

**ЛИТЕРАТУРА**

- [СС] Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – Высшая школа, 1988.  
[Кр] Физическая химия под ред. Краснова. – Высшая школа, 2001.  
[ГК] Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. – МГУ, 1986.  
[ЕКУ] Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Задачи по физической химии. – М.: Экзамен, 2003.  
[УУ] Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – Мир, 1976.  
[ДО] Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – Мир, 1978.  
[Ка] Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975.  
[ККК] Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – Высшая школа, 1976.  
[ХЭС] Химический энциклопедический словарь. – М.:СЭ, 1983.

А.Н.Огурцов

**ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Часть 2

**ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**<http://www.ilt.kharkov.ua/bvi/ogurtsov/ogurtsov.htm>

## 1. ОСНОВНЫЕ ПРИЗНАКИ И СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

При наступлении химического равновесия **число молекул** веществ, составляющих химическую систему, **при неизменных внешних условиях перестает изменяться** — прекращаются химические изменения системы.

Представление о химическом равновесии, как о состоянии системы, в котором **скорости прямой и обратной реакций одинаковы** более подробно будут рассмотрены на третьем курсе в разделе "Химическая кинетика".

Состояние химического равновесия определяется **двумя признаками** [Кр267]:

- 1) если система находится в состоянии равновесия, то **состав** её с течением времени при постоянных внешних условиях **не изменяется**;
- 2) если система, находящаяся в равновесии, будет выведена из этого состояния вследствие внешних воздействий, то с прекращением их действия она **возвратится к прежнему состоянию**.

Такое состояние называется **устойчивым (стабильным) равновесием** [Ка118] (точка 1 на рисунке) — абсолютный минимум соответствующего термодинамического потенциала  $d\Pi_{AB} = 0$ ,  $d^2\Pi_{AB} > 0$

( $\Pi_{AB} = U_{S,V}, H_{S,p}, A_{V,T}, G_{p,T}$ ) при постоянстве соответствующих естественных переменных  $A, B$  и при изменении любых других термодинамических параметров системы.

**Неустойчивым (лабильным) равновесием** называется такое состояние системы, при котором любое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы (точка 2 на рисунке). При этом, например,

- 1)  $dS = 0$ ,  $d^2S > 0$ ,
- 2)  $dG = 0$ ,  $d^2G < 0$ .

Если соответствующий термодинамический потенциал имеет относительный экстремум (точка 3 на рисунке), то система находится в **относительном (метастабильном) равновесии**.

Химическое равновесие является частным случаем термодинамического равновесия и к нему применимы все критерии равновесия, выраженные через термодинамические потенциалы.

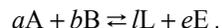
Формально **химическим равновесием** называется такое состояние системы, при фиксированных **естественных переменных**, при которых ее **характеристическая функция будет минимальна**.

Для четырех термодинамических потенциалов при изменении в системе любых других переменных, кроме естественных для данного потенциала, в состоянии равновесия:

- ♦ если  $S, V = const$ , то минимальна внутренняя энергия  $U$ ,
- ♦ если  $S, p = const$ , то минимальна энтальпия  $H$ ,
- ♦ если  $V, T = const$ , то минимальна энергия Гельмгольца  $A$ ,
- ♦ если  $p, T = const$ , то минимальна энергия Гиббса  $G$ .

С точки зрения практического использования последнее условие наиболее часто реализуется в реальных технологических процессах.

Пусть в системе протекает **химическая реакция**



в которой вещества  $A, B, L, E$  реагируют пропорционально стехиометрическим

где  $\Delta H_{298}^0$  определяют по стандартным теплотам образования.

Изменение энтропии реакции

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT$$

где  $\Delta S_{298}^0$  определяют по стандартным абсолютным энтропиям компонентов

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_j (\nu'_j S_{298}^0(A'_j))_{\text{продукты реакции}} - \sum_i (\nu_i S_{298}^0(A_i))_{\text{исходные вещества}}$$

Подставляя  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  в уравнение  $\ln K^0 = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} - \frac{\Delta S_T^0}{R}$ , получаем

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{I}{R}$$

где

$$I = -\frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT$$

Подставляя зависимость  $\Delta C_p^0$  от температуры

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}$$

получим

$$I = \Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2}$$

где

$$M_0 = \frac{298}{T} - 1 + \ln \frac{T}{298},$$

$$M_n = \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n} + \frac{T^n}{n(n+1)} \quad (\text{для } n=1,2,-2)$$

— функции температуры.

Таблицы для расчета коэффициентов  $M$  составлены Тёмкиным и Шварцманом, поэтому метод расчета констант равновесия химических реакций называется методом Тёмкина-Шварцмана.

Определив стандартную константу равновесия, рассчитывают константу

$$K_p = K^0 \cdot (p^0)^{\Delta \nu}$$

( $p^0 = 0,101325$  МПа) в единицах  $[K_p] = (\text{МПа})^{\Delta \nu}$ .

от температуры, то (приближенно), получим при  $\Delta H = const$

$$\ln K_{p,2} = \ln K_{p,1} + \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

или

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

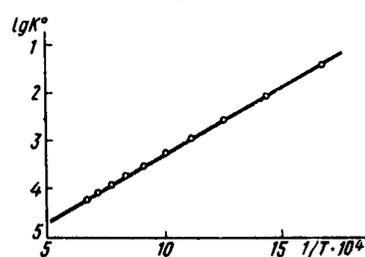
Интегральная форма изобары химической реакции (в предположении независимости теплового эффекта от температуры)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + const$$

представляет собой уравнение прямой в координатах  $(\ln K_p, \frac{1}{T})$ . Тангенс угла

наклона этой прямой равен  $-\frac{\Delta H}{R}$ , что позволяет определить  $\Delta H$  по графику зависимости  $\ln K_p = f(\frac{1}{T})$ .

В качестве примера на рисунке приведена зависимость логарифма константы равновесия реакции  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  от температуры.



### 13. МЕТОД АБСОЛЮТНЫХ ЭНТРОПИЙ.

Точный расчет константы равновесия реакции при заданной температуре  $T$  проводится с использованием абсолютных энтропий.

Стандартная энергия Гиббса

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0$$

Уравнение Гиббса-Гельмгольца

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

где  $\Delta H_T^0$  — стандартный тепловой эффект реакции при данной температуре  $T$ ,

$\Delta S_T^0$  — стандартная энтропия реакции при температуре  $T$ .

Следовательно

$$-RT \ln K^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

или

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} - \frac{\Delta S_T^0}{R}$$

Тепловой эффект реакции при данной температуре определяют по уравнению Кирхгоффа

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$$

коэффициентам  $a, b, l, e$ . При протекании реакции слева направо количество исходных веществ А, В уменьшается, а продуктов реакции L, E растет.

**Изменение количеств реагирующих веществ** в процессе реакции:

$$\Delta n_A = n_A - n_A^0, \quad \Delta n_B = n_B - n_B^0, \quad \Delta n_L = n_L - n_L^0, \quad \Delta n_E = n_E - n_E^0$$

связаны между собой соотношениями

$$-\frac{\Delta n_A}{a} = -\frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_L}{l} = \frac{\Delta n_E}{e} = \chi$$

или в дифференциальном виде

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_L}{l} = \frac{dn_E}{e} = d\chi$$

### 2. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕМЕННАЯ.

**Химической переменной (или числом пробегов реакции, или степенью полноты реакции)  $\chi$**  называется отношение количества прореагировавшего вещества к его стехиометрическому коэффициенту.

При протекании реакции химическая переменная изменяется от 0 до 1, поэтому ее еще называют степенью протекания реакции.

Дифференциальные соотношения запишем в виде

$$-dn_A = a d\chi, \quad -dn_B = b d\chi, \quad dn_L = l d\chi, \quad dn_E = e d\chi,$$

или в общем виде  $dn_i = \pm v_i d\chi$ , где  $v_i = a, b, l, e$  — стехиометрические коэффициенты, которые записываются с использованием **правила знаков: для исходных веществ используется знак "минус", а для продуктов реакции используется знак "плюс"** (количество исходных веществ уменьшается в ходе реакции, а количество продуктов увеличивается в ходе реакции).

[ХЭС651] Использование химической переменной позволяет сократить число независимых переменных, описывающих состояние системы, компоненты которой участвуют в химической реакции. Так, если в системе происходит одна реакция, то для описания ее состояния достаточно трех независимых переменных, например, температуры  $T$ , давления  $p$  и  $\chi$ , тогда как согласно классическому методу Гиббса независимыми переменными являются  $T$ ,  $p$  и числа молей всех участвующих в реакции веществ  $G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$ .

Химическое сродство  $X$  определяется как взятая с обратным знаком частная производная энергии Гиббса по  $\chi$

$$X = -\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{p,T} \quad \text{или} \quad dG_{p,T} = -X d\chi$$

В общем случае

$$dG = -S dT + V dp - X d\chi$$

Связь между химическим сродством и химическими потенциалами

$$X = \sum_i v_i \mu_i$$

где стехиометрические коэффициенты используются с учетом правила знаков.

При  $X > 0$  реакция протекает слева направо.

При  $X < 0$  — в обратном направлении.

В состоянии термодинамического равновесия  $X = 0$ .

### 3. ЭНЕРГИЯ ГИББСА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.

#### Изменение энергии Гиббса

$$dG_{p,T} = \left( \sum_i \mu_i dn_i \right)_{p,T} = -\mu_A dn_A - \mu_B dn_B + \mu_L dn_L + \mu_E dn_E$$

Определим **энергию Гиббса химической реакции**  $\Delta G_{p,T} = \left( \frac{dG}{d\chi} \right)_{p,T}$  как

изменение энергии Гиббса, когда вещества прореагировали в количествах, соответственно их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. В этом случае  $\chi=1$ . Если заменить  $dn_A, dn_B, dn_L, dn_E$  на  $ad\chi, bd\chi, ld\chi, ed\chi$  и затем разделить уравнение на  $d\chi$ , то получим

$$\Delta G_{p,T} = -a\mu_A - b\mu_B + l\mu_L + e\mu_E = \sum_i v_i \mu_i$$

где стехиометрические коэффициенты используются с учетом правила знаков.

Это же соотношение можно получить, записав изменение энергии Гиббса как разность между энергией Гиббса продуктов реакции и исходных веществ

$$\Delta G_{p,T} = G_{\text{прод}} - G_{\text{исх}} = l\mu_L + e\mu_E - a\mu_A - b\mu_B = \sum_i v_i \mu_i,$$

поскольку по определению химический потенциал компонента и есть мольная энергия Гиббса соответствующего компонента.

### 4. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.

Пусть А, В, L, E **идеальные газы** с начальными **неравновесными** парциальными давлениями  $p'_A, p'_B, p'_L, p'_E$ . Для каждого из газов верно соотношение

$$G_i = G_i^0 + n_i RT \ln \tilde{p}'_i$$

где  $G_i^0$  — **стандартная энергия Гиббса**  $i$ -го компонента — энергия Гиббса

при стандартном давлении  $p^0=1$  атм;  $\tilde{p}'_i = \frac{p'_i}{p^0}$  — **относительное**

**неравновесное парциальное давление** (безразмерная величина)  $i$ -го компонента — давление, выраженное в единицах атмосферы, а число молей  $n_i$  для каждого компонента задается стехиометрическими коэффициентами  $v_i$ .

Химический потенциал (мольная энергия Гиббса) каждого компонента

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{p}'_i$$

$$\Delta G_{p,T} = G_{\text{прод}} - G_{\text{исх}} = l\mu_L + e\mu_E - a\mu_A - b\mu_B = \sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i (\mu_i^0 + RT \ln \tilde{p}'_i),$$

$$\Delta G_{p,T} = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \sum_i v_i (\ln \tilde{p}'_i),$$

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K^0 + RT \sum_i \ln (\tilde{p}'_i)^{v_i},$$

где

$$\sum_i v_i \mu_i^0 = -RT \ln K^0$$

Аналогично

$$-RT \ln K_c + RT \ln \left( \frac{(c'_L)^l (c'_E)^e}{(c'_A)^a (c'_B)^b} \right) =$$

$$= \Delta U + T \left( R \ln \left( \frac{(c'_L)^l (c'_E)^e}{(c'_A)^a (c'_B)^b} \right) - R \ln K_c - RT \left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V \right)$$

$$0 = \Delta U - RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V \quad \text{или} \quad \left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

**Уравнение изобары химической реакции**

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

**Уравнение изохоры химической реакции**

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

Эти уравнения представляют в дифференциальной форме зависимость константы равновесия в смеси идеальных газов от температуры.

Так, например, если  $\Delta H > 0$  (эндотермическая реакция), то  $\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p > 0$  и, следовательно,  $K_p$  растет с увеличением температуры. Рост

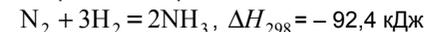
константы равновесия означает сдвиг вправо равновесия в сторону продуктов реакции.

Наоборот, если  $\Delta H < 0$  (экзотермическая реакция), то повышение температуры уменьшает  $K_p$  и равновесие сдвигается влево в сторону исходных веществ.

При  $\Delta H = 0$  константа равновесия  $K_p$  не зависит от температуры.

Это же следует из **принципа смещения равновесия Ле Шателье-Брауна**: если к равновесной системе подводится теплота, то в системе происходят изменения, чтобы ослабить это воздействие, т.е. процессы с поглощением теплоты.

**Например**, для экзотермической реакции синтеза аммиака



при повышении температуры равновесие должно сдвинуться таким образом, чтобы ослабить влияние нагрева, т.е. должны активизироваться процессы распада аммиака на азот и водород ( $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ), которые идут с поглощением энергии. Поэтому повышение температуры для данной реакции смещает равновесие справа налево.

Чтобы определить изменение константы равновесия при заданном изменении температуры, нужно проинтегрировать, например, уравнение изобары

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT, \quad \int_{K_{p,1}}^{K_{p,2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

Если полагать, что **тепловой эффект в данном диапазоне не зависит**

$$K_{fa} = \frac{(f_1')^{v_1} (f_2')^{v_2} \dots (a_1')^{\rho_1} (a_2')^{\rho_2} \dots}{(f_1)^{v_1} (f_2)^{v_2} \dots (a_1)^{\rho_1} (a_2)^{\rho_2} \dots}$$

является **наиболее общим выражением для закона действующих масс**.

Если конденсированные фазы (жидкие или твердые) представляют собой практически чистые вещества, то их активности постоянны (при данной температуре) и их можно перенести из правой части уравнения в левую (фактически включив их в константу равновесия).

Для упрощения рассуждений их принимают (условно) **равными единице** и, таким образом, исключают из этого уравнения.

Если газообразные реагенты подчиняются законам идеальных газов, то парциальные fugitivности заменяют парциальными давлениями.

Соответственно, если конденсированные реагенты являются идеальными растворами, то активности заменяют концентрациями.

## 12. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ.

Химическая термодинамика позволяет определить константу равновесия при какой-либо температуре, если известны константа равновесия при другой температуре и тепловой эффект реакции.

Запишем уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad \text{и} \quad \Delta A = \Delta U + T \left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V$$

С другой стороны, уравнения изотермы химической реакции

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \left( \frac{(p_L')^l (p_E')^e}{(p_A')^a (p_B')^b} \right),$$

$$\Delta A = -RT \ln K_c + RT \ln \left( \frac{(c_L')^l (c_E')^e}{(c_A')^a (c_B')^b} \right),$$

Возьмем соответствующие производные по температуре

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = R \ln \left( \frac{(p_L')^l (p_E')^e}{(p_A')^a (p_B')^b} \right) - R \ln K_p - RT \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p$$

$$\left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V = R \ln \left( \frac{(c_L')^l (c_E')^e}{(c_A')^a (c_B')^b} \right) - R \ln K_c - RT \left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V$$

считая, что начальные неравновесные  $c_i'$  и  $p_i'$  от температуры не зависят.

Подставим последние четыре уравнения в уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$-RT \ln K_p + RT \ln \left( \frac{(p_L')^l (p_E')^e}{(p_A')^a (p_B')^b} \right) =$$

$$= \Delta H + T \left( R \ln \left( \frac{(p_L')^l (p_E')^e}{(p_A')^a (p_B')^b} \right) - R \ln K_p - RT \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p \right)$$

$$0 = \Delta H - RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p \quad \text{или} \quad \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

или

$$K^0 = \exp \left( - \frac{\sum v_i \mu_i^0}{RT} \right)$$

— **стандартная константа равновесия реакции**.

Уравнение

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K^0 + RT \sum_i \ln(\tilde{p}_i')^{v_i},$$

называется **уравнением изотермы химической реакции Вант-Гоффа**.

Обычно его записывают в виде

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K^0 + RT \ln \left( \frac{(p_L')^l (p_E')^e}{(p_A')^a (p_B')^b} \right),$$

поскольку

$$\sum_i \ln(\tilde{p}_i')^{v_i} = l \ln \tilde{p}_L' + e \ln \tilde{p}_E' - a \ln \tilde{p}_A' - b \ln \tilde{p}_B'$$

## 5. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ.

**В состоянии равновесия**

$$\Delta G_{p,T} = \sum_i v_i \mu_i = 0, \quad \text{или} \quad \sum_i v_i (\mu_i^0 + RT \ln \tilde{p}_i) = 0,$$

где  $\tilde{p}_i \equiv \tilde{p}_A, \tilde{p}_B, \tilde{p}_L, \tilde{p}_E$  — **равновесные** относительные парциальные давления компонентов.

Отсюда

$$- \sum_i v_i \mu_i^0 = RT \sum_i v_i \ln \tilde{p}_i = RT \sum_i \ln(\tilde{p}_i)^{v_i} = RT \ln \frac{(\tilde{p}_L)^l (\tilde{p}_E)^e}{(\tilde{p}_A)^a (\tilde{p}_B)^b},$$

$$\exp \left( - \frac{\sum v_i \mu_i^0}{RT} \right) = \frac{(\tilde{p}_L)^l (\tilde{p}_E)^e}{(\tilde{p}_A)^a (\tilde{p}_B)^b},$$

Так как стандартный химический потенциал  $\mu_i^0$  зависит только от природы индивидуального компонента и температуры, то при  $T = const$  левая часть уравнения — стандартная константа равновесия — является постоянной величиной.

$$K^0 = \exp \left( - \frac{\sum v_i \mu_i^0}{RT} \right)$$

Стандартная константа равновесия **определяется стандартными химическими потенциалами реагентов и температурой**.

В свою очередь, константа равновесия **определяет соотношение парциальных давлений реагентов в состоянии равновесия**.

Для идеального газа

$$K^0 = \frac{(\tilde{p}_L)^l (\tilde{p}_E)^e}{(\tilde{p}_A)^a (\tilde{p}_B)^b}$$

Это уравнение называется **законом действующих масс**.

### 6. РАЗЛИЧНЫЕ ФОРМЫ ЗАПИСИ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС.

(1) Для равновесных парциальных давлений компонентов

$$P_i \equiv P_A, P_B, P_L, P_E.$$

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

Поскольку  $\tilde{p}'_i = \frac{p'_i}{p^0}$ ,  $p_i = \tilde{p}_i \cdot p^0$ , то

$$K_p = K^0 \frac{(p^0)^l (p^0)^e}{(p^0)^a (p^0)^b} = K^0 \cdot (p^0)^{l+e-a-b} = K^0 \cdot (p^0)^{\Delta v}$$

где  $\Delta v = l + e - a - b$  — изменение числа молей реагирующих газов в течении реакции — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов.

$K_p$  так же как и  $K^0$  не зависит от общего давления  $p$  в системе.

Если все парциальные давления выражены в атмосферах, то  $(p^0)^{\Delta v} = 1$  и  $K_p = K^0$ .

(2) Аналогично для равновесных мольных долей  $x_i = \frac{P_i}{p}$ ,  $p_i = x_i p$ , где  $p$

— общее давление в системе.

$$K_x = \frac{(x_L)^l (x_E)^e}{(x_A)^a (x_B)^b} = K_p \left( \frac{1}{p} \right)^{\Delta v}$$

$$K_p = K_x p^{\Delta v}$$

Таким образом, константа равновесия  $K_x$

$$K_x = \frac{K_p}{p^{\Delta v}},$$

в отличие от  $K_p$ , зависит от общего давления  $p$  в системе.

**Следует отметить**, что во многих учебниках и пособиях мольную долю обозначают  $N_i$ , число молей —  $n$ , а изменение числа молей —  $\Delta n$ .

**Очевидные соотношения** между  $K^0$  и  $K_x$ :

$$K^0 \cdot (p^0)^{\Delta v} = K_x p^{\Delta v}, \quad K^0 = K_x \left( \frac{p}{p^0} \right)^{\Delta v}, \quad K_x = K^0 (\tilde{p})^{\Delta v}$$

(3) Для концентраций компонент  $p_i = c_i RT$

$$K_c = \frac{(c_L)^l (c_E)^e}{(c_A)^a (c_B)^b}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}, \quad K^0 \cdot (p^0)^{\Delta v} = K_c (RT)^{\Delta v}, \quad K_c = K^0 \left( \frac{p^0}{RT} \right)^{\Delta v}$$

Константы равновесия  $K^0$  и  $K_x$  являются безразмерными величинами, а

Это соотношение иногда называют **уравнением Планка — ван Лаара**:

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta v}{p} = \frac{-\Delta V}{RT}$$

Таким образом, при  $\Delta v > 0$   $\frac{\partial}{\partial p} \ln K_x < 0$  и повышение давления

приводит к уменьшению  $\ln K_x$ , а значит и  $K_x$ .

Для качественного определения направления сдвига равновесия в химической реакции используют **принцип Ле Шателье–Брауна**: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешние воздействия, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие*.

В соответствии с этим принципом повышение давления смещает равновесие в сторону уменьшения объема (уменьшения количества молекул газа).

Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения этого компонента.

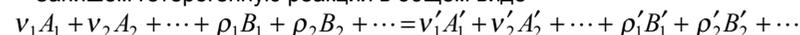
Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.

### 11. ГЕТЕРОГЕННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.

Гетерогенными реакциями называются реакции, в которых компоненты находятся в разных фазах.

Обозначим газообразные компоненты и их стехиометрические коэффициенты символами  $A$  и  $\nu$ , а компоненты в конденсированных фазах (твердых и жидких) и их стехиометрические коэффициенты символами  $B$  и  $\rho$ .

Запишем гетерогенную реакцию в общем виде



При равновесии

$$\sum \nu_i \mu_i + \sum \rho_k \mu_k = 0$$

где  $\sum \nu_i \mu_i$  — вещества в газообразной фазе,  $\sum \rho_k \mu_k$  — вещества в конденсированных фазах.

Предположим, что газообразные компоненты это реальные газы, а конденсированные фазы это твердые и жидкие растворы, подставим выражения для химических потенциалов  $\mu$ , выраженные через стандартные химические потенциалы  $\mu^0$ , фугитивности реальных газов  $f$  и активности конденсированных компонентов  $a$  в условии равновесия

$$\sum \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln f_i) + \sum \rho_k (\mu_k^0 + RT \ln a_k) = 0$$

Откуда

$$\frac{1}{RT} (\sum \nu_i \mu_i^0 + \sum \rho_k \mu_k^0) = \ln K_{fa} = \ln \frac{(f_1)^{\nu_1} (f_2)^{\nu_2} \dots (a_1)^{\rho_1} (a_2)^{\rho_2} \dots}{(f_1)^{\nu'_1} (f_2)^{\nu'_2} \dots (a_1)^{\rho'_1} (a_2)^{\rho'_2} \dots}$$

где  $f_1, f_2, \dots, f'_1, f'_2, \dots$  — фугитивности газообразных реагентов,

$a_1, a_2, \dots, a'_1, a'_2, \dots$  — активности реагентов в конденсированных фазах.

Уравнение

Константа равновесия  $K_x$  в отличие от  $K_p$  зависит от общего давления.

Если реакция идет с **увеличением числа компонентов**  $\Delta v > 0$ , то при повышении давления  $K_x$  **уменьшится**. Это означает сдвиг равновесия **справа налево** в сторону исходных веществ. Действительно, уменьшение  $K_x$  означает уменьшение числителя по отношению к знаменателю в выражении

$$K_x = \frac{(x_L)^l (x_E)^e}{(x_A)^a (x_B)^b}$$

Если реакция идет с **уменьшением числа компонентов**  $\Delta v < 0$ , то при повышении давления  $K_x$  **увеличится**. Это означает сдвиг равновесия **слева направо** в сторону продуктов реакции. Действительно, увеличение  $K_x$  означает увеличение числителя по отношению к знаменателю в выражении

$$K_x = \frac{(x_L)^l (x_E)^e}{(x_A)^a (x_B)^b}$$

И, наконец, если  $\Delta v = 0$ , то изменение давления **не повлияет** на положение равновесия.

**Если к газовой смеси добавить инертный газ** при сохранении постоянного общего давления, то в этом случае объем системы увеличивается, а парциальные давления всех реагентов соответственно уменьшатся.

Другими словами, добавление инертной примеси (при постоянном общем давлении газовой смеси) аналогично уменьшению давления при отсутствии посторонней примеси.

Таким образом, прибавление инертного газа равносильно расширению системы.

При этом, поскольку давление не изменилось, и, следовательно,  $K_p$  и  $K_x$  остались постоянными, то увеличение общего числа молей в системе  $\sum n_i$ , а

следовательно (при  $\Delta v > 0$ ), уменьшение множителя  $\frac{1}{(\sum n_i)^{l+e-a-b}}$  должно

быть компенсировано увеличением множителя  $\frac{(x_L)^l (x_E)^e}{(x_A)^a (x_B)^b}$ . Поэтому

числитель этого выражения должен увеличиться по отношению к знаменателю, а это означает сдвиг равновесия **слева направо** в сторону продуктов реакции.

При  $\Delta v < 0$ , наоборот, сдвиг равновесия произойдет **справа налево** в сторону исходных веществ.

При  $\Delta v = 0$  увеличение числа молей системы не повлияет на равновесие.

Проанализируем зависимость  $K_x$  от давления.

$$K_x = K_p \cdot p^{-\Delta v}$$

$$\ln K_x = \ln(K_p \cdot p^{-\Delta v}) = \ln K_p + \ln(p^{-\Delta v}) = -\Delta v \ln p + \ln K_p$$

Для анализа этой функции возьмем производную по  $p$  при  $T = const$ .

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta v}{p} = -\frac{p \Delta v}{RT} \frac{1}{p} \quad \text{т.к. } \Delta v = \frac{p \Delta V}{RT}$$

где  $\Delta V$  — изменение объема в результате реакции,

размерность констант  $K_p$  и  $K_c$ , соответственно

$$K_p = [\text{давление}]^{\Delta v}, \quad K_c = [\text{молярность}]^{\Delta v}.$$

(4) **Для смеси реальных газов** константа равновесия определяется через равновесные фугитивности  $f_i$

$$K_f = \frac{(f_L)^l (f_E)^e}{(f_A)^a (f_B)^b}$$

Поскольку  $f = \gamma \cdot p$ , где  $\gamma$  — коэффициент фугитивности, то

$$K_f = K_\gamma K_p,$$

где

$$K_\gamma = \frac{(\gamma_L)^l (\gamma_E)^e}{(\gamma_A)^a (\gamma_B)^b}.$$

(5) **Для идеального раствора** определяют константы равновесия через молярные доли компонентов  $x_i$ , молярность  $m_i$  и молярность  $c_i$

$$K_x = \frac{(x_L)^l (x_E)^e}{(x_A)^a (x_B)^b}, \quad K_m = \frac{(m_L)^l (m_E)^e}{(m_A)^a (m_B)^b}, \quad K_c = \frac{(c_L)^l (c_E)^e}{(c_A)^a (c_B)^b}.$$

При этом, можно показать, что взаимосвязь между этими константами имеет вид [СС118-III-4]

$$K_x = \frac{K_m}{(\sum m_i)^{\Delta v}} = \frac{K_c}{(\sum c_i)^{\Delta v}}.$$

(6) **Для неидеального раствора** константа равновесия определяется через равновесные активности компонентов в растворе  $a_i$

$$K_a = \frac{(a_L)^l (a_E)^e}{(a_A)^a (a_B)^b}.$$

Поскольку  $a = \gamma \cdot x$ , где  $\gamma$  — коэффициент активности, то

$$K_a = K_\gamma K_x,$$

где

$$K_\gamma = \frac{(\gamma_L)^l (\gamma_E)^e}{(\gamma_A)^a (\gamma_B)^b}.$$

## 7. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ДЛЯ ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

В изохорных процессах при  $T = const$  критерием равновесия служит минимизация энергии Гельмгольца  $dA = -pdV - SdT$ .

Для одного моля идеального газа  $p = \frac{RT}{V}$ , поэтому  $dA = -\frac{RT}{V} dV$ , откуда

$$A - A_0 = -RT \ln \frac{V}{V_0}$$

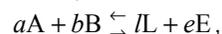
или, учитывая  $c = \frac{1}{V}$

$$A = A_0 + RT \ln \frac{c}{c_0}$$

Выбирая в качестве  $A_0$  стандартную энергию Гельмгольца при стандартной концентрации  $c = c_0 = 1$ , получим мольную энергию Гельмгольца в виде

$$A = A_0 + RT \ln c.$$

Изменение энергии Гельмгольца в химической реакции



при  $T = \text{const}$

$$\Delta A_{V,T} = -RT \ln K_c + RT \sum_i \ln (c'_i)^{v_i},$$

где

$$K_c = \frac{(c_L)^l (c_E)^e}{(c_A)^a (c_B)^b}$$

или, в более привычной форме

$$\Delta A_{V,T} = -RT \ln K_c + RT \ln \left( \frac{(c'_L)^l (c'_E)^e}{(c'_A)^a (c'_B)^b} \right),$$

Это уравнение также называется **уравнением изотермы химической реакции Вант-Гоффа** (для изохорно-изотермических процессов).

Уравнение Вант-Гоффа позволяет предсказать направление протекания реакции при заданных условиях, если известны относительные парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешивания и стандартная константа равновесия.

При  $K_p > \frac{(p'_L)^l (p'_E)^e}{(p'_A)^a (p'_B)^b}$  величина  $\Delta G_{p,T} < 0$  и реакция может самопроизвольно протекать слева направо.

При  $K_p < \frac{(p'_L)^l (p'_E)^e}{(p'_A)^a (p'_B)^b}$  величина  $\Delta G_{p,T} > 0$  и реакция может самопроизвольно протекать справа налево.

При  $K_0 p = \frac{(p'_L)^l (p'_E)^e}{(p'_A)^a (p'_B)^b}$  величина  $\Delta G_{p,T} = 0$ , что отвечает состоянию химического равновесия.

### 8. СТАНДАРТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.

**Константу равновесия** можно рассчитать, зная стандартную энергию Гиббса реакции.

**Стандартной энергией Гиббса** химической реакции в газовой смеси  $\Delta G_T^0$  называется энергия Гиббса реакции при стандартных парциальных давлениях всех компонентов  $p_i = 1$  атм.

$$\Delta G_{p=1,T}^0 = -RT \ln K_p + RT \ln \left( \frac{(p'_L)^l (p'_E)^e}{(p'_A)^a (p'_B)^b} \right) = -RT \ln K_p$$

Если все парциальные давления выражены в атмосферах, то  $K_p = K^0$  и

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0$$

Стандартная энергия Гиббса химической реакции равна разности стандартных энергий Гиббса образования из простых веществ продуктов реакции и исходных веществ. Стандартные энергии Гиббса образования компонентов из простых веществ при  $T = 298$  К приведены в справочнике.

Так, например, для реакции  $aA + bB = lL + eE$

$$\Delta G_{298}^0 = l\Delta G_{298,L}^0 + e\Delta G_{298,E}^0 - a\Delta G_{298,A}^0 - b\Delta G_{298,B}^0$$

Стандартную энергию Гиббса химической реакции можно также рассчитать термодинамически по формуле  $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$ .

После чего, определить константу равновесия

$$K^0 = \exp \left( -\frac{\Delta G_T^0}{RT} \right)$$

### 9. ДРУГИЕ ФОРМЫ ЗАПИСИ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.

**Для смеси реальных газов** с неравновесными начальными фугитивностями  $f'_i$

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K_f + RT \ln \left( \frac{(f'_L)^l (f'_E)^e}{(f'_A)^a (f'_B)^b} \right),$$

**Для неидеального раствора** с неравновесными начальными активностями компонентов в растворе  $a'_i$

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K_a + RT \ln \left( \frac{(a'_L)^l (a'_E)^e}{(a'_A)^a (a'_B)^b} \right),$$

### 10. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.

Для анализа влияния давления на равновесие химической реакции  $aA + bB = lL + eE$  используем константу равновесия, выраженную через мольные доли компонентов  $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$  ( $\sum n_i = n_L + n_E + n_A + n_B$  — число молей в системе)

$$K_x = \frac{(x_L)^l (x_E)^e}{(x_A)^a (x_B)^b} = \frac{(n_L)^l (n_E)^e}{(n_A)^a (n_B)^b} \frac{1}{(\sum n_i)^{l+e-a-b}} = \frac{K_p}{p^{\Delta v}}$$

где  $\Delta v = l + e - a - b$  — изменение числа молей реагирующих газов в течение реакции — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов.

Константа равновесия  $K_p$  не зависит от общего давления  $p$  в системе так как при изменении давления парциальные давления компонент не изменятся.