

## Лекция 8

# Химическое равновесие

# План лекции

1. Заторможенные химические реакции.
2. Химическая переменная.
3. Условие химического равновесия. Сродство химической реакции.
4. Константа равновесия.
5. Химическое равновесие в идеально-газовой смеси и разбавленных растворах. Закон действующих масс.
6. Изотерма химической реакции.
7. Температурная зависимость константы равновесия. Изобара и изохора химической реакции.

# Термодинамические величины реакционной смеси при заданном химическом составе

Реакция практически не идет

Начальная смесь  
 $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$   
Умеренная температура

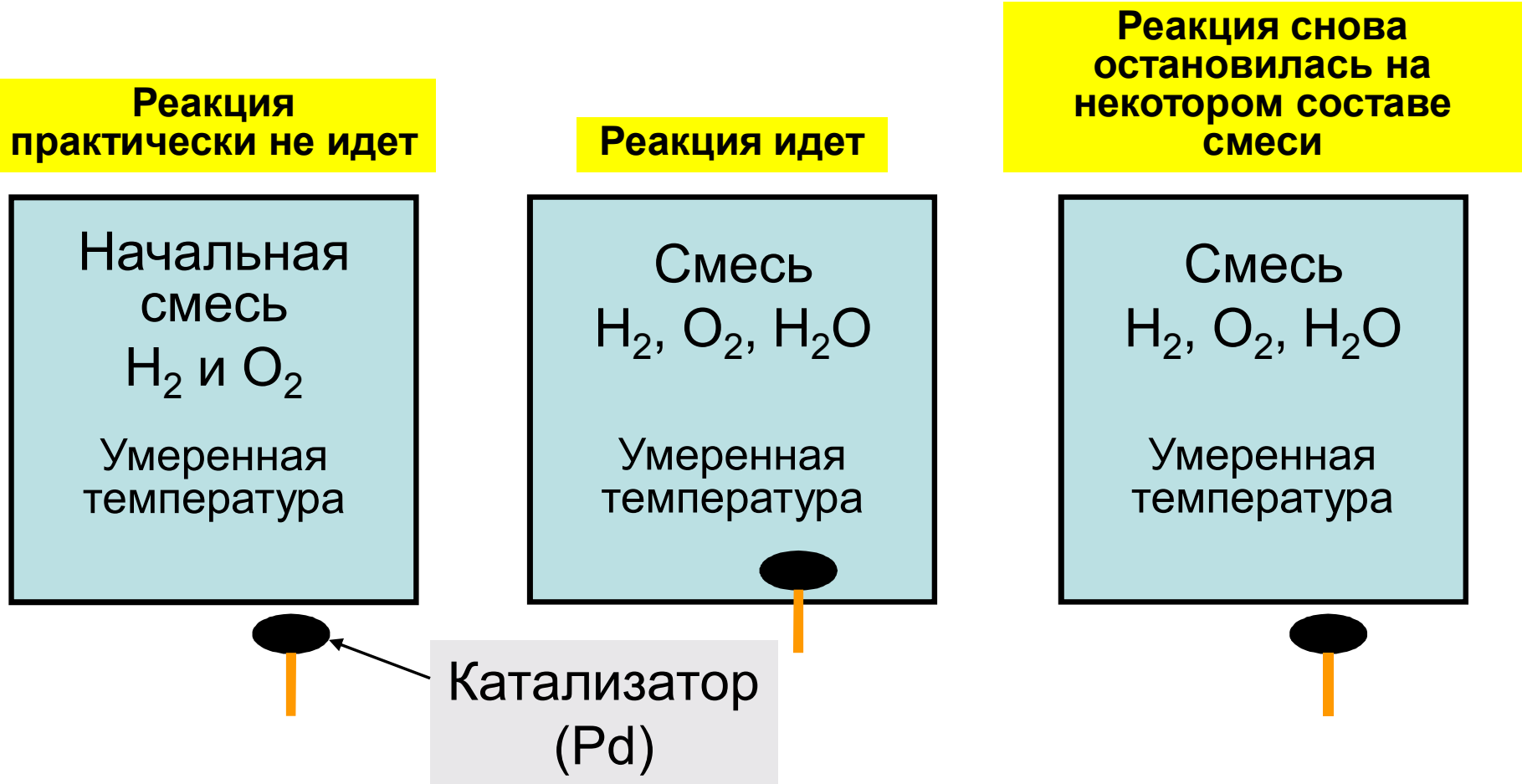
Реакция идет

Смесь  
 $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$   
Умеренная температура

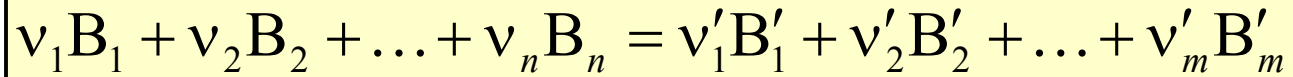
Реакция снова остановилась на некотором составе смеси

Смесь  
 $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$   
Умеренная температура

Катализатор  
(Pd)



# Вывод условий химического равновесия



Уравнение реакции

Состояние равновесия не зависит от способа, которым система пришла в равновесие. Поэтому рассматриваем химически **неравновесную** закрытую систему и предполагаем, что реакция протекает при  $T, P = \text{const}$ . Вычисляем изменение энергии Гиббса системы при **малом** изменении чисел молей реагентов

$$\delta G = -SdT + VdP + \sum \mu_i \delta n_i$$

$T, P = \text{const}$

$$(\delta G)_{T,P} = \underbrace{\left( \sum \nu_j \mu_j \right)}_{\text{Средство химической реакции}} \delta \xi = A \delta \xi = 0$$

$$A = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

Изменения чисел молей  $\delta n_j$  **не являются независимыми**, т. к. связаны стехиометрическим соотношением

$$\delta \xi = \frac{\delta n_j}{\nu_j}$$

Химическая переменная

Так как в равновесии энергия Гиббса достигает своего **минимума**

Условие химического равновесия

$$\sum_{j=1}^K \nu_j \mu_j = 0$$

# Химическое равновесие в ид.-газовой смеси



Из условия равновесия

$$\mu_{\text{A}} + \mu_{\text{B}} = \mu_{\text{C}}$$

Подставляем выражение для химических потенциалов газов

$$(\mu^{\circ}_{\text{C}} + RT \ln P_{\text{C}}) - (\mu^{\circ}_{\text{A}} + RT \ln P_{\text{A}}) - (\mu^{\circ}_{\text{B}} + RT \ln P_{\text{B}}) = 0$$

$$\underbrace{(\mu^{\circ}_{\text{C}} - \mu^{\circ}_{\text{A}} - \mu^{\circ}_{\text{B}})}_{\Delta_{\text{r}}G^{\circ}} + RT \ln \frac{P_{\text{C}}}{P_{\text{A}}P_{\text{B}}} = 0$$

Равновесные значения парциальных давлений

Константа равновесия

Закон действующих масс

$$K_{\text{P}}(T) = \frac{P_{\text{C}}}{P_{\text{A}}P_{\text{B}}}$$

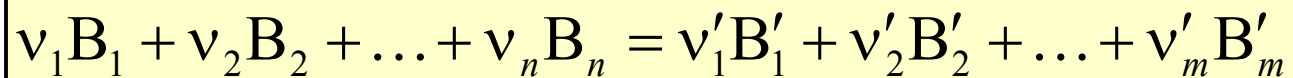
$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -RT \ln \frac{P_{\text{C}}}{P_{\text{A}}P_{\text{B}}}$$

Равновесные давления могут меняться, но  $K_{\text{P}}$  остается постоянной

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{P}}$$

Главное соотношение химической термодинамики

# Константа равновесия реакции в идеальной газовой смеси в общем случае



Уравнение  
реакции

$$\mu_j(T, P_j) = \mu_j^\circ + RT \ln P_j$$

Химические потенциалы  
составляющих -участников реакции

Из условия равновесия:

$$\sum_{j=1}^K \nu_j (\mu_j^\circ + RT \ln P_j) = 0 \quad \rightarrow \quad \sum_{j=1}^K \nu_j \mu_j^\circ + RT \ln \prod_{j=1}^K P_j^{\nu_j} = 0$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_P$$

$$\prod_{j=1}^K P_j^{\nu_j} = K_P(T)$$

Константа  
равновесия

# Константы равновесия $K_p$ , $K_c$ , $K_x$

$$K_p(T) = (RT)^{\Delta v} \prod_{j=1}^K c_j^{\nu_j} = K_c \left( \frac{c^\ominus RT}{P^\ominus} \right)^{\Delta v}$$

$K_c$  - константа равновесия, выраженная через объемные мольные концентрации  $c_i$

$$K_p(T, P) = P^{\Delta v} \prod_{j=1}^K x_j^{\nu_j} = K_x \left( \frac{P}{P^\ominus} \right)^{\Delta v}$$

$K_x$  - константа равновесия, выраженная через мольные доли  $x_i$

$\Delta v$  - изменение суммарного числа молей веществ в реакции

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_p$$



$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\ominus}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_c$$



$$\mu_i(T, c_i) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\ominus}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_x$$



$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\ominus(T, P) + RT \ln x_i$$

# Химическое равновесие в реальных газах

Отличие от идеального случая заключается в замене парциальных давлений участников реакции на их **летучести**

$$K(T) = \prod_{j=1}^K f_j^{\nu_j}$$

**K** - термодинамическая константа равновесия

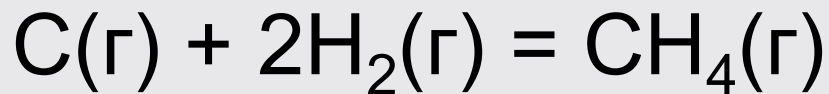
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$f_i = \gamma_i \cdot P_i$$



$$K(T) = K_p \cdot K_\gamma$$

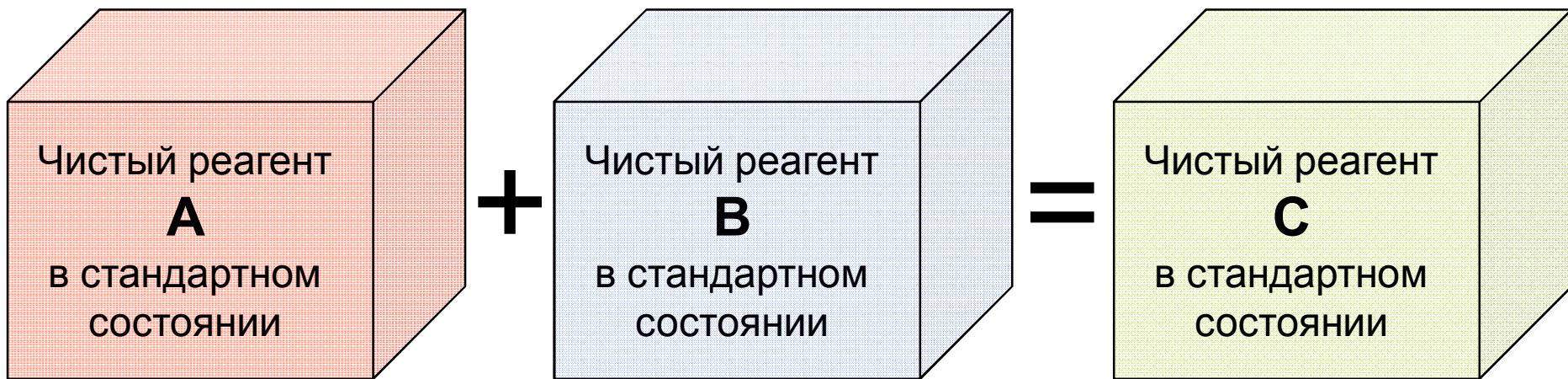
**Пример:**



$$K = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{C}} P_{\text{H}_2}^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{CH}_4}}{\gamma_{\text{C}} \gamma_{\text{H}_2}^2}$$



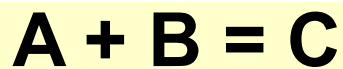
# Как интерпретировать $\Delta_r G^\circ$



$$\Delta_r G^\circ = G^\circ_C - G^\circ_A - G^\circ_B$$

За **стандартное** состояние газообразного вещества принимается его **воображаемое** состояние **в виде идеального газа** при давлении **1 бар**

# Направление самопроизвольного протекания химической реакции



Реакция

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

Энергия Гиббса реакции

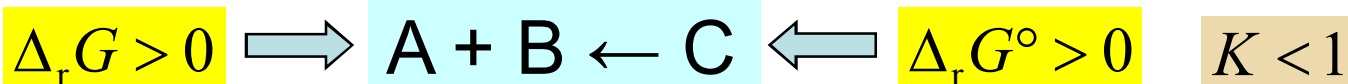
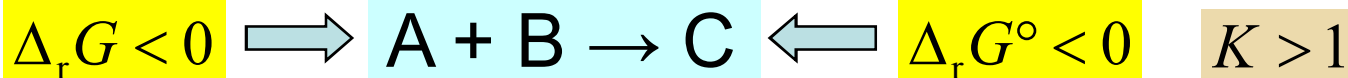
$$T = \text{const}$$

$$\Delta_r G = G_{\text{смеси}}(t_2) - G_{\text{смеси}}(t_1)$$

**Изменение** энергии Гиббса по мере протекания реакции

$$\Delta_r G^\circ = G^\circ(\text{C}) - G^\circ(\text{A}) - G^\circ(\text{B})$$

**Изменение** стандартной энергии Гиббса в реакции



**Истинный** критерий при  
 $T, P = \text{const}$

**Практический** критерий  
при  $T, P = \text{const}$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

**Стандартная** энергия Гиббса реакции и ее связь с константой равновесия  $K$

# Изотерма химической реакции

Снова рассматриваем фундаментальное уравнение для реакционной смеси:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^K \mu_j dn_j = \left( \sum_{j=1}^K \nu_j \mu_j \right) d\xi$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{j=1}^K \nu_j \mu_j = \underbrace{\sum_{j=1}^K \nu_j \mu_j^\circ}_{\Delta_r G^\circ = -RT \ln K} + RT \ln \underbrace{\prod_{j=1}^K P_j^{\nu_j}}_{K'}$$

Дифференциальная форма изотермы реакции

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = RT \ln \frac{K'}{K}$$

Интегральная форма (на **один пробег** реакции)

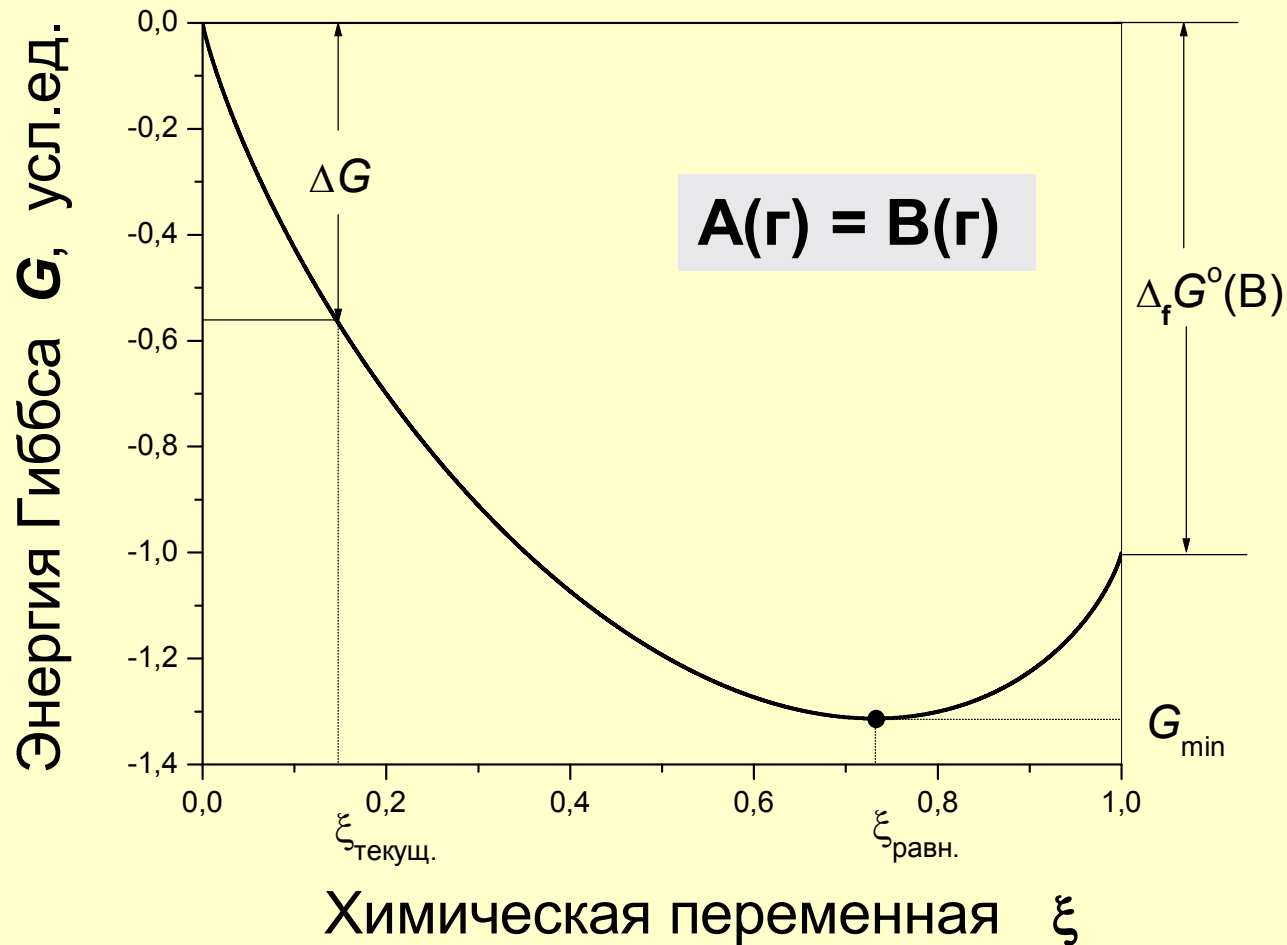
$$\Delta \xi = 1 \quad (\Delta_r G)_{T,P} = \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_{j=1}^K P_j^{\nu_j}$$

Величина, построенная по типу константы равновесия из **неравновесных (текущих)** парциальных давлений

«Настоящая» константа равновесия

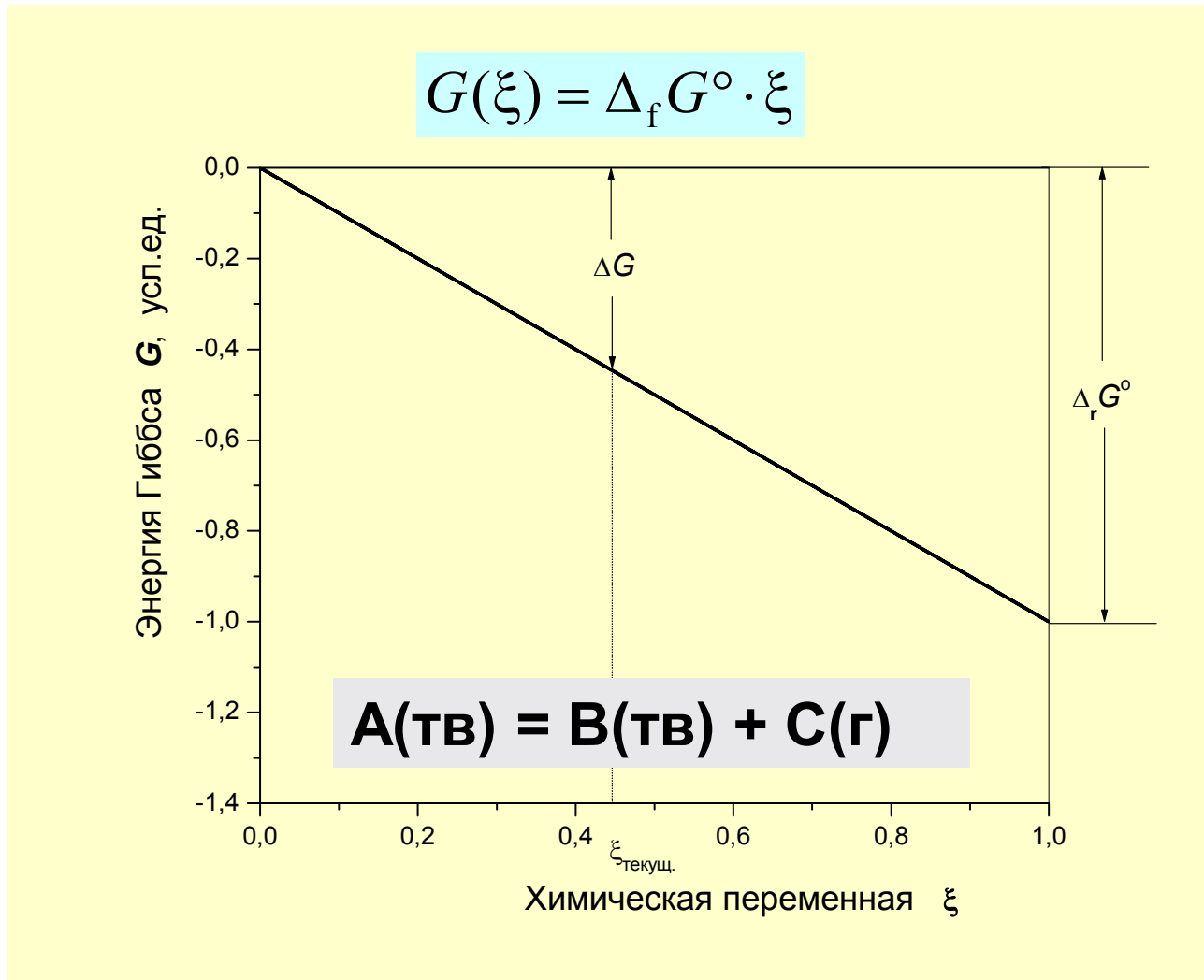
# Изотерма газофазной реакции

$$G(\xi) = \Delta_f G^\circ \cdot \xi + RT[\xi \ln \xi - (1 - \xi) \ln(1 - \xi)]$$



Пример: реакция изомеризации

# Изотерма твердофазной реакции



Условие: твердые реагенты не растворяются друг в друге!

# Изобара и изохора химической реакции

$$\ln K_P = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \rightarrow \left( \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{R} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) \right]_P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

При преобразованиях использовано уравнение Гиббса – Гельмгольца

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2}$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Для идеальных газов энергия и энтальпия не зависит от **объема** и **давления**, поэтому можно положить:

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r U^\circ = \Delta_r U^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ$$