

Лекция 5.

Общая тема «Термодинамика химически реагирующих систем».

1. Химическое равновесие в однородной (гомогенной) системе.

Пусть в однородной термодинамической системе протекает химическая реакция, которую запишем в виде



или

$$\sum v_i A_i = 0, \quad (1)$$

где A_i - химические символы веществ, участвующих в реакции, а v_i - стехиометрические коэффициенты, указывающие **сколько молекул** i -го вещества возникает ($v_i > 0$) или исчезает ($v_i < 0$) в результате одного акта реакции. Например, для реакции образования аммиака



$$v_1 = v(H_2) = -3, \quad v_2 = v(N_2) = -1, \quad v_3 = v(NH_3) = 2.$$

Наряду с прямой химической реакцией в системе протекает и обратная реакция.

Пока не достигнуто состояние равновесия, одна из реакций преобладает над другой.

В состоянии термодинамического равновесия прямая и обратная реакции уравнивают друг друга, и концентрации исходных веществ и конечных продуктов реакции становятся постоянными.

Химическая термодинамика позволяет предсказать концентрации реагентов в равновесной реакционной смеси и влияние на них изменения внешних условий.

Химически реагирующая система та же термодинамическая система и для вывода соотношений **между концентрациями** (парциальными давлениями) можно воспользоваться одним из термодинамических потенциалов.

Рассмотрим химическую реакцию при условии P и $T = \text{const}$ и воспользуемся потенциалом Гиббса.

Изменение потенциала Гиббса Φ системы, в которой протекает химическая реакция

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \mu_3 dN_3 + \dots = -SdT + Vdp +$$

$$+ \sum \mu_i dN_i; \quad (2)$$

Пусть реакция протекает при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Тогда в состоянии равновесия будет минимум потенциала Гиббса. Т.е.

$$d\Phi = \sum \mu_i dN_i = 0 \quad (3)$$

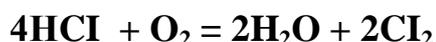
где dN_i – изменение числа молей компоненты A_i ,
 $\mu_i = (\partial\Phi/\partial N_i)_{p,T,N}$ – химический потенциал.

Поскольку в одном акте реакции компоненты A_i реагируют пропорционально стехиометрическим коэффициентам ν_i , то удобно ввести величину определённую соотношением

$$dN_1/\nu_1 = dN_2/\nu_2 = dN_3/\nu_3 \dots = dN_k/\nu_k = dN_{k+1}/\nu_{k+1} \dots = d\chi \quad (4)$$

где χ – химическая переменная, которая показывает массу каждого компонента, вступившую в реакцию и измеренную в эквивалентных единицах.

Например: в реакции



единицами масс для компонентов будет (4HCl) , (O_2) , $(2\text{H}_2\text{O})$, (2Cl_2) .

Изменения масс измеренных в эквивалентных единицах, одинаковы в данной химической реакции для всех компонентов и равны χ .

Тогда уравнение (116) запишется

$$d\Phi = -SdT + Vdp - \nu_1\mu_1 d\chi - \nu_2\mu_2 d\chi - \nu_3\mu_3 d\chi - \dots + \nu_k\mu_k d\chi + \nu_{k+1}\mu_{k+1} d\chi \dots = -SdT + Vdp + \sum \nu_i \mu_i d\chi; \quad (5)$$

Т.е. Φ является функцией p, T и χ . При T и $p = \text{const}$ получим

$$(\partial\Phi/\partial \chi)_{p,T} = \sum \nu_i \mu_i \quad (6)$$

$$\Delta \Phi_{p,T} = (\partial\Phi/\partial \chi)_{p,T} = (\Delta\Phi/\Delta \chi)_{p,T} = \sum \nu_i \mu_i \quad (7)$$

где $\Delta \Phi_{p,T}$ – **изобарный потенциал химической реакции**, или изменение изобарно-изотермического потенциала, когда вещества прореагировали соответственно их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, и $\Delta\chi = 1$.

Величина $\Delta \Phi_{p,T}$ может быть

$$\begin{array}{ll} \Delta \Phi_{p,T} < 0 & \text{в прямом направлении} \\ \Delta \Phi_{p,T} = 0 & \text{в состоянии равновесия} \\ \Delta \Phi_{p,T} > 0 & \text{в обратном направлении} \end{array}$$

Т.е. при T и $p = \text{const}$ в состоянии **равновесия**

$$\Delta \Phi_{p,T} = (\partial \Phi / \partial \chi)_{p,T} = \sum v_i \mu_i = 0 \quad (8)$$

Это равенство выражает в общей форме условие химического равновесия. Т.е. воспользовавшись потенциалом Гиббса для Р и Т = const получили соотношение между стехиометрическими коэффициентами и химическими потенциалами.

2. Закон действия масс

Закон действия масс можно вывести из уравнения (8), если химические потенциалы выразить как функцию или концентраций, или парциальных давлений p_i и т.п.

Выведем для случая **идеальных** газов.

Можно показать, что химический потенциал **каждого** реагента

$$\mu_i = \varphi_i = \varphi_i^* (T) + RT \ln p_i \quad (\mu_i = \varphi_i)$$

(Покажем.

Вывод при Т = const

$$d\varphi_i = - s_i dT + v dp_i$$

$$d\varphi_i = v dp_i$$

$$d\varphi_i = d\mu_i = v dp_i$$

$$\mu_i = \int d\mu_i = \int v_i dp = \int RT \frac{dp}{p} = \varphi_i^* (T) + RT \ln p_i \quad (9)$$

где v - объем чистого вещества, а $\varphi_i^* (T)$ - константа интегрирования, она не зависит от p , но зависит от T и называется стандартным химическим потенциалом идеального газа при давлении 1 атм. (т.е. является величиной фиксированной при давлении 1 атм.).

Подставив (9) в (7) получим

$$\Delta \Phi_{p,T} = \sum v_i [\varphi_i^* (T) + RT \ln p_i] \quad \text{или}$$

$$\Delta \Phi_{p,T} = \sum v_i \varphi_i^* (T) + RT \sum v_i \ln p_i \quad (10)$$

Для состояния равновесия

$$\Delta \Phi_{p,T} = \sum v_i \varphi_i^* (T) + RT \sum v_i \ln p_i = 0$$

$$\sum v_i \ln p_i = - \sum v_i \varphi_i^* (T) / RT = f(T). \quad (11)$$

Т.е. левая часть уравнения есть функция только от T .

(Учитывая $x \ln A = \ln A^x$ и $\ln A + \ln B = \ln AB$)

$$\ln \prod_i (p_i^{v_i}) = - \sum v_i \varphi_i^* (T) / RT = \ln K_p (T) \quad (12)$$

т.е.

$$\prod_i (p_i^{v_i}) = K_p (T) \quad \text{или}$$

$$\frac{P_k^{v_k} P_{k+1}^{v_{k+1}} \dots P_i^{v_i} \dots}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} P_3^{v_3} \dots} = K_p (T) \quad (13)$$

Величина $K_p (T)$ выраженная через равновесные парциальные давления в идеальной газовой смеси, есть функция только T и не зависит от суммарного давления и парциальных давлений компонентов в исходной смеси. Т.е. от относительных исходных количеств компонентов.

При $T = \text{const}$ - $K_p (T) = \text{const}$.

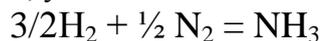
Величина $K_p (T) = \text{const}$ называется константой химического равновесия (или константой равновесия), а уравнение (13) - **законом действия масс**.

Например для



$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}^1}$$

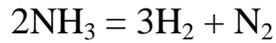
Важно помнить, что вид выражения для константы равновесия и её числовое значение зависят от того, в каком направлении и для каких количеств написано стехиометрическое уравнение реакции. Так, уменьшив вдвое коэффициент уравнения синтеза аммиака



получим иное выражение и иную величину константы равновесия.

$$K_p^1 (T) = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2} P_{\text{N}_2}^{1/2}} = \sqrt{K_p}$$

Если уравнение написать в обратном направлении



то константа равновесия примет вид

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

Для реальных газов тем же путём можно получить при $T = \text{const}$

$$K_f = \frac{f_k^{\nu_k} f_{k+1}^{\nu_{k+1}} \dots f_i^{\nu_i} \dots}{f_1^{\nu_1} f_2^{\nu_2} f_3^{\nu_3} \dots}$$

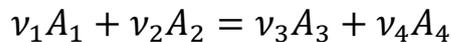
где f_i - парциальные летучести компонент. Это величина введённая Льюисом учитывает отклонения от свойств идеального газа. Причём

$$\lim \frac{f_i}{P_i} = 1 \quad \text{т.е.} \quad f_i \rightarrow P_i \quad \text{при} \quad P_i \rightarrow 0.$$

Учитывает отклонение объёма реального газа от объёма идеального газа при данных давлении и температуре.

3. Стандартный изобарный потенциал реакции.

Пусть при протекании реакции в смеси идеальных газов начальные парциальные давления всех реагентов равны 1 атм., т.е. для реакции вида



при

$$P_1 = P_2 = P_3 = P_4 \quad \text{по формуле (12) получим}$$

$$\prod_i (P_i^{\nu_i}) = P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2} \cdot P_3^{\nu_3} \cdot P_4^{\nu_4} = 1$$

$$\ln \prod_i (P_i^{\nu_i}) = 0$$

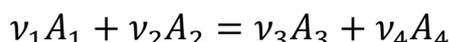
Тогда по уравнению (10)

$$\Delta\Phi_{p,T}^0 = -RT \ln Kp = -2,3RT \lg Kp \quad (14)$$

где $\Delta\Phi_{p,T}^0$ – стандартный изобарный потенциал реакции.

4. Константа равновесия и стандартный изобарный потенциал реакции.

Для вычисления стандартного изобарного потенциала $\Delta\Phi_{p,T}^0$ реакции по стандартным изобарным потенциалам **образования** (для различных химических соединений при 25⁰С приводятся в справочниках) для реакции



можно пользоваться правилом

$$\Delta\Phi_{298}^0 = \nu_3 \Delta\Phi_{A_3}^0 + \nu_4 \Delta\Phi_{A_4}^0 - \nu_1 \Delta\Phi_{A_1}^0 - \nu_2 \Delta\Phi_{A_2}^0 \quad (15),$$

где $\Delta\Phi_{A_i}^0$ - стандартный изобарный потенциал **образования** соединений A_i из простых веществ. Тогда получим

$$\lg Kp = -\frac{\Delta\Phi^0}{2,3RT}$$

5. Константа равновесия и разные способы выражения состава реакционной смеси

На основе уравнения Менделеева — Клапейрона и закона Дальтона для идеальной газовой смеси можно вывести соотношение между парциальным давлением p_i , молярной концентрацией c_i и мольной долей N_i *i*-го компонента:

$$p_i = c_i RT = N_i p = \frac{n_i}{\Sigma n_i} p, \quad (16)$$

где Σn_i — общее число молей всех компонентов в идеальной газовой смеси; p — общее давление.

Подставляя значения p_i через c_i , или N_i в выражение (13), получаем соотношение между K_p, K_c, K_N :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_N p^{\Delta\nu}, \quad (17)$$

где $\Delta\nu = l + e - a - b$ - изменение числа молей реагирующих газов в течение реакции.

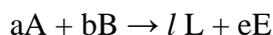
Константа равновесия K_N для реакции в газовой фазе, в отличие от констант равновесия K_p K_c , зависит от общего давления p .

Если реакция в газовой фазе протекает без изменения числа молей, то из (17) следует, что при $\Delta v = 0$

$$K_p = K_c = K_N. \quad (18)$$

Для определения константы равновесия по (18) можно вместо концентраций использовать число молей n_i , реагирующих веществ, объемные (мольные) проценты и т. п.

При выражении равновесия химической реакции в идеальном растворе пользуются константами равновесия K_N , K_m и K_c , выраженными соответственно через мольные доли реагентов N_i , молярность m_i и молярность c_i . Для химической реакции типа



в общем виде эти константы равновесия можно представить так

$$K_N = \frac{N_L^l N_E^e}{N_A^a N_B^b}; K_m = \frac{m_L^l m_E^e}{m_A^a m_B^b}; K_c = \frac{c_L^l c_E^e}{c_A^a c_B^b}. \quad (19)$$

6. Влияние давления на равновесие химической реакции.

Принцип смещения равновесия Ле-Шателье — Брауна

Рассмотрим влияние давления на равновесие химической реакции. Из соотношения (19) для реакции $aA + bB \rightarrow lL + eE$ в идеальной газовой смеси можно написать

$$K_N = \frac{N_L^l N_E^e}{N_A^a N_B^b} = \frac{n_L^l n_E^e}{n_A^a n_B^b} \frac{1}{(\sum n_i)^{\Delta v}} = \frac{K_p}{p^{\Delta v}}, \quad (20)$$

где

$$\sum n_i = n_L + n_E + n_A + n_B. \quad (21)$$

Из выражения (20) видно, что константа равновесия K_N , в отличие от K_p , зависит от общего давления p .

Если реакция идет с увеличением числа молей ($\Delta v > 0$), то при повышении давления K_N уменьшится. Это означает сдвиг равновесия справа налево. Наоборот, если $\Delta v < 0$, т. е. реакция идет с уменьшением числа молей, при увеличении давления сдвиг равновесия произойдет слева направо. И если $\Delta v = 0$, то изменение давления не повлияет на

положение равновесия. Если в смеси идеальных газов присутствует посторонний газ, не участвующий в реакции, и меняется число молей n , то, как видно из соотношения (20), величина $(\sum n_i)^{\Delta v}$ меняется. С ростом числа молей n величина $\sum n_i$ увеличивается. При $\Delta v > 0$ значение $(\sum n_i)^{\Delta v}$ также увеличивается. Увеличение знаменателя в выражении для K_N (20) приведет к увеличению числителя $n_L^l n_E^e$ и уменьшению знаменателя $n_A^a n_B^b$, т.е. к сдвигу равновесия химической реакции слева направо. При $\Delta v < 0$ сдвиг равновесия произойдет справа налево и при $\Delta v = 0$ увеличение числа молей примеси не повлияет на равновесие.

Влияние примеси на смещение равновесия химической реакции объясняется тем, что ее добавление (при постоянном общем давлении газовой смеси) увеличивает объем реакционной смеси, что аналогично уменьшению давления при отсутствии посторонней примеси.

Для реакции в реальной газовой смеси согласно вместо выражения (20) получим

$$K_N = \frac{K_f}{K_v p^{\Delta v}}. \quad (22)$$

При изменении давления коэффициент K_v меняется.

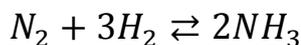
Влияние давления на равновесие в идеальном растворе незначительно, так как объем раствора почти не меняется от давления.

Если растворитель не участвует в химической реакции, то разбавление раствора (добавление растворителя) можно рассматривать смеси в соответствии с (20).

Уравнение (20) является следствием первого и второго начала термодинамики. Из него можно количественно определить влияние давления или посторонней примеси на содержание реагентов в равновесной смеси (в идеальном и реальном газах или в идеальном и неидеальном растворах).

Для качественного определения направления сдвига равновесия в химической реакции пользуются правилом: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие. Этот принцип называется принципом Ле-Шателье-Брауна, или принципом смещения.

Например, рассмотрим реакцию в смеси газов



Если давление увеличивается, то равновесие сдвинется слева направо, так как эта реакция протекает с уменьшением объема: из четырех молей смеси азота и водорода получается два моля аммиака. А уменьшение объема вызовет снижение давления, т.е. ослабление внешнего воздействия.

7. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Принцип смещения равновесия

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

Уравнение изотермы химической реакции в смеси идеальных газов имеет вид

$$\Delta G = RT \ln \Pi_p - RT \ln K_p \quad (23)$$

Согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H = T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p, \quad (24)$$

где ΔH - тепловой эффект реакции.

Беря производную по температуре от (III,50), получим

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = RT \ln \Pi_p - RT \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p. \quad (25)$$

При этом считаем, что $\Pi_p = \text{const}$ и не зависит от температуры, так как начальные неравновесные парциальные давления заданы и общее давление по условию постоянно.

Представляя (23) и (25) в (24), получим (при $p = \text{const}$)

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

Равенство (26) называется уравнением изобары химической реакции.

Аналогично, при $V = \text{const}$ получим

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

Выражение (27) называется уравнением изохоры химической реакции.

Уравнения изобары (26) и изохоры (27) дают в дифференциальной форме зависимость константы равновесия реакции в смеси идеальных газов от температуры.

Если реакция протекает в смеси реальных газов, то в уравнении изобары (26) нужно заменить K_p на K_f (при $p = \text{const}$):

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (28)$$

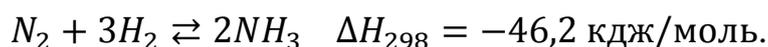
И если реакция протекает в идеальном растворе (или газе), то в уравнении изохоры (27) нужно заменить K_c на K_a (при $V = \text{const}$):

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (29)$$

Уравнение изобары (27)-(29) позволяют предвидеть и оценивать (количественно и качественно) зависимость константы равновесия от температуры. Если $\Delta H > 0$, т.е. тепловой эффект реакции положителен (реакция эндотермическая), то температурный коэффициент константы равновесия также положителен: $d \ln K_p / dT > 0$. Это значит, что с ростом температуры константа равновесия эндотермической реакции всегда увеличивается и равновесие сдвигается вправо.

Если $\Delta H < 0$, то $d \ln K_p / dT < 0$ и равновесие сдвигается в сторону исходных веществ. Если $\Delta H = 0$, то константа равновесия реакции K_p не зависит от температуры.

Эти же выводы получаются из принципа смещения равновесия Ле-Шателье-Брауна: если к равновесной системе подводится теплота, то в системе произойдут такие изменения, чтобы ослабить это воздействие, т.е. произойдут процессы с поглощением теплоты. Например, для экзотермической реакции синтеза аммиака



При повышении температуры равновесие должно сдвинуться таким образом, чтобы ослабить влияние температуры. Таким процессом будем процесс, протекающий с поглощением тепла, т.е. процесс распада аммиака на азот и водород. Следовательно, повышение температуры для данной реакции должно привести к смещению равновесия справа налево.