

Лекция 7.

Зависимость константы равновесия химической реакции, K , от температуры.
Уравнение изобары химической реакции.

Величина K определяется стандартной энергией Гиббса химической реакции:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K; \quad K = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} \quad (1)$$

Зависимости K от температуры и давления определяются соответствующими зависимостями ΔG_T^0 .

Для реальных и идеальных газов при выборе стандартных химических потенциалов давление фиксируется ($p=1$ бар) и, следовательно, величины μ^0 и составленные из них стандартные энергии Гиббса реакций ΔG_T^0 не зависят от давления в системе. Следовательно, константа равновесия также не зависит от давления:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_T^0}{\partial p} \right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (2)$$

Если в нашем примере (см. лекцию 6) мы будем менять сумму давлений

$$p = p_{NO_2} + p_{N_2O_4}$$

то константа равновесия

$$K = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \times \frac{p_{N_2O_4}^0}{(p_{NO_2}^0)^2} \quad (3)$$

меняться не будет!

Если при некотором давлении равенство (3) не соблюдается, это означает, что один из газов перестал быть идеальным, и в правую часть уравнения пора подставлять фугитивности.

При постоянной температуре можно записать:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (4)$$

Используя уравнение Гиббса- Гельмгольца, получаем:

$$\left(\frac{-\partial \frac{\Delta G_T^0}{T}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_T^0}{T^2} \quad (5)$$

Из (1) и (5) следует

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad (6)$$

Уравнение (6) называется изобарой химической реакции. Оно описывает температурную зависимость константы равновесия. Растет или падает константа равновесия при повышении температуры, зависит от знака энтальпии реакции в правой части уравнения (6).

Уравнение (6) можно проинтегрировать, считая энтальпию реакции независимой от температуры в небольшом интервале. Получим

$$\ln K = \frac{-\Delta H_T^0}{RT} + C \quad (7)$$

Легко видеть, что константа интегрирования $C = \frac{\Delta S_T^0}{R}$ (см. уравнения (1) и (4)),

в предположении, что в узком интервале температур энтропия реакции также не зависит от температуры.

Если в уравнении (6) взять определенный интеграл, получим

$$\frac{\ln K(T_2)}{\ln K(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} dT = \frac{-\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8)$$

Формально уравнение (8) позволяет определить энтальпию химической реакции по значениям констант, измеренных при двух температурах. Однако, точность

такого расчета не высока. На практике получают зависимость $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при

нескольких температурах и обрабатывают ее методом наименьших квадратов, используя линейное уравнение (7). Два параметра линейной зависимости

позволяют получить ΔH_T^0 , ΔS_T^0 (см. рис. 1). Переход от уравнения (6) к (7) и (8) требует независимости ΔH_T^0 , ΔS_T^0 от температуры. На самом деле, обе величины зависят от температуры (см. уравнение Кирхгоффа).

Позднее, когда мы получим выражения для химических потенциалов в жидкой и твердой фазах, мы продолжим обсуждение констант равновесия.

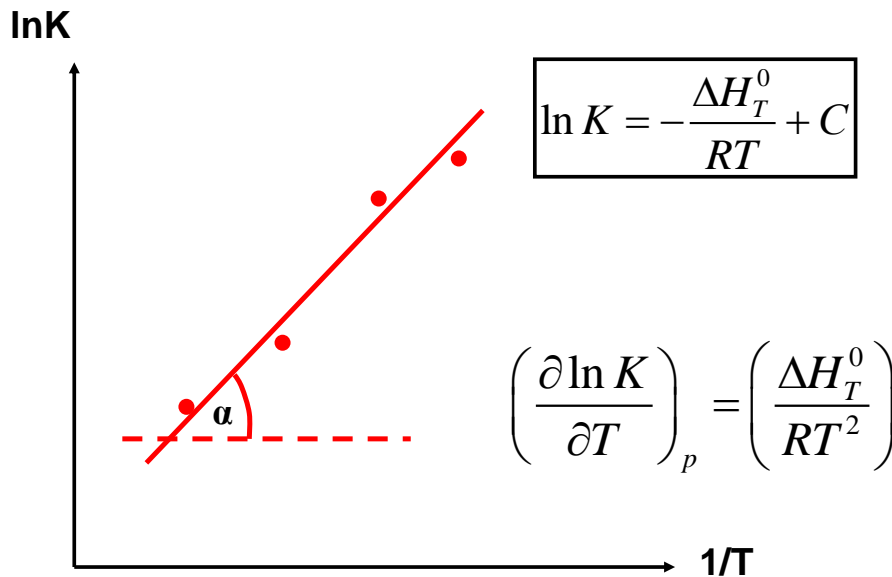


Рис. 1. Температурная зависимость константы равновесия. Показаны экспериментальные точки. Прямая – результат линейной аппроксимации. Тангенс α на графике дает величину $\Delta H/R$.

Вывод условия химического равновесия – заключительное обсуждение.

Фазовое равновесие.

Пусть система, состоит из ph фаз и C компонентов. Она не достигла термодинамического равновесия. Каждая из фаз уже находится в состоянии равновесия, однако, объем, энтропия и количество молей компонентов в фазах продолжают меняться, вещества (компоненты) продолжают переходить из фазы в фазу. Фазы продолжают менять объём и обмениваться теплом (рис.2). Каково будет условие равновесия для системы в целом? Оно и будет условием фазового равновесия.

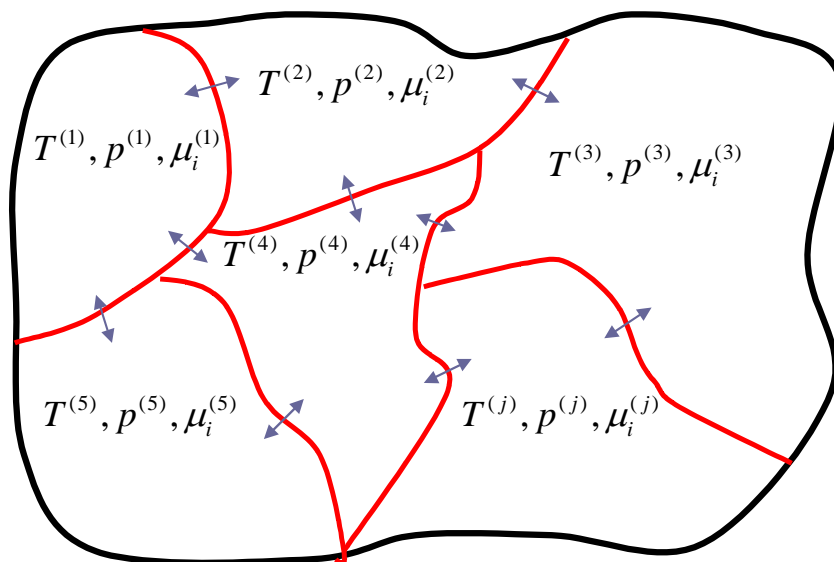


Рис.2. Вывод условия фазового равновесия.

Почему для решения этой задачи выбирается характеристическая функция U , а не G ?

Будем следить за движением к равновесию с помощью функции U , внутренней энергии. Если S - энтропия всей системы, V - объем всей системы и n_i - число молей компонента во всей системе (для всех i !) остаются постоянными, то, согласно Второму закону

$$(dU)_{S,V,n_i} \leq 0 \quad (9)$$

где знак “равно” отвечает моменту достижения равновесия. Запишем выражение для dU^j , изменения внутренней энергии фазы с номером j .

Поскольку фаза уже находится в состоянии равновесия, можно записать

$$dU^{(j)} = T^{(j)} dS^{(j)} - p^{(j)} dV^{(j)} + \sum_i \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} \quad (10)$$

(верхний индекс – фаза, нижний – компонент).

В последнем слагаемом суммирование ведется по всем компонентам C . Уравнение (10) записываем для каждой из ph фаз. Согласно (9)

$$(dU)_{S,V,n_i} = \sum_{j=1}^p dU^{(j)} = \sum_{j=1}^p \left(T^{(j)} dS^{(j)} - p^{(j)} dV^{(j)} + \sum_{i=1}^c \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} \right) \leq 0 \quad (11)$$

причем

$$dS = \sum_{j=1}^p dS^{(j)} = 0, \quad dV = \sum_{j=1}^p dV^{(j)} = 0, \quad dn_i = \sum_{j=1}^p dn_i^{(j)} = 0, \quad (12)$$

Последнее из условий (12) выполняется для всех C компонентов.

Нас интересует ситуация, когда левая часть уравнения (11) равна нулю. Это – минимум внутренней энергии системы. При заданных условиях (12) этот минимум соответствует фазовому равновесию в системе.

Для решения задачи нужно найти условный экстремум (минимум) внутренней энергии системы (условие (11)) при обязательном выполнении условий (12). (В общем случае подобные задачи решаются методом неопределенных множителей Лагранжа.)

Если бы все переменные $S^{(j)}, V^{(j)}, n_i^{(j)}$ были независимыми (их общее число $ph \times (c + 2)$), то для выполнения условия (11) было бы необходимо и достаточно обращения в ноль всех $T^{(j)}, p^{(j)}, n_i^{(j)}$. Однако, этот абсолютный (и физически бессмысленный) экстремум U нас не интересует. Если выполняются условия (12), то можно исключить из (11) с помощью (12) переменные, относящиеся, например, к фазе ⁽¹⁾:

$$dS^{(1)} = -dS^{(2)} - dS^{(3)} - dS^{(4)} \dots$$

$$dV^{(1)} = -dV^{(2)} - dV^{(3)} - dV^{(4)} \dots$$

$$dn_1^{(1)} = -dn_1^{(2)} - dn_1^{(3)} - dn_1^{(4)} \dots$$

(последняя строчка – для всех компонентов)

Тогда (11) превращается в

$$\begin{aligned}
 (dU)_{S,V,n_i} &= \sum_j dU^{(j)} = \\
 &= \sum_{j=2} \left((T^{(j)} - T^{(1)}) dS^{(j)} - (p^{(j)} - p^{(1)}) dV^{(j)} + \sum_i (\mu_i^{(j)} - \mu_i^{(1)}) dn_i^{(j)} \right) = 0
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Все переменные в уравнении (13) независимы, поэтому (13) справедливо тогда и только тогда, когда

$$T^{(j)} - T^{(1)} = 0 \quad \text{для всех } j$$

$$p^{(j)} - p^{(1)} = 0 \quad \text{для всех } j$$

$$\mu_i^{(j)} - \mu_i^{(1)} = 0 \quad \text{для всех } j \text{ при любом фиксированном } i \tag{14}$$

Условие (14) означает, что при достижении фазового равновесия температуры всех фаз одинаковы, давления на все фазы одинаково, химические потенциалы каждого из i компонент одинаковы во всех фазах. Возможно, в состоянии равновесия какой-то из компонентов S не будет вообще присутствовать в одной из фаз t . Это не противоречит условию фазового равновесия (14). В этом случае в фазе t компонент S является *возможным* компонентом. Последнее из условий (14) для компонента S записывается так

$$\mu_s^{(1)} = \mu_s^{(2)} = \dots \mu_s^{(t-1)} < \mu_s^{(t)} \tag{15}$$

Присутствие возможного компонента в фазе даже в минимальном количестве термодинамически невыгодно. Условие (15) допускает, что при определенных температурах и давлениях в какой-то фазе t все компоненты станут «возможными» и самопроизвольно уйдут из фазы. В этой области температур и давлений фаза t в состоянии равновесия нашей системы не существует.

Примеры записи условия фазового равновесия.

1) Расплав **Au-Ag** находится в равновесии с собственным насыщенным паром. В системе две фазы, жидкость и пар, и два компонента, золото и серебро. Оба компонента присутствуют в обеих фазах:

$$T^{(n)} = T^{(ж)}; p^{(n)} = p^{(ж)}$$

$$\mu_{Au}^{(n)} = \mu_{Au}^{(ж)}$$

$$\mu_{Ag}^{(n)} = \mu_{Ag}^{(ж)}$$

Вторая строчка означает, что давление пара в точности равно давлению на расплав.

2) Твердый хлорид натрия находится в равновесии с насыщенным водным раствором. В системе две фазы, твердая и жидкая, два компонента, хлорид натрия и вода, однако, в твердой фазе воды нет. Она является возможным компонентом в твердой фазе. Условия фазового равновесия:

$$T^{(тв)} = T^{(ж)};$$

$$p^{(тв)} = p^{(ж)}$$

$$\mu_{NaCl}^{(тв)} = \mu_{NaCl}^{(ж)}$$

$$\mu_{H_2O}^{(тв)} > \mu_{H_2O}^{(ж)}$$

Вторая строчка означает, что давления на твердую и жидкую фазы одинаковы. Неважно, каким образом создается это давление (насыщенный пар, инертный газ с заданным давлением, поршень и т.д.).

Экстракция.

Рассмотрим систему, состоящую из двух жидких фаз. Водная фаза (1) и органическая фаза (2) практически не смешиваются. Компонент А может переходить из фазы в фазу. Условия равновесия записываются следующим образом:

$$T^{(1)} = T^{(2)}; p^{(1)} = p^{(2)}; \mu_A^{(1)} = \mu_A^{(2)}$$

$$\mu_{H_2O}^{(1)} < \mu_{H_2O}^{(2)}; \mu_{C_6H_6}^{(1)} > \mu_{C_6H_6}^{(2)}$$

Вода во второй фазе и органический растворитель в первой - являются *возможными* компонентами.

Другие примеры записи условий фазового равновесия.

Фазовое равновесие с участием заряженных компонентов (частиц).

Этот случай описывается условиями фазового равновесия (14), которые следуют из уравнения (13). Единственное отличие состоит в том, что для заряженных компонент при равновесии выравниваются не химические, а электрохимические

потенциалы. Рассмотрим равновесие между металлическим цинком (фаза (1)) и водным раствором хлорида цинка (фаза 2), см. рис. 3.

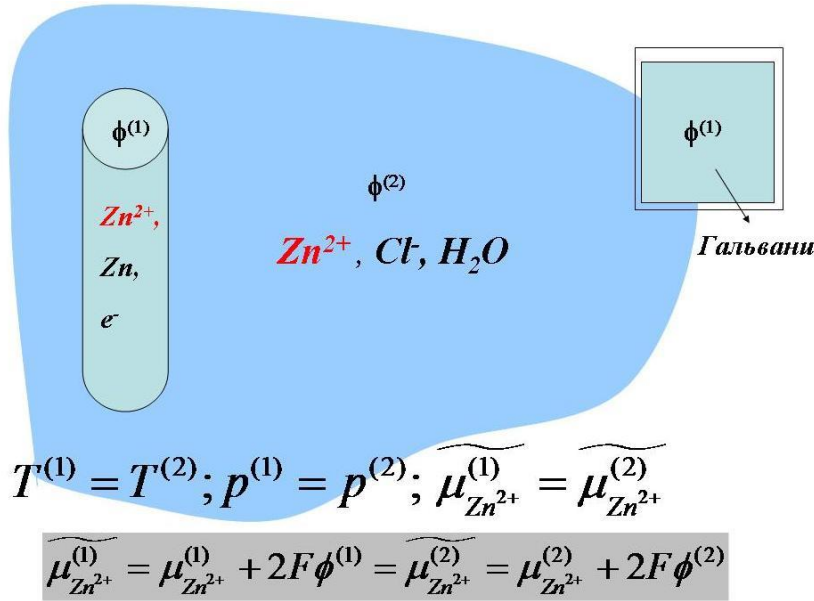


Рис. 3. Фазовое равновесие с участием заряженных компонентов. Электрические потенциалы, ϕ , - это потенциалы внутри фаз, не на поверхности (см. врезку в верхнем правом углу).

Условия равновесия:

$$T^{(1)} = T^{(2)}; p^{(1)} = p^{(2)};$$

$$\mu_{Zn^{2+}}^{(1)} = \mu_{Zn^{2+}}^{(1)} + 2F\phi^{(1)} = \mu_{Zn^{2+}}^{(2)} = \mu_{Zn^{2+}}^{(2)} + 2F\phi^{(2)}$$

Здесь $\mu_{Zn^{2+}}^{(1)}$, $\mu_{Zn^{2+}}^{(2)}$ и $\mu_{Zn^{2+}}^{(1)}$, $\mu_{Zn^{2+}}^{(1)}$ электрохимические и чисто химические потенциалы Zn^{2+} в фазах (1) и (2), соответственно, а $\phi^{(1)}$, $\phi^{(2)}$ - электрические потенциалы фаз. Это потенциалы внутри фаз, т.н. внутренние или «гальвани - потенциалы»

Остальные компоненты системы Cl^- , H_2O , Zn, e^- не могут пересечь границу раздела фаз (1) и (2), и для них условия равенства химических или электрохимических потенциалов при фазовом равновесии не выполняется. Cl^- , H_2O являются возможными компонентами в фазе (1), а, Zn, e^- - в фазе (2).

Условия мембранного равновесия.

При выводе условий (14) мы предполагали, что единственным ограничением, накладываемым на изменения энтропий, объемов фаз системы и числа молей компонентов в каждой из фаз являются соотношения (12). Представим себе, однако, что между какими-то фазами существуют перегородки, мембраны.

Формально, для фазы t , ограниченной мембранами, объем сохраняется постоянным, и, кроме условий (12), нужно записать дополнительно

$$dV^{(t)} = 0 \tag{16}$$

Мембранное равновесие: j фаз, i компонентов

$$(dU)_{S,V,n_i} = 0; \quad V, S, n_i = const$$

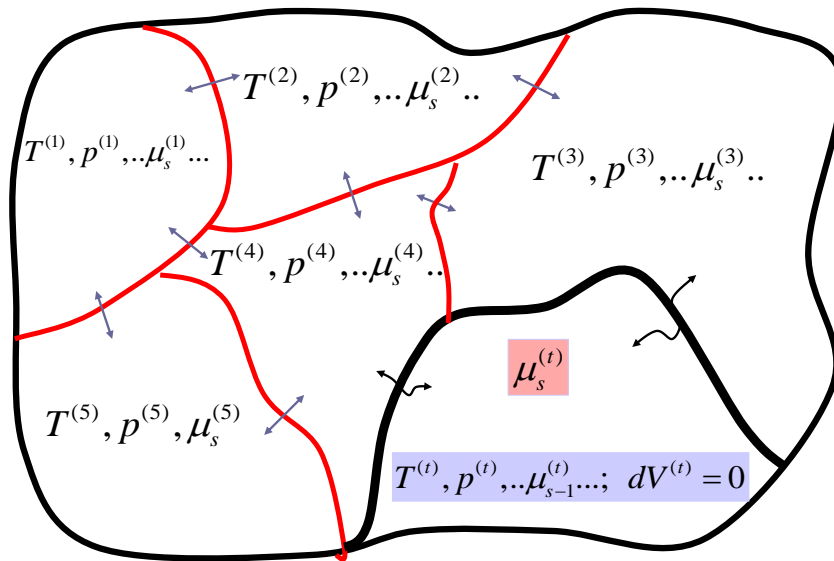


Рис.4. Вывод условия мембранного равновесия. Фаза (t) окружена жесткой мембраной, которая не пропускает компонент s , и не позволяет меняться объему фазы (t).

Мембраны могут не пропускать какие-то компоненты из фазы в фазу, например, количество молей компонента S в фазе t будет, благодаря мембранам, оставаться постоянным:

$$dn_s^{(t)} = 0 \tag{17}$$

Условия (16) и (17) - это дополнительные ограничения, которые вместе с (12) нужно учитывать в задаче о поиске условного экстремума внутренней энергии (условие (11)). В результате вместо условий фазового равновесия (14) получаем:

$$T^{(j)} = T^{(1)} \text{ для всех } j$$

$$p^{(j)} = p^{(1)} \text{ для всех } j, \text{ кроме } j=t$$

$$\mu_i^{(j)} = \mu_i^{(1)} \text{ для всех } j \text{ при любом фиксированном } i, \text{ кроме } i=s,$$

$$\mu_s^{(j)} = \mu_s^{(1)} \text{ для всех } j, \text{ кроме } j=t \quad (18)$$

При мембранном равновесии давление в фазе t может отличаться от давления во всех остальных фазах, а химический потенциал компонента S в фазе t не равен химическому потенциалу компонента S во всех остальных фазах. В системе может быть несколько мембран.

Осмотическое равновесие.

Мембранные равновесия - весьма распространенное явление в природе. Наиболее известный пример - осмотическое равновесие в двухкомпонентной системе **А-В**. Система состоит из двух фаз. Одна из них, фаза (1), - чистый растворитель **А**. Другая, фаза (2), - жидкий раствор **В** в **А** (рис.4). Фазы разделены мембраной, которая препятствует движению компонента **В** и позволяет поддерживать фазы под разными давлениями. Условия мембранного (осмотического) равновесия приведены на рисунке 5.

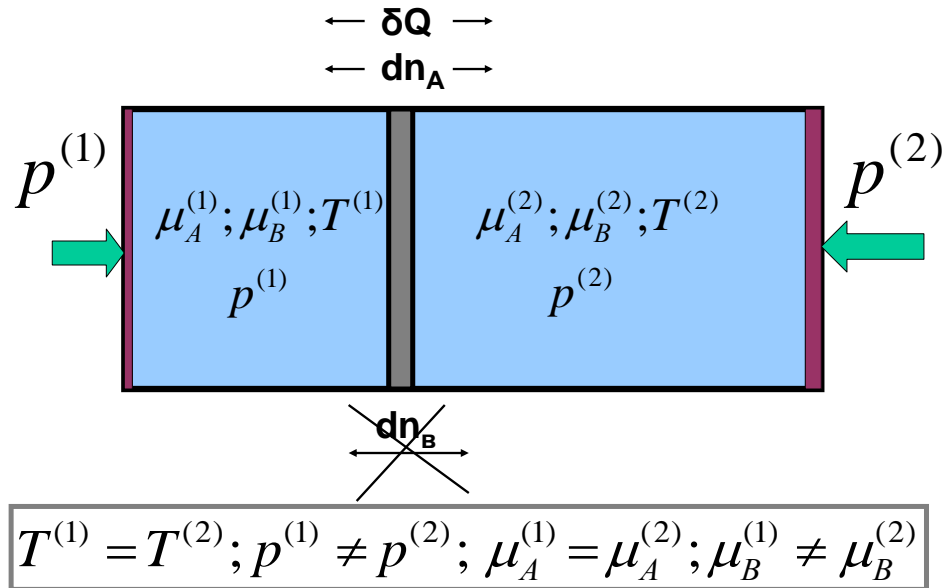


Рис 5. Осмотическое равновесие в двухкомпонентной двухфазной системе.

Компонент **A** имеет одинаковый химический потенциал в фазах (1) (чистая жидкость) и (2) (раствор). Температура фаз одинакова, однако, давления, оказываемые на фазы, не совпадают. Химический потенциал компонента **B** в фазах не выравнивается.

Правило фаз.

П. стр. 119-122, Э. стр. 333-334

Сколько фаз и сколько компонентов могут участвовать в фазовом равновесии? Ответ дает правило фаз:

$$f = c + 2 - ph \quad (19)$$

Количество степеней свободы f – это количество параметров, которые можно независимо менять, сохраняя условия фазового равновесия (14). Параметрами являются температуры и давления в фазах (число фаз - ph) и химические потенциалы компонентов в фазах (всего компонентов C). Всего в этой задаче есть $2ph + c \times ph$ параметров.

Однако, не все эти параметры являются независимыми. Независимо, можно менять только одну какую-то температуру и одно давление, поскольку для сохранения условий фазового равновесия, должно быть

$$\begin{aligned} dT^{(1)} &= dT^{(2)} = dT^{(3)} \dots \\ dp^{(1)} &= dp^{(2)} = dp^{(3)} \dots \end{aligned} \quad (20)$$

Химический потенциал каждого компонента может свободно меняться только в одной какой-то фазе. Изменение в остальных фазах – задано условием фазового равновесия. Например, для первого компонента

$$d\mu_1^{(1)} = d\mu_1^{(2)} = d\mu_1^{(3)} \quad (21)$$

Таким образом, на изменение наших переменных наложены дополнительные условия (20) и (21) и свободно меняющихся переменных остается

$$2ph + c \times ph - 2(ph - 1) - c \times (ph - 1) = c + 2 \quad (22)$$

Кроме условий фазового равновесия, которые мы уже учли, есть условия равновесия каждой из фаз. Изменения температуры, давления и химических потенциалов каждой равновесной фазы связаны уравнением Гиббса – Дюгема. Например, для фазы с номером t :

$$S^{(t)} dT - V^{(t)} dp + \sum_i^c n_i^{(t)} d\mu_i = 0$$

Сколько в системе фаз, столько и уравнений Гиббса-Дюгема. Число свободных переменных $c + 2$ нужно уменьшить на число фаз ph , т.е. на количество уравнений Гиббса-Дюгема. В результате уравнение (22) превращается в (19). Соотношение (19) определяет количество переменных, которые можно менять, сохраняя условия данного фазового равновесия с участием ph фаз и c компонентов.

Если

$$f = c + 2 - ph = 0,$$

фазовое равновесие возможно при одном единственном наборе температур, давлений и химических потенциалов.

Если

$$f = c + 2 - ph < 0$$

решения скорее всего нет, но оно не запрещено в принципе.

Уравнение Клаузиуса - Клапейрона (Clapeyron).

Е. стр. 101-108; Э. стр. 245-250

Рассмотрим фазовое равновесие в однокомпонентной двухфазной системе.

$$T^{(1)} = T^{(2)} \Rightarrow dT^{(1)} = dT^{(2)}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} \Rightarrow dp^{(1)} = dp^{(2)}$$

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \Rightarrow d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$$

$$d\mu^{(1)} = -S^{(1)}dT + V^{(1)}dp = d\mu^{(2)} = -S^{(2)}dT + V^{(2)}dp \quad (23)$$

Правило фаз: $f = 1 + 2 - 2 = 1$. Только одну переменную (p, T или μ) можно менять свободно.

Последняя строчка в (23) даёт

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}} \quad (24)$$

Поскольку

$$\mu^{(1)} = G^{(1)} = H^{(1)} - TS^{(1)} = \mu^{(2)} = H^{(2)} - TS^{(2)}$$

получаем

$$\frac{H^{(2)} - H^{(1)}}{T} = S^{(2)} - S^{(1)}$$

Можно записать вместо (24)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H^{(2)} - H^{(1)}}{(V^{(2)} - V^{(1)})T} \quad (24a)$$

Для фазового равновесия жидкость (фаза 1) - пар (фаза 2) (24), (24a) дают зависимости давления насыщенного пара от температуры. Уравнение (24a) можно преобразовать:

$$\{V^{(2)} \gg V^{(1)}\}, \frac{dp}{dT} = \frac{H^{(2)} - H^{(1)}}{TV^{(2)}}$$

Если пар - идеальный газ, получаем :

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{H^{(2)} - H^{(1)}}{RT^2}$$

Для равновесия твердая фаза – жидкая фаза останавливаемся на соотношениях (24), (24a).

Производная слева определяет зависимость температуры плавления от давления.