aligned}$$

ЕСЛИ ИЗВЕСТНЫ ЗНАЧЕНИЯ  $K_1, K_2$  ПРИ  $T_1, T_2$ , ТО:

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

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

б) УЧЁТ ЗАВИСИМОСТИ  $\Delta H$  ОТ  $T$ :  $\Delta H = f(T)$

$$\Delta H = \text{const} + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3$$

ПОСЛЕ ИНТЕГРИРОВАНИЯ:

$$\ln K_p = -\frac{\text{const}}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + I$$

$I$  - КОНСТАНТА ИНТЕГРИРОВАНИЯ



### 3.6. ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ

ПРИМЕР:



$$K' = \frac{a(\text{CaO}_{(\text{т})}) f(\text{CO}_2)}{a(\text{CaCO}_3 (\text{т}))}$$

$$a(\text{CaO}_{(\text{т})}) = \text{const}, a(\text{CaCO}_3 (\text{т})) = \text{const}, f(\text{CO}_2) = P(\text{CO}_2)$$

$$K' \frac{a(\text{CaCO}_3 (\text{т}))}{a(\text{CaO}_{(\text{т})})} = P(\text{CO}_2) = \text{const} = K_p ; \underline{K_p = P(\text{CO}_2)}$$



$$K_p = P(\text{NH}_3) P(\text{HCl})$$

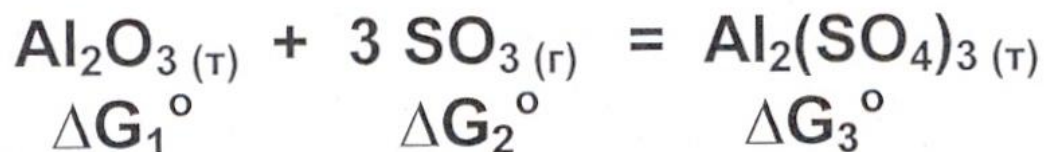
### 3.7. РАСЧЁТЫ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ



$$K_p = \frac{(P_D)^d (P_E)^e}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

а) РАСЧЁТ  $K_p$  И  $\Delta G^\circ$  ИЗ  $\Delta G^\circ$  ОБРАЗОВАНИЯ РЕАГЕНТОВ ИЗ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

ПРИМЕР:

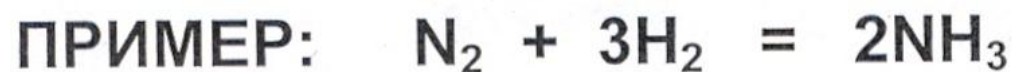


$$\Delta G^\circ = \Delta G_3^\circ - (\Delta G_1^\circ + 3 \Delta G_2^\circ)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p, \quad \ln K_p = -\Delta G^\circ / RT$$

б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ  $\Delta G^\circ$  РЕАКЦИИ ИЗ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ И АБСОЛЮТНЫХ ЭНТРОПИЙ РЕАГЕНТОВ

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

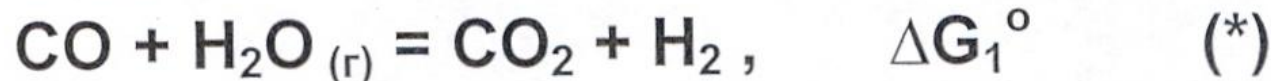


$$\Delta H^\circ = 2 \Delta H^\circ(\text{NH}_3) - [ \underset{0}{\Delta H^\circ(\text{N}_2)} + 3 \underset{0}{\Delta H^\circ(\text{H}_2)} ] = 2 \Delta H^\circ(\text{NH}_3)$$

$$\Delta S^\circ = 2 S^\circ(\text{NH}_3) - [ S^\circ(\text{N}_2) + 3 S^\circ(\text{H}_2) ]$$

**В) ОПРЕДЕЛЕНИЕ  $\Delta G^\circ$  СПОСОБОМ “КОМБИНИРОВАНИЯ РАВНОВЕСИЙ”**

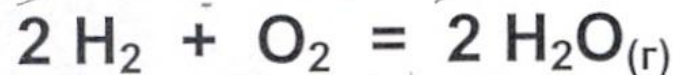
**ПРИМЕР:**



**НАЙТИ  $\Delta G^\circ$  ДЛЯ РЕАКЦИИ:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$**

**РЕШЕНИЕ:**

**ВЫЧТЕМ ИЗ (\*\*)  
УДВОЕННОЕ УРАВНЕНИЕ (\*):**



**АНАЛОГИЧНО ДЛЯ  $\Delta G$ :  $\Delta G^\circ = \Delta G_2^\circ - 2\Delta G_1^\circ$**

**Г) СУЩЕСТВУЮТ И ДРУГИЕ СПОСОБЫ РАСЧЁТА  $\Delta G^\circ$  И  $K_p$**