

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

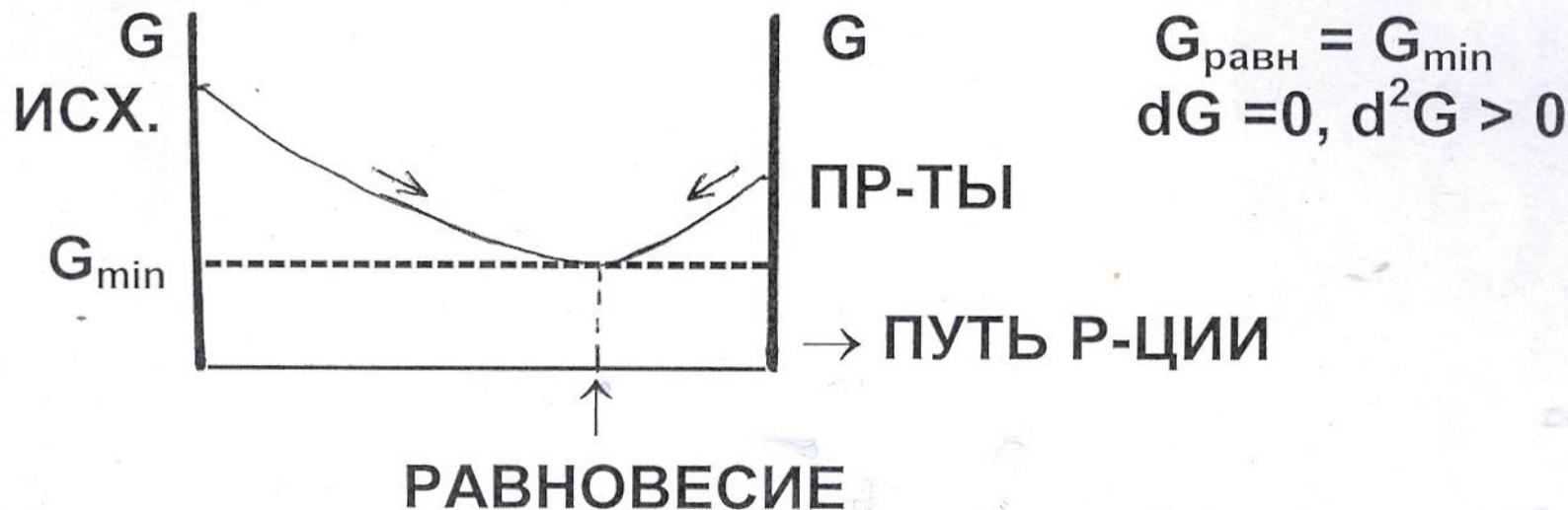
$dH = 0, d^2H > 0$ ПРИ $P = \text{const}, S = \text{const};$

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

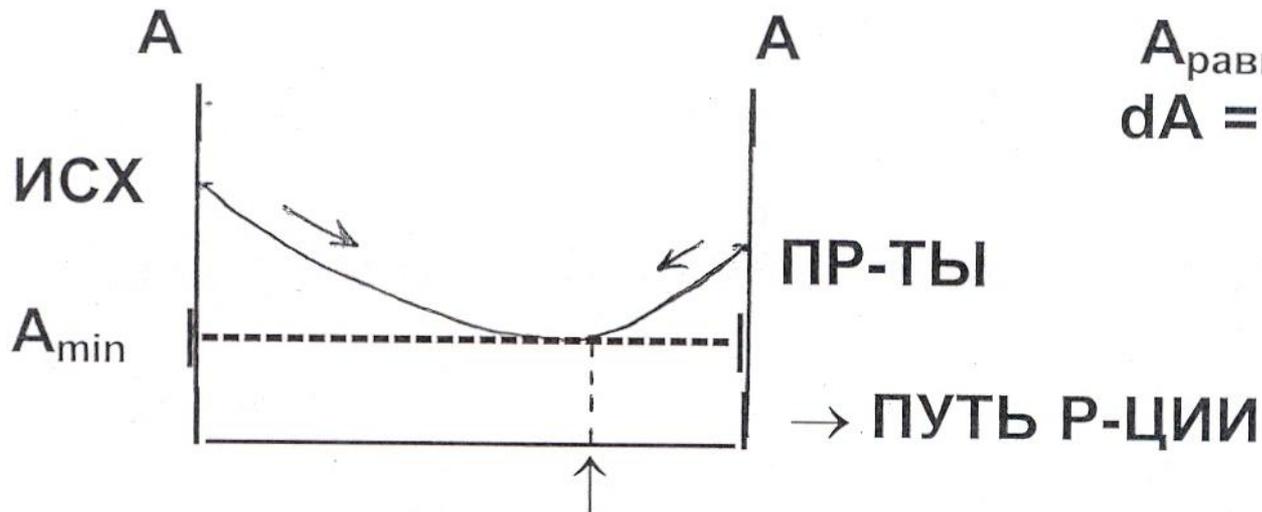
В ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ:

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

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



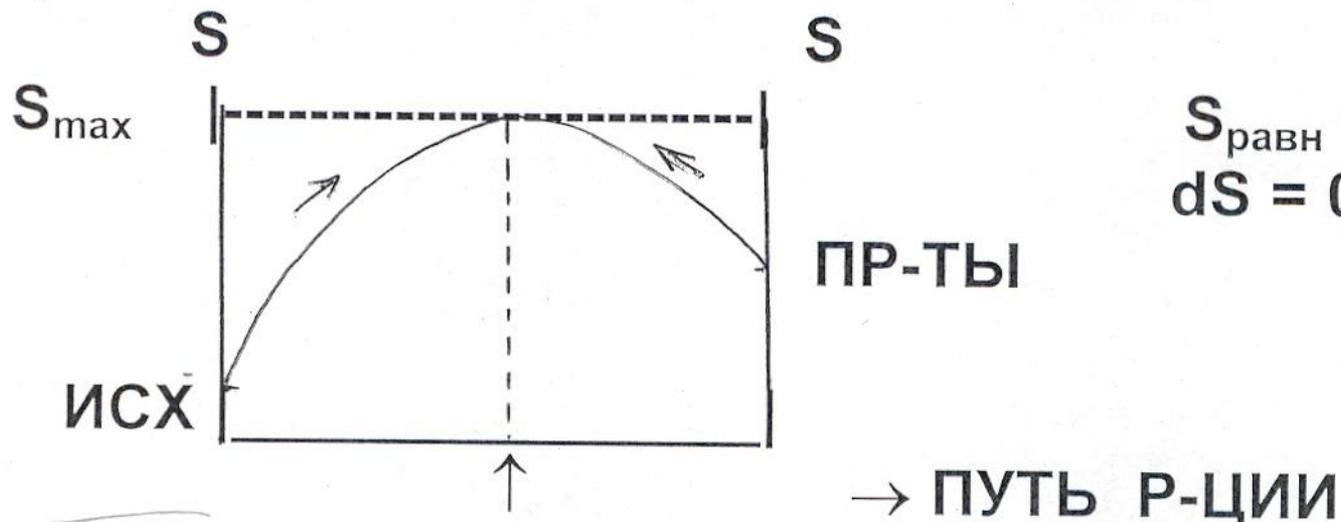
б) $V = \text{const}$, $T = \text{const}$; ЗАКРЫТАЯ СИСТЕМА



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

РАВНОВЕСИЕ

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



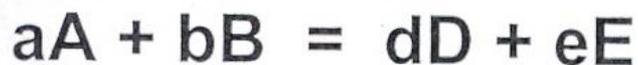
$$S_{\text{равн}} = S_{\max}$$
$$dS = 0, d^2S < 0$$

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_γ K_P

K_γ - 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 ΔG 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:

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

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

- ΔG , - ΔA - ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО;

- ΔG° , - ΔA° - 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

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

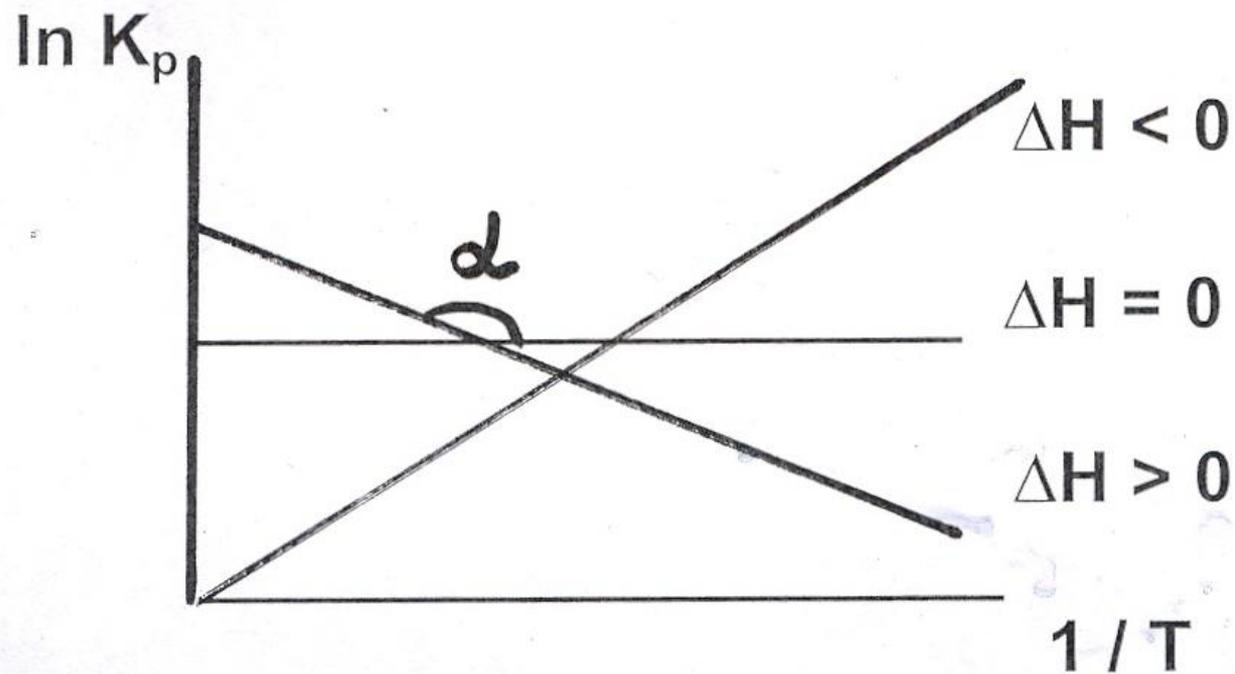
ИНТЕГРИРОВАНИЕ ИЗОБАРЫ (ИЗОХОРЫ)

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

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 ΔH 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

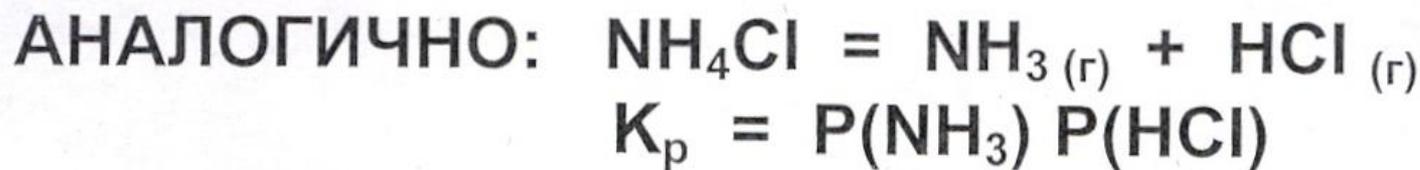
ПРИМЕР:



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

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

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



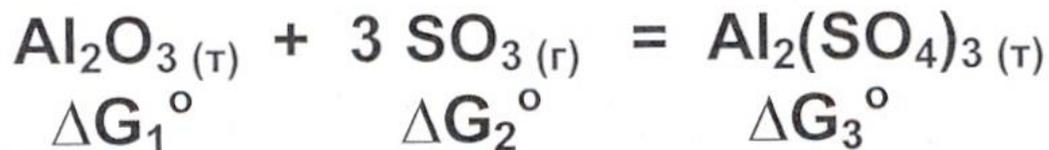
3.7. РАСЧЁТЫ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ



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

а) РАСЧЁТ K_p И ΔG° ИЗ ΔG° ОБРАЗОВАНИЯ РЕАГЕНТОВ ИЗ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

ПРИМЕР:

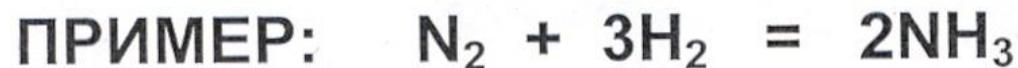


$$\Delta G^\circ = \Delta G_3^\circ - (\Delta G_1^\circ + 3 \Delta G_2^\circ)$$

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

б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ΔG° РЕАКЦИИ ИЗ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ И АБСОЛЮТНЫХ ЭНТРОПИЙ РЕАГЕНТОВ

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

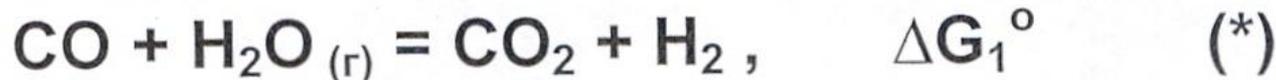


$$\Delta H^\circ = 2 \Delta H^\circ(\text{NH}_3) - [\underset{0}{\Delta H^\circ(\text{N}_2)} + 3 \underset{0}{\Delta H^\circ(\text{H}_2)}] = 2 \Delta H^\circ(\text{NH}_3)$$

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

В) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ΔG° СПОСОБОМ “КОМБИНИРОВАНИЯ РАВНОВЕСИЙ”

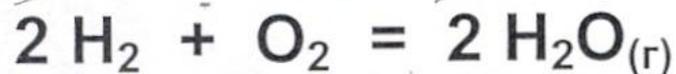
ПРИМЕР:



НАЙТИ ΔG° ДЛЯ РЕАКЦИИ: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$

РЕШЕНИЕ:

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



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

Г) СУЩЕСТВУЮТ И ДРУГИЕ СПОСОБЫ РАСЧЁТА ΔG° И K_p