



## 4. Термодинамика (т/д)

В своём развитии пришла к основным обобщениям – началам (законам) т/д. Всё остальное содержание т/д – есть следствие из них. Её отличают логичность, последовательность, согласованность количественных результатов, высокая степень формализма. Законы т/д выведены для абстрактных систем и столь общи, что широко используются в физике, биологии, геологии, астрономии, математике, химии.

т/д изучает

- превращения (переходы) энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой
- энергетические эффекты, сопровождающие физические и химические процессы
- возможность, направления и предел самопроизвольного протекания процессов.

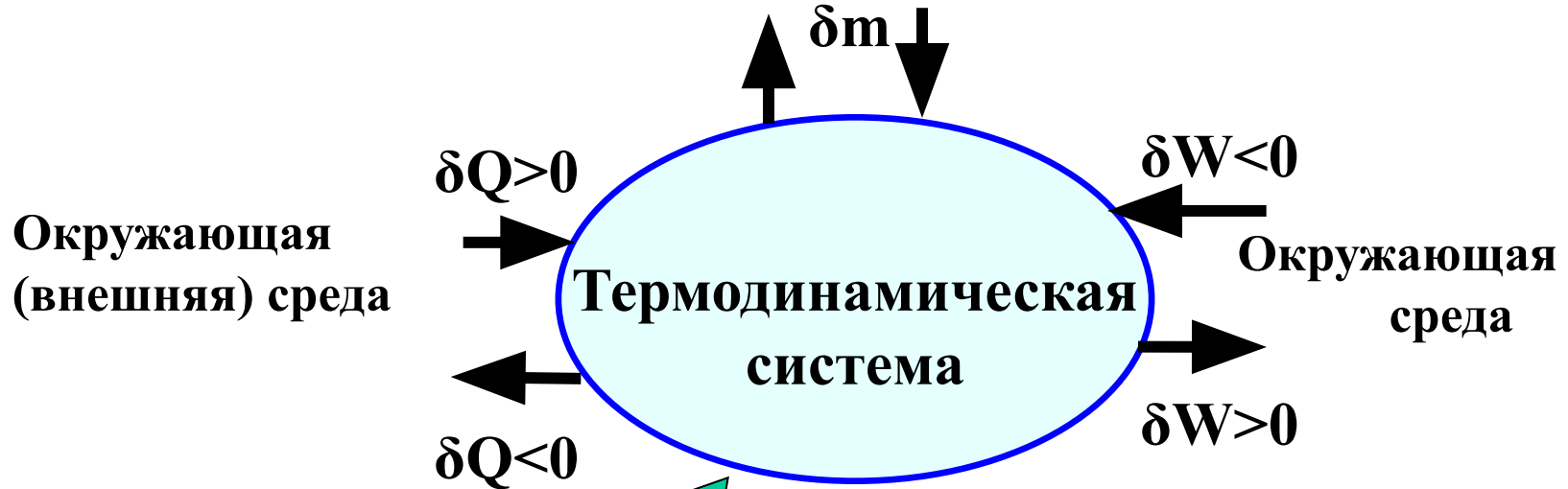
***Химическая термодинамика*** - термодинамика ***хим. процессов***.

Описывает статистически значимые процессы (большое число частиц или случаев)

# Основные понятия

## 4.1 Термодинамическая система

- совокупность взаимодействующих физ.тел (часть материального мира), выделенная из окружающего пространства реальной или мысленной границей



Т/Д система (ТДС):  
Обмен энергией  $\delta E$   
с окружающей средой в  
виде  $\delta Q$  и  $\delta W$

Обмен веществом  $\delta m$

Передача  
теплоты -  $\delta Q$

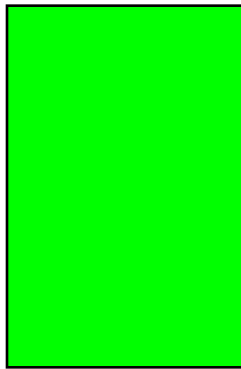
Совершение  
работы -  $\delta W$

- изолированные  $\delta m = 0$ ;  $\delta E = 0$
- закрытые  $\delta m = 0$ ;  $\delta E \neq 0$
- открытые  $\delta m \neq 0$ ;  $\delta E \neq 0$

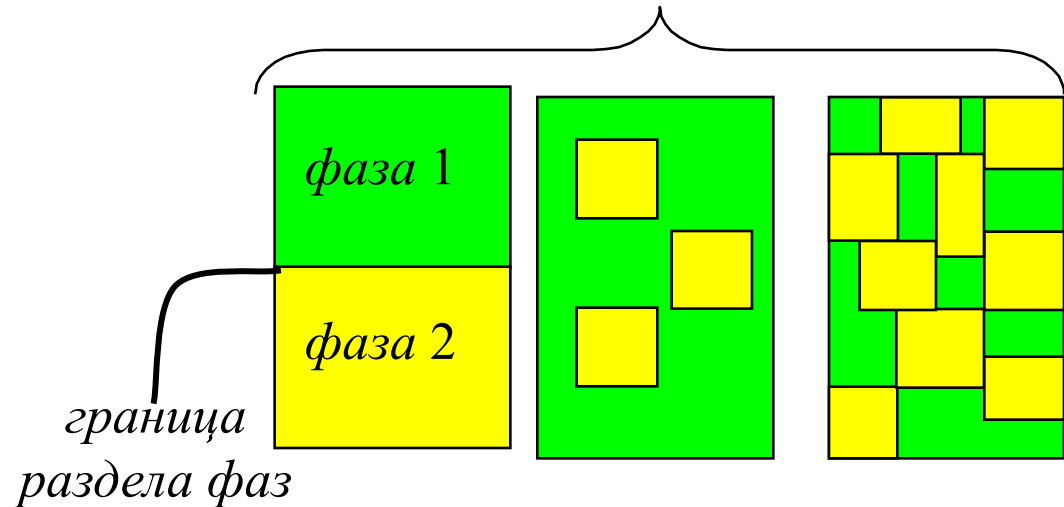
# Термодинамическая система.

От свойств и состояния её образующих физических тел:

**Гомогенная (однофазная)**



**Гетерогенная (многофазная)**



## **Фаза:**

совокупность частей системы с одинаковыми физико-химическими свойствами. **Отделена** от другой фазы **поверхностью раздела** (граница раздела фаз)

# Состояние системы (т/д параметры и функции состояния)

Совокупность всех физических и хим. свойств системы (состояние системы), определяется основными **термодинамическими параметрами состояния** (**являются функциями процесса**)

**Основные  
термодинамические  
параметры системы :**  
 **$P$ ;  $T$ ;  $V$ ;  $v_{ij}$ ;  $C_{ij}$ ; ...**

**Т/Д РАВНОВЕСИЕ – ПОСТУЛАТ:**  
**ПАРАМЕТРЫ – CONST** во времени  
**Т/Д РАВНОВЕСИЕ ВКЛЮЧАЕТ**  
**механическое, термическое и**  
**химическое равновесия**

## Т/д функции состояния системы

(определяют через т/д параметры)

**Внутренняя энергия –  $U$**

**Энтальпия –  $H$**

**Энтропия –  $S$**

**Энергия Гиббса –  $G$**

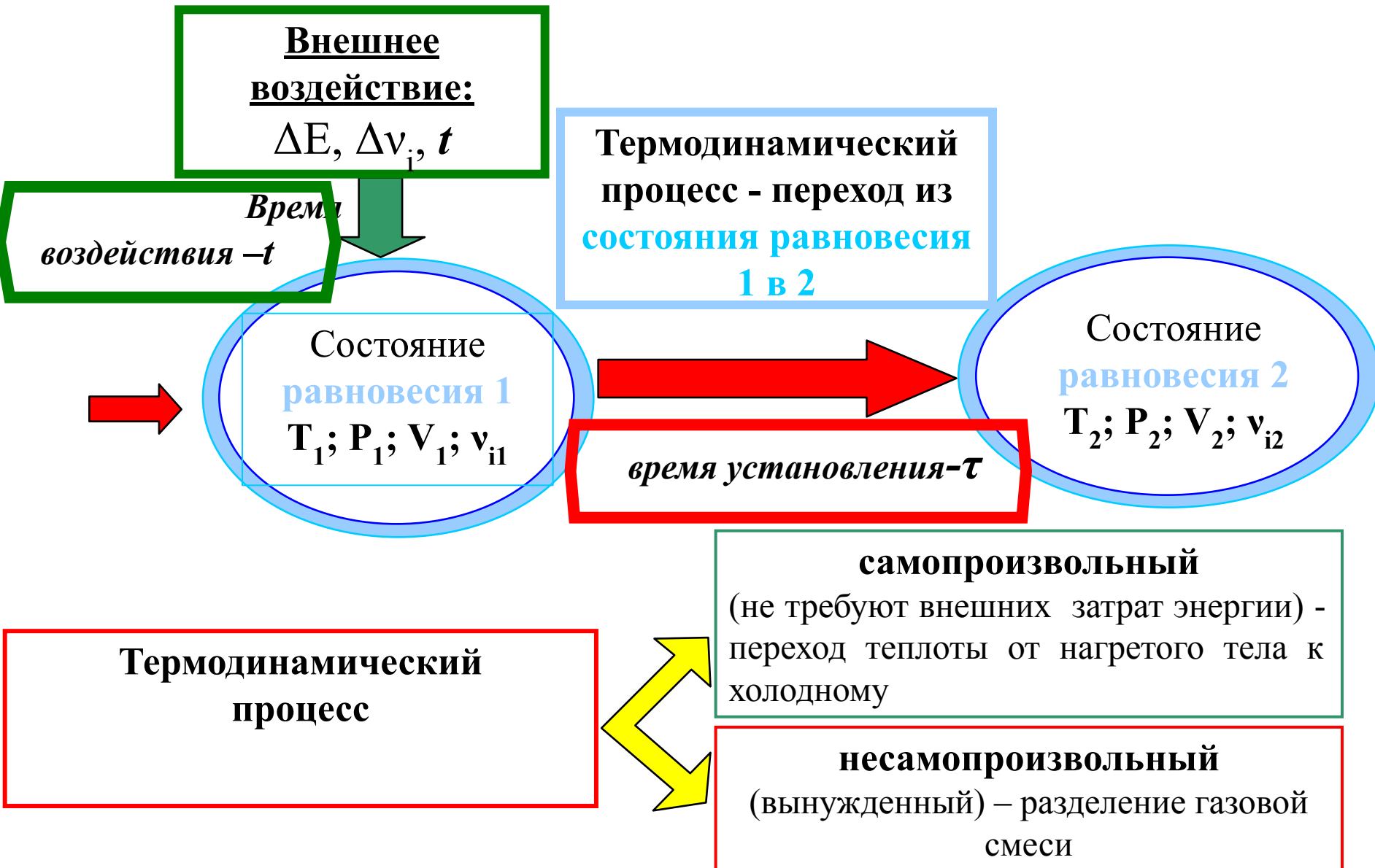
**Энергия Гельмгольца –  $A$**

## Уравнение состояния

- функциональная зависимость т/д параметров **равновесной** системы, например, для  $\nu$  молей идеального газа  
 **$P \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$**  ур. Менделеева-Клапейрона

## 4.2 Термодинамический процесс

(изменяется хотя бы один из параметров равновесной системы)



# Термодинамический процесс

(при постоянстве одного из т/д параметров – «изо»...)

изотермический -  $T = \text{const}$

изохорический -  $V = \text{const}$

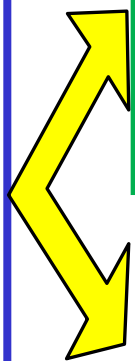
изобарический -  $P = \text{const}$

## равновесный (обратимый)

$t$  - время воздействия на систему,  $\tau$  - время установления равновесия, когда  $t \gg \tau$  - последовательность бесконечная отдельных состояний равновесия [в прямом и обратном направлениях через те же состояния равновесия ( $\leftrightarrow$ ) - промежуточные стадии]

неравновесный (необратимый); быстрое изменение к-л параметра по сравнению со временем перехода в сост. равновесия  $t \ll \tau$  [ $(\rightarrow \neq \leftarrow)$  - нет совпадения равновесных состояний в прямом и обратном направлени.]

Термодин. процесс по  
характеру перехода  
из  
состояний равновесия



# Процесс изотермического расширения идеального газа

( $t$ -время воздействия на систему,  $\tau$ -время перехода системы в новое сост. равновесия)

**Равновесный** (обратимый) процесс

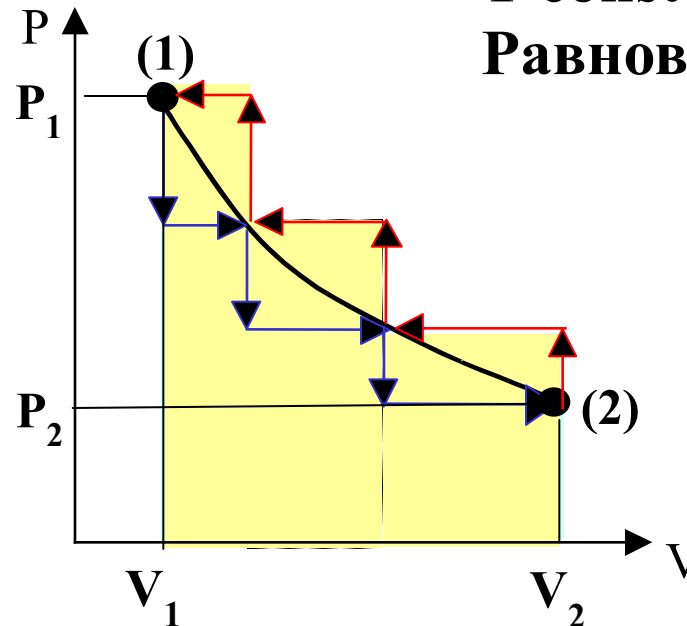
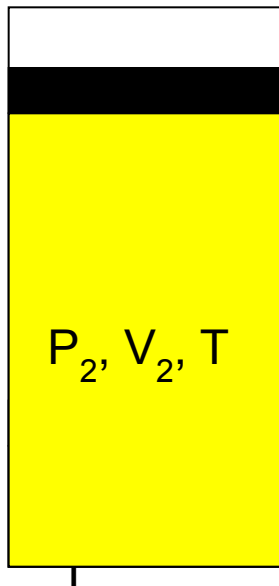
$$t > \tau$$

Работа  $W_{\text{равн}} = |W_{12}| = |W_2|$

**Неравновесный** (необратимый) процесс

$$t < \tau$$

$$|W_{12}| < W_{\text{равн}} \quad |W_2| > W_{\text{равн}}$$



**T=const**

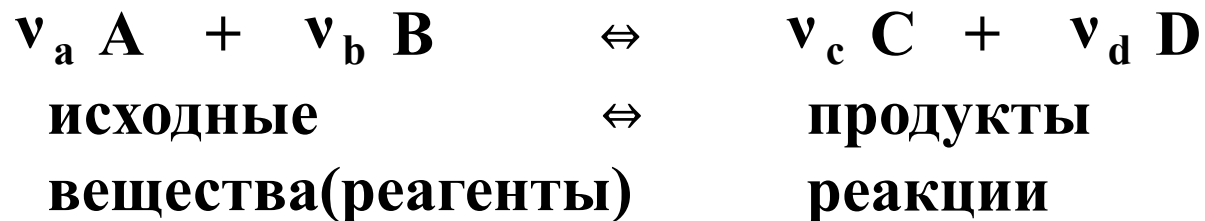
**Равновесие(1-2-1)  $P \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$**

$$dW = P dV = \nu R T \frac{dV}{V}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \nu R T \cdot \frac{dV}{V}$$



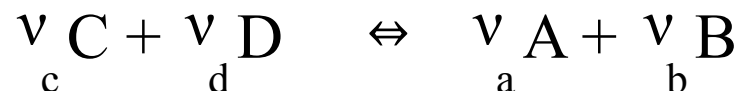
# Химический процесс – совокупность химических реакций



количество исходных веществ уменьшается  
количество продуктов увеличивается - **прямая реакция**



количество продуктов уменьшается  
количество исходных веществ увеличивается -  
**обратная реакция**



### 4.3 Первое начало термодинамики (закон сохранения энергии) - Джеймс Джоуль

Теплота ( $\Delta Q$ ), сообщенная термодинамической системе, идет на увеличение внутренней энергии ( $\Delta U$ ) системы и на совершение системой работы ( $\Delta W$ ).



$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

$$\delta Q = dU + \delta W$$

$$W = PdV$$

$$\delta Q = dU + P \cdot dV$$

# Т/Д функции состояния

## I. Внутренняя энергия U

**U** - это сумма всех видов энергии ТДС,  
за исключением кинетической и потенциальной энергии системы  
в целом. **U** [кДж]; [кДж/моль], [кДж/кг]

Внутренняя энергия  
в химическом процессе

**$\Delta U$** -изменение 2-х составл.

- Химическая(Е связей)
- Тепловая(кинет.Е)

**U** функция состояния системы –не зависит  
от пути перехода, её беск.мал. изменение –  
полн. дифф-л ( $dU$ ) зависит от конечн.и нач.  
состояния

$$\Delta U = \int_n^k dU = U^k - U^n$$

для кругового процесса полное  
 $\oint dU = 0 \rightarrow$  изменение внутренней энергии  
(как функции состояния) равно  
нулю

Величину U равновесной системы характеризует T (параметр средней  
кинетич.Е частиц). Если  $T_2 > T_1$ , то  $U_{T2} > U_{T1}$

**Термодинамическая шкала температур -  $T \geq 0$  (К)**

## II. Энтальпия (теплосодержание системы)

$$\delta Q = dU + \delta W$$

$$\delta W = P \cdot dV$$

$$\delta Q = dU + P dV$$

$$V = \text{const} (\Delta V = 0)$$

$$\Delta Q_V = \Delta U$$

$$\delta Q_V = dU$$

$$P = \text{const}$$

$$\Delta Q_P = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$\delta Q_P = dU + P \cdot dV$$

$$\underline{H = U + P \cdot V}$$

– **ЭНТАЛЬПИЯ**

$$\rightarrow \delta Q_P = d(U + P \cdot V)$$

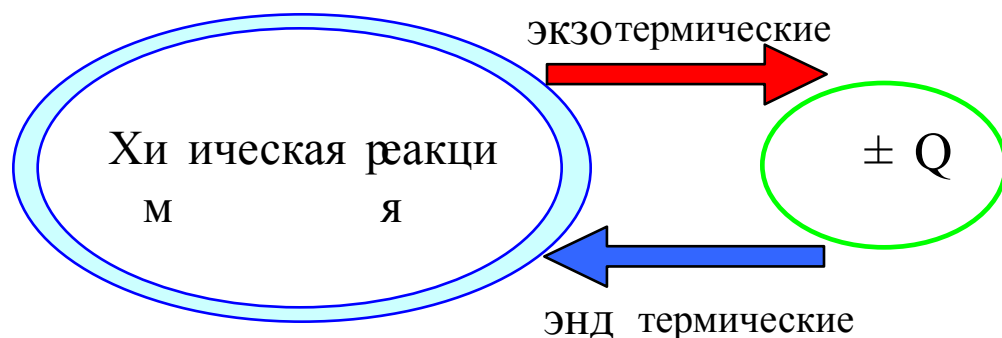
$$\delta Q_P = dH \text{ или } \Delta Q_P = \Delta H$$

[кДж]; [кДж/моль], [кДж/кг] – размерность [кДж].  $\Delta H$  зависит от количества вещества (экстенсивная величина)  $\rightarrow$  моль<sup>-1</sup>, кг<sup>-1</sup>

# Тепловой эффект химической реакции

-Это количество теплоты  $Q$  реакции при условии

- ♦ процесс необратим при  $P = \text{const}$  или  $\text{const}$
- ♦ только работа расширения
- ♦  $T$ -одинакова для реагентов и продуктов реакции



Изохорный тепловой эффект химической реакции -  $Q_V = \Delta_r U$

Изобарный тепловой эффект химической реакции -  $Q_P = \Delta_r H$

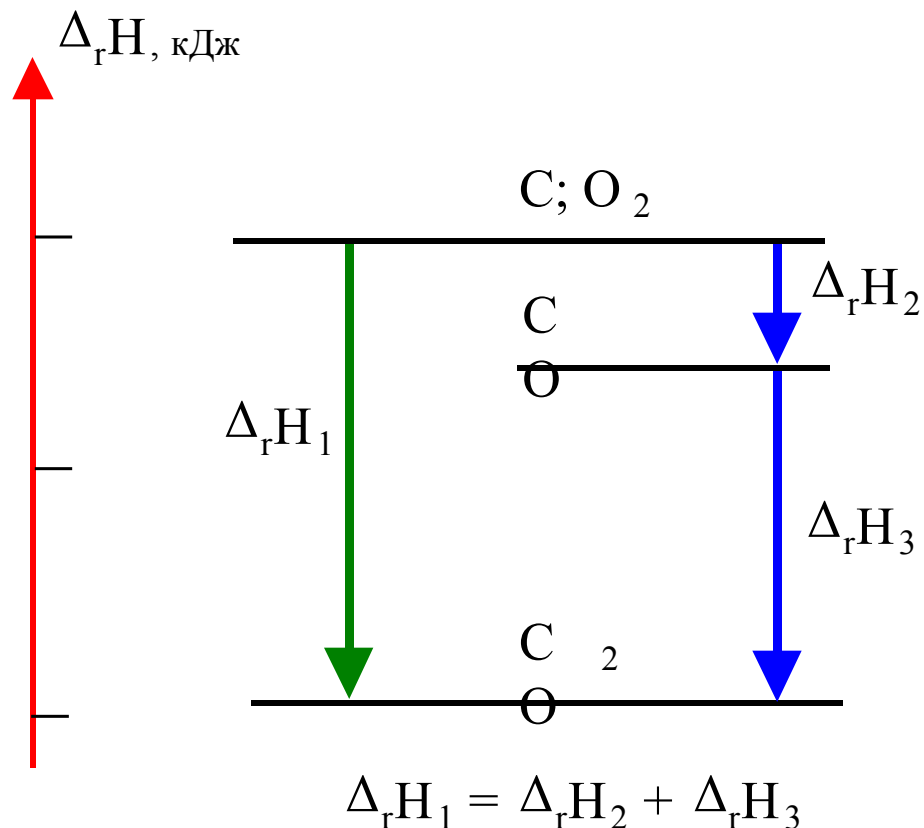
$\Delta_r H < 0$  - экзотермические реакции(+ $Q$ )

$\Delta_r H > 0$  - эндотермические реакции(- $Q$ )

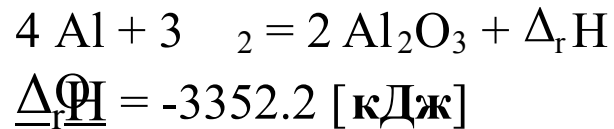
# Закон Гесса

«тепловой эффект реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути превращения одних веществ в другие (промежуточных стадий)»

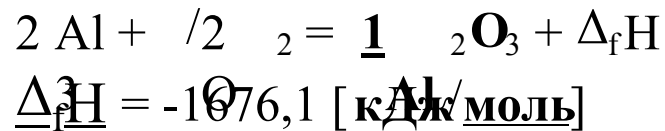
1.  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$   
 $\Delta_r H_1 = -393.51 \text{ кДж}$
2.  $\text{C} + 0.5\text{O}_2 = \text{CO}$  ж  
 $\Delta_r H_2 = -110.53 \text{ кДж}$
- $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 = \text{CO}_2$  ж  
 $\Delta_r H_3 = -282.98 \text{ кДж}$



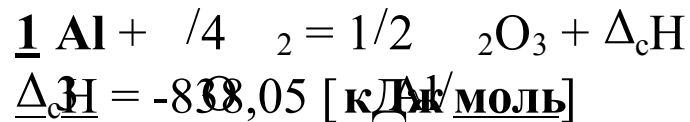
# Термохимические уравнения (включают тепловой эффект реакции)



Преобразование  
одного моля



→  $\Delta_f H$  –  
тепловой эффект образования



→  $\Delta_c H$  –  
тепловой эффект сгорания

# Стандартная (молярная) энтальпия образования

(тепловой эффект образования 1 моля сложного вещества из простых в стандартных условиях)

**Термохимические расчеты** (расчет тепловых эффектов реакций)

- Стандартные условия:**

$$P^0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$T^0 = 298,15 \text{ К}$$

$$C^0 = 1 \text{ моль/л}$$

$\Delta_f H^0_{298}$  стандартная  
энтальпия (тепловой  
эффект) хим.реакции

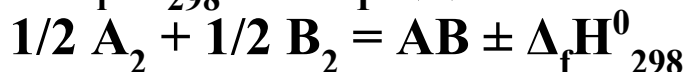
$\Delta_f H^0_{298}$  – Стандартная энтальпия  
образования веществ:

1. простые в-ва

$$\Delta_f H^0_{298} = 0 \text{ кДж/моль}$$

2. сложные в-ва

$$\Delta_f H^0_{298} = -\Delta Q_p \text{ кДж/моль}$$



1. Газообразный водород

$$\Delta_f H^0_{298} = 0 \text{ кДж/моль.}$$

2. Ртуть жидкость

$$\Delta_f H^0_{298} = 0 \text{ кДж/моль.}$$

3. Углерод твердый

графит  $\Delta_f H^0_{298} = 0 \text{ кДж/моль,}$

алмаз  $\Delta_f H^0_{298} = 1,83 \text{ кДж/моль}$

2. При сгорании сложных веществ – продукты окисления





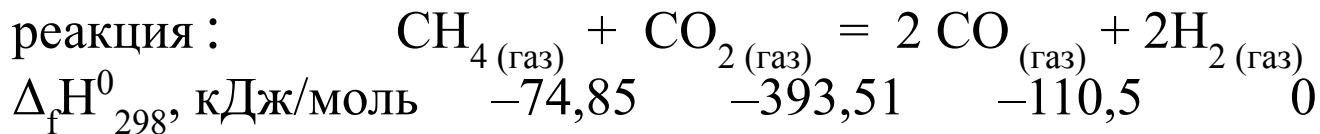
## Следствие из закона Гесса:

$$\Delta_r H^0_{298} = (\sum v_i \Delta_f H^0_i)_{\text{продукты}} - (\sum v_i \Delta_f H^0_i)_{\text{исходные вещества}}$$



$$\Delta_r H^0_{298} = (v_c \cdot \Delta_f H^0_C + v_d \cdot \Delta_f H^0_D) - (v_a \cdot \Delta_f H^0_A + v_b \cdot \Delta_f H^0_B)$$

Пример.



Расчет теплового эффекта реакции  $\Delta Q_{\text{хим.реакц}}$  :

$$\Delta_r H^0_{298} = [2 \cdot (-110,5) + 2 \cdot 0] - [(-74,85) + (-393,51)] = 247,36 \text{ [кДж/моль]}$$

$$\Delta Q_{\text{хим.реакц.}} = - \Delta_r H^0_{298} \cdot v = -247,36 \text{ [кДж]}, \text{ где } v=1$$

$v$  = число молей, {величина энтальпии хим.реакции  $\Delta_r H^0_{298}$  отнесена к одному молю - [кДж/моль]}

# Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

$c_p$  – молярная изобарная  
теплоемкость [Дж/мольК]

$$c_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

$$\Delta_f H_T - \Delta_f H^0_{298} = \int_{298}^T c_p \cdot dT \quad \rightarrow \quad \Delta_f H_T = \Delta_f H^0_{298} + \int_{298}^T c_p \cdot dT$$

Если в интервале  $T_1 - T_2$  **фазовые переходы**: плавление  $T_{пл}$ , кипение  $T_{кип}$

$$\Delta H_{T2} - \Delta H_{T1} = \int_{T_1}^{T_{пл}} c_{pm} \cdot dT + \Delta_m H^0 + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} c_{pj} \cdot dT + \Delta_v H^0 + \int_{T_{кип}}^{T_2} c_{pn} \cdot dT$$

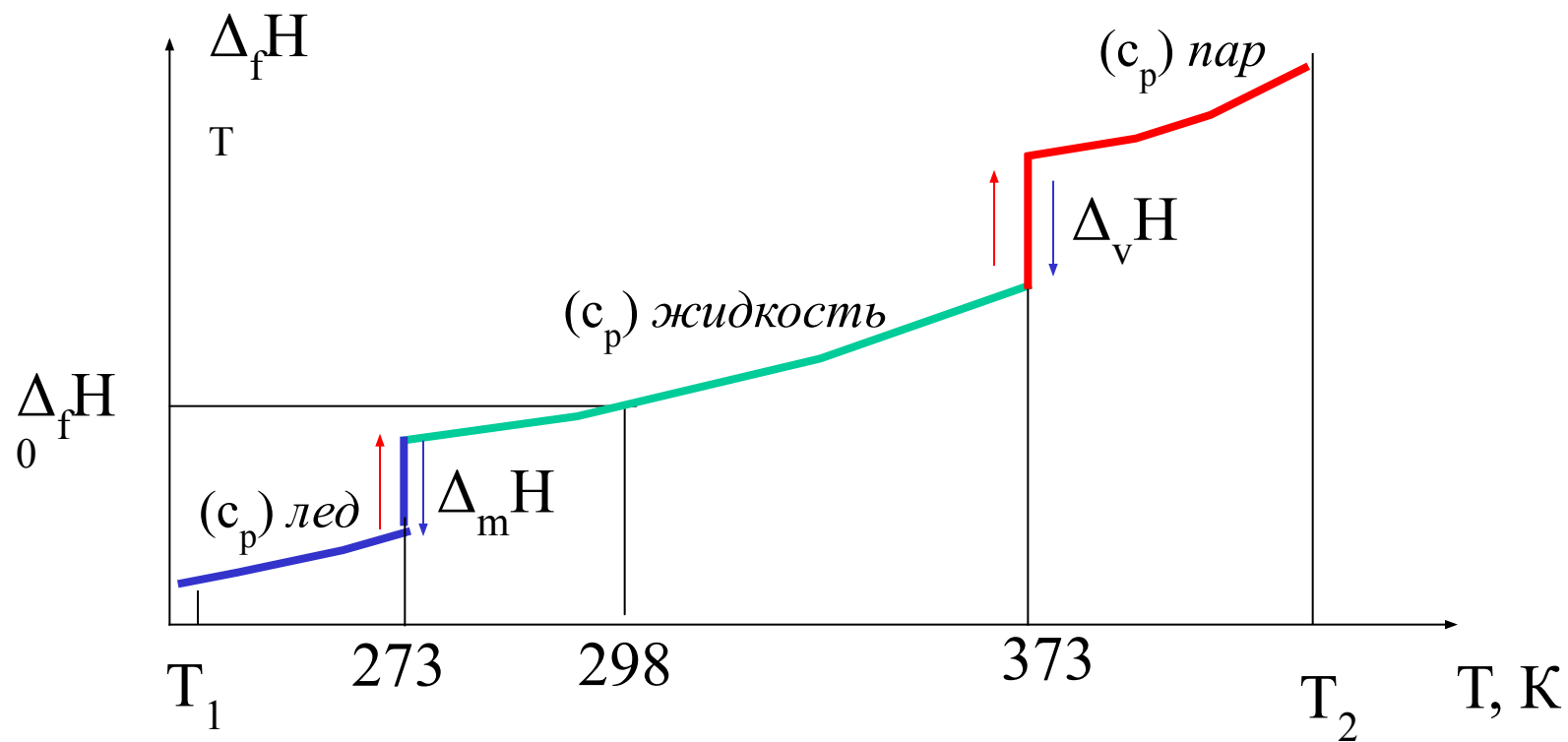
$\Delta_m H^0$  [кДж/моль] – энтальпия плавления

$\Delta_v H^0$  [кДж/моль] – энтальпия испарения

$c_p - const$  —  $\Delta H_{T2} - \Delta H_{T1} = c_p \cdot (T_2 - T_1)$ , ( $\Delta T$  - не слишком широкий интервал)

$c_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \dots$  - точное значение из полиномов (справочники)

пример -  $\text{H}_2\text{O}$



## Второе начало термодинамики

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \longrightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad \eta - \text{КПД, } Q - \text{кол-во теплоты, } T - \text{температура}$$

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 (*) \longrightarrow \oint \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T} = 0 \longrightarrow \frac{Q}{T} = S$$

$\Delta S = \delta Q_{\text{равн}} / T$  — энтропия  
(формула Клаузиуса, 1850 г)

Если цикл Карно - сумма беск.малых циклов, в каждом из которых (\*), то под интегралом по замкнутому контуру  $Q/T$  — функция состояния, названная **S**

$\delta Q = dU + \delta W$

1-е начало

$dU_{\text{равн}} = dU_{\text{неравн}}$

$W_{\text{неравн}} < W_{\text{равн}}$

$\delta Q_{\text{неравн}} > \delta Q_{\text{равн}}$

$dS = \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T}$

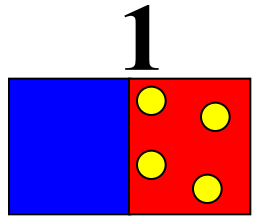
$dS > \frac{\delta Q_{\text{неравн}}}{T}$

$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \blacktriangleright \quad T \cdot dS \geq \delta Q$

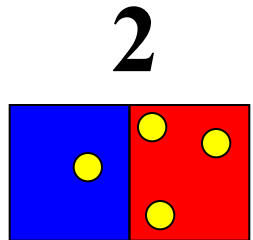
$\longrightarrow \delta Q - TdS \leq 0; \quad \delta Q \text{ из 1-го начала, тогда } dU + p \cdot dV - TdS \leq 0 -$   
*в изолированной системе*  $dU = dV = 0 \longrightarrow TdS \geq 0 \longrightarrow dS \geq 0 \text{ (т.к. } T \geq 0) \longrightarrow$

*в изолированной системе самопроизвольно протекают процессы с увеличением энтропии ( $dS > 0$ ), которые прекращаются при равновесии ( $dS = 0$ ), когда S принимает максимальное значение — **2-ое начало т/д***

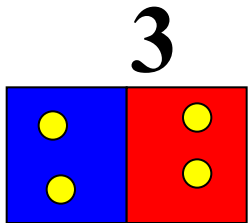
### III. Энтропия и т/д вероятность



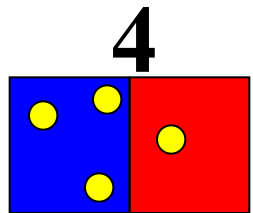
$$W_1 = 1$$



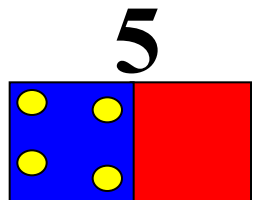
$$W_2 = 4$$



$$W_3 = 6$$



$$W_4 = 4$$



$$W_5 = 1$$

**1 – 5** варианты распределения по двум половинам сосуда 4-х частиц  
(макросостояния системы)

$W_i$  – число способов (**микросостояний**)

реализации макросостояний **1-5** системы  
при размещении 4-х частиц (с № 1,2,3 и 4)

$\Sigma W_i = 16$  - всего способов размещения в **1-5**

$P = 6/16$  математическая вероятность

$W_3 = 6$  макс.(для выравнивания конц.)

**Max**

$W_i$  – **термодинамическая вероятность**

$$0 \leq P \leq 1$$

$$1 \leq W \leq \infty$$

## Энтропия. Уравнение Больцмана

$$S = k \cdot \ln W$$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана ( $k = R/N_A$ )

$W$  – термодинамическая вероятность данного состояния -

число возможных микросостояний системы, которые обеспечивают параметры данного макросостояния  $W \geq 1$

(уравнение Больцмана - связь энтропии по Клаузиусу с вероятностным подходом, трактовкой хаотичности, как объективного качества окруж. мира)

### Второе начало термодинамики. Вероятностный подход

В изолированной системе **самопроизвольно** идут только процессы в которых реализуется более вероятное состояние системы, т.е. процессы сопровождающиеся увеличением термодинамической вероятности  $W$  и следовательно энтропии  $S$ .

**Т.о. в изолированной системе для самопроизвольного процесса изменение энтропии  $\Delta S > 0$**

## Второе начало термодинамики

В изолированной системе самопроизвольно будут протекать процессы с увеличением термодинамической вероятности, а состояние равновесия соответствует состоянию с максимальной вероятностью.

## Третье начало термодинамики

(теорема В.Нернста 1906 г. и постулат М.Планка 1911 г.)

*\*Энтропия идеального кристалла при 0 K равна нулю. Поэтому энтропия любого вещества абсолютна и положительна*

**2-е начало т/д описывает системы:**

- **число частиц** должно быть велико, **статистически значимо** ( $>10^{12}-10^{14}$ )
- **число частиц — конечно**
- **не распространяется на** неограниченную(**бесконечную**) систему [**W** становится неопределенной(**бесконечное** число состояний)]

# Факторы влияющие на величину энтропии

$S$  [Дж/К]

стандартная -  $S^0_{298}$  [Дж/моль·К]

• **Фазовый переход:** 
$$S_{\phi 1} - S_{\phi 2} = \frac{\Delta_{\text{фп}} H}{T_{\text{фп}}} = \Delta_{\text{фп}} S$$

| Фаза                    | лед   | жидкая вода | водяной пар |
|-------------------------|-------|-------------|-------------|
| $S^0_{298}$ , Дж/моль·К | 39,33 | 69,95       | 188,72      |

• **Состав, структура:** O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> - рост энтропии

• **Химическая реакция:**

$$\Delta_r S^0 = (\sum v_i \cdot S^0_i)_{\text{продукты}} - (\sum v_i \cdot S^0_i)_{\text{исх. вещества}}$$

• **Температура:**  $dS = \delta Q/T$     $\delta Q = c dT$     $dS = c \cdot dT/T$

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_{\text{фп}}} (c_p)_1 \cdot \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{фп}} H}{T_{\text{фп}}} + \int_{T_{\text{фп}}}^{T_2} (c_p)_2 \cdot \frac{dT}{T}$$



# IV. Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) Направление химического процесса

$$T \cdot dS \geq dU + p \cdot dV$$

$$dU + p \cdot dV - T \cdot dS \leq 0$$

[см. (\*) на слайде 19]

$$dU + p \cdot dV - T \cdot dS < 0$$

- самопр. процесс

$$dU + p \cdot dV - T \cdot dS = 0$$

- равновесие

$$\delta Q - T dS \leq 0, \text{ т.к. } dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad T \cdot dS \geq \delta Q$$

- Изобарно-изотермический процесс (p—const, T—const)

$$dU + p \cdot dV - T \cdot dS \leq 0 \quad \longrightarrow \quad dH - T \cdot dS = d(H - T \cdot S) \Rightarrow dG \leq 0$$

$$G \equiv H - T \cdot S \text{ - энергия Гиббса (изоб.-изотерм.пот.)} \quad [\text{кДж; кДж/моль}]$$

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T \cdot \Delta_r S(T) = 0 \text{ условие термодинамического равновесия}$$

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T \cdot \Delta_r S(T) < 0 \text{ условие самопроизвольного процесса}$$

- Изохорно-изотермический процесс (V—const, T—const)

$$dU - T \cdot dS = d(U - T \cdot S) = dA \leq 0$$

$$A \equiv U - T \cdot S \text{ - энергия Гельмгольца}$$

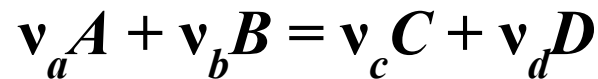
$$[\text{кДж; кДж/моль}]$$

# Стандартная энергия Гиббса (образования) вещества $\Delta G^0_{298}$

## Энергия Гиббса реакции

$$\Delta_r G^0_{298} = (\sum v_i \cdot \Delta_f G^0_i)_{\text{продукты}} - (\sum v_i \cdot \Delta_f G^0_i)_{\text{исходные вещества}}$$

$$\Delta_r \vec{G} = -\Delta_r \overleftarrow{G}$$



$$\Delta_r G^0 = (v_c \cdot \Delta_f G^0_C + v_d \cdot \Delta_f G^0_D) - (v_a \cdot \Delta_f G^0_A + v_b \cdot \Delta_f G^0_B)$$

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_f H^0_i - 298 \cdot \Delta_r S^0$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0_{298} &= [\sum v_i \cdot (\Delta_f H^0_i - 298 \cdot S^0_i)]_{\text{продукты}} - [\sum v_i \cdot (\Delta_f H^0_i - 298 \cdot S^0_i)]_{\text{исходные вещества}} = \\ &= [(\sum v_i \cdot \Delta_f H^0_i)_{\text{прод.}} - (\sum v_i \cdot \Delta_f H^0_i)_{\text{исх. в.}}] - 298 \cdot [(\sum v_i \cdot S^0_i)_{\text{прод.}} - (\sum v_i \cdot S^0_i)_{\text{исх. в.}}] = \end{aligned}$$

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0 - 298 \cdot \Delta_r S^0$$

## Температурная зависимость $\Delta_r G$

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T \cdot \Delta_r S(T)$$



$$\Delta_r G(T) \approx \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$$

$\Delta_r G < 0$  – самопроизвольный процесс

$$\Delta_r G(T) \approx \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 < 0$$

Вклад энтальпийного  $\Delta H$  и энтропийного  $\Delta S$  факторов в зависимости от  $T$

### Направление протекания химической реакции

$\Delta_r H^0 < 0$   
Экзотерм.

$$\Delta_r S^0 > 0$$

$$\Delta_r S^0 < 0$$

$\Delta_r G < 0$  при любой  $T$

$$\Delta_r G < 0 \text{ при } T < \left| \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} \right|$$

$\Delta_r H^0 > 0$   
Эндотерм.

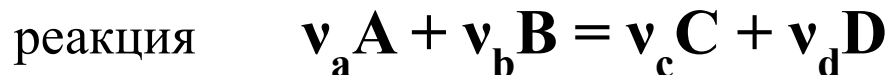
$$\Delta_r S^0 > 0$$

$$\Delta_r S^0 < 0$$

$$\Delta_r G < 0 \text{ при } T > \left| \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} \right|$$

$\Delta_r G > 0$  при любой  $T$

# Энергия Гиббса реакции в нестандартных условиях



$$\Delta_r G^0 = (\nu_c \cdot \Delta_f G^0_C + \nu_d \cdot \Delta_f G^0_D) - (\nu_a \cdot \Delta_f G^0_A + \nu_b \cdot \Delta_f G^0_B) \quad C^0 = 1 \text{ моль/л}$$

$$C \neq C^0 \quad \Delta_r G_i = \Delta_r G^0_i + R \cdot T \cdot \ln C_i$$

$$C_i \equiv X_i \equiv \frac{p_i}{p^0} \equiv \frac{C_i}{C^0} \quad - \quad \text{безразмерная концентрация}$$

$$X_i = \frac{\nu_i}{\sum \nu_i} \quad - \quad \text{мольная доля;} \quad C_i - [ \text{моль/л} ]$$

$$\frac{p_i}{p^0} \quad - \quad \text{относительное парциальное давление [атм], } p^0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$\Delta_r G = (\nu_c \cdot \Delta_f G^0_C + \nu_d \cdot \Delta_f G^0_D) - (\nu_a \cdot \Delta_f G^0_A + \nu_b \cdot \Delta_f G^0_B) + R \cdot T \cdot (\nu_c \cdot \ln C_C + \nu_d \cdot \ln C_D - \nu_a \cdot \ln C_A - \nu_b \cdot \ln C_B)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{C_C^{\nu_c} \cdot C_D^{\nu_d}}{C_A^{\nu_a} \cdot C_B^{\nu_b}}$$

## 4.7 Равновесие

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{(C_C)_p^{\nu_c} \cdot (C_D)_p^{\nu_d}}{(C_A)_p^{\nu_a} \cdot (C_B)_p^{\nu_b}} = 0$$

$$K^0 = \frac{(C_C)_p^{\nu_c} \cdot (C_D)_p^{\nu_d}}{(C_A)_p^{\nu_a} \cdot (C_B)_p^{\nu_b}}$$

$K^0$  - стандартная (термодинамическая) константа равновесия хим.реакции  
 Концентрации  $(C_i)_p^{\nu}$  - равновесные

$$\Delta_r G_T^0 + R \cdot T \cdot \ln K^0 = 0$$

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r G_T^0}{R \cdot T}$$

$$K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{R \cdot T}}$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0$$

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r H_T^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R}$$

## Сдвиг равновесия

$$K^0 = \frac{(C_C)_p^{v_c} \cdot (C_D)_p^{v_d}}{(C_A)_p^{v_a} \cdot (C_B)_p^{v_b}}$$

Изобара реакции     **P-const**

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r H^0_T}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S^0_T}{R}$$



$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T^2}$$

$\Delta_r H^0 < 0$  (экзотермич. реакция)  $\rightarrow \ln K^0$  - убывающая функция:  $T \uparrow \mathbf{K^0} \downarrow$   
 $\Delta_r H^0 > 0$  (эндотермич. реакция)  $\rightarrow \ln K^0$  - возрастающая функция:  $T \uparrow \mathbf{K^0} \uparrow$

Изотерма реакции     **T-const**

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{C_C^{v_c} \cdot C_D^{v_d}}{C_A^{v_a} \cdot C_B^{v_b}} \neq 0$$

$$\Delta_r G^0_T = -R \cdot T \cdot \ln K^0$$

$$\Delta_r G = R \cdot T \cdot \left( \ln \frac{C_C^{v_c} \cdot C_D^{v_d}}{C_A^{v_a} \cdot C_B^{v_b}} - \ln K^0 \right)$$

$$\begin{array}{l} \Delta_r G < 0 \\ \Delta_r G > 0 \\ \Delta_r G = 0 \end{array}$$

