



Лекция 4. Термодинамика химического равновесия

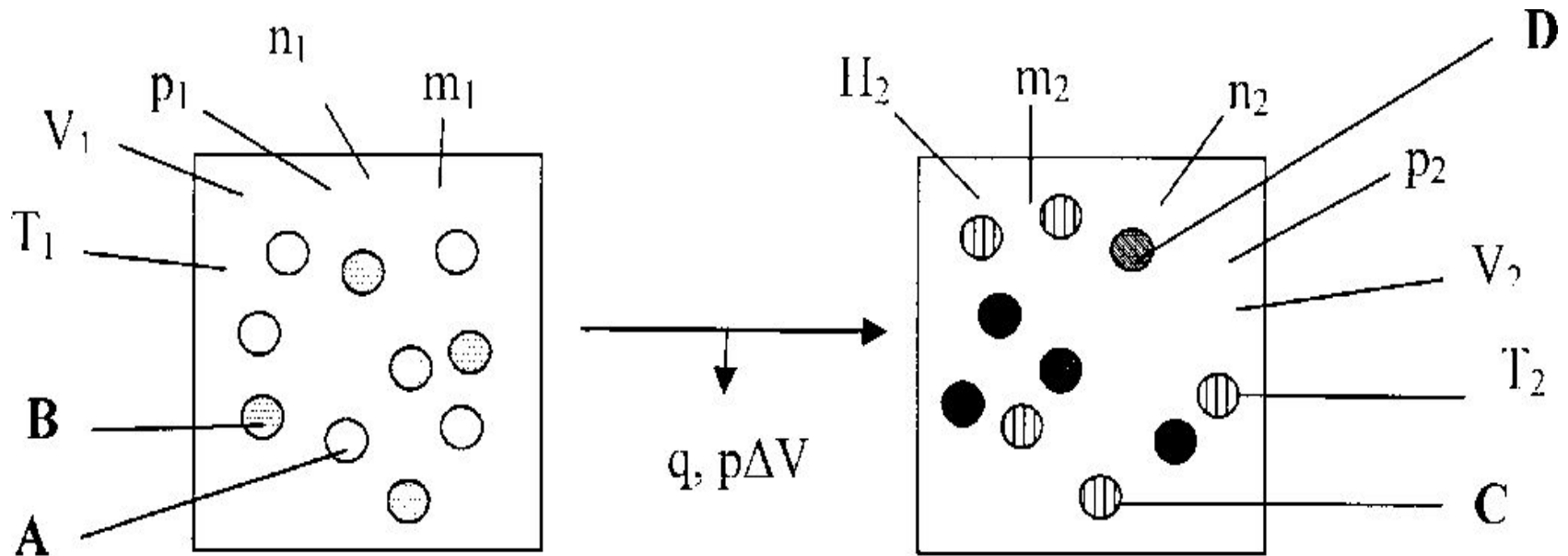
1. Обратимые и необратимые реакции.
2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры.
3. Кинетический и термодинамический вывод константы равновесия. Уравнение изотермы, изобары и изохоры реакции.

Лектор: канд. пед. наук, доцент Григорьева
Марина Викторовна.

1. Обратимые и необратимые реакции

Необратимые химические реакции, или односторонние - реакции протекающие самопроизвольно только (или преимущественно) в одном направлении, которое в уравнениях указывают стрелкой (\longrightarrow) вместо знака равенства ($=$). При этом происходит практически полное превращение взятых в стехиометрическом соотношении исходных веществ и теоретический выход продуктов в них составляет 100 %. О таких реакциях говорят, что они идут до конца, т.е. до полного исчезновения реагентов.

1. Обратимые и необратимые реакции



*Начальное состояние системы
(реагенты)*

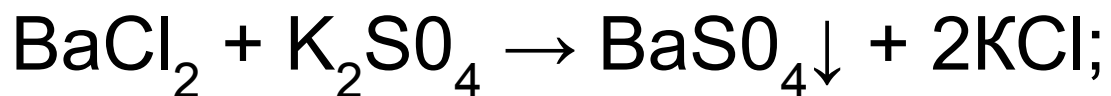
*Конечное состояние системы
(продукты)*

1. Обратимые и необратимые реакции

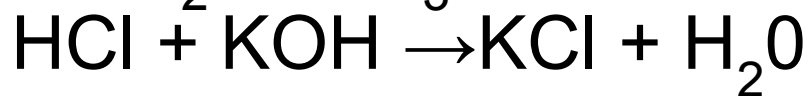
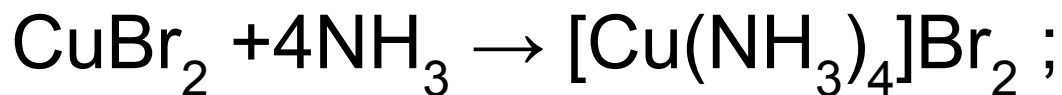
Рассмотрим **признаки необратимости химических реакций**.

1. *Образование устойчивого (одного или нескольких) продукта в условиях проведения реакции:*

а) соединения удаляющегося из сферы реакции, — малорастворимого вещества, выпадающего в осадок, и (или) газа, улетающего из реакционной смеси:



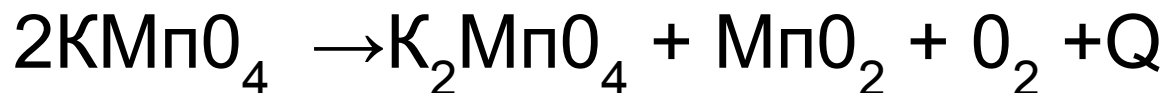
б) прочного комплекса и (или) мало диссоциирующего вещества — слабых электролитов.



1. Обратимые и необратимые реакции

2. *Экзотермический характер*

(экзотермичность) реакции ($\Delta H < 0$), сопровождающейся образованием большего числа молей продуктов, чем исходных веществ, т.е. протекающей с увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). Согласно этому признаку, реакции, в результате которых сложные вещества экзотермически превращаются в более простые, например:



Их относят к истинно, или совершенно, необратимым процессам независимо от условий, так как непосредственно из продуктов таких реакций в обычных условиях реагенты нельзя получить никаким известным способом.

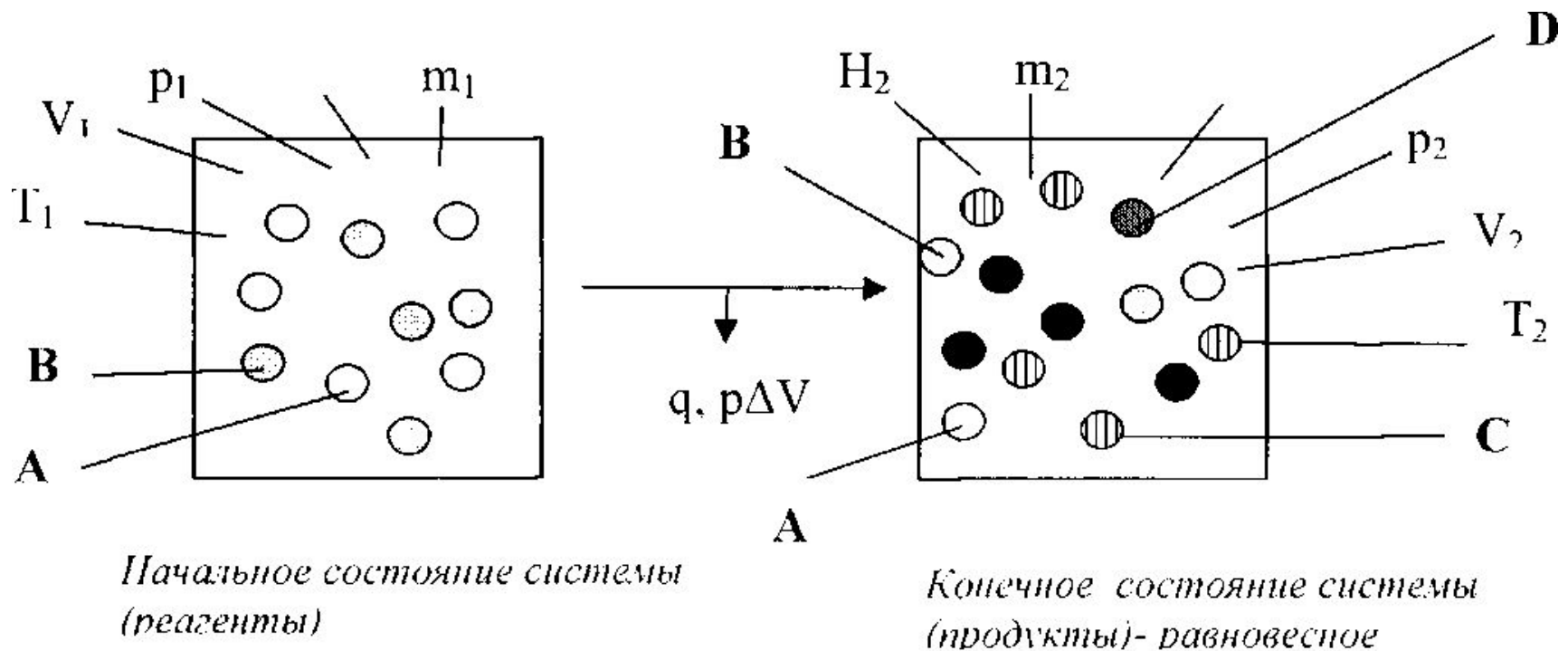
1. Обратимые и необратимые реакции

Для необратимых реакций, а их в природе больше, чем обратимых, в принципе, можно подобрать условия, при которых они будут протекать обратимо. Например, если в открытой системе реакция протекает необратимо, т.е. идет практически до конца, то в условиях закрытой системы во многих случаях она может быть доведена только до состояния равновесия. Обычно химики-практики стараются проводить процессы так, чтобы преобладала реакция, идущая в одном направлении, т.е. выбирают такие условия их проведения, при которых достигается максимально возможный выход продуктов при наибольшей скорости процесса их образования.

1. Обратимые и необратимые реакции

Обратимыми (двусторонними, или противоположно направленными) называют реакции, протекающие самопроизвольно при данных условиях одновременно и независимо в двух противоположных направлениях: прямом - слева направо, т.е. от реагентов к продуктам, и обратном - справа налево, т.е. от продуктов к реагентам. В результате каждой реакции образуются исходные вещества, необходимые для осуществления противоположной реакции, причем уменьшение скорости одной реакции сопровождается увеличением скорости другой до тех пор, пока скорости обеих реакций не станут равными. В уравнениях таких реакций, чтобы подчеркнуть их обратимость, вместо знака равенства между левой и правой частями ставят символ обратимости (\leftrightarrow).

1. Обратимые и необратимые реакции



1. Обратимые и необратимые реакции

Обратимые реакции в отличие от необратимых идут не до конца, т.е. не до полного исчезновения реагентов. Они «прекращаются» прежде, чем будут полностью израсходованы их исходные вещества (если они были взяты в стехиометрических соотношениях), поэтому в реакционной смеси у таких реакций всегда присутствуют (сосуществуют) и исходные вещества, и продукты их взаимодействия. Максимальный выход продуктов у них менее 100 %. Такие реакции протекают до установления в них определенного концентрационного предела, общего для их прямого и обратного направлений, называемого **состоянием химического равновесия**. Именно с его наступлением и связывают прекращение протекания реакции в целом.

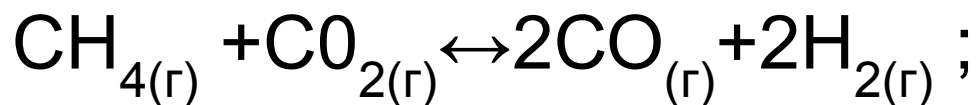
2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

Химическое равновесие может устанавливаться в различных системах и процессах: в растворах электролитов, комплексных и малорастворимых соединений, при экстракции, адсорбции и гидролизе, в кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакциях и др.

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

Обратимые (и необратимые) химические реакции бывают как гомогенными, так и гетерогенными.

Гомогенными называют реакции, протекающие в одной фазе — газовой или жидкой. Они характеризуются отсутствием поверхности раздела между реагентами и продуктами, взаимодействие которых осуществляется во всем объеме реакционной смеси. Например:

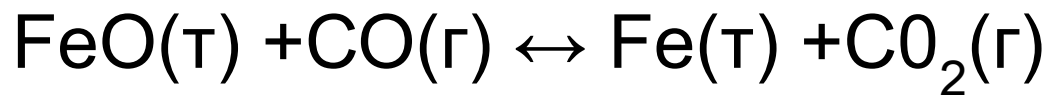


Равновесие, имеющее место у таких реакций, называют **гомогенным**.

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

Обратимые гетерогенные реакции протекают на поверхности (границе) раздела между веществами (реагентами и продуктами), находящимися в различных фазах (т-т, т-ж, т-г, ж-ж, ж-г), и равновесие в этом случае называют **гетерогенным равновесием**.

Пример:



2. Химическое равновесие и его термодин. параметры

Под **химическим равновесием** понимают достигаемое с двух противоположных сторон и неизменное во времени при постоянных p , V и T состояние системы, содержащей вещества, способные к химическому взаимодействию. Различают истинное и заторможенное (кажущееся) химическое равновесие.

Химическое равновесие устанавливается только в закрытых системах и характеризуется следующими основными особенностями (признаками):

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

- *термодинамической устойчивостью* — неизменностью во времени состояния системы в отсутствие внешних воздействий в виде изменения температуры, давления или концентраций веществ, участвующих в образовании системы. В силу этого признака истинное химическое равновесие часто называют ***устойчивым***. Его термодинамическая устойчивость обусловлена энергетической выгодностью такого состояния системы — минимальным значением энергии Гиббса (или энергии Гельмгольца) и отсутствием их изменения в состоянии равновесия;

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

- *подвижностью* — способностью положения равновесия легко смещаться в ту или иную сторону при наличии внешних воздействий, сколь малы бы они ни были. После прекращения внешнего воздействия она вновь возвращается в исходное равновесное состояние. Для истинного равновесия характерна однозначная количественная связь между воздействием и его результатом;

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

- *возможностью достижения системой равновесного состояния с различным исходным соотношением компонентов при подходе к нему с двух сторон — как со стороны реагентов, так и со стороны продуктов, т.е. как по прямой, так и по обратной реакции. Следовательно, **обе реакции — и прямая, и обратная — в зависимости от условий могут протекать самопроизвольно;***

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

- *динамическим характером*, означающим непрерывное протекание с одинаковой скоростью как прямой, так и обратной реакций, т.е. продолжение (не прекращение, не отсутствие) химического взаимодействия на атомно-молекулярном уровне между веществами-участниками. При этом за единицу времени по прямой реакции образуется такое же количество продуктов, какое по обратной реакции превращается в исходные вещества.

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

В результате концентрации веществ-участников равновесия остаются постоянными во времени (так называемые ***равновесные концентрации***), а общая (результатирующая) или наблюдаемая скорость всего процесса становится равной нулю.

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

Количественно химическое равновесие характеризуют: *равновесным составом реакционной смеси; равновесной степенью превращения реагентов; равновесным выходом продуктов; константой химического равновесия.*

Все эти характеристики взаимосвязаны, поэтому, зная одну, можно рассчитать остальные.

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

Равновесным называют **состав реакционной смеси**, соответствующий состоянию равновесия. Он зависит от природы веществ, участвующих в равновесии, соотношения их исходных количеств, а также от внешних условий (температуры, давления). Изменение любого из этих факторов ведет к изменению равновесного состава.

Его обычно выражают через:

- ***равновесные молярные (мольные) доли веществ-участников равновесия***, являющиеся безразмерными величинами;

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

- **равновесные концентрации веществ**, которые устанавливаются в ней при наступлении состояния равновесия. Для их обозначения обычно используют квадратные скобки с указанием внутри формулы соответствующего вещества, например $[HI]$, $[H_2]$, $[H^+]$. В отличие от равновесных, неравновесные — текущие (концентрации в каждый момент времени до наступления состояния равновесия), а также начальные молярные концентрации веществ обозначают через C и C_0 соответственно.
- **парциальные давления газообразных веществ**, если реакция газофазная.

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

Равновесный выход продукта (η) есть отношение количества вещества (числа молей) продукта в состоянии равновесия к его стехиометрическому количеству, рассчитанному при условии необратимого протекания реакции, либо отношение соответствующих концентраций.

$$\eta_D = \frac{n_{равнD}}{n_{стехD}} = \frac{[D]}{C_{стех}}$$

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

Положение равновесия может быть охарактеризовано и равновесной **степенью превращения реагента** α — отношением количества вещества превратившегося реагента к его начальному количеству, либо отношением соответствующих концентраций:

$$\alpha_A = \frac{n_{\text{превр}A}}{n_{0A}} = \frac{C_{\text{превр}A}}{C_{0A}} = 1 - \frac{n_{\text{равн}A}}{n_{0A}} = 1 - \frac{[A]}{C_{0A}}$$

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

Одна из важнейших количественных характеристик химического равновесия — **константа равновесия**. В общем случае применительно к любым химическим системам, как идеальным, так и реальным, константа равновесия $K_{равн}$ обратимой химической реакции есть величина постоянная при данных температуре, давлении и в данном растворителе. Значения констант химического равновесия определяют его положение, т.е. относительное содержание исходных веществ и продуктов в равновесной реакционной смеси.

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

Они изменяются в пределах $0 < K_{равн} < \infty$ и никогда не равны нулю (исходные вещества не взаимодействуют) и бесконечности (исходные вещества практически полностью превращаются в продукты). В этих крайних случаях реакции необратимы и к ним закон действующих масс неприменим.

Если $K_{равн} > 1$, то в равновесной реакционной смеси преобладают продукты: положение равновесия смещено вправо (\rightarrow).

При $K_{равн} < 1$ в равновесной реакционной смеси преобладают исходные вещества: положение равновесия смещено влево (\leftarrow).

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

Как выражают константу равновесия?

Для гомогенных химических равновесий, устанавливающихся в идеальных жидких и газообразных (газовых смесях) растворах, константу равновесия можно выразить, на основе закона действующих масс Гильдберга—Вааге, через равновесные молярные концентрации и равновесные молярные доли, а для равновесий в газовых смесях — через равновесные парциальные давления.

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

$$K_{\text{равн}} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = K_C$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{\chi_C^c \cdot \chi_D^d}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b} = K_\chi$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_p$$

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

Размерности:

$[K_c] = \text{моль/м}^3$;

$[K_x]$ - безразмерная величина (т.к. мольная доля безразмерная величина);

$[K_p] = \text{Па}$.

Константы K_c , K_p и K_x иногда называют эмпирическими константами равновесия, поскольку для их расчета используются экспериментально определяемые значения равновесных концентраций.

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

На основании уравнения состояния идеального газа, записанного в виде соотношения $p_i = C_i RT$, где $C_i = n_i/V$, и закона Дальтона для идеальной газовой смеси, выраженного уравнением $p = \sum p_i$ можно вывести соотношения между парциальным давлением p_i , молярной концентрацией C_i , и мольной долей X_i i -го компонента:

$$p_i = C_i RT = \chi_i p = \frac{n_i}{\sum n_i} p$$

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

Отсюда получаем соотношение между K_c , K_p и K_x :

Δn – изменение числа молей газообразных веществ в течение реакции.

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_x p^{\Delta n}$$

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

На основании этого можно сделать следующие выводы:

- если газофазная реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ-участников, то значения всех констант равны между собой $K_p = K_c = K_x$;
- $K_p = K_x$ при $p = 1 \text{ атм}$ в открытой системе;

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

В случае неидеальных гомогенных равновесий, константу равновесия выражают через *активности* в случае раствора, или *фугитивности* в случае газа.

Активностью (фугитивностью) называют величину, при подстановке которой вместо концентрации (парциального давления) в выражения, выведенные для идеальных систем, можно применять их к реальным системам.

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

Определения активности и фугитивности равноценны по смыслу. Таким образом, для обратимой реакции можно записать следующие соотношения:

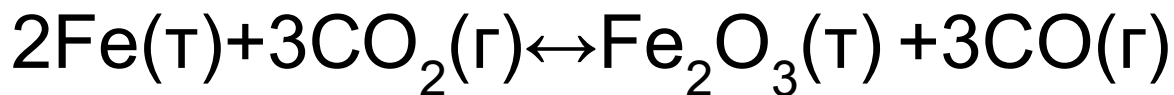
$$K_{\text{равн}} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = K_a$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} = K_f$$

K_a численно не равна K_f .

2. Химическое равновесие и его термодинамические параметры

В случае **гетерогенного равновесия** вещества взаимодействуют на границе раздела фаз. В выражение константы равновесия в этом случае входят только парциальные давления газообразных компонентов, взятые в степенях стехиометрических коэффициентов:



$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^3}{P_{\text{CO}_2}^3}; K_c = \frac{[\text{CO}]^3}{[\text{CO}_2]^3}$$

3. Кинетический и термодинамический вывод Кр

Кинетический вывод константы равновесия:

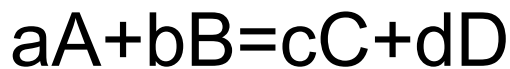
Константа равновесия есть **отношение констант скорости прямой и обратной реакции** (согласно закона действующих масс Гульдберга-Вааге). Отсюда вытекает физический смысл константы равновесия: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данных условиях.

3. Кинетический и термодинамический вывод Кр

Термодинамический вывод константы
равновесия (Я. Вант-Гофф):

Вывод уравнения изотермы:

Пусть А, В, С и D – газообразные вещества,
подчиняющиеся законам идеального газа. Р,
Т=const.



$$\Delta G = (c\Delta G_C + d\Delta G_D) - (a\Delta G_A + b\Delta G_B)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln p$$

$$\Delta G = c(\Delta G_C^0 + RT \ln p_C) + d(\Delta G_D^0 + RT \ln p_D) - \\ a(\Delta G_A^0 + RT \ln p_A) - b(\Delta G_B^0 + RT \ln p_B)$$

3. Кинетический и термодинамический вывод Кр

$$\Delta G = (c\Delta G_C^0 + d\Delta G_D^0 - a\Delta G_A^0 - b\Delta G_B^0) + RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \Pi_p$$

3. Кинетический и термодинамический вывод K_p

При равновесии $\Delta G=0$,

$$\Delta G^0 + RT \ln \Pi_p = 0$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \Pi_p = -RT \ln K_p \quad \text{ур.изотермы}$$

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

3. Кинетический и термодинамический вывод Кр

Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа показывает взаимосвязь изменения энергии Гиббса и константы химического равновесия.

3. Кинетический и термодинамический вывод Кр

Для вывода уравнения изохоры и изобары пользуются уравнением Гиббса-Гельмгольца и уравнением изотермы химической реакции

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{\bar{Q}_v}{RT^2}$$

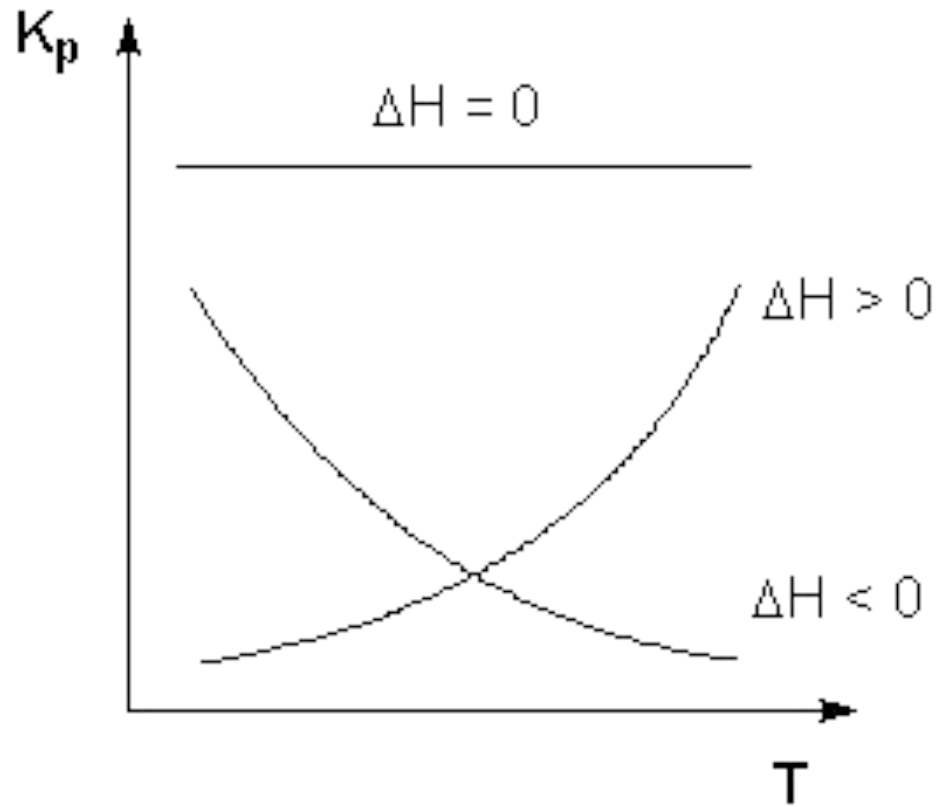
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\bar{Q}_p}{RT^2}$$

3. Кинетический и термодинамический вывод K_p

Анализ уравнений Вант-Гоффа:

Изменение константы равновесия с ростом температуры определяется ΔH реакции. При $\Delta H > 0$ в случае увеличения температуры K_p увеличивается. При $\Delta H < 0$ в случае повышения температуры K_p уменьшается.

3. Кинетический и термодинамический вывод K_p



3. Кинетический и термодинамический вывод Кр

Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа используют для определения ΔH по температурной зависимости константы равновесия.

спасибо за внимание!