

# Направление процессов в физико – химических системах (часть 2)

Свободная энергия. Константы  
реакций. Смещение равновесия.

# Самопроизвольный процесс с

$$\Delta H < 0$$



✓ Алюмотермия  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$

✓

...



Алюмотермия – удобный процесс, чтобы показать самопроизвольно протекающую реакцию с небольшим изменением объема (только плавление твердых фаз, без образования «объемистых» газообразных продуктов), которая происходит с большим выделением тепла как основной движущей силы («химической» энергии «перераспределения» атомов с образованием новых веществ).

# Процессы «вопреки»

- ✓  $\Delta H < 0$  ( $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ ,  $\Delta H > 0$ )
- ✓  $\Delta S > 0$  (кристаллизация солей из пересыщенных растворов,  $\Delta S < 0$ )
- ✓ ...



Увеличение количества (молей) газообразных продуктов при диссоциации «димера» диоксида азота – ЭНДОтермический процесс, который легко идет при повышении температуры (цвет «лисьего хвоста»), при охлаждении происходит димеризация (и визуально - обесцвечивание). Увеличение молей газообразных продуктов обычно связано с ростом энтропии в системе.

Кристаллизация пересыщенных растворов приводит к увеличению упорядочения (кристаллические вещества выпадают из раствора – разупорядоченной «маточной» фазы), что можно связать с уменьшением энтропии, при этом выделяется теплота (смесь кристаллов и раствора разогревается). Можно при растворении ряда веществ (например, кристаллогидридата тиосульфата натрия) добиться получения разупорядоченной фазы (раствора) и охлаждения.

# Возрастание энтропии



- при плавлении, испарении, возгонке

$$S^0_{298}(I_2(\text{тв.})) = 117 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}, S^0_{298}(I_2(\text{г})) = 260.6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

- при растворении тв. или ж.

$$S^0_{298}(\text{NaCl}(\text{тв.})) = 72.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}, S^0_{298}(\text{NaCl}(\text{р-р})) = 115.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

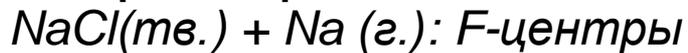
- при усложнении химического состава/"сложности"

$$\text{MnO} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4: 61.5 \rightarrow 110.5 \rightarrow 154.8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

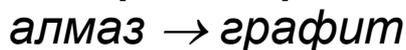
- увеличении количества г/о веществ в реакции

$$\text{CaCO}_3(\text{тв.}) \rightarrow \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г}), \Delta_r S^0 = S^0(\text{CO}_2(\text{г})) + S^0(\text{CaO}(\text{тв.})) - S^0(\text{CaCO}_3(\text{тв.})) = 231.5 + 40.14 - 23.59 = 248.05 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

- при образовании дефектов и загрязнении кристаллов



- при образовании "рыхлых" кристаллических структур



- при аморфизации кристаллических веществ

$$S_{\text{ромб.}} \rightarrow S_{\text{ж}} \rightarrow S_{\text{аморфн}}$$

- при нагревании веществ

$$S^0_{1000} - S^0_{298}(\text{TiO}_2) = 82.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

✓ Энтальпийные и энтропийные факторы, обуславливающие самопроизвольность протекания физико-химических процессов – стремление к уменьшению энтальпии ( $\Delta H < 0$ ) и стремление к увеличению энтропии ( $\Delta S > 0$ )

1.  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$  - самопроизвольная:  $C_{\text{ТВ.}} + O_{2(\Gamma)} = 2CO_{(\Gamma)}$
2.  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$  - не самопроизвольная:  $3O_{2(\Gamma)} = 2O_{3(\Gamma)}$  (эл.разр.)
3.  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$  - при высоких T:  $Cu_2O_{\text{ТВ.}} = 4Cu_{\text{ТВ.}} + O_{2(\Gamma)}$
4.  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$  - при низких T:  $2NO_{2(\Gamma)} = N_2O_{4(\Gamma)}$

✓ В реальных условиях действуют оба фактора, которые можно сопоставить друг с другом количественно, выразив их в одинаковых единицах,  $\Delta H$  (Дж/моль),  $\Delta S$  (Дж/К · моль)

$$\Delta H \sim T \Delta S$$

Равновесное состояние системы

Конечно, в химической термодинамике (следующие курсы) все выводится гораздо строже, однако в настоящем курсе утверждается просто, что есть баланс «энергетических» и «энтропийных» факторов, которые на основе первого и второго законов термодинамики получается свернуть в единый, более универсальный «потенциал» - свободную энергию, описывающую возможность протекания самопроизвольных процессов.

# Характеристические функции



Характеристическая функция - функция состояния системы, посредством которой (или ее производных) могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы

$U$ ,  $H=U+pV$  (комбинация!),  $S$ , ...?

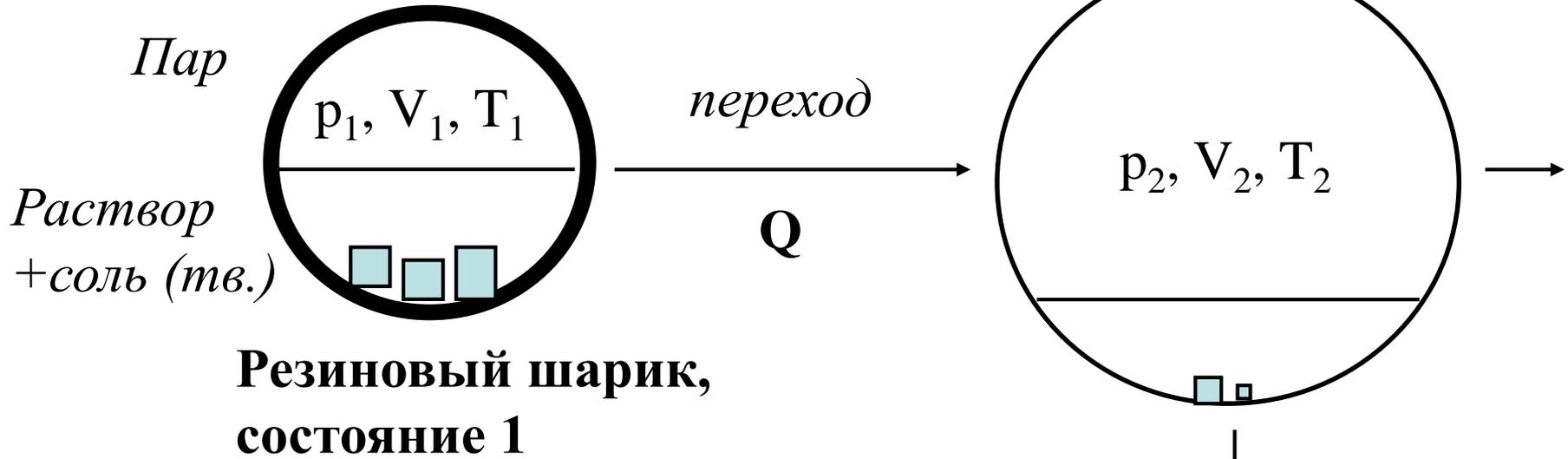
**Изолированная система:**

$dS \geq 0$ , максимум:  $dS=0$ ,  $d^2S < 0$  (самопроизвольные процессы)

**Неизолированные системы:**

$I + II$  з.т. +  $T=\text{const} + V=\text{const}$  (или  $p=\text{const}$ ) – энергия Гиббса

# Типы работ



Из т.:

$$Q = \Delta U + A_{\text{расш.}} + W + E$$

$$A_{\text{расш.}} = p\Delta V$$

$$W = Xdx... \text{ (упругая, поверхностные силы, электрический потенциал...)}$$

$$E \sim A_{\text{хим.}}$$

- изменилась  $U$
- механическая работа расширения против внешн. сил ( $A_{\text{расш.}}$ )
- работа растяжения оболочки и пр. ( $W$ )
- работа перераспределения веществ ( $E$ )

# Энергия Гельмгольца



- Изохорно-изотермический потенциал = изохорный потенциал = энергия Гельмгольца ( **$V=\text{const}$ ,  $T=\text{const}$** )

$$\boxed{\begin{array}{c} \text{I з.т.:} \\ Q = \Delta U + A_{\text{расш.}} + W + E \end{array}} \xrightarrow{(W=0)} Q = \Delta U + A_{\text{расш.}} + A_{\text{химич.}}$$
$$T\Delta S = \Delta U + A_{\text{расш.}} + A_{\text{химич.}} \xleftarrow[\text{(равн.)}]{(\Delta S=Q/T \text{ (II з.т.)})}$$

или:  $-A_{\text{химич.}} = \Delta U + A_{\text{расш.}} - T\Delta S,$

при  $T=\text{const}$ ,  $V=\text{const}$   $A_{\text{расш.}}=0$ :  $-A_{\text{химич.}} = \Delta U - T\Delta S = \Delta(U - TS) = \Delta F$

$F \equiv U - TS$  (энергия Гельмгольца),

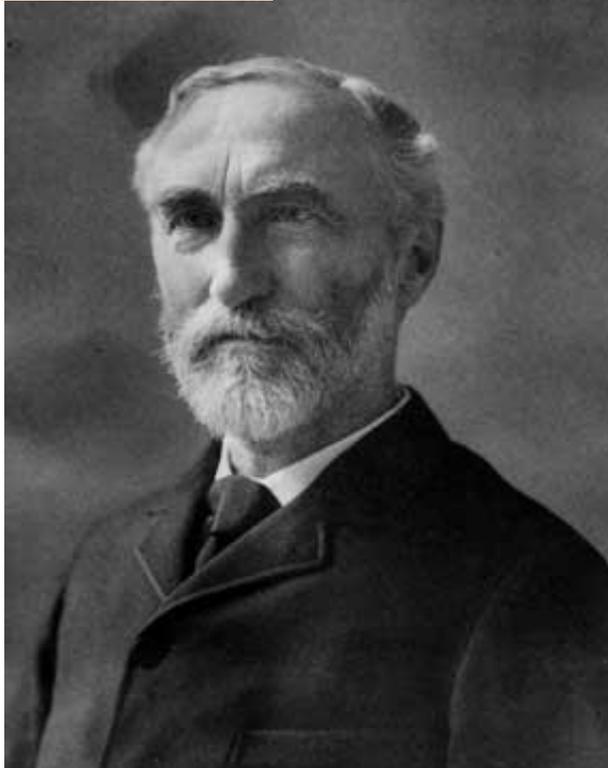
$U = F + TS$  ("свободная" + "связанная")

Заметьте, что при выводе мы избавились (для простоты) от «нетепловых» параметров, например, «поля» упругих сил, сил поверхностного натяжения (поэтому, кстати, наночастицы не очень любят термодинамики) и т.д. Их можно ввести опять, но в ряде случаев это сильно усложнит описание происходящих процессов, поэтому сейчас мы с этим разбираться не будем (опять же, для простоты). В химии твердого тела или нанохимии с этими дополнительными параметрами придется иметь дело.

Кроме того, такие воздействия, как поглощение квантов света (например, фотоны видимой области), имеющих энергию, превышающую «тепловую», рассматриваются в отдельных областях – фотохимии, квантовой химии и т.д. Первый закон термодинамики, к счастью, никогда при этом не нарушается.

# Энергия Гиббса

|     |                      |                            |
|-----|----------------------|----------------------------|
|     | -TS                  |                            |
|     | U<br>Internal energy | F<br>Helmholtz free energy |
| +PV | H<br>Enthalpy        | G<br>Gibbs free energy     |



Джозайя-Уиллард Гиббс  
(Gibbs J. W.)

11.II.1839 - 28.IV.1903)

100 лет

Изобарно-изотермический потенциал  
= изобарный потенциал = энергия  
Гиббса ( **$p=\text{const}$** ,  **$T=\text{const}$** )

$$-A_{\text{химич.}} = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta(U + pV - TS)$$

$$G \equiv H - TS = U + pV - TS$$

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V \neq \Delta F \text{ (если } V \neq \text{const)}$$

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

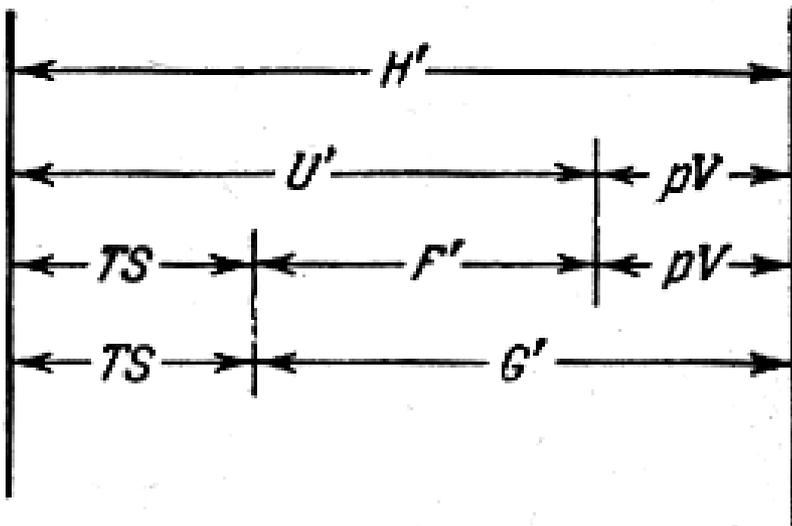
✓ величина  $\Delta G$  характеризует ту часть изменения внутренней энергии, которая может быть превращена в полезную работу

Речь идет о полезной работе, таким образом, свободная энергия – универсальная величина, описывающая определенный баланс между «выжимаемой» из системы полезной работы и того «остатка», который в нее не может быть превращен. Поэтому чаще всего это понятие применяют для описания (химического) процесса, чтобы понять, будет ли он идти самопроизвольно (да еще и может быть использован для совершения работы), находится ли система в равновесии или процесс нужно заставить идти извне. Заметьте, что речь идет о самопроизвольности или несамопроизвольности, не надо путать с тем, «возможен» или «невозможен» процесс. Несамопроизвольный процесс вполне может быть возможен, если его «заставить» идти, тогда как самопроизвольный процесс не может быть «невозможным», потому что идет сам.

# Критерии



| Постоянные параметры | Критерии самопроизвольности | Критерии равновесия |
|----------------------|-----------------------------|---------------------|
| $U - V$ , изол.      | возрастание $S$             | максимум $S$        |
| $H - p$              | возрастание $S$             | максимум $S$        |
| $T - p$ , неизол.    | уменьшение $G$              | минимум $G$         |
| $T - V$ , неизол.    | уменьшение $F$              | минимум $F$         |
| $S - p$              | уменьшение $H$              | минимум $H$         |
| $S - V$              | уменьшение $U$              | минимум $U$         |



Экстремум  $\phi$ -ии  $Y$ :  $dY=0$ ,

Min:  $d^2Y > 0$

Max:  $d^2Y < 0$

# Критерий протекания процесса



$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (\underline{V=\text{const}}, T=\text{const})$$

Самопроизвольный процесс или равновесие:

$$\Delta S \geq Q/T = \Delta U/T \Rightarrow T\Delta S \geq \Delta U \text{ или } \Delta F \leq 0.$$

$$\Delta F \leq 0 \quad (T=\text{const}, V=\text{const})$$

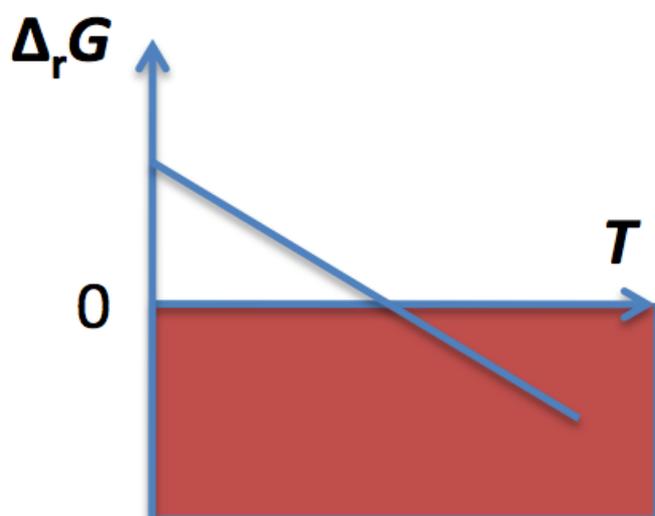
$< 0$  - самопроизвольный процесс

$= 0$  - равновесие

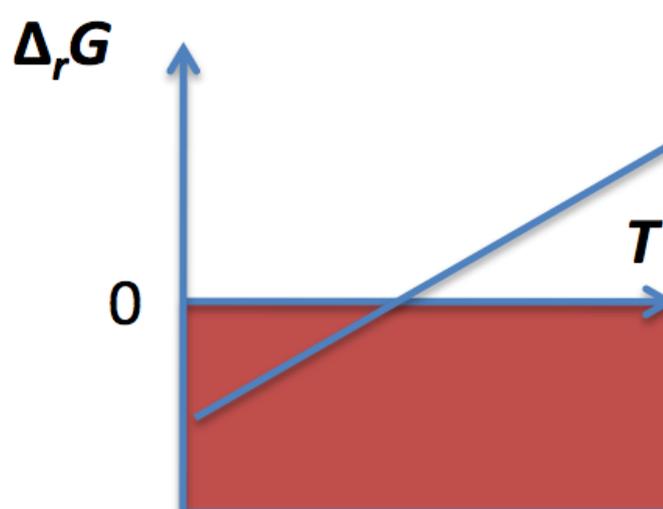
$$\Delta G \leq 0 \quad (T=\text{const}, p=\text{const})$$

$< 0$  - самопроизвольный процесс

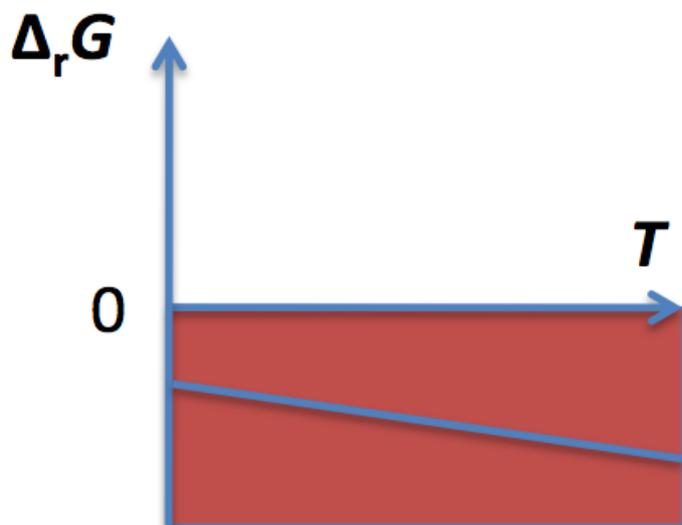
$= 0$  - равновесие



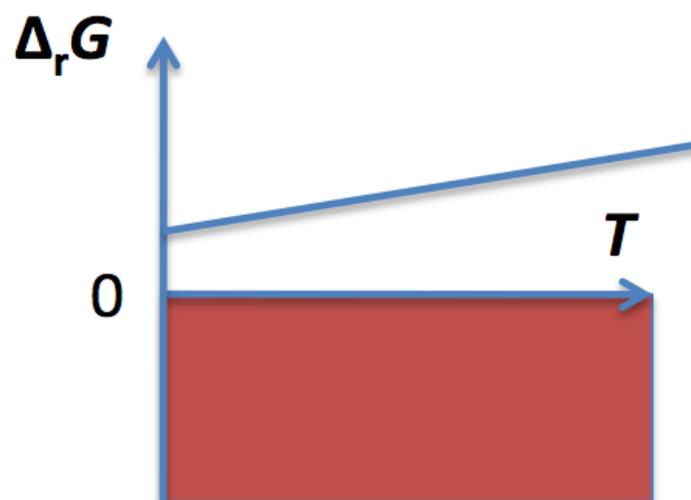
$\Delta H > 0; \Delta S > 0$  – реакция идет при высоких  $T$



$\Delta H < 0; \Delta S < 0$  – реакция идет при низких  $T$



$\Delta H < 0; \Delta S > 0$  – реакция идет при любых  $T$



$\Delta H > 0; \Delta S < 0$  – реакция НЕ идет при любых  $T$

# Диаграммы Эллингема

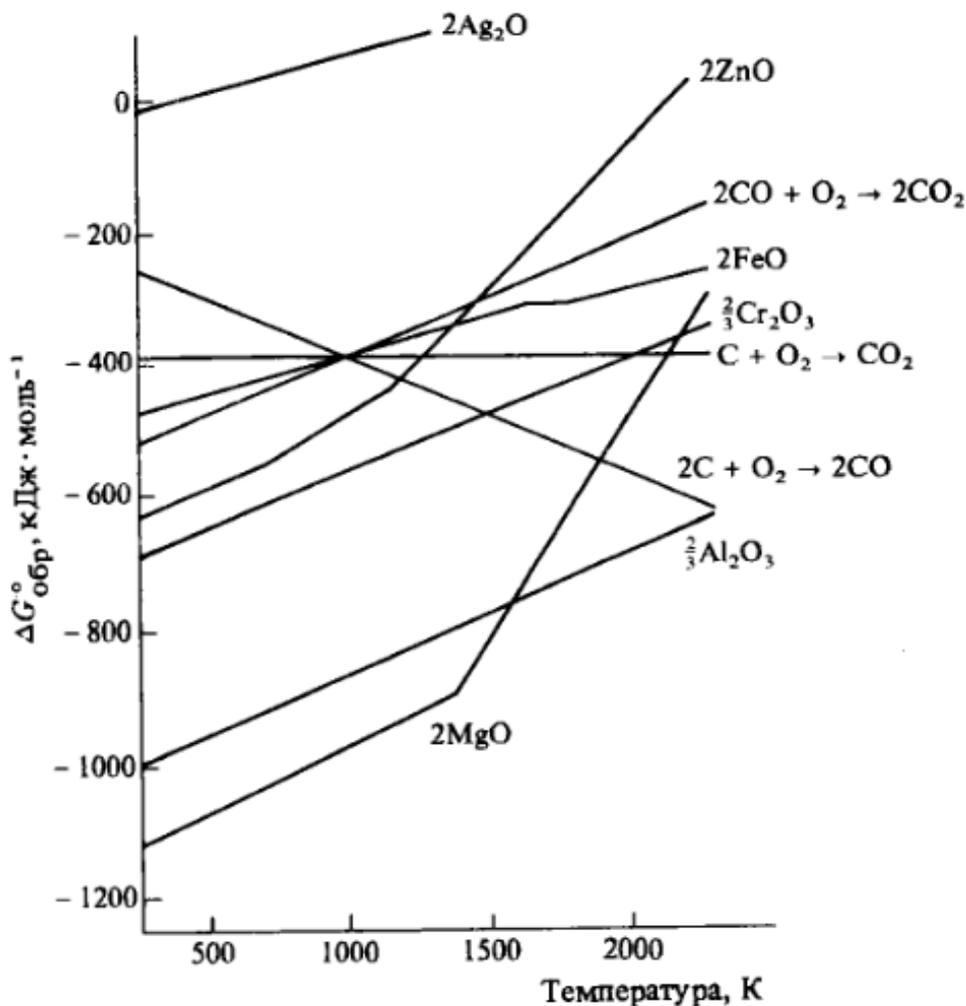


График зависимости изменения свободной энергии Гиббса процесса от температуры для образования оксидов, сульфидов, нитридов и пр. различных элементов. Впервые эти диаграммы были построены Гарольдом Эллингемом в 1944 году. В металлургии диаграммы Эллингема используются для расчета температуры при равновесии между металлом, кислородом и соответствующим оксидом. Диаграммы Эллингема могут быть полезны при попытке предсказать условия, в которых металлическая руда (обычно оксид, сульфид металла) будет восстанавливаться до металла (*предположение: изменения стандартных энтальпий и энтропии реакции не зависят от температуры*).

# Свойства "свободной энергии"



- абсолютное значение неизвестно (U!)
- является функцией состояния (комбинация параметров системы U, S, T, p, V)

$$\Delta F = F_2 - F_1 \quad (V=\text{const}, T=\text{const})$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (p=\text{const}, T=\text{const})$$

$$\Delta_r G = \sum_i \dot{a} n_i G_{(i)} - \sum_j \dot{a} n_j G_{(j)}$$

- может быть применена к **неизолированной** системе в условиях, удобных для рассмотрения химических реакций
- объединяет энергетические и энтропийные характеристики (1 и 2 законы термодинамики вместе)

# Смесь идеальных газов



$$TdS = dU + pdV$$

$$dU = nC_v dT, p = nRT/V \text{ (ид. газ),}$$

$$dS = (nC_v/T)dT + (nR/V)dV$$

Интегрирование ( $C_v = \text{const}$ ):

$$S_2 - S_1 = nC_v \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1) \text{ или}$$

$$S_2 - S_1 = nC_p \ln(T_2/T_1) + nR \ln(p_1/p_2) = nC_p \ln(T_2/T_1) - nR \ln(p_2/p_1)$$

$$\text{или } S = C_p \ln T - R \ln p^* + S^*$$

( $T_2=T, T_1=1K, p^*=p/p^0, S^*$  - энтропийная постоянная идеального газа ( $S^0_1$ ))

$$U = \sum_i n_i (C_{V(i)} T + U_{0(i)}) \quad S = \sum_i n_i (C_{p(i)} \ln T - R \ln p_i^* + S_i^*)$$

$$G = U + pV - TS = \dots$$

$$pV = \sum_i n_i RT$$

# Химический потенциал



$$\sum_i n_i ((C_{V(i)} T + U_{0(i)} + RT - C_{p(i)} T \ln T - S_i^* T) + RT \ln p_i^*)$$

$$G = \sum_i n_i (\mu_i^0(\text{ид. газ}, T) + RT \ln p_i^*)$$

$\mu_i^0$  – стандартный потенциал ( $p_i^* = 1$ , если  $p = p^0$ )

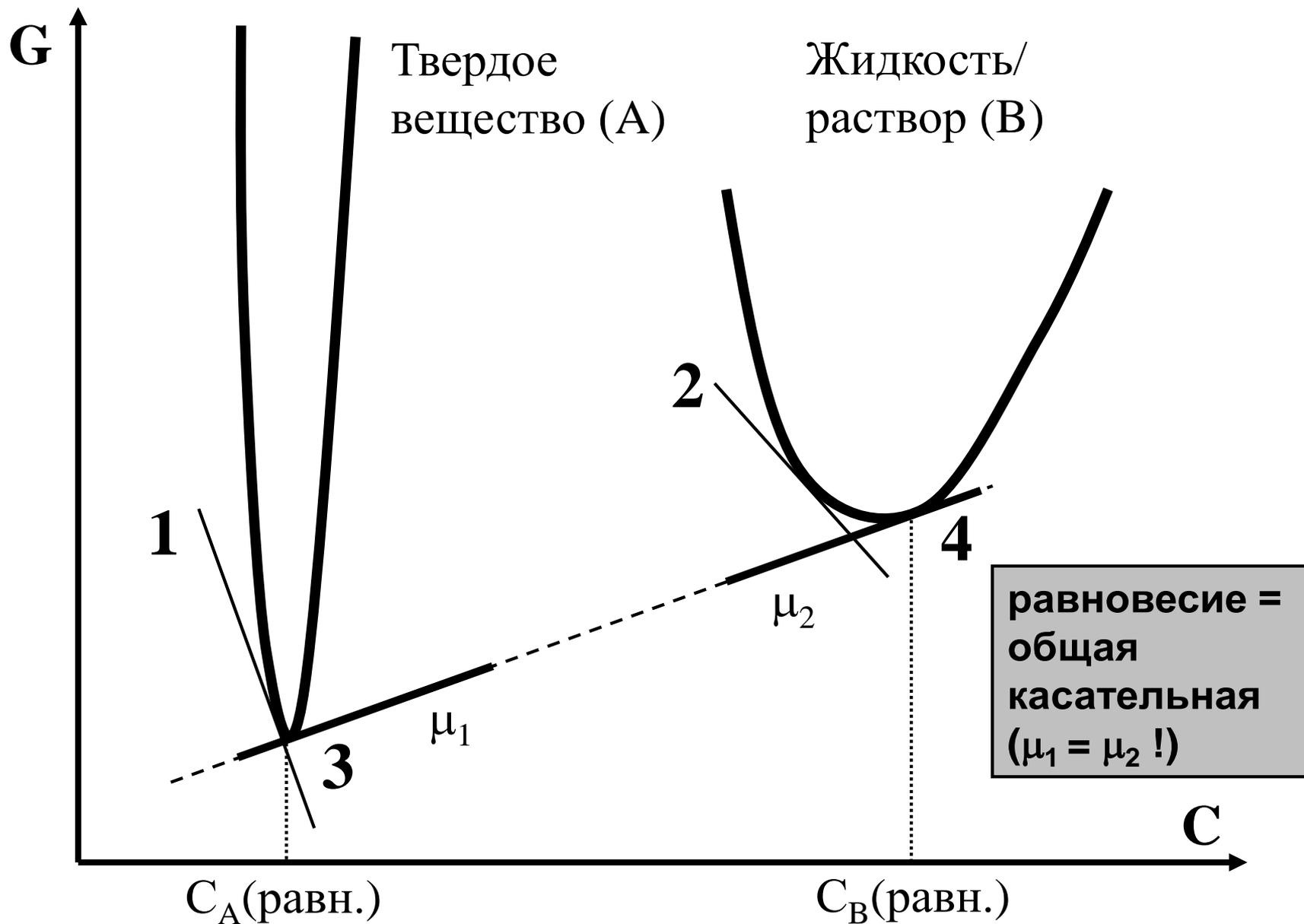
$$G = \sum_i (\mu_i^{0'} + RT \ln x_i) n_i$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

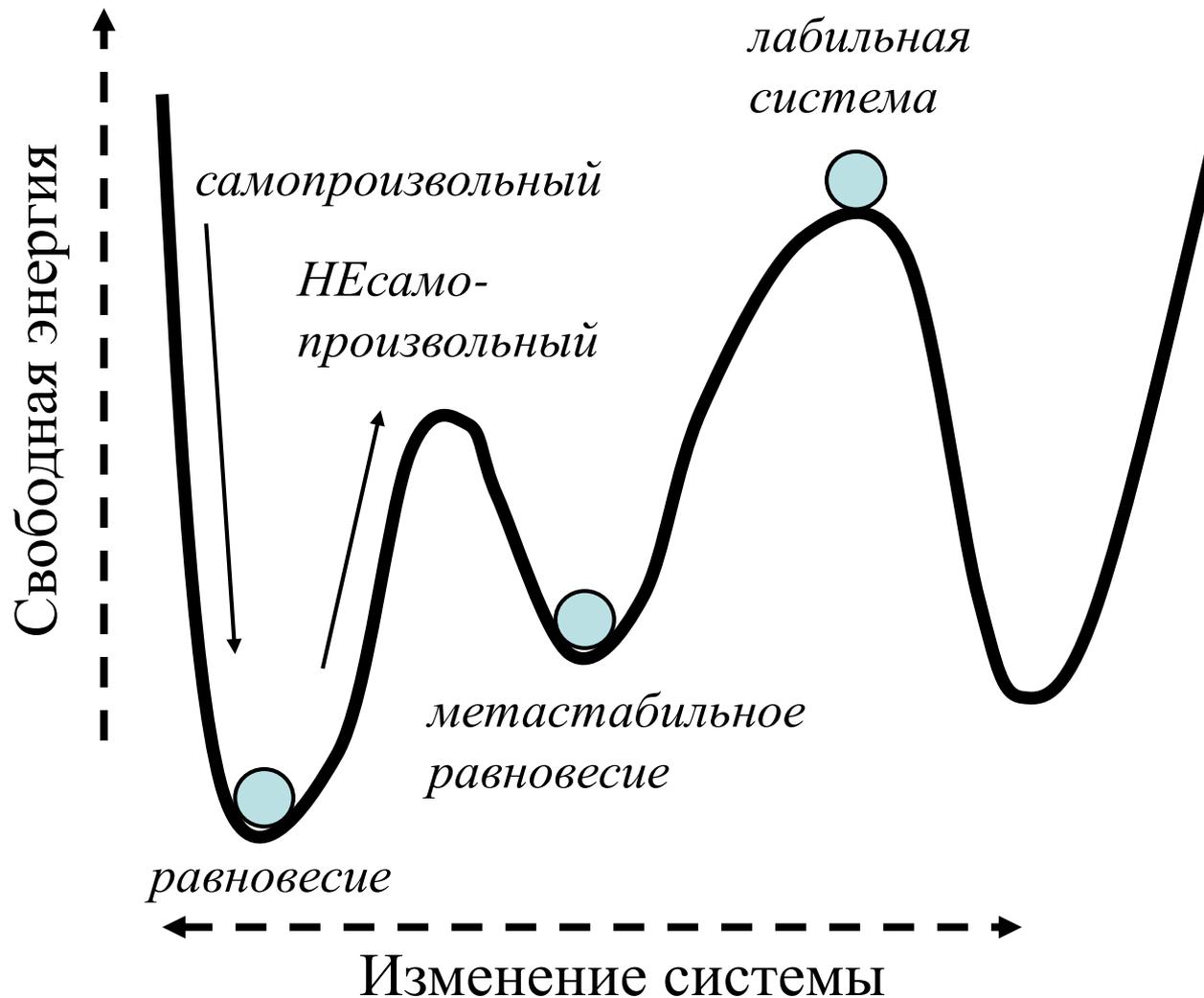
Химический потенциал вещества (1) равен мольному приращению изобарного потенциала смеси при добавлении к ней  $i$ -го компонента (объем смеси велик или добавка мала, парциальный мольный изобарный потенциал), (2) показывает тенденцию (выражает количественно при обратимом процессе) перейти из одного состояния в другое.

Студентов в курсе общей и неорганической химии НЕ БУДУТ спрашивать о кратком выводе того, что есть химический потенциал, сложные формулы выше даны только для того, чтобы показать, что в «мю стандартное» свернули много сложных величин, поэтому он не является константой навсегда, а зависит и от температуры, и от выбора «реперной» точки, от которой отсчитывается сам химический потенциал. Тем самым убирается неопределенность, связанная, в частности, с тем, что абсолютное значение внутренней энергии неизвестно, а определяется только ее разность.

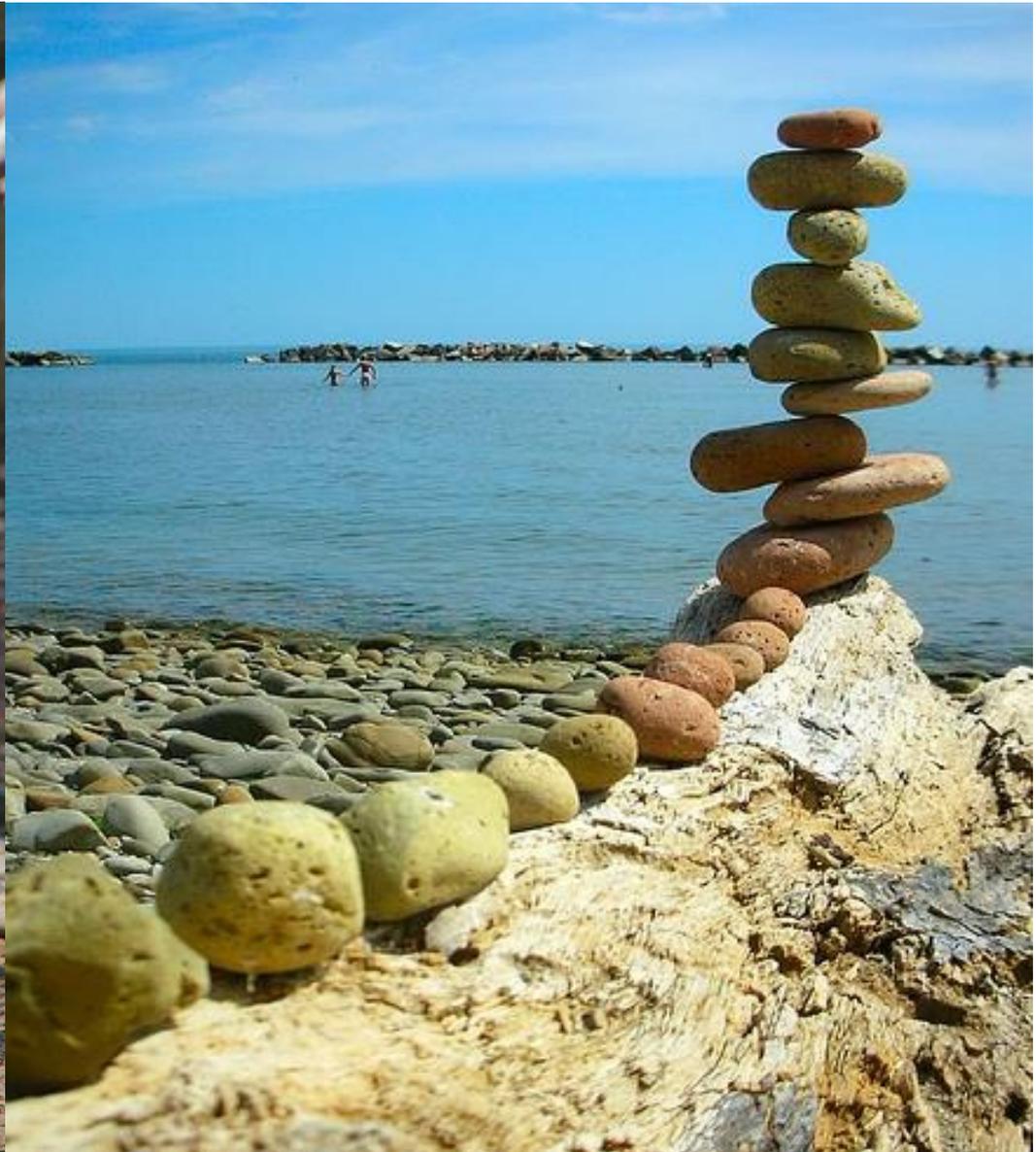
# Графический образ



# Направление процессов



# Равновесие



И фламинго, и каменная пирамидка – это ЛАБИЛЬНЫЕ равновесия, легко разрушимые, символом устойчивого равновесия является упавший фламинго и упавшая пирамидка с минимумом запасенной энергии. Поэтому не всякий символ равновесия соответствует рассматриваемым далее химическим равновесиям.

## Следствие из Второго закона:

При постоянных  $T$  и  $p$  **равновесное состояние** соответствует **минимуму энергии Гиббса** как функции внутренних переменных

## Энергия Гиббса многокомпонентной системы:

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

$n_i$  – количество  $i$ -го вещества

$\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го вещества

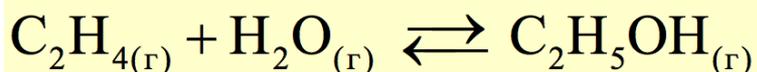
**Основная задача** теории химического равновесия – исходя из экспериментальных (и справочных) данных, при произвольных температуре и давлении **предсказать равновесный состав** (включая фазовый) сложных смесей веществ, в которых может протекать большое число химических реакций.

# Некоторые понятия

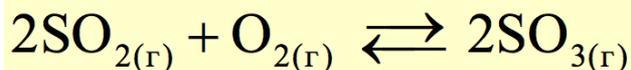


**Химическое равновесие** — состояние системы, в которой протекают химические реакции, но:

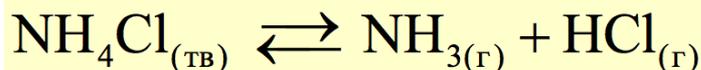
- 1) количества веществ не зависят от времени,
- 2) отсутствуют потоки массы и энергии.



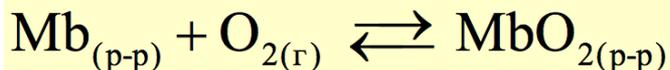
$$K_a = K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (p^\circ = 1)$$



$$K_a = K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$



$$K_a = \frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{HCl}}}{a_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = p_{\text{NH}_3} p_{\text{HCl}}$$



$$K_a = \frac{a_{\text{MbO}_2}}{a_{\text{Mb}} p_{\text{O}_2}} \approx \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}] p_{\text{O}_2}}$$

Таким образом, равновесие рассматривается не как замороженное и «мертвое» (иногда это называют «ложным» равновесием), но как динамическое и «неизменное» во времени.

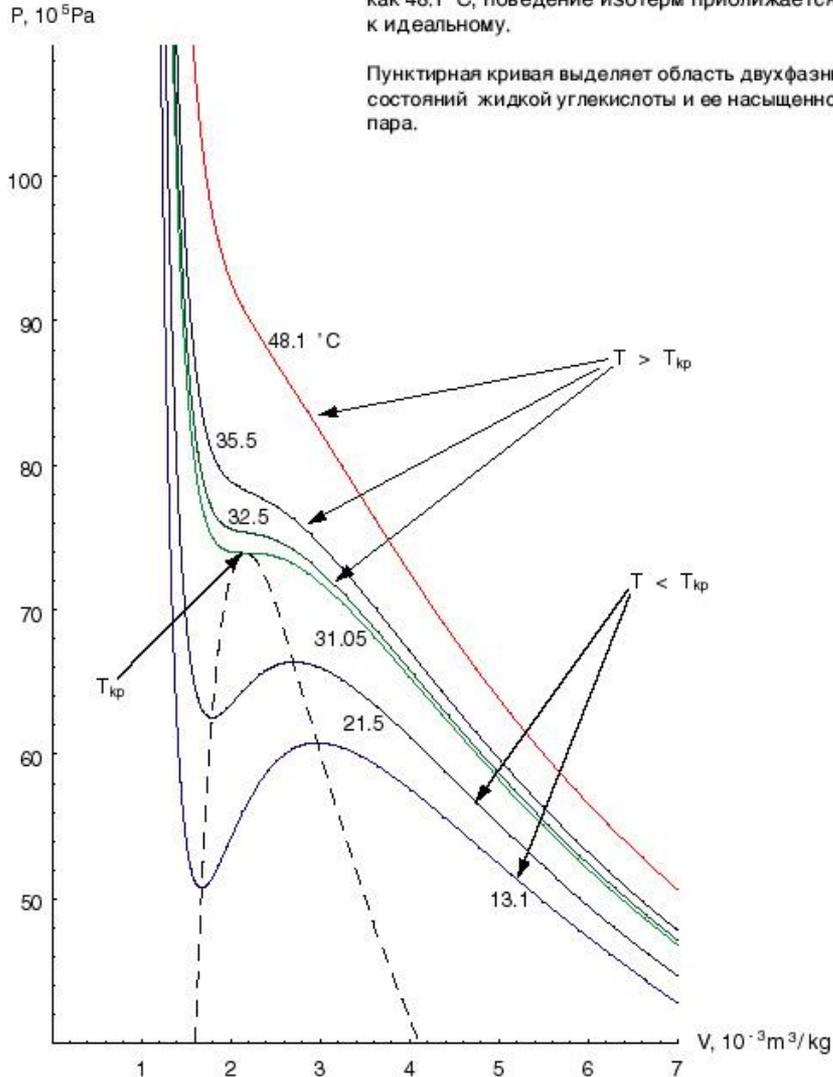
# Уравнение Ван-дер-Ваальса



## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Изотермы для  $\text{CO}_2$  при различных значениях температуры. При высоких температурах, таких как  $48.1^\circ\text{C}$ , поведение изотерм приближается к идеальному.

Пунктирная кривая выделяет область двухфазных состояний жидкой углекислоты и ее насыщенного пара.



$$\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right) (V - bv) = \nu RT.$$



Поправка  $a$  учитывает силы притяжения между молекулами (давление на стенку уменьшается, так как есть силы, втягивающие молекулы приграничного слоя внутрь), поправка  $b$  — силы отталкивания (из общего объёма вычитаем объём, занимаемый молекулами).

# Реальные системы



Формализм: “реальные”, «кажущиеся», «проявляющиеся» концентрации и парциальные давления, отклонения от идеальности (учет взаимодействий) – «активности»  
(Льюис, 1901)

- Фугитивность (газы):  $(f_i)_{p \rightarrow 0} = x_i P$ ,  $f_i = \gamma_i p_i$

- Активность (растворы):  $(a_i)_{c \rightarrow 0} = c_i$ ,  $a_i = \gamma_i c_i$

$\gamma$  - коэффициент активности/фугитивности

$\ln(a) = (\mu_i - \mu_i^0)/(RT)$ ,  $a$  – активность,

Чистый газ:  $a = p / p^0$ ,

растворитель:  $a=1$ ,

твердые фазы в присутствии г/о:  $a \sim 1$  (часто)

раств. в-во (разб.):  $a \sim c$ ,

смесь газов (низк. давл.):  $p_i/P$

# Выбор стандартного состояния



$$\mu_i = (\mu_i^{0'})_{a=1} + RT \ln a_i$$

Выражение для химического потенциала, определяющее активность, должно иметь такой выбор стандартного состояния, чтобы это выражение оставалось обобщением классической теории идеальных растворов и полностью охватывало эту теорию. В стандартном состоянии и при приближении к нему активность должна совпадать с мольной долей компонента.

При переходе к разбавленным растворам уменьшение концентрации растворенного вещества не должно сопровождаться ни энергетическим эффектом, ни изменением парциального мольного объема, ни другими проявлениями межмолекулярного взаимодействия.

*Для растворителя  $a_1 \sim X_1$  при  $X_1 \sim 1$*

*Для растворенного вещества  $a_2 \sim X_2$  при  $X_1 \sim 0$*

# Методы расчета активностей



- Распределение компонента между несмешивающимися жидкостями
- По (изменению) давления пара над жидкостью
- По понижению температуры замерзания растворов
- По формулам теории электролитов
- По электродвижущей силе
- ...

Активность входит во ВСЕ основные выражения (химической термодинамики и не только).

# Изотерма химической реакции



степень протекания реакции  $\xi$  :  $-\Delta n_i / \nu_i = \xi$ ,  $\Delta n_j / \nu_j' = \xi$ ,

$$(dG)_{p,T} = 0 = \sum_{i,j} \mu_k dn_k = \left( \sum_{i,j} \mu_k \nu_k \right) d\xi$$

$$\sum_{i,j} \mu_k \nu_k = \sum_{i,j} (\mu_k^0 + RT \ln p_k^*) \nu_k = 0$$

Закон

действующих масс,

Гульдберг-Вааге:

$$e^{-\sum_{i,j} \mu_k^0 \nu_k / RT} = K^0 = \frac{(p_{B1}^*)^{\nu_1'} * \dots}{(p_{A1}^*)^{\nu_1} * \dots}$$

Изотерма

реакции

Вант-Гоффа:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = -RT \ln K^0 + RT \ln \frac{(p_{B1}^*)^{\nu_1'} * \dots}{(p_{A1}^*)^{\nu_1} * \dots}$$

« $\Delta G = -RT \ln K$ »

1 (равн.)

2

В «изотерме реакции», разумеется, сохраняется идеология «стандартного состояния», от которого «отсчитывается» равновесие и энергия Гиббса для произвольных температуры и концентраций (активностей, фугитивностей).

# Пример расчета равновесий



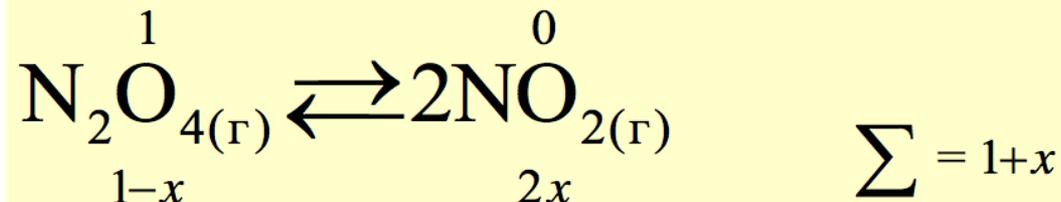
$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^\circ &= \Delta_f G_{298}^\circ(\text{CaO}) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f G_{298}^\circ(\text{CaCO}_3) = \\ &= -604 + (-394) - (-1129) = 131 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

$$p_{\text{CO}_2} = K_p = \exp\left(-\frac{131000}{8.314 \cdot 298}\right) = 1.1 \cdot 10^{-23} \text{ бар} \sim 250 \frac{\text{молекул}}{\text{м}^3}$$

# Расчет равновесия



Пример:



$$K_p = \frac{p_{\text{B}}^2}{p_{\text{A}}} = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}p\right)^2}{\frac{1-x}{1+x}p} = \frac{4x^2}{1-x^2}p$$
$$x = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p}}$$

При увеличении давления константа газового равновесия не изменяется, но выход продуктов уменьшается, то есть равновесие смещается влево – в сторону уменьшения объема

# Различные выражения для констант равновесия



$$K_a = \left( \frac{\prod_{j(\text{прод.})} a_j^{\nu_j}}{\prod_{i(\text{реак.})} a_i^{\nu_i}} \right)_{\text{eq}}$$
$$K_p = \left( \frac{\prod_{j(\text{прод.})} (p_j/p^\circ)^{\nu_j}}{\prod_{i(\text{реак.})} (p_i/p^\circ)^{\nu_i}} \right)_{\text{eq}}$$
$$K_c = \left( \frac{\prod_{j(\text{прод.})} (c_j/c^\circ)^{\nu_j}}{\prod_{i(\text{реак.})} (c_i/c^\circ)^{\nu_i}} \right)_{\text{eq}}$$

Для идеальных газов:  $p = cRT$

$$K_p = K_c \left( \frac{RTc^\circ}{p^\circ} \right)^{\Delta\nu}, \quad \Delta\nu = \sum_j \nu_j - \sum_i \nu_i$$

# Зависимость от температуры



$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^\circ}{R}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} - \frac{\Delta_r C_p^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r C_p^\circ}{RT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2}$$

Если  $\Delta H = \text{const}$

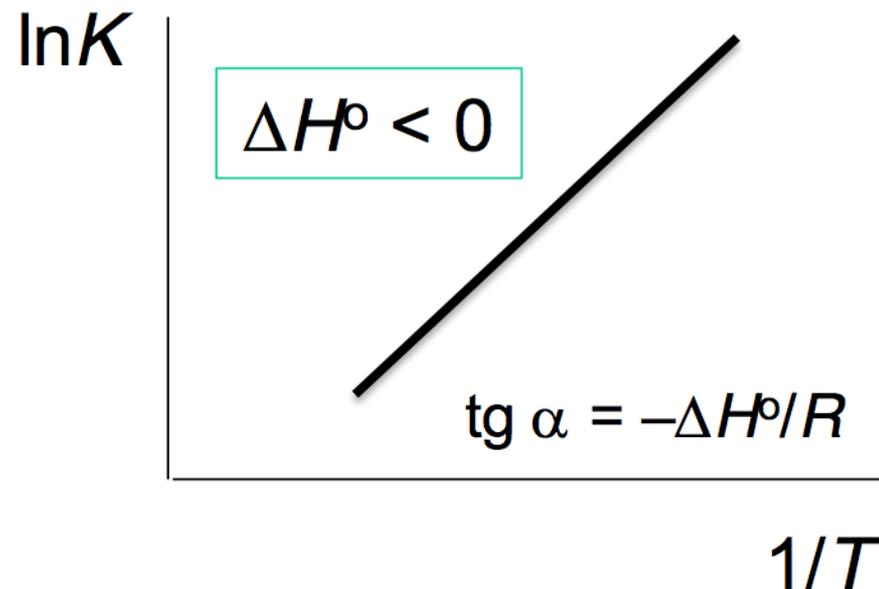
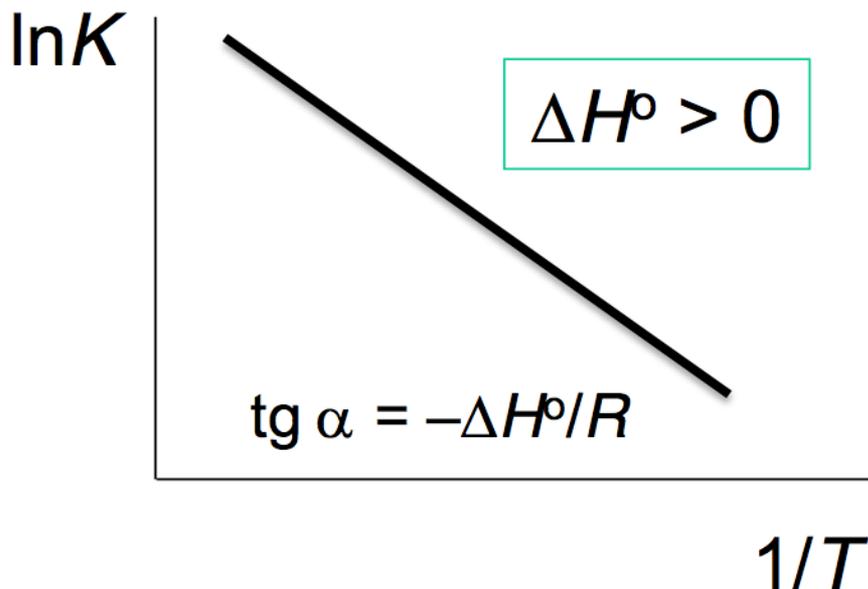
$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT} + c$$

Уравнение изобары  
Вант-Гоффа

# Температурная зависимость константы



$$\ln K = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$



# Свойства констант равновесия



**1) БЕЗРАЗМЕРНЫ**

**2) НЕ ЗАВИСЯТ** от:

- а) исходного состава смеси
- б) присутствия катализатора

**3) ЗАВИСЯТ** от:

- а) температуры (всегда)
- б) давления (кроме идеальных газов)
- в) растворителя

**4) ЗНАЧЕНИЕ** константы зависит от выбора стандартного состояния

# Экспериментальное определение констант равновесия



- Статистические методы - достижение равновесия при постоянной температуре, закалка, анализ
- Динамические методы (для быстрых реакций) – использование *in situ* (физических: спектральных и пр.) методов анализа
- Измерение давления – изменение числа молей  $g$  /  $o$  реагентов (при постоянном объеме)... Или, например, измерение плотности (при постоянном давлении).
- Прямое измерение потенциального давление – использование мембран и специальных датчиков
- Измерение теплопроводности
- Измерение э.д.с.
- Расчет и моделирование

# Принцип смещения равновесий

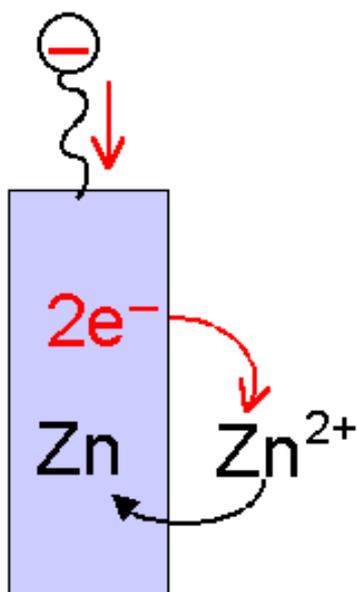


Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении (*А.Л.Потылицын, 1880; Вант-Гофф, 1883; Ле-Шателье, 1885; Браун, 1886*) - "действие равно противодействию"

*увеличение (уменьшение)  $p$  - уменьшение (увеличение) объема  
увеличение (уменьшение)  $T$  - эндо (экзо)- процессы*

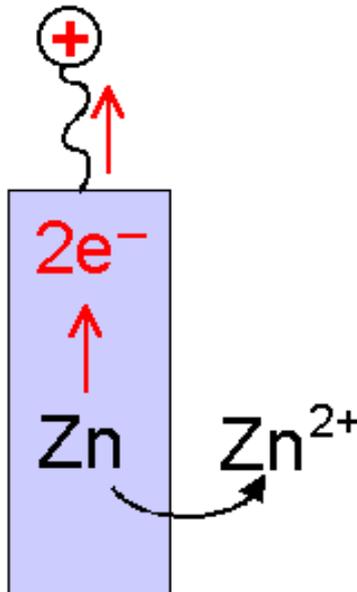
Принцип Ле Шателье носит обобщенно – философский характер, но часто полезен для «мнемонического» предсказания смещения равновесия при тех или иных воздействиях.

# Электродные процессы



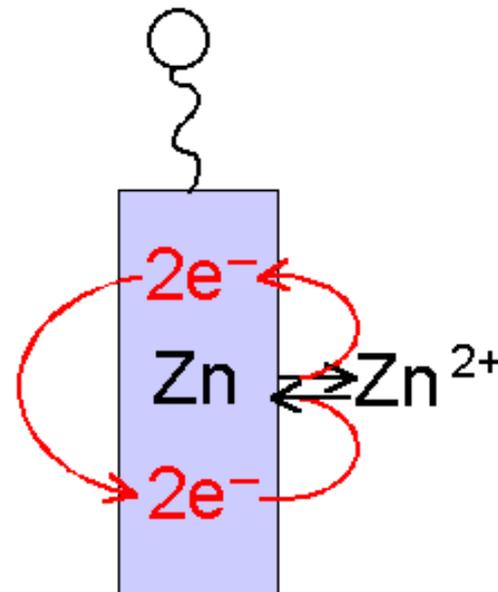
1

**Восстановление  
(осаждение)  
 $Zn^{2+}$**



2

**Окисление  
(растворение)  
 $Zn$**



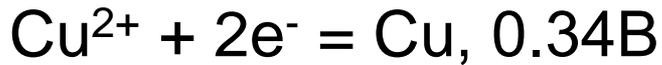
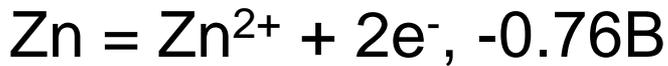
3

**Равновесный потенциал**

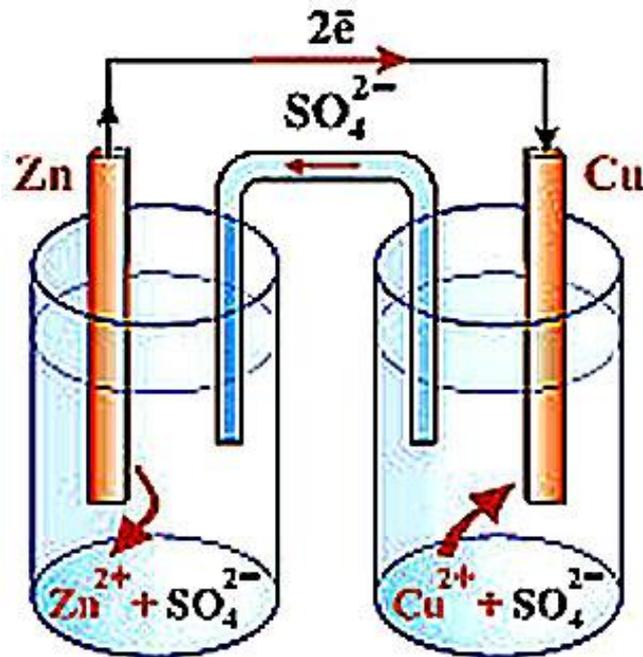
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

$a_{Ox}$  и  $a_{Red}$  - активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции;  $E^{\circ}$  - стандартный потенциал электрода (при  $a_{Ox} = a_{Red} = 1$ );  $n$  - число электронов, участвующих в полуреакции;  $R$  - газовая постоянная;  $T$  - абсолютная температура;  $F$  - постоянная Фарадея.

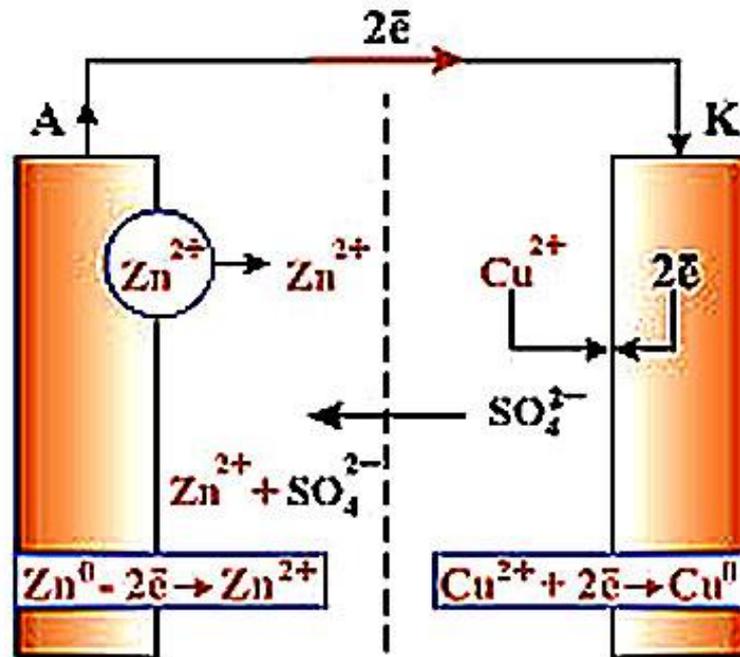
# Гальванический элемент (Даниэля-Якоби)



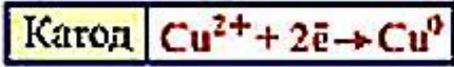
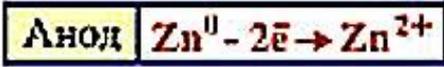
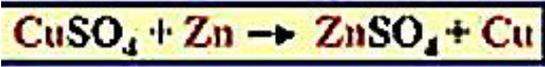
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + T^*\Delta S, \quad \Delta S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$



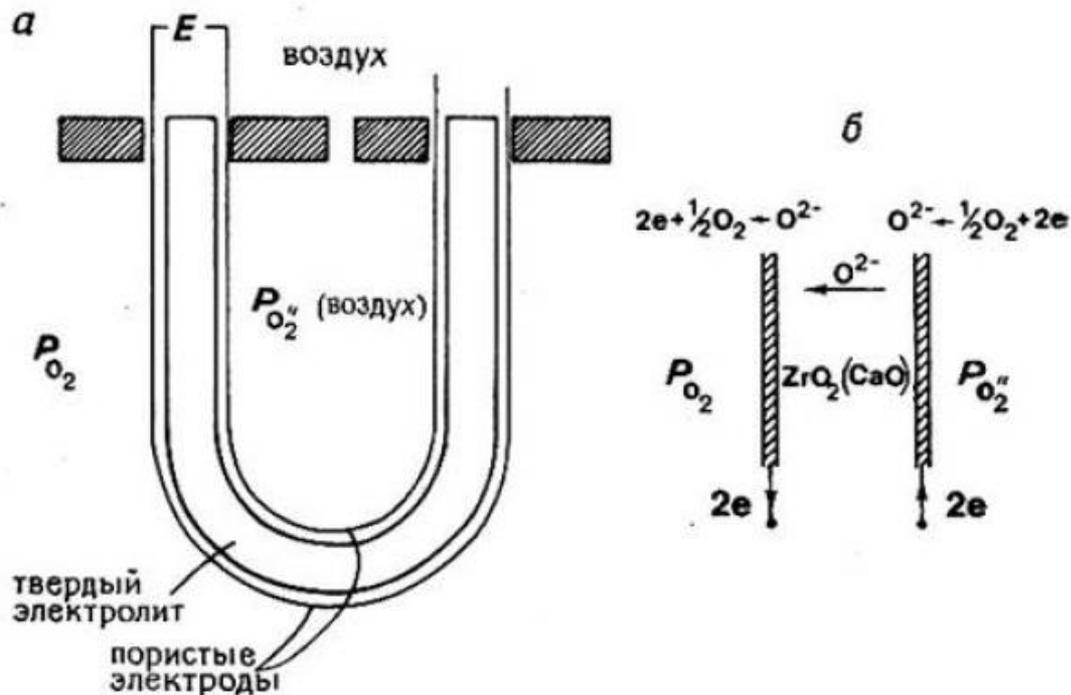
а



б



# Применение

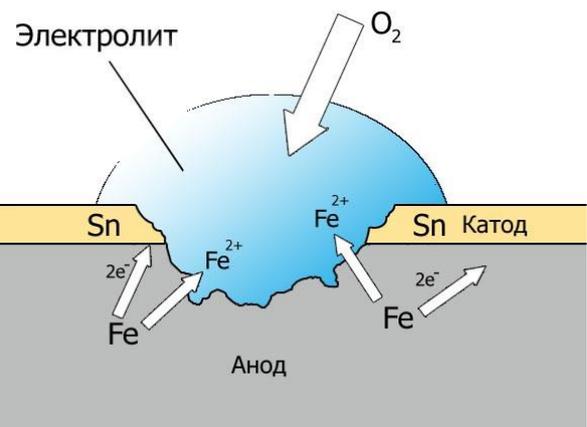
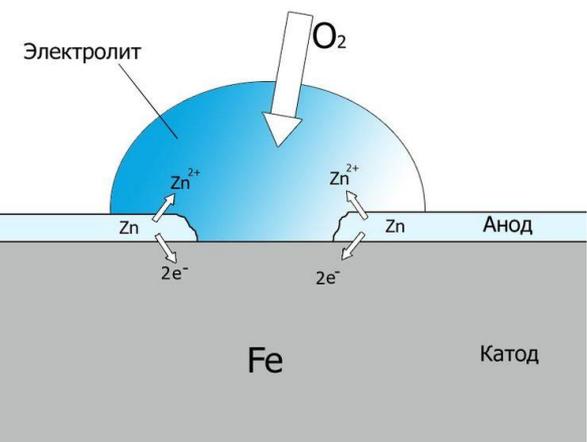
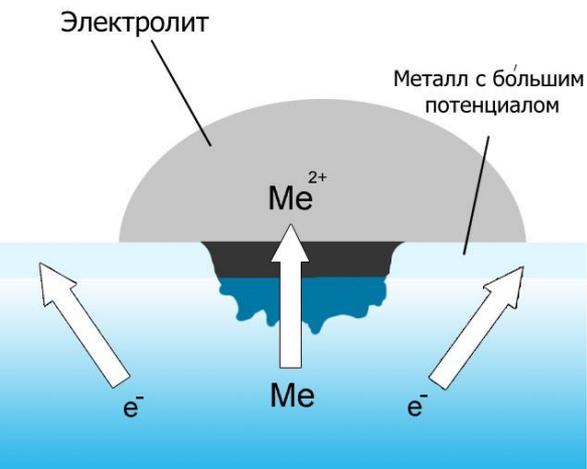


Кислородная концентрационная ячейка с твердым электролитом из стабилизированного диоксида циркония.

$$V = (RT/4F) \ln\left[\frac{P_{O_2}(\text{эталон})}{P_{O_2}(\text{образец})}\right]$$

$p_{O_2}$  в анализируемой газовой атмосфере может быть определено из измеряемой э.д.с. по уравнению Нернста. Из-за низкой величины ионной проводимости диапазон рабочих температур может быть выше 650 °С.

# Коррозия металла



# Основное



1. **Основная задача** теории химического равновесия – расчет химического и фазового состава равновесной смеси веществ.
2. Равновесие в химической реакции достигается при **равенстве суммарных химических потенциалов** продуктов и реагентов.
3. Положение равновесия характеризуется безразмерной величиной – **константой равновесия**, которая определяется термодинамическими функциями реакции.
4. Константа равновесия **не зависит** от исходного состава реагирующей смеси и присутствия катализатора.
5. **Зависимость** константы равновесия **от температуры** определяется тепловым эффектом реакции. Константы равновесий в конденсированной фазе зависят также от давления и растворителя.

# Вместо заключения



- Расчет констант равновесия является одним из самых востребованных приложений термодинамики к химическим процессам
- Использование понятие «активность» необходимо для того, чтобы избежать применения сложных уравнений, учитывающих различные межмолекулярные взаимодействия
- Электрохимический подход позволяет напрямую не только использовать энергии химических реакций, но и проводить анализ установившихся равновесий



# Литература (рек. проф. В.В.Еремина)



1. Еремин, Борщевский. Общая и физическая химия. Гл. 19, 20.
2. Еремин, Каргов, Успенская, Кузьменко, Лунин. Основы физической химии. М.: Экзамен, 2005. Гл. 4, 5.
3. Эткинс. Физическая химия. – М.: Мир, 2007. Гл. 4, 5.

## Дополнительная литература

1. Пригожин, Кондепуди. Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002. Гл. 3-5.
2. Кадомцев. Динамика и информация. – М.: 1997.
3. Эвери. Теория информации и эволюция. – М.: 2006.