

Лекция 13

Реакции в растворах. (Продолжение)

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^(Δn)}, если хотите сохранить численное равенство с K , все давления должны быть в барах! Δn — изменение числа молей в реакции.

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

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^(-Δn)}).

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

Δn - разность между числом молей продуктов и реагентов. Вспомним, что

$$\Delta U = \Delta H - pV = \Delta H - \Delta n RT$$

Практические константы в растворах.

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

В разбавленном растворе:

$$C \text{ (моль/литр раствора)} = \chi d_r \text{ (} d_r \text{ - плотность растворителя в размерности моль/литр).}$$

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

В разбавленных растворах можно ввести константы, выраженные через молярные концентрации. Например, для реакции этерификации из лекции (11):

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

В общем случае:

$$K_c = K \times d_r^{\Delta n} \quad (5)$$

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:

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

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

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

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

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

$$\mu_{1,c}^\otimes = \lim_{c_1 \rightarrow 0} \left(\mu_1 - RT \ln \frac{c_1}{c_0} \right) \quad (7)$$

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! Если использовать $\mu_{1,c}^{\otimes}$ в качестве стандартного химического потенциала для всех участников реакции, то K_C в уравнении (5) становится безразмерной термодинамической константой.

Химические равновесия в гетерогенных реакциях.

Гетерогенными называются химические реакции, участники которых находятся в разных фазах. Например,



$\text{CaCO}_3(\text{тв.})$ и $\text{CaO}(\text{тв.})$ - это две отдельные «чистые» твердые фазы, а $\text{CO}_2(\text{газ})$ образует газовую фазу. Все три фазы имеют одинаковую температуру и находятся под одинаковым давлением. Для такой реакции выполняется обычное условие химического равновесия и стандартная энергия Гиббса связана с константой K

$$\begin{aligned} \mu^0(\text{CaO}, \text{тв.}) + \mu^0(\text{CO}_2, \text{газ}) - \mu^0(\text{CaCO}_3, \text{тв.}) &= \Delta G^0 = \\ &= -RT \ln K = -RT \ln Q_{\text{равн}} \end{aligned} \quad (8)$$

Закон действия масс имеет вид

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K = Q_{\text{равн}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{(p_{\text{CO}_2}^0)} \quad (9)$$

$\text{CaCO}_3(\text{тв.})$ и $\text{CaO}(\text{тв.})$ не вносят вклада в самую правую часть уравнения, поскольку их химические потенциалы состоят только из стандартной части.

Представим, себе что фазы $\text{CaCO}_3(\text{тв.})$ и $\text{CaO}(\text{тв.})$ смешались, и образовали твердый раствор. В этом случае для их химических потенциалов можно записать

$$\mu_{CaCO_3(mв.)} = \mu_{CaCO_3(mв.)}^0 + RT \ln a_{CaCO_3(mв.)};$$

$$\mu_{CaO(mв.)} = \mu_{CaO(mв.)}^0 + RT \ln a_{CaO(mв.)}$$

а выражение (9) будет иметь вид

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K = Q_{равн} = \frac{p_{CO_2} a_{CaO}}{(p_{CO_2}^0) a_{CaCO_3}} \quad (10)$$

Константы равновесия K и стандартные энергии Гиббса ΔG^0 в выражениях (9) и (10) – одинаковые!

Особенности гетерогенных химических реакций с участием чистых компонентов.

Если в химической реакции участвуют чистые компоненты, то их химические потенциалы не меняются при движении системы к равновесию. Это приводит к тому, что при определенных начальных условиях равновесие в химической реакции не будет достигаться, т.е. требование

$$\mu_{CO_2(газ)} + \mu_{CaO(mв.)} - \mu_{CaCO_3(mв.)} = \Delta G = 0 \quad (11)$$

нельзя будет выполнить. Рисунок 1а показывает, как это может случиться. Если начальное количество карбоната кальция в системе недостаточно для создания равновесного давления CO_2 , такого, что

$$p_{CO_2}^0 K = p_{CO_2}$$

то карбонат кальция будет израсходован полностью, и в системе останутся только CO_2 и $CaO(mв.)$. Будет достигнуто лишь давление $p_{CO_2}^*$, которое меньше $p_{CO_2}^0 K$. В этом случае условие (11) не выполнено, минимум энергии Гиббса системы не достигнут, и для конечного, достижимого состояния системы остается $\Delta G < 0$.

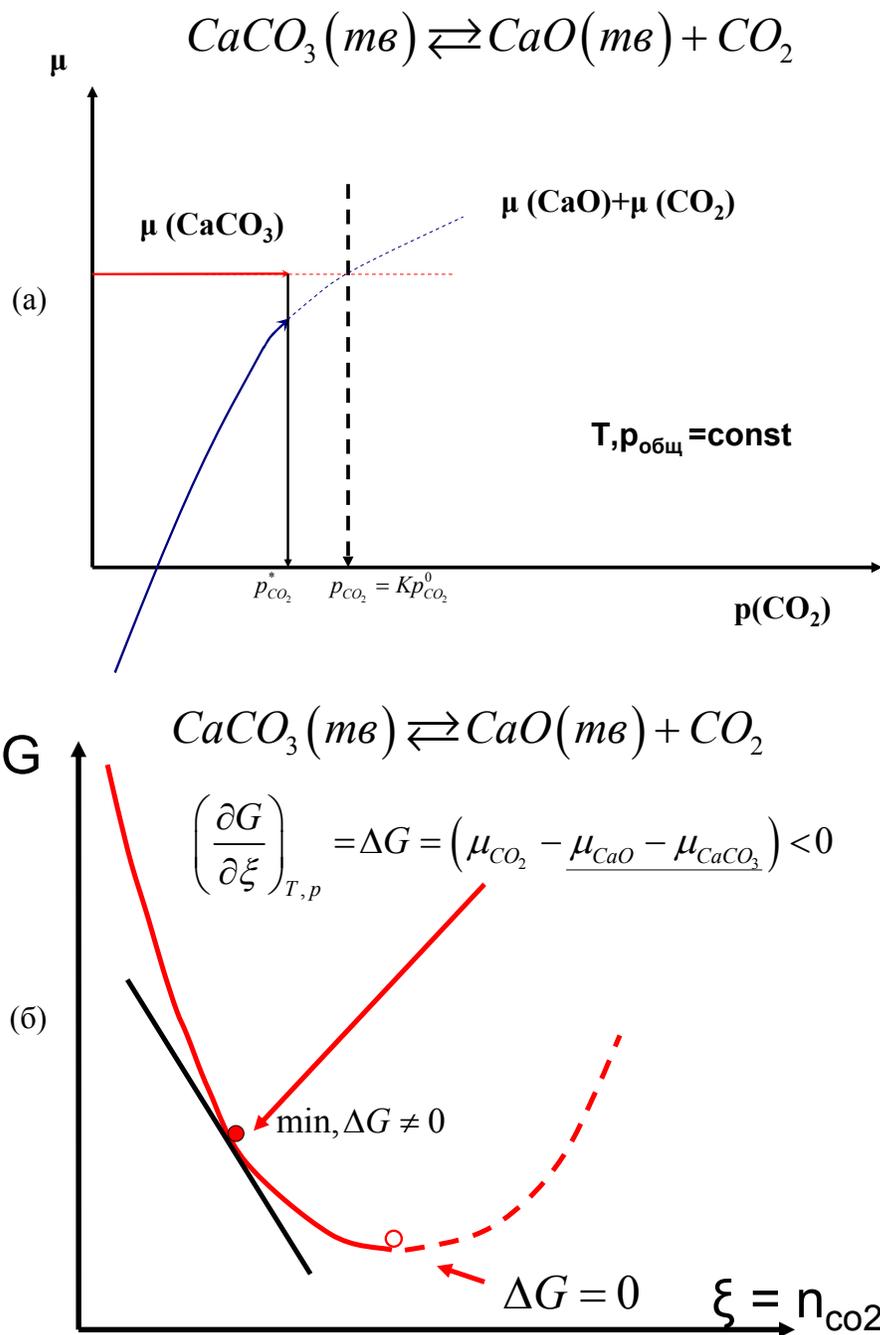


Рис.1 (а) Изменение химических потенциалов продуктов и реагентов в реакции разложения карбоната кальция. Кривая продуктов (красная сплошная линия) не пересекается с кривой реагентов (синяя сплошная линия) и условия химического равновесия не могут быть выполнены. Если бы $CaCO_3$ был взят в большем количестве, то равновесие было бы достигнуто! (Равновесие – это пересечение красной и синей пунктирных линий)

(б) Зависимость энергии Гиббса системы от химической переменной в реакции разложения карбоната кальция. Из-за недостатка $CaCO_3$ система может прийти только до состояния, обозначенного красной точкой!

В реакции между чистыми твердыми фазами, например



химические потенциалы всех трех участников равны их стандартным химическим потенциалам и не меняются в ходе реакции, т.е.

$$3\mu^0(KF, тв.) + \mu^0(AlF_3, тв.) - \mu^0(K_3AlF_6, тв.) = \Delta G^0 = \Delta G$$

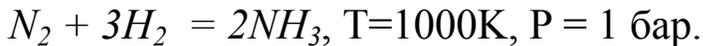
Если $\Delta G^0 = \Delta G < 0$, то реакция будет идти до тех пор, пока весь $K_3AlF_6 (тв.)$ не будет израсходован. Если $\Delta G^0 = \Delta G > 0$, то реакция при данных температуре и давлении идти не может.

Отметим, что в гомогенных реакциях в газовой, жидкой или твердой фазах химическое равновесие, т.е. состояние с $\Delta G = 0$, должно достигаться всегда. (Кинетические затруднения мы здесь не рассматриваем!).

Расчет выходов продуктов при химической реакции.

Рассмотрим два примера:

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



в закрытой системе. Для определения трех неизвестных используем три уравнения

$$K_p(1000) = 10^{-6} \text{ бар}^{-2} = \frac{p^2(NH_3)}{p^3(H_2) \times p(N_2)};$$

$$P = 1 \text{ бар} = p(N_2) + p(H_2) + p(NH_3);$$

$$3n(N_2) = n(H_2)$$

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

$$p(H_2) = 7.4 \cdot 10^{-1} \text{ бар}; \quad p(N_2) = 2 \cdot 10^{-1} \text{ бар}; \quad p(NH_3) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ бар}$$

Экспериментальные измерения подтверждают расчет.

2) Аналогичную задачу решаем для равновесия



В этом случае используем соотношения

$$K_p(1000) = 7 \text{ бар}^{-1} = \frac{p(C_2H_6)}{p(C_2H_4) \times p(H_2)};$$
$$P = 1 \text{ бар} = p(C_2H_6) + p(H_2) + p(C_2H_4);$$
$$n(C_2H_4) = n(H_2)$$

В результате расчета получаем

$$p(H_2) = 0.25 \text{ бар}; p(C_2H_4) = 0.25 \text{ бар}; p(C_2H_6) = 0.5 \text{ бар}$$

Однако, в эксперименте наблюдаем:

$$p(H_2) = 0.9 \text{ бар}; p(CH_4) = 0.1 \text{ бар}; p(C_2H_4) = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ бар};$$
$$p(C_2H_6) = 10^{-5} \text{ бар}; p(C_2H_4) = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ бар}; \text{ в системе выпадет твердый графит.}$$

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

- 1) 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.
- 2) Расчет равновесного состава в неидеальных системах (реальные газы, реальные растворы) требует знания коэффициентов фугитивности и/или активности.
- 3) В растворах равновесное распределение продуктов зависит от инертного растворителя.

Как судить о возможности протекания химической реакции по знаку ΔG ?

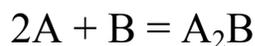
Химическая реакция может идти самопроизвольно при $p, T, n = const$ до тех пор, пока это приводит к уменьшению энергии Гиббса системы.

Из уравнения изотермы химической реакции

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p,n} = \Delta G = \Delta G_T^0 + RT \ln Q < 0 \quad (13)$$

видно, что энергия Гиббса системы уменьшается (производная в левой части уравнения (13) отрицательна) до тех пор, пока энергия Гиббса реакции, ΔG , (а не стандартная энергия Гиббса химической реакции ΔG_T^0 , которую обычно приводят в справочниках!) отрицательна. Даже если ΔG_T^0 положительна, ΔG может быть отрицательной за счет слагаемого $RT \ln Q$.

Пусть для газовой реакции



ΔG_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 ΔG_T^0 (примером может служить реакция (12)).

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:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= -RT \ln K = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = \\ &= \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta c_p dT - T \left(\Delta S_0^0 + \int_0^T (\Delta c_p / T) dT \right) \end{aligned} \quad (14)$$

Схема показывает, откуда берутся величины, входящие в уравнения (14):

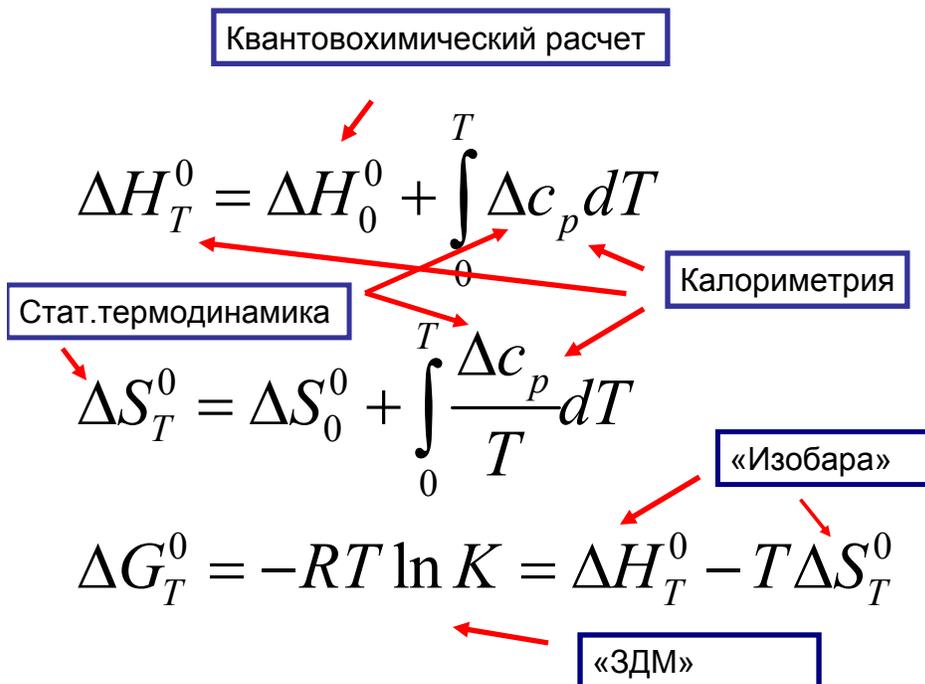


Рис. 2. Возможности определения энтальпии и энтропии химической реакции.

Энтальпия ΔH_0^0 химических реакций отличается от нуля и может иметь любой знак.

Однако, энтропия химической реакции при абсолютном нуле обладает особыми свойствами. Измерения энтропии реакции возможны по формулам

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_p = -\Delta S_T^0, \quad \left(\frac{\partial T \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S_T^0}{R}, \quad (15)$$

или

$$\Delta S_T^0 = \frac{\Delta H_T^0 - \Delta G_T^0}{T} \quad (16)$$

Третий закон термодинамики.

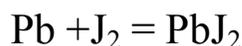
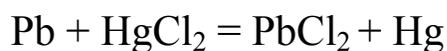
Е. стр. 83-84, Э. стр. 181-185

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

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

причем исчезновение слагаемого в правой части связано низким значением ΔS , а не только с низким T .

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



В результате были получены следующие зависимости:

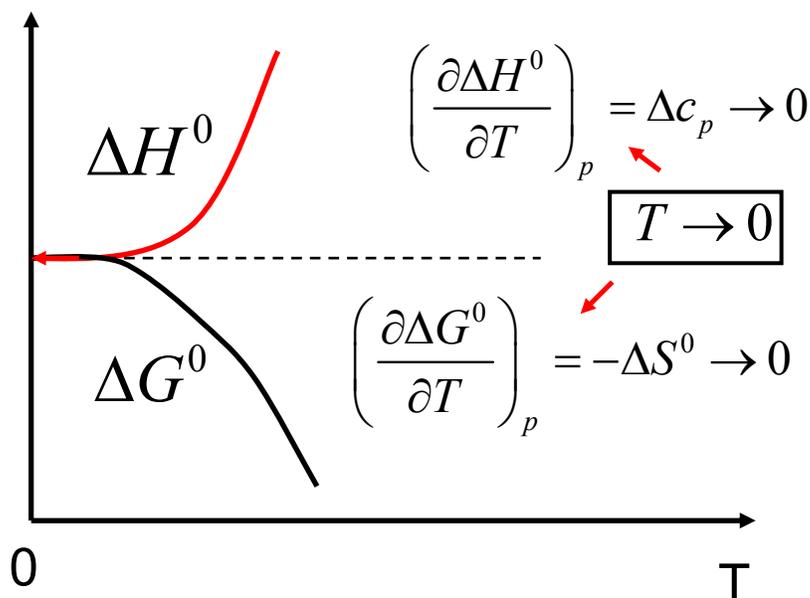


Рис. 3. Зависимость стандартных энергии Гиббса и энтальпии химической реакции от температуры вблизи абсолютного нуля.

Как видно из рис. 3, 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:

$$\Delta c_p \rightarrow 0, \Delta c_V \rightarrow 0, \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p} \right)_T \rightarrow 0, \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial V} \right)_T \rightarrow 0, \quad (17)$$

$$T \rightarrow 0.$$

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:

$$\begin{aligned} H_{A_2B}^0 &= 2H_A^0 + H_B^0 + \Delta H_0^0 \\ S_{A_2B}^0 &= 2S_A^0 + S_B^0 \end{aligned} \quad (18)$$

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

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \quad (19)$$

или

$$S_T^0 = \int_0^{T_{пл}} \left(\frac{c_p(mв)}{T} \right) dT + \Delta S_{пл} + \int_0^{T_{исп}} \left(\frac{c_p(ж)}{T} \right) dT + \Delta S_{исп} + \int_{T_{исп}}^T \left(\frac{c_p(г)}{T} \right) dT \quad (20)$$

Формула (20) записана для случая, когда $T > T_{исп}$. Если $T < T_{исп}$ некоторые слагаемые в правой части (20) не нужны.

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 чистых твердых и жидких веществ при различных температурах (например, от 298К через каждые 100 градусов). С помощью подобных величин можно рассчитывать величины ΔG_T^0 для химических реакций, т.е. за стандартное состояние для всех участников реакций будут выбраны чистые вещества.

Абсолютная энтропия рассчитывается по формулам (19) или (20).

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

$$H_T^0 - H_0^0 = \int_0^T (c_p) dT \quad (21)$$

Для энергии Гиббса получаем

$$G_T^0 = H_T^0 - TS_T^0 = H_0^0 + (H_T^0 - H_0^0) - TS_T^0 = \\ H_0^0 + \int_0^T (c_p) dT - T \int_0^T \left(\frac{c_p}{T} \right) dT \quad (22)$$

Приведенный термодинамический потенциал определяется формулой

$$\Phi = - \frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \quad (23)$$

или

$$\Phi^* = - \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \quad (24)$$

Он позволяет рассчитать константу равновесия химической реакции. Для этого необходимо найти в таблицах величины Φ 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 ΔH_{298}^0 - стандартная энтальпия реакции при $T = 298\text{K}$.