

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут Хімічних технологій та інженерії



Фізична хімія

Лекція 6

Харків 2023

ЗМІСТ

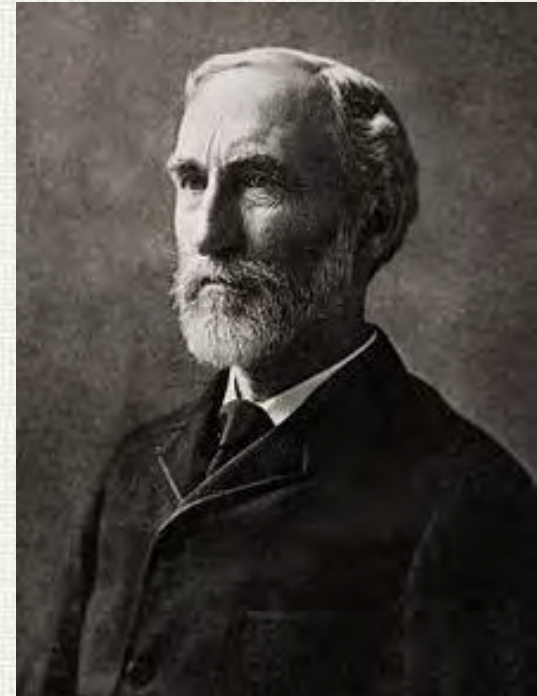
1. *Хімічний потенціал: ідеальний газ, реальний газ, реальні розчини.*
2. *Хімічна рівновага.*
3. *Закон діючих мас: кінетичний шлях*
4. *Закон діючих мас: термодинамічний шлях*
5. *Ізотерма хімічної реакції*
6. *Взаємозв'язок між константами рівноваги.*
7. *Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу.*

Хімічний потенціал



Хімічний потенціал

- Термін **Хімічний потенціал** ввів в обіг американський фізик, хімік і математик **Джозайя Уіллард Гіббс**



Джозайя Уіллард Гіббс
1839 - 1903

Системи зі змінною кількістю частинок.

Хімічний потенціал

- Хімічний потенціал компонента (μ) визначається як *енергія, яку необхідно витратити для того, щоб додати до системи нескінченно малу молярну кількість цього компонента.*
- Вираз для диференціалів термодинамічних потенціалів можна записати з урахуванням того, що термодинамічні потенціали мають бути адитивними функціями кількості частинок в системі, тому канонічні рівняння стану набувають вигляду :
$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$
- (з урахуванням того, що S і V — адитивні величини, а T і P — ні):

Хімічний потенціал

Останній доданок рівняння входить і до складу виразів інших термодинамічних функцій:

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

Відзначимо, що μ є *потенціалом хімічної енергії*, як тиск є потенціалом механічної енергії, температура – потенціалом теплової енергії. З наведених рівнянь одержимо еквівалентні вирази для хімічного потенціалу:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_1, n_2}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_1, n_2}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, n_2}$$

Хімічний потенціал

- З останнього рівняння $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_1, n_2}$ за P і $T = \text{const}$ маємо

$$dG = \sum dn_i \mu_i,$$

а при його інтегруванні одержимо

$$G = \sum n_i \mu_i,$$

оскільки константа інтегрування дорівнює нулю.

- Для індивідуальної речовини хімічний потенціал дорівнює молярній енергії Гіббса

$$\mu = G/n$$

Наведене рівняння застосовують для опису різних за природою хімічних систем. Розглянемо деякі.

Хімічний потенціал : ідеальний газ

- При сталій температурі $dG \equiv Vdp$, тому $d\mu \equiv Vdp$ і для ідеального газу маємо: $d\mu = (RT/P)dp = RTd\ln p$, звідки після інтегрування отримаємо

$$\mu_i = \mu^*(T) + RT \ln p_i$$

де μ^* - стала інтегрування, яка за стандартних умов ($T=298 \text{ K}$, $p=1 \text{ атм}$) переходить у μ^0 – стандартний хімічний потенціал.

В системі SI $p^0 = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, тому в загальному вигляді

$$\mu_i = \mu^0(T) + RT \ln p^{\sim} \quad (p^{\sim} = p/1.013 \cdot 10^5)$$

Рівняння пов'язує хімічний потенціал в суміші з хімічним потенціалом чистого компонента і парціальним тиском цього компонента суміші.

Хімічний потенціал: реальний газ

- В реальних газах для опису процесів застосовують запропонований **Льюїсом** метод, за яким зберігають загальну форму термодинамічних рівнянь, але замінюють одні змінні (тиск, концентрації) іншими.
- Замість парціального тиску p_i в реальних системах застосовують нову змінну f_i – **фугітивність**, яка має розмірність тиску. При низьких значеннях тиску, коли властивості реальних систем наближаються до ідеальних, фугітивність дорівнює парціальному тиску компонента. Співвідношення

$$f_i / p_i = \gamma_i$$

називають **коефіцієнтом фугітивності**, який при малих значеннях тиску наближається до одиниці.

За Льюїсом рівняння хімічного потенціалу i -го компонента реальної газової суміші має вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$$

Хімічний потенціал: реальні розчини

- Для опису властивостей реальних розчинів замість концентрації, що вимірюється у молярних частках, вводять нову змінну – **активність** (a_i). В такому випадку рівняння для хімічного потенціалу набуває вигляду, аналогічного попередньому

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Істотно, при розведенні розчину він за властивостями наближається до ідеального, внаслідок чого при $c \rightarrow 0$ будемо мати $\gamma \rightarrow 1$ і активність дорівнюватиме концентрації.

Хімічна рівновага

Хімічна рівновага

Усі хімічні реакції тією чи іншою мірою оборотні, тобто не проходять до повного перетворення вихідних речовин у продукти і у реакційній суміші завжди відбуваються як пряма, так і зворотна реакції. Коли ці швидкості зрівнюються, встановиться динамічна рівновага: не витрачаються реактанти і не накопичуються продукти. Сумарна швидкість прямої та зворотної реакцій буде дорівнювати нулю. Подібна рівновага називається **хімічною рівновагою**.

Якщо система знаходиться у стані рівноваги, то умовою рівноваги, яка враховує зміну складу системи, буде наступне:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

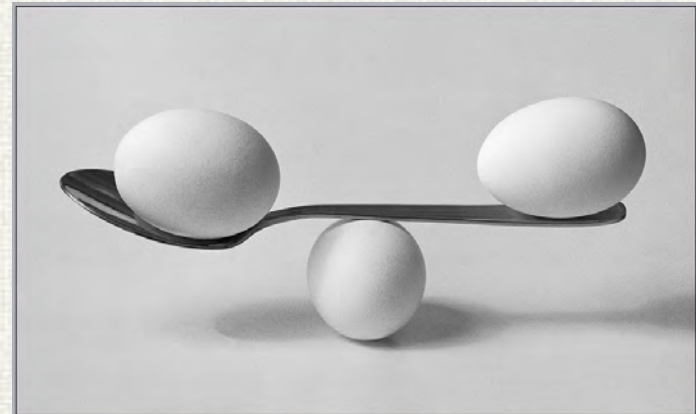
За умов, що температура і тиск будуть сталими, це означає

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

так зване **рівняння Гіббса-Дюгема**:

Для кількісного опису стану рівноваги застосовують величини, способи одержання яких різняться, але кінцеві вирази співпадають. Розглянемо два найбільш розповсюджені.

Рівновага...



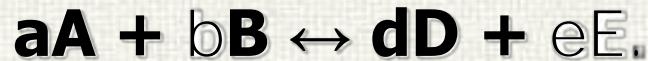
Хімічна рівновага!



$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

Закон діючих мас: кінетичний шлях

- Нехай у системі, що містить ідеальні гази А, В, D та Е, перебігає хімічна реакція



де a, b, d, e - стехіометричні коефіцієнти.

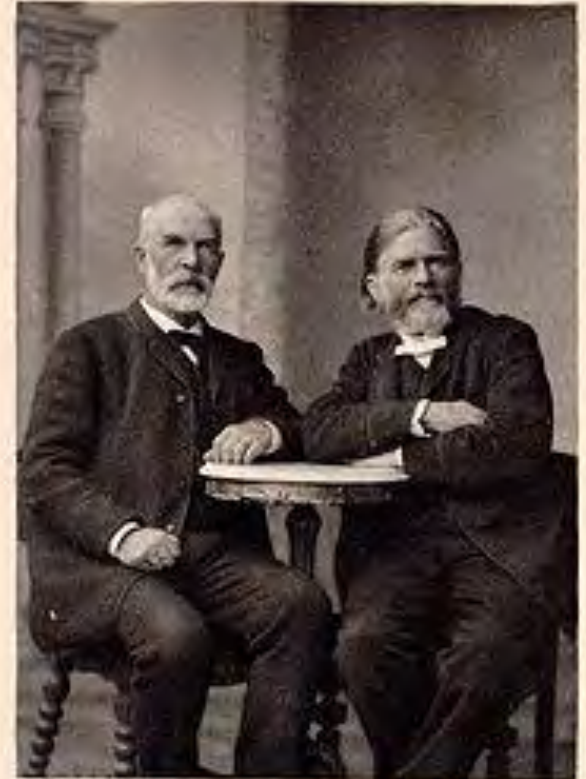
На підставі **закону діючих мас**, сформульованого в 1867 році

Гульдбергом і Вааге, швидкість реакції пропорційна концентрації реагентів у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам. Виходячи з цього швидкість прямої реакції становить

$$v_{\text{пр.}} = K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

а швидкість зворотної

$$v_{\text{зв.}} = K_2 \cdot C_E^e \cdot C_D^d$$



Peter Guldberg. Waage

Закон діючих мас: кінетичний шлях

В момент рівноваги швидкості прямої і зворотної реакцій рівні між собою:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{зв}}$$

$$K_1 C_A^a C_B^b = K_2 C_E^e C_D^d$$

Константи швидкості прямої і зворотної реакцій є сталими для кожної оборотної реакції, тому їх відношення є також сталою величиною (K), яку називають **константою хімічної рівноваги реакції**

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_E^e \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

Константа рівноваги хімічної реакції - **добуток рівноважних концентрацій продуктів, поділений на добуток рівноважних концентрацій реактантів, взятих у ступенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам реакції.**

Закон діючих мас: термодинамічний шлях

- Для розглянутої реакції $aA + bB \leftrightarrow dD + eE$ розрахуємо змінення енергії Гіббса:

$$\Delta G = G_{\text{кін}} - G_{\text{вих}} = (G_D + G_E) - (G_A + G_B) = d\mu_D + e\mu_E - a\mu_A - b\mu_B.$$

Враховуючи, що $\mu = \mu^0 + RT \cdot \ln P$, отримуємо:

$$\Delta G = d\mu_D^0 + d \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_D + e\mu_E^0 + e \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_E - a\mu_A^0 - a \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_A - b\mu_B^0 - b \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_B.$$

де P'_A, P'_B, P'_D і P'_E – парціальні тиски компонентів А, В, D і E у довільний момент часу (ці тиски у міру проходження реакції змінюються: зменшуються для речовин А та В і збільшуються для речовин D та E).

Закон діючих мас: термодинамічний шлях

- Алгебраїчна сума стандартних значень хімічних потенціалів є стандартним зміненням енергії Гіббса хімічної реакції ΔG^0 і з урахуванням цього

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

- Якщо хімічна реакція досягла стану рівноваги, то змінення енергії Гіббса реакції дорівнює нулю: $\Delta G = 0$, тому

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

- Тут P_A, P_B, P_D, P_E – уже не довільні парціальні тиски, а парціальні тиски речовин А, В, D, Е у момент установаження рівноваги, тобто постійні для даних умов величини. Отже, величина під знаком логарифма є величиною постійною не залежить від тиску в системі, а лише від температури. Вона позначається K_p і називається **константою хімічної рівноваги**:

$$K_p = \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$