

Лекция 8***Химические равновесия в гетерогенных реакциях***

При выводе закона действующих масс для гомогенных реакций мы принимали, что все компоненты реакции находятся в газообразном состоянии. Если же в реакции участвуют жидкие или твердые вещества, не образующие жидких или твердых растворов друг с другом или с газообразными компонентами реакции, то при постоянной температуре парциальное давление каждого из этих веществ при равновесии является величиной постоянной и равно давлению насыщенного пара над чистой фазой данного вещества.

Рассмотрим, для примера реакцию термической диссоциации карбоната кальция:



Определяя константу равновесия обычным путем, получим:

$$K_p = \frac{p_{\text{CaO}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}} \dots (8.2)$$

Так как карбонат кальция и окись кальция находятся в конденсированном виде, то их давления будут представлять собой давления насыщенных паров, являющимися для данной температуры величинами постоянными. Их можно объединить с константой K_p и получить некоторую новую константу K'_p .

$$K'_p = K_p(p_{\text{CaCO}_3}/p_{\text{CaO}}) = p_{\text{CO}_2} \quad (8.3)$$

Следовательно, давление углекислого газа для данной температуры должно быть величиной постоянной, не зависящей ни от количества карбоната кальция в системе, ни от количества окиси кальция, находящейся в системе. Это равновесное давление называют *давлением диссоциации* или *упругостью диссоциации*. Чтобы сдвинуть такую реакцию в ту или иную сторону нужно изменить давление углекислого газа в системе, соотношение же карбоната кальция и окиси кальция не влияет на степень протекания реакции.

Уравнение изотермы химической реакции (Уравнение Вант-Гоффа)

Пусть происходит реакция при постоянных парциальных давлениях и постоянной температуре, в условиях, когда применимы законы идеальных газов. Для этих условий выше мы получили:

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = \Delta G^0 + RT(\sum \nu_i \ln p_i)_{\text{кон}} - RT(\sum \nu_i \ln p_i)_{\text{нач}} \quad (8.4)$$

Выразим величину ΔG^0 через константу равновесия, зная, что при равновесии $\Delta G = 0$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (8.5)$$

и будем обозначать штрихами давления, относящиеся не к равновесному состоянию. Тогда из (8.4) получим:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_3^{\nu_3'} P_4^{\nu_4'}}{P_1^{\nu_1'} P_2^{\nu_2'}} - \ln K_p \right) \dots \dots (8.6)$$

Это же уравнение можно записать для случая неидеальных газов и растворов, заменив давления на соответствующие фугитивности или активности.

Для процессов проходящих при постоянном объеме и температуре, такие же уравнения выражают изменения изохорного потенциала. Например, для случая концентрационной константы уравнение имеет вид:

$$\Delta A = RT \left(\ln \frac{c_3^{\nu_3'} c_4^{\nu_4'}}{c_1^{\nu_1'} c_2^{\nu_2'}} - \ln K_p \right) \dots \dots (8.7)$$

Уравнения (8.6) и (8.7) называются уравнениями изотермы химической реакции (или уравнениями Вант-Гоффа).

Понятие о большом термодинамическом потенциале

Изобарный потенциал характеризует процессы, протекающие при постоянной температуре, постоянном давлении и постоянном количестве вещества. Соответственно, здесь независимыми переменными выступают температура,

давление и количество вещества. Задание этих переменных полностью определяет состояние системы и позволяет через фундаментальные уравнения вычислить все термодинамические величины. Например, рассматривая G , как функцию давления и температуры, из фундаментального уравнения найдем

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_j} ; \dots V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_j} ; \dots U = G - pV + TS \dots (8.8)$$

Недостающие здесь для полного комплекта термодинамические параметры давление и температура предполагаются известными, поскольку они являются в данном случае аргументами функции G .

Изохорный потенциал характеризует процессы, протекающие при постоянной температуре, постоянном объеме и постоянном количестве вещества. В этом случае независимыми переменными являются температура, объем и количество вещества.

Однако некоторые процессы, например, фазовые превращения Iго рода, протекают с изменением количества вещества. Поэтому для их анализа было бы удобным ввести термодинамический потенциал, в котором количество вещества выступало бы в качестве зависимой переменной, т.е. оно определялось бы другими термодинамическими величинами.

Для того, чтобы сделать это выделим внутри тела некоторый определенный объем и будем рассматривать то вещество, которое заключено в этом объеме; при этом переменной величиной будет число частиц n , а объем будет постоянным. Тогда 3-е фундаментальное уравнение

$$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \dots (8.9)$$

принимает вид:

$$dA = -SdT + \sum \mu_i dn_i \dots (8.10)$$

Здесь независимыми переменными являются T и n_i .

Введем такой термодинамический потенциал, для которого второй независимой переменной было бы не n_i , а μ_i . Для этого произведение, стоящее под знаком суммы, представим как разность полного дифференциала $d(\mu_i n_i)$ и произведения $n_i d\mu_i$, т.е.

$$\mu_i dn_i = d(\mu_i n_i) - n_i d\mu_i = n_i d\mu_i + \mu_i dn_i - n_i d\mu_i \quad (8.11)$$

Тогда

$$d(A - \sum \mu_i n_i) = -SdT + \sum \mu_i dn_i - \sum n_i d\mu_i - \sum \mu_i dn_i \dots (8.12)$$

Разность, под знаком дифференциала, представляет собой разность между изохорным потенциалом и изобарным потенциалом. (Ведь сумма произведений химического потенциала на количество вещества является изобарным потенциалом открытой системы.) Согласно определению каждого из потенциалов она равна:

$$A - G = (U - TS) - (U + pV - TS) = -pV = \Omega \quad (8.13)$$

Таким образом, мы получили новый термодинамический потенциал. Обозначим его буквой Ω . Его определением будет выражение:

$$\Omega = -pV \quad (8.14)$$

Этот термодинамический потенциал получил название *большого термодинамического потенциала*. Дифференциал этого потенциала, как следует из (8.9), описывается выражением

$$d\Omega = -SdT - \sum n_i d\mu_i \dots (8.15)$$

которое можно рассматривать, как пятое фундаментальное уравнение.

Число i -х частиц в системе получается дифференцированием Ω по химическому потенциалу. При этом полагается, что температура, объем и число j -х частиц постоянно.

$$n_i = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V, n_j} \dots (8.16)$$

Можно показать, большой термодинамический потенциал является функцией состояния и его изменение при обратимом процессе, происходящем при постоянных T , V , μ характеризует работу, совершенную системой. В состоянии же теплового равновесия большой термодинамический потенциал имеет минимальное значение по отношению ко всякому изменению состояния при постоянных T , V , μ .

О химическом средстве. Изобарный потенциал образования химических соединений

Под *химическим средством* данных веществ понимают их *способность вступать в химические реакции*

Способности же веществ вступать в химические реакции можно охарактеризовать путем сопоставления способностей химических реакций к самопроизвольному протеканию.

Возможность самопроизвольного течения процесса, как было показано выше, зависит от теплового эффекта и от изменения энтропии. Совокупное влияние обоих этих факторов учитывается термодинамическими потенциалами.

1. Изолированную систему анализируют на максимум энтропии. В такой системе вещество и энергия должны перераспределиться таким образом, чтобы энтропия системы была максимальной.

2. Если рассматривается процесс при постоянной энтропии, объеме и количестве вещества, анализируется такой термодинамический потенциал, как внутренняя энергия. Система, предоставленная самой себе в этих условиях стремиться к минимуму внутренней энергии.

3. Если имеет место процесс при постоянном объеме, постоянной температуре и постоянном количестве вещества, анализируется на минимум изохорный потенциал (свободная энергия Гельмгольца или просто свободная энергия).

4. Если есть необходимость проанализировать процесс при постоянной температуре, объеме и химическом потенциале, пользуются большим термодинамическим потенциалом. В этих условиях вещество распределяется так, чтобы большой термодинамический потенциал системы имел минимальное значение.

5. Если рассматривается процесс при постоянной температуре, постоянном давлении и постоянном количестве вещества, пользуются изобарным потенциалом (свободная энергия Гиббса, термодинамический потенциал). Для самопроизвольных процессов, протекающих в подобных условиях этот потенциал стремится к минимуму.

Самопроизвольный процесс всегда приводит к экстремуму того или иного термодинамического потенциала.

Поэтому различные химические реакции сопоставляют по величине изменения этих потенциалов, происходящих в ходе химической реакции.

Сопоставление принято проводить для условий, когда все компоненты реакции находятся в *стандартных состояниях*, т.е. представляют собой чистые жидкости и твердые вещества при давлении 1 атм. ($1,013 \cdot 10^5$ Па), или находятся в растворах или в виде газов и обладают при этом каждой активностью, равной единице. В этих условиях в уравнении изотермы

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_3^{v_3'} P_4^{v_4'}}{P_1^{v_1'} P_2^{v_2'}} - \ln K_p \right) \dots \dots (8.17)$$

второе слагаемое обращается в нуль, и уравнение естественно переходит к виду:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \dots \dots (8.18)$$

Значения изменений потенциалов, относящиеся к стандартным условиям помечают индексом «⁰».

Для общего случая аналогичные соотношения можно получить для других термодинамических потенциалов.

Следует подчеркнуть, что не общее давление в системе должно быть равным 1 атм., а парциальное давление, каждого из компонентов реакции.

Величина ΔG^0 определяет изменение изобарного потенциала при взаимодействии ν_1 молей вещества A_1 с ν_2 молями вещества A_2 с образованием ν_3 молей вещества A_3 и ν_4 молей вещества A_4 при постоянных условиях, в частности, в условиях, когда указанное взаимодействие не изменит парциальных давлений компонентов.

В условиях постоянства объема, можно получить выражение, аналогичное (8.18), для изменения изохорного потенциала:

$$\Delta A^0 = -RT \ln K_c \dots\dots(8.19)$$

Уравнения типа (8.18) и (8.19) связывают константу равновесия непосредственно с изменением соответствующего изотермического потенциала. Эти соотношения применимы для любой температуры. В качестве базисной температуры обычно применяют 298К.

Изменение изобарного потенциала ΔG , отвечающее протеканию какой-нибудь химической реакции, равно разности между изобарными потенциалами конечных продуктов и исходных веществ:

$$\Delta G = \Sigma(n_i G_i)_{\text{прод}} - \Sigma(n_i G_i)_{\text{исх}} \quad (8.20)$$

где G_i – потенциалы компонентов, значения которых обычно неизвестны. Поэтому вместо самих потенциалов пользуются некоторыми их функциями, для которых сохраняется подобное соотношение. В качестве таких функций применяют *изменения потенциала, происходящие при образовании данного соединения из простых веществ.*

Изменение потенциала, происходящее при образовании данного соединения из простых веществ, называют потенциалом образования (свободной энергией образования).

Потенциал образования простых веществ принимается равным нулю.

Потенциал образования можно определять для любых состояний вещества и при любых условиях их существования. Однако, обычно используются стандартные условия. Простые вещества берутся в стандартном состоянии в форме, наиболее устойчивой для данного элемента в этих условиях.

В таблицах обычно приводят потенциалы образования, относящиеся к одному молю вещества.

В этих условиях изменение изобарного потенциала в химической реакции всегда может быть выражено через потенциалы образования веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta G^0 = \sum(n_i \Delta G^0_{i,f})_{\text{прод}} - \sum(n_i \Delta G^0_{i,f})_{\text{исх}} \quad (8.21)$$

Мы видели, что возможность самопроизвольного течения реакции характеризуется уменьшением изобарного потенциала. Реакция идет, т.е. смещена вправо, если $\Delta G < 0$. При положительной величине ΔG реакция не идет (смещена влево), при $\Delta G = 0$ система находится в равновесии. Для изотермических процессов

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8.22)$$

т.е. определяется двумя составляющими: энтропийным и энтальпийным. Член $T\Delta S$ уменьшается с повышением температуры, а с приближением к $T = 0$, становится очень малым., поэтому в условиях низких температур ΔG зависит преимущественно от теплового эффекта реакции. При этом возможность самопроизвольного течения реакции соответствует ее экзотермичности. Наоборот, при очень высоких температурах возрастает влияние энтропийного члена. Чтобы оценить влияние энтропийного фактора, надо учесть, что изменение энтропии более значительны по абсолютной величине в тех процессах, при которых происходит значительное изменение объема газообразных продуктов, в первую очередь выделение или поглощение газов. Наоборот, в реакциях, в которых все вещества находятся в кристаллическом состоянии, влияние энтропийного фактора может быть незначительным.

Влияние изменений внешних условий на равновесия (Принцип Ле-Шателье)

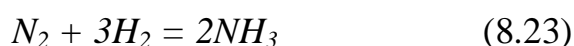
Общий принцип, отражающий влияние различных факторов на положение равновесия, называется *принципом смещения равновесий* или иначе - *принципом Ле-Шателье*. Он гласит:

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь 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.

Учитывая, что истинное равновесие всегда отвечает равенству скоростей прямого и обратного процессов, можно сказать, что смещение равновесия происходит в том случае, если произведенное воздействие неодинаково влияет на скорости прямого и обратного процессов. Это нарушение равенства скоростей и приводит к смещению равновесия и переходу в новое состояние равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакций станут одинаковыми между собой, но будут отличаться от первоначальных.

Рассмотрим влияние изменения только двух важнейших факторов, определяющих положение равновесия, - температуры и давления.

Рассмотрим, для примера систему, состоящую из азота, водорода и аммиака, находящуюся в химическом равновесии.



Рассмотрим вначале влияние изменения давления. Для газовых реакций изменение объема приближенно можно определить, считая, что объемы одного моля различных газов при одинаковых давлениях и температурах одинаковы. В реакции (8.23) из одного моля азота и трех молей водорода получается два моля аммиака, т.е. прямая реакция сопровождается уменьшением объема. Следовательно, обратная реакция сопровождается увеличением объема. Повышение давления при постоянной температуре и постоянных количествах реагирующих веществ можно осуществить, только сжимая систему, т.е. уменьшая ее объем. Такое воздействие вызовет усиление в системе тех процессов, которые способствуют уменьшению объема. В рассматриваемом случае будет способствовать

образованию аммиака. Понижение давления, наоборот, будет способствовать диссоциации аммиака.

Это смещение равновесия ослабит влияние произведенного воздействия. Ведь если газовая смесь находится в условиях когда к ней применимы законы идеальных газов, то при отсутствии смещения химического равновесия для повышения давления в два раз требовалось бы уменьшить объем тоже в 2 раза. Однако при образовании аммиака общее число молей газа сокращается, и поэтому уменьшение объема в два раза приводит к повышению давления не в два раза, а в меньшей степени.

В реакциях происходящих с участием газообразных веществ, с повышением давления равновесие смещается в сторону веществ, содержащих меньшее число молей газов. В общем виде, сказанное можно сформулировать следующим образом:

Повышение давления благоприятствует образованию веществ, занимающих в данных условиях меньший объем.

Чувствительность положения равновесия к изменению давления оказывается тем большей, чем большим изменением объема сопровождается данный процесс. В процессах же, в которых изменение объема незначительно, равновесие слабо смещается при изменении давления.

Значительные изменения объема могут происходить только в реакциях, в которых участвуют газы. В процессах же, происходящих в конденсированных фазах значительных изменений объема происходить не может. Поэтому в таких процессах изменением давления не удастся достичь значительных изменений в положении равновесия.

Теперь рассмотрим влияние изменения температуры на положение равновесия. Как будет смещаться равновесие в системе (8.23) при повышении температуры? Реакция образования аммиака сопровождается выделением тепла – экзотермическая реакция. При обратной же реакции, очевидно, тепло поглощается. Повысить температуру системы, находящейся в равновесии, можно только подводя к ней тепло извне. Такое воздействие вызовет усиление того процесса, который сопровождается поглощением теплоты, т.е. процесса диссоциации аммиака. Это смещение равновесия ослабит влияние оказанного внешнего воздействия. Действительно, зная теплоемкости азота, водорода и аммиака

мы могли бы для какого-то количества их смеси известного состава, находящейся в равновесии, рассчитать какое количество теплоты нужно подвести к системе, чтобы повысить ее температуру, например, на 10 градусов. Однако химическая реакция, в данном случае реакция диссоциации, поглотит часть введенной теплоты и в результате то же количество теплоты вызовет повышение температуры не на 10 градусов, а соответственно в меньшей степени.

Указанное явление происходит потому, что с повышением температуры неодинаково увеличивается скорость прямой и обратной реакции. Скорость эндотермического процесса возрастает сильнее. Это и вызывает смещение равновесия до состояния, при котором скорости прямой и обратной реакций станут опять равными между собой. В общем виде влияние температуры можно сформулировать следующим образом:

Повышение температуры всегда благоприятствует накоплению тех веществ, которые образуются в данной реакции с поглощением теплоты

Чем большим тепловым эффектом обладает данный процесс, тем сильнее смещается равновесие с повышением температуры.

Принцип смещения равновесий распространяется и на другие факторы. Количественное выражение этих влияний дает химическая термодинамика.

В частности, вывод о более сильном влиянии температуры на процессы с высоким тепловым эффектом следует из полученного нами ранее уравнения (8.22). Чем больше тепловой эффект реакции (больше по абсолютной величине ΔH), тем больше первое слагаемое в (8.22), тем сильнее сказывается изменение температуры константу равновесия.

Уравнение изобары и изохоры химической реакции

Количественно влияние температуры на положение равновесия описывается уравнениями изобары и изохоры. Чтобы получить эти уравнения продифференцируем уравнение изотермы

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_3^{v_3'} P_4^{v_4'}}{P_1^{v_1'} P_2^{v_2'}} - \ln K_p \right) \dots \dots (8.24)$$

по температуре, считая, что произвольные парциальные давления заданы и, следовательно, не зависят от температуры.

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = R \left(\ln \frac{p_3^{v_3'} p_4^{v_4'}}{p_1^{v_1'} p_2^{v_2'}} \right) - R \ln K_p - RT \frac{d(\ln K_p)}{dT} \dots\dots(6.25)$$

Подстав этот результат и исходное уравнение изотермы (8.24) в уравнение Гиббса – Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p \dots(8.25)$$

получим

$$RT \left(\ln \frac{p_3^{v_3'} p_4^{v_4'}}{p_1^{v_1'} p_2^{v_2'}} - \ln K_p \right) = \Delta H + T \left(R \left(\ln \frac{p_3^{v_3'} p_4^{v_4'}}{p_1^{v_1'} p_2^{v_2'}} \right) - R \ln K_p - RT \frac{d(\ln K_p)}{dT} \right) \dots\dots(8.26)$$

После преобразований выражения (8.26) приходим к искомому уравнению изобары:

$$\Delta H - RT^2 \frac{d(\ln K_p)}{dT} = 0; \dots\dots(8.27)$$

Это уравнение, *уравнение изобары для изобарного процесса*, принято записывать в виде:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots(8.28)$$

Точно таким же путем можно получить *уравнение изохоры*, связывающее константу равновесия с температурой при изохорных условиях:

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \dots\dots(8.29)$$

Анализируя эти уравнения, нетрудно убедиться, что они в количественной форме выражают принцип Ле-Шателье. В самом деле, например, для экзотермической реакции $\Delta H < 0$. Следовательно, из (8.28) следует, что для этой реакции с повышением температуры константа равновесия будет уменьшаться. Что будет означать, что равновесие будет смещаться в противоположную сторону – в сторону эндотермической реакции, т.е. с повышением температуры усиливаются процессы идущие с поглощением тепла.

Уравнения изобары и изохоры можно проинтегрировать, если известна температурная зависимость теплового эффекта.

В простейшем случае можно считать, что тепловой эффект реакции не изменяется с температурой. Это равносильно предположению, что $\Delta C_p = 0$ и часто бывает допустимым для небольшого участка температур. В таком случае можно вынести ΔH из-под знака интеграла и, интегрируя, получить:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + const \dots\dots(8.30)$$

Уравнение (8.30) представляет собой линейную зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры. Оно может быть решено, если известен тепловой эффект реакции, а так же константа равновесия при одной какой-нибудь температуре. В этом случае из (8.30) следует:

$$\ln K_{p1} + \frac{\Delta H}{RT_1} = const \dots\dots(8.31)$$

$$\ln K_{p2} = -\frac{\Delta H}{RT_2} + \ln K_{p1} + \frac{\Delta H}{RT_1} \dots\dots(8.32)$$

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = -\frac{\Delta H}{RT_2} + \frac{\Delta H}{RT_1} \dots\dots(8.33)$$

Следует еще раз подчеркнуть, что уравнение (8.30) позволяет рассчитать константу скорости при интересующей нас температуре, только в том случае, если известна константа скорости при другой температуре. В противном случае остается неопределенной постоянная интегрирования.

Рассуждая совершенно аналогично, можно получить для изохорных процессов:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta U}{RT} + const.....(8.34)$$