

### Лекция 13

#### Реакции в растворах. (Продолжение)

Константы равновесия для химических реакций в растворах измеряются через концентрации. Каковы свойства таких констант? От чего они зависят?

*Практические константы равновесия.*

Для идеальных газов вводят размерную константу

$$K_p = \frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} = K \times \frac{(p_{A_2B}^0)}{(p_A^0)^2 (p_B^0)} \quad (1)$$

(размерность  $K_p$  - {бар<sup>(Δn)</sup>}, если хотите сохранить численное равенство с  $K$  !)

$$\left( \frac{d \ln K_p}{dT} \right) = \left( \frac{d \ln K}{dT} \right) = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2)$$

Можно ввести также размерную константу

$$K_c = \frac{c_{A_2B}}{c_A^2 c_B} = K_p \times (RT)^{-\Delta n} = K \times \frac{(p_{A_2B}^0)}{(p_A^0)^2 (p_B^0)} \times (RT)^{-\Delta n} \quad (3)$$

(размерность  $K_c$  - {концентрация<sup>(-Δn)</sup>}).

$$\left( \frac{d \ln K_c}{dT} \right) = \left( \frac{d \ln K}{dT} \right) - \left( \Delta n \frac{d \ln RT}{dT} \right) = \frac{\Delta H^0}{RT^2} - \Delta n \frac{RT}{RT^2} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (4)$$

*Практические константы в растворах.*

При работе в разбавленных растворах используются размерные константы, выраженные через молярности  $C$  и моляльности  $m$ .

В разбавленном растворе:

$$C \text{ (моль/литр раствора)} = \frac{x d_r 1000}{M_r} \quad (d_r, M_r - \text{плотность растворителя и его молекулярный}$$

вес)

$$m \text{ (моль/1000г растворителя)} = X * 1000/M_r$$

В разбавленных растворах можно ввести константы, выраженные через молярные концентрации:

$$K = \frac{c_6 c_9}{c_k c_c} = K_c$$

В общем случае:

$$K_c = K \times \left( \frac{d_r 1000}{M_r} \right)^{\Delta n} \quad (5)$$

Константу  $K_C$  можно считать размерной.  $K$  - безразмерная термодинамическая константа.

Химический потенциал компонента в разбавленном растворе можно представить в виде :

$$\mu_1 = \mu_1^{\otimes} + RT \ln c_1$$

Возможны следующие преобразования:

$$\mu_1 = \mu_{1,x}^{\otimes} + RT \ln x_1 = \mu_{1,x}^{\otimes} + RT \ln c_1 - RT \ln \left( \frac{1000 d_p}{M_p} \right) + RT \ln \left( \frac{c_0}{c_0} \right)$$

$$\mu_1 = \mu_{1,x}^{\otimes} - RT \ln \left( \frac{1000 d_p}{M_p c_0} \right) + RT \ln \left( \frac{c_1}{c_0} \right)$$

$$\mu_{1,x}^{\otimes} - RT \ln \left( \frac{1000 d_p}{M_p c_0} \right) = \mu_{1,c}^{\otimes} \quad (6)$$

где  $C_0 = 1$  МОЛЬ/Л - единичная концентрация.

Стандартный потенциал для случая, когда используются молярные концентрации, определяется соотношением

$$\mu_{1,c}^{\otimes} = \lim_{c_1 \rightarrow 0} (\mu_1 - RT \ln c_1) \quad (7)$$

Химический потенциал  $\mu_{1,c}^{\otimes}$ , определенный строго соотношением (7), равен химическому потенциалу компонента 1 в растворе с концентрацией этого компонента  $c = 1 \text{ моль/л}$ . Раствор подчиняется закону Генри!

Следующую таблицу полезно смотреть одновременно с таблицей «Формы записи химических потенциалов» из лекции 9.

Таблица. Формы записи константа равновесия

Среда	К	Закон действия масс (Q)  Реакция: $2A+B = A_2B$	$\ln K = f(p,T)$
<u>В газе:</u>  ид.  реал.	    К (T)	$\frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} \times \frac{(p_A^0)^2 p_B^0}{p_{A_2B}^0}$  $\frac{f_{A_2B}}{f_A^2 f_B} \times \frac{(p_A^0)^2 p_B^0}{p_{A_2B}^0}$	$\left( \frac{d \ln K}{dT} \right) = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$
<u>В растворе ж., тв.,</u>  Станд. с. – чистое в=во:  реальный  идеальный (?)	    К <sup>0</sup> (p,T)	$\left( \frac{a_{A_2B}}{a_A^2 a_B} \right)^0$  $\frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$	$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$  $\left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V_T^0}{RT}$

<p><u>В разбавленном p=pe:</u>  Растворитель – уч. реакции.  <u>Станд. с.</u> – чистое <math>v=vo</math> – для растворителя;  <i>беск. разб. раст.</i> – для остальных.</p>	$K^{0,\otimes}(p,T)$ раств=тель	$\frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$	$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_T^{0,\otimes}}{RT^2}$ $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_T^{0,\otimes}}{RT}$ <p>(растворитель !)</p>
<p><u>В разбавленном p=pe:</u>  Инертный растворитель. ,  <u>Станд. с.</u> – <i>беск. разб. раст.</i> – для всех.</p>	$K^{\otimes}(p,T)$ раств=тель	$\frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$	$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_T^{\otimes}}{RT^2}$ $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_T^{\otimes}}{RT}$ <p>(растворитель !)</p>

Зависимость  $K$  от давления – слабая, проявляется при изменении  $p$  от 1 до 1000 бар.

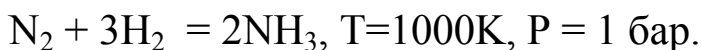
**Примеры выбора стандартных состояний для гетерогенных химических реакций.**

Расчет выходов продуктов при химической реакции.

- 1) В растворах равновесное распределение продуктов зависит от растворителя.
- 2) С помощью константы равновесия мы считаем равновесие в одной реакции. Система же по Второму закону идет к минимуму энергии Гиббса всей системы. Одновременно устанавливаются все возможные химические равновесия.

Рассмотрим два примера:

- 1) Необходимо рассчитать парциальные давления аммиака, азота и водорода при равновесии



в закрытой системе. Для определения трех неизвестных используем три уравнения

$$K_p(1000) = 10^{-6} \text{ бар}^{-2} = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2) \times p(\text{N}_2)};$$

$$P = 1 \text{ бар} = p(\text{N}_2) + p(\text{H}_2) + p(\text{NH}_3);$$

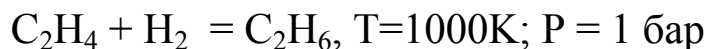
$$3n(\text{N}_2) = n(\text{H}_2)$$

Последнее уравнение задает соотношение между исходным количеством молей азота и водорода в системе. Его мы можем выбрать любым. В результате решения системы трех уравнений получаем

$$p(\text{H}_2) = 7.4 \cdot 10^{-1} \text{ бар}; \quad p(\text{N}_2) = 2 \cdot 10^{-1} \text{ бар}; \quad p(\text{NH}_3) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ бар}$$

Экспериментальные измерения подтверждают расчет.

2) Аналогичную задачу решаем для равновесия



В этом случае используем соотношения

$$K_p(1000) = 7 \text{ бар}^{-1} = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_6)}{p(\text{C}_2\text{H}_4) \times p(\text{H}_2)};$$

$$P = 1 \text{ бар} = p(\text{C}_2\text{H}_6) + p(\text{H}_2) + p(\text{C}_2\text{H}_4);$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_4) = n(\text{H}_2)$$

В результате расчета получаем

$$p(\text{H}_2) = 0.25 \text{ бар}; \quad p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.25 \text{ бар}; \quad p(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.5 \text{ бар}$$

Однако, в эксперименте наблюдаем:

$$p(\text{H}_2) = 0.9 \text{ бар}; \quad p(\text{CH}_4) = 0.1 \text{ бар}; \quad p(\text{C}_2\text{H}_4) = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ бар}; \\ p(\text{C}_2\text{H}_6) = 10^{-5} \text{ бар}; \quad p(\text{C}_2\text{H}_4) = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ бар}; \text{ в системе выпадет твердый графит.}$$

Мы проводили расчет, учитывая лишь одно химическое равновесие. В общем случае так делать нельзя!

При расчете равновесного состава продуктов необходимо учитывать все возможные химические равновесия в системе. При достижении минимума энергии Гиббса (установлении термодинамического равновесия) химическое равновесие установится во всех реакциях.

Как судить о возможности протекания химической реакции по знаку  $\Delta G$  ?

Химическая реакция может идти самопроизвольно при  $p, T, n = const$  до тех пор, пока это приводит к уменьшению энергии Гиббса системы.

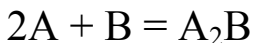
Из уравнения изотермы химической реакции

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p,n} = \Delta G = \Delta G_T^0 + RT \ln Q < 0 \quad (7)$$

видно, что энергия Гиббса системы уменьшается (производная в левой части уравнения (7) отрицательна) до тех пор, пока энергия Гиббса реакции,  $\Delta G$ , (а не стандартная энергия Гиббса химической реакции  $\Delta G_T^0$ , которую обычно приводят в справочниках!)

отрицательна. Даже если  $\Delta G_T^0$  положительна,  $\Delta G$  может быть отрицательной за счет слагаемого  $RT \ln Q$ .

Пусть для газовой реакции



$\Delta G_T^0$  больше нуля. Всегда можно выбрать парциальные давления участников реакции в неравновесной смеси так, чтобы

$$\Delta G_T^0 + RT \ln Q = \Delta G_T^0 + RT \ln \left( \frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} \right) \left( \frac{(p_A^0)^2 p_B^0}{p_{A_2B}^0} \right) < 0$$

Если в реакции участвуют только чистые твердые и жидкие вещества,  $Q=1$ , и возможность протекания реакции определяется знаком  $\Delta G_T^0$ .

Обсуждение явления термодинамического сопряжения.

Термодинамика химических реакций. Заключительное обсуждение.

Зависимость энтальпии и энтропии химических реакций от температуры дается уравнениями:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta c_p dT$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_0^0 + \int_0^T (\Delta c_p / T) dT$$

Можно получить соотношение для стандартной энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= -RT \ln K = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = \\ &= \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta c_p dT - T \left( \Delta S_0^0 + \int_0^T (\Delta c_p / T) dT \right) \end{aligned} \quad (8)$$

Схема показывает, откуда берутся величины, входящие в уравнения (8):



рис. 1. Возможности определения энтальпии и энтропии химической реакции.

Энтальпия  $\Delta H_0^0$  химических реакций отличается от нуля и, очевидно, может иметь любой знак. Однако, энтропия химической реакции при абсолютном нуле обладает особыми свойствами.

Измерения энтропии реакции возможны по формулам

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_p = -\Delta S^0, \quad \left(\frac{\partial T \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (9)$$

или

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (10)$$

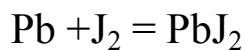
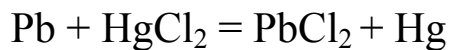
Третий закон термодинамики.

**Е. стр. 83-84, Э. стр. 181-185**

Нернст предпринял экспериментальное исследование энтропий химических реакции при низких температурах (1906-12 годы). Томпсен и Бертло еще в девятнадцатом веке предполагали, что при низких температурах можно считать:

$$\Delta G = \Delta H, \text{ вместо } \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Нернст располагал данными по энтропиям реакций между твердыми веществами при низких температурах. (первоначально до 100 К, в книге 1929 года есть примеры измерений при 10К), например, для реакций



В результате были получены следующие зависимости:



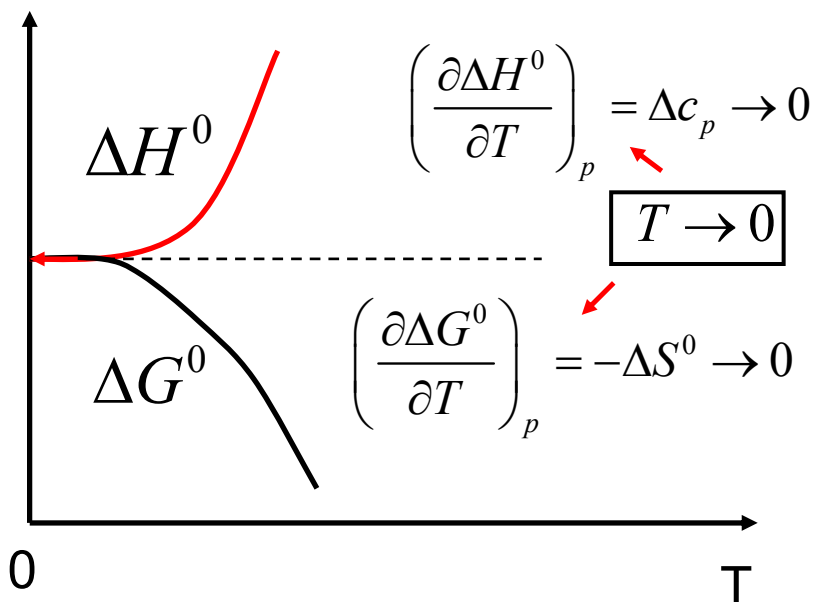


Рис. 2. Зависимость стандартных энергии Гиббса и энтальпии химической реакции от температуры вблизи абсолютного нуля.

Как видно из рис. 2, энтропии химических реакций стремятся к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Это утверждение, основанное на экспериментальных фактах, называется *Третьим законом термодинамики*. Результат, первоначально полученный только для твердофазных химических реакции, был распространен Нернстом на все химические реакции и фазовые превращения, протекающие при  $T \rightarrow 0$ . Так, разница между энтропиями газообразного и жидкого вещества при  $T \rightarrow 0$ , согласно Третьему закону, должна равняться нулю. Воображаемый процесс расширения газа при  $T \rightarrow 0$  также не должен приводить к изменению энтропии. В результате, Третий закон требует выполнения целого ряда условий:

$$\Delta c_p \rightarrow 0, \Delta c_V \rightarrow 0, \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial p} \right)_T \rightarrow 0, \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial V} \right)_T \rightarrow 0, \quad (11)$$

$$T \rightarrow 0.$$

Энтропия системы, таким образом, перестает зависеть от термодинамических параметров при  $T \rightarrow 0$ .

Экспериментальная проверка Третьего закона. Плавление гелия.

Постулат Нернста относился к энтропиям процессов, а не к абсолютным энтропиям веществ (систем). Сравним выражения для абсолютной энтальпии и энтропии соединения  $A_2B$  при абсолютном нуле:

$$\begin{aligned}
 H_{A_2B}^0 &= 2H_A^0 + H_B^0 + \Delta H_0^0 \\
 S_{A_2B}^0 &= 2S_A^0 + S_B^0
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Аддитивность энтропии сохраняется, и энтропия соединения  $A_2B$  складывается из энтропий  $A$  и  $B$ .

### Жесткая формулировка Планка

Планк предложил более жесткую формулировку Третьего закона. Согласно Планку, *должны быть равны нулю абсолютные энтропии всех веществ, всех стабильных фаз и агрегатных состояний при  $T \rightarrow 0$ .*

Очевидно, что такая формулировка обеспечивает и выполнение аксиомы Нернста. Формулировка Планка позволяет рассчитывать абсолютные энтропии веществ в любом фазовом состоянии по уравнению

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT
 \tag{13}$$

или

$$S_T^0 = \int_0^{T_{пл}} \left( \frac{c_p(mв)}{T} \right) dT + \Delta S_{пл} + \int_0^{T_{исп}} \left( \frac{c_p(ж)}{T} \right) dT + \Delta S_{исп} + \int_{T_{исп}}^T \left( \frac{c_p(г)}{T} \right) dT
 \tag{14}$$

Формула (14) записана для случая, когда  $T > T_{исп}$ . Если  $T < T_{исп}$  некоторые слагаемые в правой части (14) не нужны.

**Недостижимость абсолютного нуля.**

### Таблицы термодинамических величин

Таблицы термодинамических величин позволяют рассчитывать энтальпии, энтропии, константы равновесия химических реакций при различных температурах. Обычно в таблицах приводятся теплоемкости  $C_p$ , абсолютные энтропии  $S$  и несколько вспомогательных функций для данного вещества при различных температурах (например, от 298К через каждые 100 градусов).

Абсолютная энтропия рассчитывается по формулам (13) или (14).

Вспомогательная функция  $H_T^0 - H_{298}^0$  (или  $H_T^0 - H_0^0$ ) представляет собой интеграл от теплоемкости:

$$H_T^0 - H_0^0 = \int_0^T (c_p) dT \quad (15)$$

Для энергии Гиббса получаем

$$G_T^0 = H_T^0 - TS_T^0 = H_0^0 + (H_T^0 - H_0^0) - TS_T^0 =$$

$$H_0^0 + \int_0^T (c_p) dT - T \int_0^T \left( \frac{c_p}{T} \right) dT \quad (16)$$

Приведенный термодинамический потенциал определяется формулой

$$\Phi = - \frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \quad (17)$$

или

$$\Phi^* = - \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \quad (17a)$$

Он позволяет рассчитать константу равновесия химической реакции. Для этого необходимо найти в таблицах величины  $\Phi$  для всех участников реакции и рассчитать  $\Delta \Phi$  при нужной температуре:

$$\left\{ \Delta \Phi - \frac{\Delta H_{298}^0}{T} \right\} = - \frac{\Delta G_T^0}{T} = R \ln K$$

здесь  $\Delta H_{298}^0$  - стандартная энтальпия реакции при  $T = 298\text{K}$ .