**Лекция 3. Химические равновесия**

3.1 Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа, константа равновесия

3.2 Уравнение изотермы химической реакции изохорно-изотермических процессов

3.3 Зависимость константы равновесия от температуры и давления

**3.1. Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа, константа равновесия**

На смещение химического равновесия влияют: а) температура; б) давление; в) концентрация; г) электрические и магнитные поля, другие факторы.

Химическая термодинамика позволяет количественно выразить эти влияния.

Пусть химическая реакция:

aA + bB → cC + dD.

протекает самопроизвольно в изобарно-изотермических условиях (p и T = const), причем А, В, С, D – идеальные газы. РА, РВ, РС, РD парциальное давление компонентов при протекании процесса практически не меняется. Тогда расчет энергии Гиббса для процесса будет следующий:

(3.1)

где энергия Гиббса.

Можно рассчитать энергию Гиббса по формуле:

(3.2)

Так как давление прямо пропорционально количеству вещества, а участники наших процессов газообразные вещества, расчеты будем проводить, используя давление. В изотермических условиях при Т = const для идеального газа:

. (3.3)

При p0 = 1 атм уравнение принимает вид:

(3.4)

Комбинируя уравнения (3.3) и (3.4) получим:

(3.5)

Индекс «нер.» в уравнении указывает, что давления компонентов равны их парциальным давлениям в неравновесной газовой смеси.

Уравнение (3.5) называется уравнением изотермы химической реакции, или **изотермой Вант-Гоффа.**

Если pA = pB =pC =pD = 1атм., то

∆GP,T = ∆G0T, (3.6)

где ∆G0T ‒ стандартное изменение энергии Гиббса.

При p= const и T= const (изобарно-изотермический процесс) в условиях термодинамического равновесия ∆GP,T = 0. В этом состоянии давления всех компонентов – равновесные, т.е.

(3.7)

Правая часть уравнения (3.7) зависит только от температуры Т. Следовательно, и левая часть является постоянной, т.е. константой при постоянной температуре. Она называется константой равновесия Кр.

(3.8)

Константа равновесия может быть выражена через равновесные давления компонентов:

(3.9)

Уравнение (3.9) является частным случаем изотермы химической реакции. Связь константы равновесия Кр с изменением энергии Гиббса показывает уравнение:

(3.10)

После оценки термодинамическим способом можно рассчитать константу равновесия, не проводя эксперимента по уравнению:

(3.11)

Если известна Кр, то можно оценить знак выражения в квадратных скобках последней формулы:

а) Первая величина в формуле (3.11) (меньше второй величины, тогда энергия Гиббса (∆Gp,T) меньше нуля, реакция самопроизвольно протекает слева направо;

б) Первая величина в формуле больше второй величины, ∆Gp,T > 0, протекает обратная химическая реакция;

в) Сумма в скобках равна нулю, ∆Gp,T = 0, имеет место состояние химического равновесия.

**3.2 Уравнение изотермы химической реакции изохорно-изотермических процессов**

При Т=const, и V=const (изохорно-изотермический процесс), константа равновесия (Кс) выражается через равновесные концентрации компонентов.

Так как полезная работа равна нулю (то расчет энергии Гельмгольца проводят по формуле:

(3.12)

где энергии Гельмгольца.

Для одного моля идеального газа уравнение (3.12) можно записать в следующем виде:

(3.13)

Проинтегрировав уравнение (3.13) в пределах от F0 до F и от V0 до V получим выражение:

. (3.14)

При исходной концентрации С0= 1моль/дм3 и С= 1моль/дм3 идеального газа:

(3.15)

По аналогии с уравнением (3.11) имеем:

(3.16)

где – изменение энергии Гельмгольца при стандартных условиях.

Уравнение (3.16) также называется уравнением **изотермы химической реакции**. В условиях химического равновесия при *∆FV,T* = 0:

(3.17)

выраженная через равновесные концентрации компонентов.

Полученные соотношения для констант Кр и Кс выражают **закон действующих масс Гульдберга и Вааге.**

Связь между Кр и Кс может быть установлена через уравнение состояния идеального газа:

(3.18)

следовательно (3.19)

*Кр = Кс*, когда химическая реакция идет без изменения числа молей в газовой фазе, т. е. при *c + d = a + b.*

Учитывая уравнение (3.17) получим

(3.20)

Из уравнения изотермы (3.9) следует, что

(3.21)

Уравнение (3.21) является частным случаем уравнения изотермы химической реакции.

Согласно изотерме химической реакции:

а) Если К < 1, , реакция не протекает самопроизвольно в стандартных условиях. Принципиальная осуществимость процесса определяется знаком ∆G (в таблицах приводится значение ∆G0);

б) ∆G0 0, можно сказать что, ∆G 0, тогда реакция невозможна при любых разумных составах исходных веществ и равновесие смещается в сторону распада химического соединения;

в) ∆G0 0, т.е. Кр очень велика и реакция осуществима не только в стандартных условиях, но и в любых других условиях.

**Расчет Кр по таблицам стандартных величин.**

Константа равновесия Кр может быть рассчитана из термодинамических данных при стандартных условиях по формуле:

(3.22)

При расчете константы равновесия возможны три случая приближения:

1) Если *∆Ср = 0*, тогда ограничиваются двумя первыми слагаемыми;

2) Если *∆Ср = ∆Ср298,* тогда

(3.23)

где

Величины Mo протабулированы (в зависимости от Т) в справочниках физико-химических величин.

3) ∆Ср – зависит от температуры и применяется первая расчетная формула (3.22).

Ниже приведены величины универсальной газовой постоянной R (в различных размерностях)

|  |  |
| --- | --- |
| 1) | 3) |
| 2) ; | 4) . |

**3.3. Зависимость константы равновесия от температуры и давления**

Для получения зависимости константы равновесия от температуры, уравнение изотермы (3.11) подставляют в уравнение Гиббса-Гельмгольца для изобарно-изотермического потенциала (3.24):

(3.24)

Учитывая, что в уравнение (3.11) величина от температуры не зависит, получим следующее выражение:

(3.25)

Подстановка последнего выражения и уравнения (3.11) в уравнение Гиббса-Гельмгольца даёт **уравнение изобары химической реакции**:

(3.26)

Аналогично можно получить уравнение **изохоры химической реакции** (3.27), подставляя уравнение (3.20) в уравнение Гиббса-Гельмгольца для изобарно-изотермического потенциала (3.24):

(3.27)

Оба уравнения (3.26) и (3.27) были выведены Вант –Гоффом. Из уравнения изобары химической реакции следует:

а) Если ∆Н < 0, реакция экзотермическая, Кр с ростом температуры уменьшается, а равновесие смещается справа налево;

б) Если ∆Н > 0, реакция эндотермическая, Кр растет с увеличением температуры, а равновесие смещается слева направо;

в) Если ∆Н = 0, то Кр не зависит от температуры.

При интегрировании последних уравнений нужно знать зависимость ∆Н и ∆U от температуры. При небольших изменениях температуры, ∆Н и ∆U – величины постоянные, получим:

(3.28)

(3.29)

где B и B' – постоянные интегрирования.

Если известны Кр для нескольких температур, то построив график в координатах можно определить тепловой эффект химической реакции и постоянную интегрирования.

**Влияние давления на химическое равновесие.**

Константа равновесия, выраженная через давление *Кр*, не зависит от общего давления в системе. Известно, что *Кс = Кр (RT)-∆n*, где *∆n* – изменение числа молей вещества при протекании реакции в газовой фазе. Следовательно, константа равновесия, выраженная через концентрацию *Кс*, не зависит от давления. Таким образом, для реакций, участники которых ведут себя как идеальные газы, *Кр* и *Кс* от давления не зависят. Однако, состав равновесной смеси может зависеть от давления. При изменении общего давления в равновесной смеси парциальные давления участников реакции изменяются в одинаковое число раз. Если *∆n,* состав смеси при изменении давления станет неравновесным, пойдет реакция и равновесие сместится. Выход продуктов реакции при равновесии удобно характеризовать величиной *КN*

(3.30)

где *N* – мольные доли участников реакции.

Связь между *Кр* и *КN* осуществляется через уравнение

(3.31)

где *р* – общее давление газовой смеси.

Если взять натуральный логарифм от обеих частей уравнения (3.31) и продифференцировать по общему давлению при *Т = const*, получим

(3.32)

где *∆V*  – изменение объема в результате реакции.

Таким образом, если ∆n > 0 повышение давления приводит к уменьшению *KN*, т. е. при повышении давления равновесие химической реакции смещается в сторону уменьшения объема (иллюстрация известного принципа Ле Шателье).