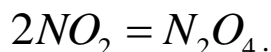


**СТАНДАРТНА ЕНЕРГІЯ ГІББСА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ.
КОНСТАНТА РІВНОВАГИ.**

Повернемося до розгляду газової реакції



Будемо вважати, що учасники реакції - ідеальні гази. Згадаємо вираз

$$(dG)_{T,p} = \Delta G d\xi, \quad (1)$$

в якому зміна функції Гіббса в правій частині - це зміна **функції Гіббса хімічної реакції**. Ця зміна дорівнює різниці хімічних потенціалів продуктів реакції і її реагентів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів. Скористаємося тим, що ми вміємо розписувати хімічні потенціали для газів. Газоподібні продукти і реагенти, як ми припустили, - ідеальні гази, тому можемо записати

$$\mu_{N_2O_4} = \mu^\circ_T(p = 1\text{бар}, T) + RT \ln \frac{p_{N_2O_4}}{p_{N_2O_4} = 1\text{бар}};$$

$$\mu_{NO_2} = \mu^\circ_T(p = 1\text{бар}, T) + RT \ln \frac{p_{NO_2}}{p_{NO_2} = 1\text{бар}}.$$

Підставляємо записані вирази для хімічних потенціалів в вираз (1)

$$(dG)_{T,p} = (\mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2})d\xi =$$

$$\left[(\mu^\circ_T(p = 1\text{бар}, T) + RT \ln \frac{p_{N_2O_4}}{p_{N_2O_4} = 1\text{бар}} - \right.$$

$$\left. - 2\mu^\circ_T(p = 1\text{бар}, T) - 2RT \ln \frac{p_{NO_2}}{p_{NO_2} = 1\text{бар}} \right] d\xi$$

$$(dG)_{T,p} = \left\{ (\mu^\circ_{N_2O_4} - 2\mu^\circ_{NO_2}) + RT \ln \left[\frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2} \left(\frac{p_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} \right)^\circ \right] \right\} d\xi \quad (2)$$

Звернемо увагу на те, що під логарифмом в круглих дужках стоїть вираз, який дорівнює одиниці. Цей вираз забезпечує відсутність розмірності підлогарифмічного параметра. Якщо цю одиницю в круглих дужках не писати, точніше - не враховувати, то під логарифмом виявиться величина з розмірністю, а цього бути не повинно. Різниця стандартних хімічних потенціалів в круглих дужках – дорівнює **стандартній зміні енергії Гіббса хімічної реакції** (ΔG°_T). Тиск під логарифмом (не в круглих дужках) - це тиск в ході реакції. В ході реакції тиск чотириокису азоту (в чисельнику) зростає, а тиск двоокису азоту падає. Значить, другий доданок в фігурних дужках в ході реакції стає все більш позитивним. Весь вираз в фігурних дужках має бути менше нуля, інакше реакція не піде. А ось стандартна зміна енергії Гіббса хімічної реакції може при цьому мати будь-який знак. Якщо має місце нерівність

$$P_{N_2O_4} < P^2_{NO_2},$$

то другий доданок в фігурних дужках менше нуля, і величина може мати будь-який знак. Головне, щоб вираз в фігурних дужках був негативним. Тому будь-яку хімічну реакцію можна зробити спрямованою. Навіть якщо $\Delta G^\circ_T > 0$, завжди можна отримати більше за абсолютною величиною від'ємне значення логарифма за рахунок посилення нерівності $P_{N_2O_4} < P^2_{NO_2}$. Але по мірі перебігу реакції згадана нерівність слабшає за рахунок накопичення продуктів (зростає тиск $P_{N_2O_4}$) і убутку реагентів (падає тиск P_{NO_2}). Зрештою через деякий час вираз в фігурних дужках стає рівним нулю. Це момент переходу реакції в рівноважний стан. У цьому стані справедливою є рівність

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln \left[\frac{P_{N_2O_4}}{P^2_{NO_2}} \left(\frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} \right)^\circ \right] \quad (3)$$

Тепер вже тиски під логарифмом за круглими дужками - це тиски, які встановлюються в рівноважному стані. Тому під логарифмом константа рівноваги.

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K \quad (4)$$

Ця константа рівноваги безрозмірна. Її називають термодинамічною константою рівноваги. З рівняння (3) константа виражається у вигляді

$$K = \frac{P_{N_2O_4}}{P^2_{NO_2}} \left(\frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} \right)^\circ \quad (5)$$

З рівняння (4) константа записується як

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ_T}{RT}} \quad (6)$$

Рівняння (2) називається рівнянням ізотерми хімічної реакції. Власне, рівняння (3) - (6) теж рівняння ізотерми, тільки для рівноважних умов. Особливу увагу треба приділити рівнянню (6). За допомогою цього рівняння легко вирішуються багато термодинамічних задач. Наприклад, чому дорівнює константа рівноваги хімічної реакції, якщо учасники цієї реакції - реальні гази. Рівняння (6) дає однозначну відповідь на це питання. Константа рівноваги для реальних газів точно така ж, як і для ідеальних. І це тому, що вираз для ΔG_T° знаходиться як різниця стандартних хімічних потенціалів, які одні і ті ж для ідеальних і реальних газів.

ЗАЛЕЖНІСТЬ КОНСТАНТИ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

Дуже важливе для теорії і практики питання - залежність константи швидкості хімічної реакції від температури. Зробимо деякі перетворення, використовуючи відомі співвідношення

$$G = H - TS ; \quad dG = -SdT + Vdp ; \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p ;$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p . \quad (7)$$

Перенесемо доданок з приватною похідною з правої частини рівняння (7) в ліву і розділимо обидві частини рівняння на T^2 .

$$\frac{G}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{H}{T^2} .$$

Звернемо увагу на те, що ліву частину цього виразу можна уявити як приватну похідну

$$\left[\frac{-\partial \left(G \frac{1}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = \frac{H}{T^2} .$$

Переходимо до кінцевих змін параметрів у стандартних умовах

$$\left[\frac{-\partial \left(\Delta G^\circ \frac{1}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H^\circ}{T^2} .$$

З урахуванням рівняння (4) маємо

$$\left[\frac{-\partial(-R \ln K)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H^\circ}{T^2},$$

звідки

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (8)$$

Отримане рівняння (8) називається **рівнянням ізобари хімічної реакції**. Якщо записувати це рівняння ще суворіше, то при стандартній зміні ентальпії повинен з'явитися нижній індекс T , що говорить про те, що похідна знаходиться саме при певній температурі T .

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad (9)$$

З цього рівняння виходить наступне: якщо реакція ендотермічна, тобто йде з поглинанням теплоти, то з підвищенням температури константа рівноваги збільшується, оскільки при ендотермічній реакції $\Delta H_T^\circ > 0$. Відповідно, константа рівноваги з ростом температури падає, якщо реакція екзотермічна.

У припущенні про те, що ентальпія хімічної реакції не залежить від температури, рівняння (9) легко проінтегрувати:

$$d \ln K = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} dT; \quad \ln K = \int \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} dT = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + C$$

Отриману залежність легко зобразити графічно в координатах $\ln K - \frac{1}{T}$. З використанням нахилу цієї залежності, якщо апроксимувати її лінією, можна знайти ентальпію хімічної реакції (Рис.1):

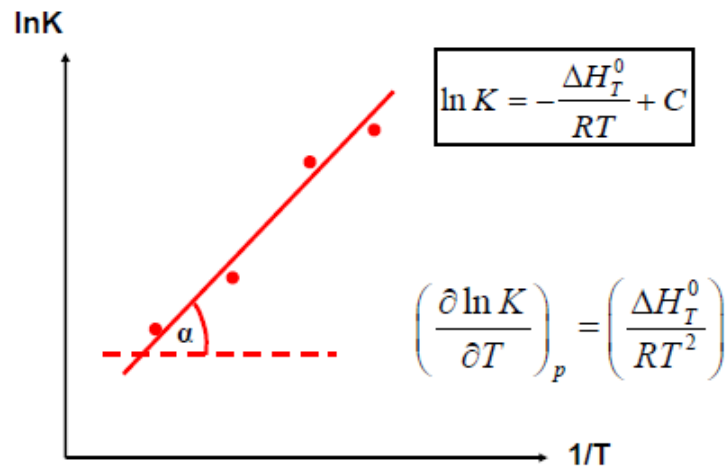


Рис.1. Температурна залежність константи рівноваги.

Наведені експериментальні точки. Пряма – результат лінійної апроксимації.

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H_T^\circ}{R}.$$

Представлена на рисунку залежність належить до випадку, коли протікає екзотермічна реакція ($\Delta H_T^\circ < 0$).

Якщо інтегрування відбувається в межах від T_1 до T_2 , то отримуємо

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

Але, строго кажучи, таке інтегрування рівняння ізобари некоректно, тому що ентальпія залежить від температури. Ця залежність описується законом Кірхгофа. Згадуємо, що існує співвідношення

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = c_p$$

і, відповідно,

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p.$$

А якщо вже зовсім серйозний розрахунок, то треба враховувати, що і зміна питомої теплоємності є функцією температури.

Треба з'ясувати ще таке цікаве і важливе питання. Чи залежить константа рівноваги реакції від тиску? Для відповіді на питання дивимося на рівняння (6). У показнику експоненти міститься ΔG_T° . Це означає, що ця величина відноситься до тиску 1 бар. Значить, константа рівноваги для газових реакцій від тиску не залежить.