

Термодинамика химического равновесия

Физическая и коллоидная химия

Самопроизвольный процесс: $dG < 0, dF < 0$

Свободная энергия системы уменьшается.

Идет до состояния равновесия.

Равновесие - минимум свободной энергии.

$$dG = 0, dF = 0$$

Частный случай термодинамического равновесного состояния – химическое равновесие.

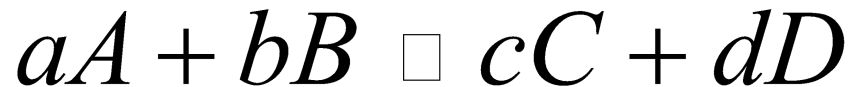
Напоминание

Равновесным называют такое состояние системы, которое может сохраняться неизменным сколь угодно долго, если внешние условия не изменяются.

***Химическое равновесие. Термодинамические условия химического равновесия. Константа химического равновесия и способы ее выражения.**

Хим. равновесие:

одновременно протекают прямая и обратная реакции.



- В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны

!!!! Т/д условие равновесия $\Delta G = 0$

По ур. Гиббса-Дюгема $\Delta G_r = \sum_{i=1} \mu_i \cdot n_i$

$$\sum_{i=1} \mu_{i_{\text{равн}}} \cdot n_i = 0$$

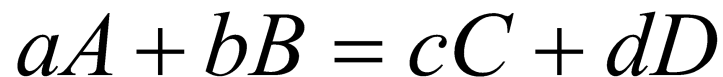
Химический потенциал компонента $\mu = \mu^0 + RT \ln P$
(газ)

в состоянии равновесия

$$\mu_{\text{равн}} = \mu^0 + RT \ln[P]$$

P и $[P]$ – парциальные давления
компонента в ходе реакции и при
равновесии

Для всех участников реакции
при равновесии



$$\sum_{i=1} \mu_{i_{\text{равн}}} \cdot n_i = 0$$

$$\begin{aligned} & \left(c(\mu_C^0 + RT \ln[P_C]) + d(\mu_D^0 + RT \ln[P_D]) \right) - \\ & - \left(a(\mu_A^0 + RT \ln[P_A]) + b(\mu_B^0 + RT \ln[P_B]) \right) = 0 \end{aligned}$$

$$\underbrace{(c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0)}_{\text{Стандартные хим. потенциалы}} + RT \ln \underbrace{\frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b}}_{\text{Равновесные парциальные давления}} = 0$$

Стандартные хим.
потенциалы
 $= \Delta G_r^0$

изменение стандартного
изобарно-изотермического
потенциала.

Равновесные
парциальные
давления $= K_P$

термодинамическая
константа равновесия,
выраженная через
давление.

т/д обоснование
з-на действующих масс

$$K_P = \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b}$$

ΔG_r^0 - функция состояния

При 298 К можно вычислить из таблиц.

$$\Delta G_{r\ 298}^0 = \sum \nu \Delta G_{f\ 298}^0 \text{ прод} - \sum \nu \Delta G_{f\ 298}^0$$

исх.

$$\Delta G_r^0 + RT \ln K_P = 0$$

$$K_P = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{RT}}$$

**способ вычисления
т/д константы
равновесия (газы)**

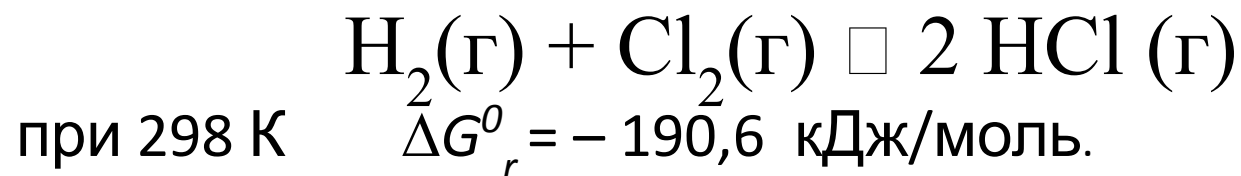
$$K_C = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{RT}}$$

аналогично
для реакций в
растворах

$$K_C = \frac{[C_C]^c \cdot [C_D]^d}{[C_A]^a \cdot [C_B]^b}$$

константа выражена
через **C**

Пример



$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_{r298}^0}{RT}} = e^{-\frac{-196600}{8,31 \cdot 298}} = 2,67 \cdot 10^{33}$$

Используя K_p (или K_c) можно рассчитать сколько вещества вступит в реакцию (образуется) к моменту равновесия

Глубина протекания реакции (к моменту равновесия) ξ - отношение количества моль в-ва, вступившего в реакцию к моменту равновесия, к его стехиометрическому коэффициенту

$$\xi_i = \frac{n_{i,исх} - n_{i,равн}}{\nu_i}$$

Степень превращения вещества - отношение количеств (моль) в-ва, вступившего в реакцию к моменту равновесия, к его исходному количеству

$$\chi_i = \frac{n_{i,равн}}{n_{i,исх}}$$

Теоретический выход продукта реакции

— через степень превращения, χ - отношение количеств (моль) в-ва, образовавшегося к моменту равновесия, к его теоретически

$$\chi_i = \frac{n_{i,равн}}{n_{i,теор}}$$

Пример

Определим теор. выход и глубину протекания реакции

в растворе, если к 1 моль уксусной кислоты добавили 0,5 моль этилового спирта



к-та спирт эфир вода

$$\Delta G_r^0 = -2,76 \text{ кДж/моль.}$$

$$K_c = e^{-\frac{-2760}{8,31 \cdot 298}} = 3,05 \quad K_c = \frac{[C_{\text{эф}}] \cdot [C_{\text{воды}}]}{[C_{\text{к-та}}] \cdot [C_{\text{спирта}}]}$$

Определим равновесные концентрации
 обозначим x - количество вступившего в реакцию
 спирта

	CH_3COOH к-та	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ спирт	☐	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ эфир	+	H_2O вода
исх. состав $n_{\text{исх}}$	1		0,5		0		0
вступило в реакцию к моменту равновесия $n_{\text{равн}}$	x		x				
при равновесии (т. е. [C])	$1-x$		$0,5-x$		x		x

$$K_c = \frac{[C_{эф}] \cdot [C_{воды}]}{[C_{к-ты}] \cdot [C_{спирта}]} \quad K_c = \frac{x^2}{(1-x)(0,5-x)} = 3,05$$

$$(0,5 - x - 0,5x + x^2) 3,05 = x^2$$

$$2,05x^2 - 4,575x + 1,525 = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{4,575 \pm \sqrt{20,931 - 12,505}}{4,1}$$

$$x_1 = 0,41 \text{ моль}$$

$$x_2 = 1,84 \text{ моль} \quad (\text{несовместимо с условиями задачи}).$$

В равновесной смеси 0,41 моль эфира
из максимально возможных 0,5 моль

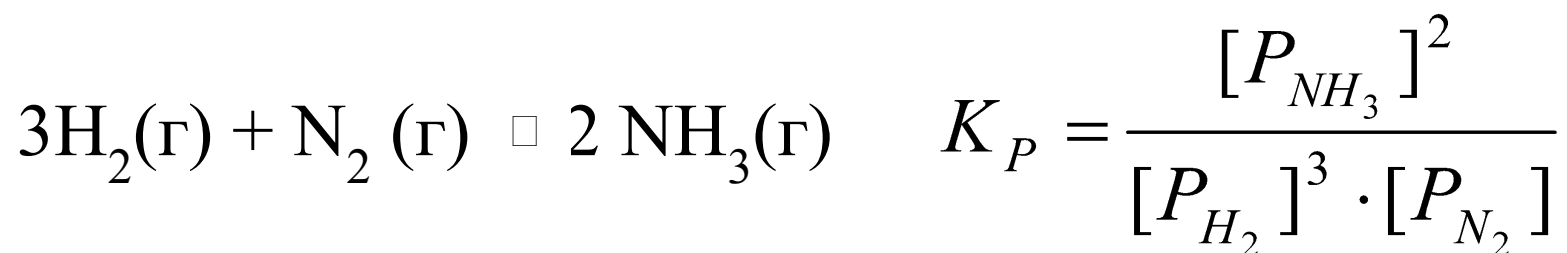
Глубина
протекания

$$\xi = \frac{0,5 - 0,41}{1} = 0,09$$

Теоретический

$$\text{выход} \quad \chi = \frac{0,41}{0,5} = 0,82$$

Константа равновесия гомогенной реакции
если все участники реакции – газы

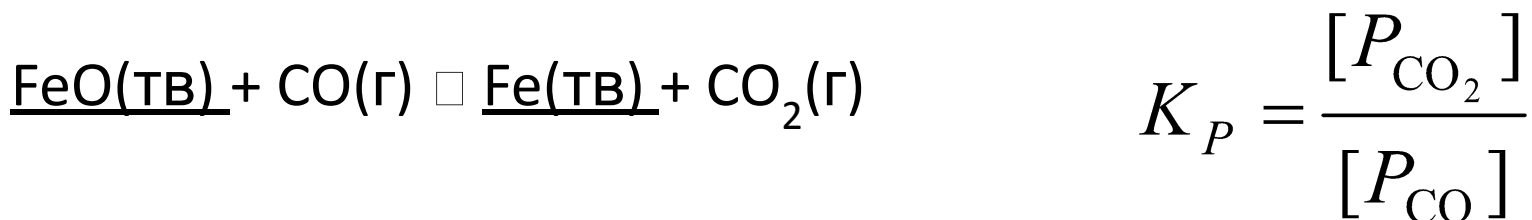


Константа равновесия гетерогенной

реакции

если в реакции участвуют газы и тв. в-ва

Для тв. в-в P не отличается от стандартного ($P = 1$),
 $[P]$ тв. фазы $= 1$, не входит в K_P гетерогенной реакции.



$$K_P = [P_{\text{HCl}}] \cdot [P_{\text{NH}_3}]$$

***Способы выражения константы
химического равновесия**

если все участники реакции –

газы

через

давление

$$K_P = \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b}$$

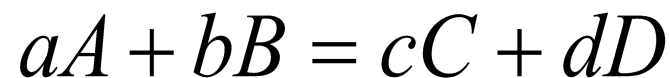
через молярные
концентрации С
[моль/л]

$$K_C = \frac{[C_C]^c \cdot [C_D]^d}{[C_A]^a \cdot [C_B]^b}$$

через молярные доли
Х

$$K_X = \frac{[X_C]^c \cdot [X_D]^d}{[X_A]^a \cdot [X_B]^b}$$

Взаимосвязь между K_p и



$P_i = \frac{K_C n_i}{V} RT = CRT$ связь P и C (для каждого газа)



в нашем случае – $[P]$ (равновесное);

$$K_p = \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b} = (RT)^{(c+d)-(a+b)} \cdot \frac{[C_C]^c \cdot [C_D]^d}{[C_A]^a \cdot [C_B]^b}$$

$$K_p = (RT)^{\Delta n} K_C$$

Δn - изменение числа моль **газов**

Взаимосвязь между $K_{p \text{ и}}$

K_X
Мольная доля компонента X_i –
отношение числа моль этого компонента
к сумме числа моль всех компонентов

$$X_i = \frac{n_i}{n_{\text{общ}}}$$

системы

Парциальное давление

вещества P_i

пропорционально X_i .

в нашем случае – $[P_i]$ (равновесное);

$$[P_A] = [X_A] P$$

$$P_i = X_i P$$

P – общее давление
смеси газов

$$K_P = \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b} = (P)^{(c+d)-(a+b)} \cdot \frac{[X_C]^c \cdot [X_D]^d}{[X_A]^a \cdot [X_B]^b}$$

$$K_P = P^{\Delta n} K_X$$

Взаимосвязь между K_x и K_c

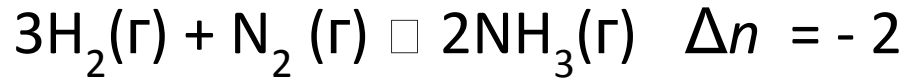
$$K_P = (RT)^{\Delta n} K_C$$

$$K_X = \left(\frac{RT}{P} \right)^{\Delta n} K_C$$

$$K_P = P^{\Delta n} K_X$$

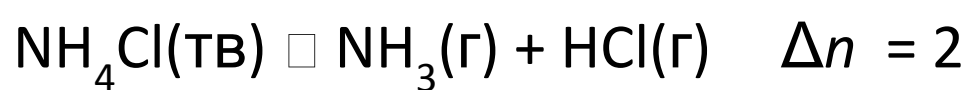
Δn - изменение числа моль **газов**

Примеры



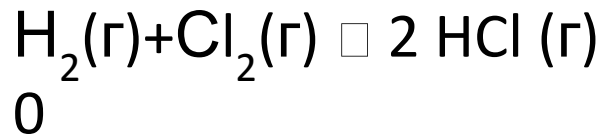
$$K_P = (RT)^{-2} K_C$$

$$K_P = P^{-2} K_X$$



$$K_P = (RT)^2 K_C$$

$$K_P = P^2 K_X$$



$$\Delta n =$$

$$K_P = K_C$$

$$K_P = K_X$$

***Уравнение изотермы химической реакции**
Прогнозирование направления протекания
химической реакции по величине ΔG_r .

Если система не достигла равновесия, то $\Delta G_r \neq 0$

$$\Delta G_r = \sum_{i=1} \mu_i \cdot n_i \neq 0$$

$$\Delta G_r = \underbrace{(c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0)}_{= \Delta G_r^0} + RT \ln \underbrace{\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}}_{= \Pi_P}$$

не равновесные,
а «текущие» P!

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \Pi_P \quad \text{Уравнение изотермы реакции}$$



$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_P$$

$$\Delta G_r = RT \ln \Pi_P - RT \ln K_P$$

позволяет вычислять ΔG_r на любом этапе реакции не только в стандартных условиях, но и при любых Р и Т;

если $\Delta G_r < 0$ - самопроизвольно в прямом направлении

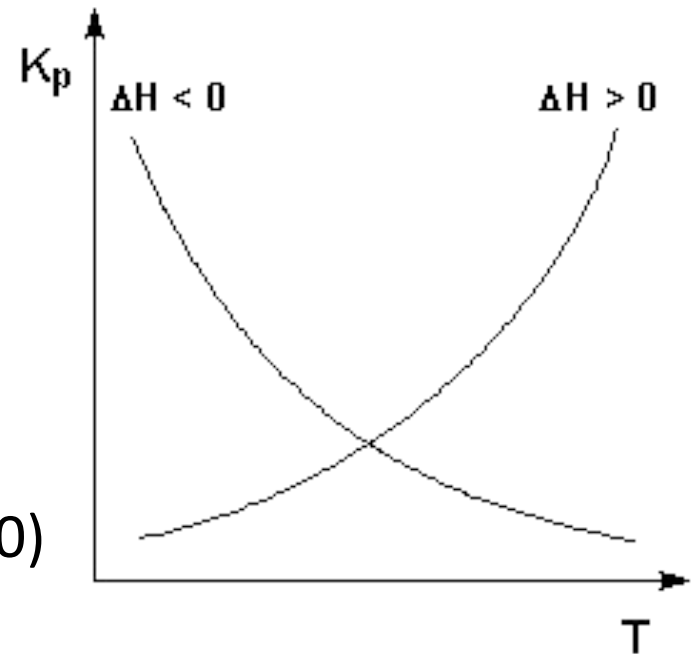
*** Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнения изобары и изохоры химической реакции.**

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

уравнение *изобары* химической реакции (в дифференциальной форме)

В экзотермических реакциях ($\Delta H < 0$) K_p снижается с ростом T ,

в эндотермических реакциях ($\Delta H > 0$) K_p повышается с ростом T .



$$\frac{d(\ln K_P)}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

$$d(\ln K_P) = \Delta H_r^0 \frac{dT}{RT^2}$$

считая, что ΔH не зависит от T

$$\int_{K_{p1}}^{K_{p2}} d(\ln K_P) = \Delta H_{r298}^0 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{RT^2}$$

При T_1 - константа K_{p1}
при T_2 - константа K_{p2}

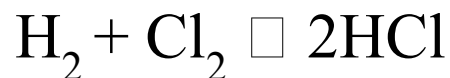
$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = -\frac{\Delta H_{r298}^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{r298}^0 (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$$

Уравнение изобары
в интегральной форме

Уравнение
изохоры
химической
реакции

$$\ln \frac{K_{C2}}{K_{C1}} = -\frac{\Delta U_{r298}^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta U_{r298}^0 \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$$

Способ вычисления K_p при другой T



$$K_p = 2,67 \cdot 10^{33} \text{ при } 298 \text{ K}$$

$$\Delta H_{r298}^0 = -184,6 \text{ кДж/моль.}$$

$$K_p \text{ при } 350 \text{ K} = ?$$

$$\ln \frac{K_{P350}}{K_{P298}} = \frac{\Delta H_{r298}^0 (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2} = \frac{-184600 \cdot (350 - 298)}{8,31 \cdot 350 \cdot 298} = -11,08$$

$$\frac{K_{P350}}{K_{P298}} = e^{-11,08} = 1,54 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{P350} = K_{P298} \cdot 1,54 \cdot 10^{-5} = 2,67 \cdot 10^{33} \cdot 1,54 \cdot 10^{-5} = 4,14 \cdot 10^{28}$$

***Принцип Ле-Шателье – Брауна,
прогнозирование смещения
химического равновесия**

Принцип Ле Шателье – Брауна:

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе возникает самопроизвольный процесс, компенсирующий данное воздействие.

$$\Delta G_r = RT \ln \Pi_P - RT \ln K_P \quad \text{при равновесии } \Delta G_r = 0$$

$$\Pi_P = K_P$$

$$\frac{P_C^c P_D^d}{P_B^b P_A^a} = \Pi_P \quad K_P = \text{const} \quad aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

1) В систему добавлено исходное вещество $\Pi_P < K_P$

(A)

$$\frac{P_C^c P_D^d}{P_B^b P_A^a} = \Pi_P$$



$$\Delta G_r < 0$$

равновесие смещается
вправо

2) В систему добавлен продукт реакции $\Pi_P > K_P$

(D)

$$\frac{P_C^c P_D^d}{P_B^b P_A^a} = \Pi_P$$



$$\Delta G_r > 0$$

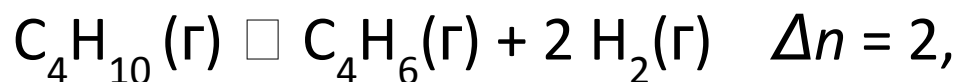
равновесие смещается
влево

3) Изменено общее давление (для реакций с участием газов)

$$P_P = P^{\Delta n} P_X$$

смещения равновесия определяются Δn газов.

Если $\Delta n > 0$

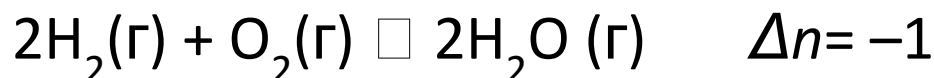


то с ростом P

$$P_P > K_P$$



Если $\Delta n < 0$,

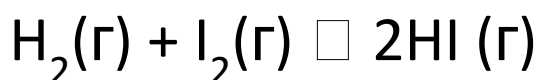


с ростом P

$$P_P < K_P$$



Если $\Delta n = 0$



$$\Delta n = 0,$$

$$P_P = K_P$$

P не влияет на смещение химического равновесия.

4) *Влияние температуры – по уравнению изобары

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

Если $\Delta H < 0$, $K_p \downarrow$ с ростом T $\Pi_p > K_p$



$$\Delta Gr > 0$$

равновесие смещается

влево

Если $\Delta H > 0$, $K_p \uparrow$ с ростом T $\Pi_p < K_p$



$$\Delta Gr < 0$$

равновесие смещается

вправо

$N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftharpoons 2NH_3(г)$, $\Delta H = -92$ кДж/моль,
повышение T смещает равновесие
в сторону обратной реакции

