

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 енергія 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 установлення 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**:

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

Ізотерма хімічної реакції (I)

- З урахуванням одержаного рівняння маємо співвідношення

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_p$$

Остаточно для енергії Гіббса даної хімічної реакції можна записати

$$\Delta G = -RT \left(\ln K_p - \ln \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b} \right)$$

- Отримане співвідношення називається **рівнянням ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа**. За цим рівнянням можна розрахувати змінення енергії Гіббса для перетворення вихідних речовин у продукти при $P, T = \text{const}$. Якщо відома константа рівноваги хімічної реакції, легко оцінити знак виразу в дужках у правій частині рівняння. Якщо перший член виразу більший від другого, то реакція буде проходити самодовільно зліва направо, оскільки для цього процесу $\Delta G < 0$. У протилежному випадку самодовільною буде зворотна реакція.

Закон діючих мас: константи рівноваги

Взаємозв'язок між хімічним потенціалом і складом хімічної системи надають відповідними константами з урахуванням варіативності опису рівноваги (K_p – парціальні тиски реагентів, K_p – відносні парціальні тиски, K_c – концентрації речовин, K_N – мольні частки речовин) :

$$\mu_i = \mu^0(T) + RT \ln p_i \quad K_p = \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

$$\mu_i = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b} \right)$$

$$\mu_i = \mu^0(T) + RT \ln c_i \quad K_c = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}$$

$$\mu_i = \mu^0(P, T) + RT \ln N_i \quad K_N = \frac{N_E^e \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}$$



Мольна частка речовини (N_i) - відношення числа молів речовини (n_i) до загального числа молів всіх компонентів

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Взаємозв'язок між константами рівноваги

- Якщо при проходженні реакції не відбувається зміни кількості молів газоподібних речовин, то

$$K_c = K_p = K_N$$

Для реакцій, що супроводжуються зміною числа молів газоподібних речовин, значення констант рівноваги, надані різними способами, різняться.

Зв'язок між ними легко встановити з використанням **рівняння**

Менделєєва-Клапейрона для суміші ідеальних газів:

$$P_i = C_i RT \text{ та } P_i = N_i P_{\text{заг}}$$

де P_i – парціальний тиск даного газу, Па; T – температура, К;

$P_{\text{заг}}$ – загальний тиск в системі, Па; R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль К); c_i і N_i – концентрація (моль/м³) і мольна частка,

Взаємозв'язок між константами рівноваги

- В результаті перетворень одержане рівняння має вигляд:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_N(P_{\text{заг.}})^{\Delta n},$$

де $\Delta n = n_2 - n_1$ – зміна числа моль газоподібних речовин у реакції (n_1 – число моль вихідних речовин; n_2 – число моль кінцевих речовин реакції). Числове значення константи рівноваги залежить від хімічної природи реагентів і температури, але не залежить від концентрації (P , N) реагуючих речовин. K_N залежить також від загального тиску в системі. Таким чином, K_p гетерогенного процесу містить парціальний тиск лише газоподібних учасників реакції.

- Значення константи хімічної рівноваги дозволяє відповісти на питання про напрямок перебігу хімічної реакції :
- якщо $K > 1$, то відповідно до рівняння ізотерми реакції можливе самодовільне проходження реакції зліва направо;
- якщо $K < 1$, то реакція буде проходити спонтанно у зворотному напрямку.

Ізотерма хімічної реакції (II)

- Раніше отримане рівняння ізотерми хімічної реакції ґрунтувалось на аналізі зміни енергії Гіббса. Якщо реакція проходить в ідеальному розчині, тобто при $V, T = \text{const}$, то віддаленість реакції від рівноваги визначається енергією Гельмгольца ΔF , і аналогічним шляхом можна отримати такі співвідношення:

$$\Delta F^0 = -RT \cdot \ln K_c = -RT \ln \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b};$$
$$K_c = \frac{C_D^d C_F^f}{C_A^a C_B^b} \quad \Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{C_D'^d C_E'^e}{C_A'^a C_B'^b}$$

- ΔF^0 – стандартна енергія Гельмгольца хімічної реакції.
- K_c – константа хімічної рівноваги, виражена через рівноважні концентрації C_i речовин, а C'_i – концентрації речовин у довільний момент часу.

Останнє рівняння - **рівняння ізотерми хімічної реакції**.

Ізотерма хімічної реакції

- Таким чином, рівняння ізотерми хімічної реакції дозволяє на підставі відомостей про нерівноважні парціальні тиски (концентрації) учасників хімічної реакції та значення константи рівноваги визначити напрямок хімічного процесу.
- Як підсумок визначимо, що за стандартними ізохорним та ізобарним потенціалами реакції можна розраховувати константу рівноваги реакції:

$$\Delta G^0 = - RT \cdot \ln K_p$$

$$\Delta F^0 = - RT \cdot \ln K_c$$

Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

- Для якісного визначення напрямку зрушення рівноваги в хімічній реакції використовують правило:
якщо система, що перебуває у стані рівноваги, зазнає впливу ззовні, тобто змінюються умови, за яких система перебувала у стані рівноваги, то у системі почнуться процеси, що послаблюють зовнішню дію.

Це правило являє собою

принцип Ле Шательє-Брауна.

Розглянемо вплив концентрації, температури й тиску на зсув хімічної рівноваги.



Анрі-Луї Ле-Шательє
(1850–1936)



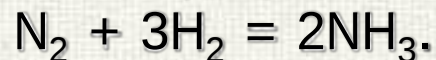
Фердинанд Браун

Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

1. Із виразу для константи рівноваги K_c можна зробити висновок, що **збільшення концентрації** продуктів реакції (D і E) призведе до збільшення швидкості зворотної реакції, тобто рівновага зрушиться в напрямку утворення вихідних речовин. Збільшення концентрацій вихідних речовин призведе до зсуву рівноваги в напрямку проходження прямої реакції.

Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

- 2. **При зміні загального тиску** в рівноважній суміші парціальні тиски всіх учасників реакції змінюються в однакову кількість разів. Якщо в реакції кількість молів газів не змінюється, то склад суміші залишиться рівноважним. Якщо кількість молів газів змінюється ($\Delta n \neq 0$), то склад суміші в результаті змінення тиску стане нерівноважним і почнеться хімічна реакція, а напрямок зсуву рівноваги залежить від того, збільшилась чи зменшилась кількість молекул газів. Наприклад, усі учасники реакції – гази:



Якщо збільшити тиск, рівновага порушиться, і повинні початись процеси, що приведуть до зменшення тиску. Тиск пропорційний кількості молекул, тому в результаті прямої реакції кількість молекул газів зменшується, а в зворотної – зростає. Отже, загальний тиск зменшиться, якщо рівновага зрушиться в напрямку прямої реакції.

При зменшенні загального тиску рівновага зміститься в напрямку зворотної реакції, що призводить до збільшення кількості газових молекул, тобто тиску.

Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу: рівняння Планка

Якщо розглянути перебіг реакції за допомогою K_N :

$$K_N = \frac{N_E^e \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}$$

та надати зв'язок з K_p , а саме: **$K_p = K_N P^{-\Delta n}$** , то після логарифмування і диференціювання за величиною загального тиску при сталій температурі одержимо **рівняння Планка**

$$(\partial \ln K_N / \partial P)_T = -\Delta n / P = -\Delta V / RT$$

де ΔV - зміна об'єму внаслідок реакції.

Таким чином, при $\Delta n > 0$ підвищення тиску веде до зменшення K_N , тобто зменшення об'єму – у відповідності до принципу Ле-Шательє

Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

3. Для встановлення напрямку зсуву рівноваги **при змінюванні температури** скористаємось рівнянням Гіббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p$$

Підставимо в нього рівняння ізотерми реакції

$$\Delta G = -RT \left(\ln K_p - \ln \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b} \right)$$

Значення поточних тисків P'_i від температури не залежать, тому:

$$-RT \left(\ln K_p - \ln \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b} \right) = \Delta H + T \left[-RT \left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p - R \ln K_p + R \ln \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b} \right]$$

або після скорочення

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

- Отримане рівняння має назву рівняння **ізобари хімічної реакції**

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

- Аналогічним шляхом отримуємо рівняння **ізохори хімічної реакції**:

$$\left(\frac{d \ln K_c}{dT}\right)_v = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

- Якщо відомі константа рівноваги при одній температурі і тепловий ефект реакції, то можна розрахувати константу рівноваги і при будь-якій температурі.