

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^{(Δn)}}}, 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^{(-Δn)}}}).

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

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:

$$K = \frac{c_{\theta} c_{\vartheta}}{c_{\kappa} c_c} = K_c$$

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 ⁰ (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 $v=vo$ – для растворителя; <i>беск. разб. раст.</i> – для остальных.</p>	$K^{0,\otimes}(p,T)$ раств=тель	$\frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$	$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_T^{0,\otimes}}{RT^2}$ $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_T^{0,\otimes}}{RT}$ (растворитель !)
<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	$\frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$	$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_T^{\otimes}}{RT^2}$ $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_T^{\otimes}}{RT}$ (растворитель !)

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 устанавливается несколько химических равновесий.

Рассмотрим два примера:



$$K(298) = 10^6$$

$$K(1000) = 10^{-6}$$

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

Расчет в минимуме энергии Гиббса системы даст те же цифры.



$$K(1000) = 7 \quad p(\text{H}_2) = 0.25 \text{ бар}; \quad p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.25 \text{ бар}; \quad p(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.5 \text{ бар}$$

Расчет в минимуме энергии Гиббса системы дает:

$$p(\text{H}_2) = 0.9 \text{ бар}; \quad p(\text{CH}_4) = 0.1 \text{ бар}; \quad \text{в системе выпадет твердый графит.}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ бар}; \quad p(\text{C}_2\text{H}_6) = 10^{-5} \text{ бар}$$

При расчете равновесного состава продуктов необходимо учитывать все возможные реакции в системе.

Как судить о возможности протекания химической реакции по знаку ΔG ?

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

Из уравнения изотермы химической реакции

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

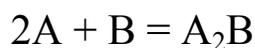
видно, что энергия Гиббса системы уменьшается (производная в левой части уравнения (7)

отрицательна) до тех пор, пока энергия Гиббса реакции, 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 равновесной 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 .

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):

$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta c_p dT$
 ← Удара химической реакции
 ← Калориметрия

$\Delta S_T^0 = \Delta S_0^0 + \int_0^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$
 ← Удара
 ← Удара + удара

Энтальпия ΔH_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

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

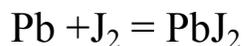
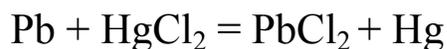
Третий закон термодинамики.

Е. стр. 83-84, Э. стр. 181-185

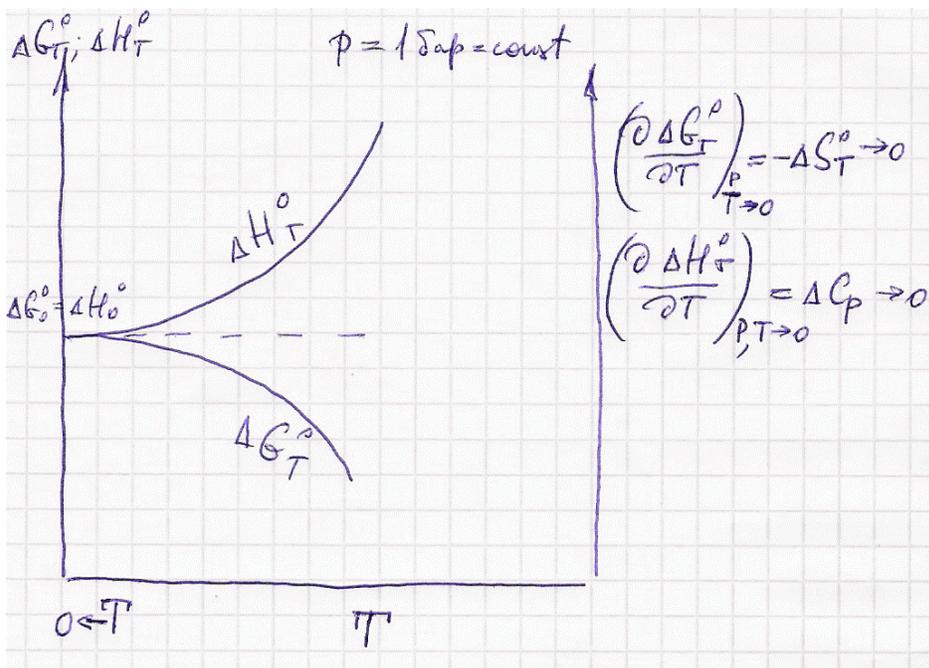
Нернст предпринял экспериментальное исследование энтропий химических реакции при низких температурах (1906-12 годы). Томпсен и Бергло еще в девятнадцатом веке предполагали, что при низких температурах можно считать:

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

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:



Как видно из графика, 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:

$$\begin{aligned} H_{A_2B}^0 &= 2H_{A_2}^0 + H_B^0 + \Delta H_0^0 \\ S_{A_2B}^0 &= 2S_{A_2}^0 + S_B^0 \end{aligned} \quad (12)$$

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

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \quad (13)$$

или

$$S_T^0 = \int_0^{T_{пл}} \left(\frac{c_p(m\epsilon)}{T} \right) dT + \Delta S_{пл} + \int_0^{T_{исп}} \left(\frac{c_p(\epsilon\kappa)}{T} \right) dT + \Delta S_{исп} + \int_{T_{исп}}^T \left(\frac{c_p(\epsilon)}{T} \right) dT \quad (14)$$

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 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 $T = 298\text{K}$.