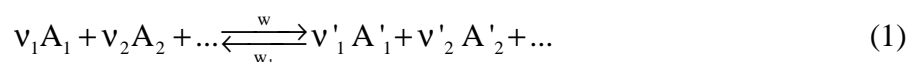


**План лекции:**

1. Константа равновесия химической реакции
2. Тепловой закон Нернста
3. Вопросы для дистанционного освоения лекции

**1. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

Рассмотрим случай гомогенной химической реакции, участниками которой являются газообразные вещества, обладающие свойствами идеальных газов:



Напомню, что величины со штрихом относятся к продуктам реакции, а без штриха к реагентам. Символом  $v$  обозначаются стехиометрические коэффициенты реакции, а символом  $A$  – названия веществ участвующих в химическом процессе.

С молекулярно-кинетической точки зрения скорость реакции пропорциональна числу столкновений молекул, причём в элементарных актах столкновения могут участвовать как разные молекулы, так и молекулы одного вида. Исходя из этого, выражения для скорости прямой и обратной химической реакции можно записать, так:

$$\begin{aligned} w &= K [A_1]^{v_1} [A_2]^{v_2} \dots \\ w_1 &= K_1 [A'_1]^{v'_1} [A'_2]^{v'_2} \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Символом  $[ ]$  обозначается молярная концентрация соответствующего вещества, моль/м<sup>3</sup>.  $K$  и  $K_1$  – константы скорости реакций, зависящие от химической природы веществ, температуры, присутствия катализаторов и других факторов.

Уравнения (2) дают математическую форму закона действующих масс, который может быть сформулирован следующим образом: **химическое действие вещества пропорционально его активной массе (в случае гомогенной газовой реакции – концентрации).**

Очевидно, что при химическом равновесии  $w = w_1$  и, следовательно,  $K [A_1]^{v_1} [A_2]^{v_2} \dots = K_1 [A'_1]^{v'_1} [A'_2]^{v'_2} \dots$ , откуда:

$$K_c = \frac{K_1}{K} = \frac{[A_1]^{v_1} [A_2]^{v_2} \dots}{[A'_1]^{v'_1} [A'_2]^{v'_2} \dots} \quad (3)$$

Величина  $K_c$  называется **константой равновесия**, и для данной идеально-газовой реакции – **зависит от температуры**. Константа равновесия, определяется либо экспериментально, либо расчетным путем. Уравнение (3) является универсальным. Для одних и тех же внешних условий значение  $K_c$  для конкретной реакции неизменно.

Если в объем, в котором происходит химическая реакция, добавить некоторое количество одного или нескольких реагентов или изменить температуру, то равновесие может быть нарушено. В этом случае возникший вновь химический процесс, направленный на восстановление нарушенного химического равновесия, следует **правилу Ле Шателье-Брауна: каждое изменение одного из факторов равновесия вызывает**

превращение системы в таком направлении, что фактор, нарушивший равновесие, стремится к своему первоначальному значению. Например, если увеличить температуру реагентов, то возникший химический процесс будет идти с поглощением теплоты; если добавить в смесь некоторое количество одного из реагентов, то возможная реакция будет направлена в сторону уменьшения количества этого реагента.

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую в газовой фазе при низком давлении. В этом случае состояние газовой смеси должно описываться уравнением Менделеева – Клапейрона. Обозначив число молей каждого реагента  $M_i$ , тогда из уравнения состояния следует:

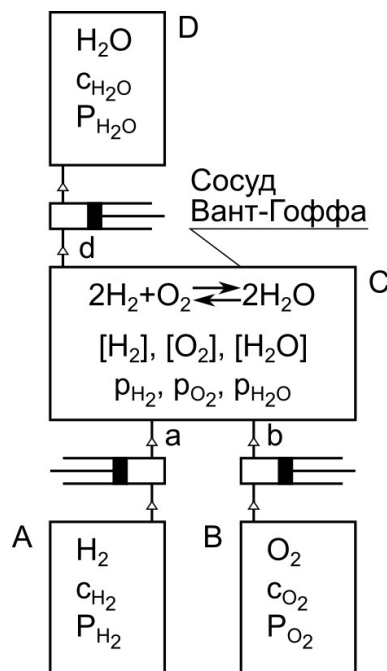
$$p_i V = M_i \mathcal{R}T \rightarrow p_i = [A_i] \mathcal{R}T \rightarrow [A_i] = \frac{p_i}{\mathcal{R}T}, \text{ моль / м}^3. \quad (4)$$

Используя соотношения (3) и (4) можно получить:

$$K_c = \frac{K_1}{K} = \frac{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2} \dots}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2} \dots} (\mathcal{R}T)^{\Delta v} = K_p (\mathcal{R}T)^{\Delta v}, \quad (5)$$

где  $p_i$  – парциальные давления,  $K_p$  – константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления реагентов, а  $\Delta v$  – изменение количества молей при протекании химической реакции слева на право. В случае идеально-газовой реакции, протекающей без изменения числа молей,  $K_p = K_c$ .

Получим связь между константами химических реакций и минимумом характеристической функции методом Вант-Гоффа. Рассмотрим метод Вант-Гоффа на примере идеально газовой, термодинамически обратимой реакции:



Представим себе следующую схему. В сосудах А, В и D находятся чистые вещества  $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$  при давлениях, соответственно,  $p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, p_{\text{H}_2\text{O}}$  концентрациями  $c_{\text{H}_2}, c_{\text{O}_2}, c_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Эти давления и концентрации в общем случае являются неравновесными в отношении рассматриваемой реакции.

Кроме того, имеется сосуд с полупроницаемыми перегородками, именуемый иногда ящиком (сосудом) Вант-Гоффа. Полупроницаемая перегородка *a* пропускает только водород, перегородка *b* – только кислород, *d* – только водяной пар. В сосуде Вант-Гоффа водород, кислород и водяной пар находятся в состоянии равновесия с соответствующими равновесными давлениями  $p_{H_2}, p_{O_2}, p_{H_2O}$  и концентрациями  $[H_2], [O_2], [H_2O]$ .

**Если, не нарушая равновесия в сосуде Вант-Гоффа, вводить в него весьма малыми порциями при параметрах, соответствующих параметрам компонентов, смеси  $H_2$  и  $O_2$ , и выводить  $H_2O$ , то можно представить себе термодинамически обратимую реакцию.** В схеме необходимо предусмотреть три цилиндра с поршнями, с помощью которых производится обратимое сжатие (или расширение) составляющих реакции.

Представим себе следующий термодинамически обратимый интегральный **изохорно-изотермический процесс**. В ящик Вант-Гоффа обратимо (мелкими порциями) вводятся 2 моля  $H_2$  и 1 моль  $O_2$  и из него выводится 2 моля  $H_2O$ .

Очевидно, что при этом необходимо провести обратимое изотермическое расширение двух молей  $H_2$  и одного моля  $O_2$  от начальных давлений до конечных  $p_{H_2}, p_{O_2}$  и сжатие двух молей  $H_2O$  от  $p_{H_2O}$  до  $p_{H_2O}$ . В результате будет получена работа  $L$ , равная алгебраической сумме трёх работ, соответствующих трем названным процессам, и представляющая собой максимальную работу (все процессы термодинамически обратимы), в которую не входит работа против внешнего давления (суммарный объем системы остается неизменным, а поршни возвращаются в исходное положение). **Как показано в Лекции № 11, эта работа равна уменьшению свободной энергии системы. Для изотермического процесса получим:**

$$L_{V,T} = \mathfrak{R}T \left( 2 \ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2}} + \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}} - 2 \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}} \right). \quad (7)$$

Поскольку давления пропорциональны концентрациям:

$$L_{V,T} = \mathfrak{R}T \left( \ln \left( \frac{c_{H_2}}{[H_2]} \right)^2 + \ln \frac{c_{O_2}}{[O_2]} - \ln \left( \frac{c_{H_2O}}{[H_2O]} \right)^2 \right) = \mathfrak{R}T \left( \ln \frac{c_{H_2}^2 c_{O_2}}{c_{H_2O}^2} - \ln \frac{[H_2]^2 [O_2]}{[H_2O]^2} \right). \quad (8)$$

Далее с учётом определения константы равновесия химической реакции (3) получим:

$$L_{V,T} = \mathfrak{R}T \left( \ln \frac{c_{H_2}^2 c_{O_2}}{c_{H_2O}^2} - \ln K_c \right). \quad (9)$$

Важно отметить, что на основании сделанных рассуждений можно заключить независимо от молекулярно-кинетических представлений о скорости реакции, что значение  $K_c$  для данной реакции и заданных условий её протекания постоянно, так как всегда постоянна работа, полученная в обратимом процессе для заданных условий.

Для общего случая химической реакции (1):

$$L_{V,T} = \mathfrak{R}T \left( \ln \frac{c_{A_1}^{v_1} c_{A_2}^{v_2} \dots}{c_{A_1}^{v'_1} c_{A_2}^{v'_2} \dots} - \ln K_c \right) = \mathfrak{R}T \left( \sum_{i=1}^m v_i \ln c_i - \ln K_c \right) \quad (10)$$

Данное уравнение можно представить и через константу равновесия  $K_p$  :

$$L_{v,T} = \mathcal{R}T \left( \sum_{i=1}^m \nu_i \ln P_i - \ln K_p \right) \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11), дают зависимость между максимальной работой и константами равновесия для изохорно-изотермического процесса, однако для практических расчетов наибольший интерес представляют соотношения для **изобарно-изотермического процесса**.

Для того чтобы представить себе обратимую изобарно-изотермическую реакцию, сосуды А, В и D нужно снабдить поршнями, превратив их в емкости не постоянного объема, а постоянного давления. В этом случае уравнение для L необходимо дополнить слагаемыми, учитывающими работу, связанную с изменением объема сосудов. В итоге для **изобарно-изотермического процесса**:

$$\boxed{L_{p,T} = \mathcal{R}T \left( \sum_{i=1}^m \nu_i \ln c_i - \ln K_c \right); \quad L_{p,T} = \mathcal{R}T \left( \sum_{i=1}^m \nu_i \ln P_i - \ln K_p \right)} \quad (12)$$

Сравнивая уравнения (10), (11) и (12) можно заметить, что они не отличаются друг от друга. Однако из этого вовсе не следует, что значения  $L_{v,T} = L_{p,T}$  для одной и той же системы. Нельзя забывать, что значения неравновесных концентраций и парциальных давлений в уравнениях (10), (11) и (12) могут быть различны.

Часто максимальная работа реакции определяется для случая, когда:

$$\sum_{i=1}^m \nu_i \ln c_i = 0; \quad \sum_{i=1}^m \nu_i \ln P_i = 0, \quad (13)$$

т.е.  $c_i = 1$ ,  $P_i = 1$ , тогда:

$$\boxed{L_{p,T} = -\mathcal{R}T \ln K_c; \quad L_{p,T} = -\mathcal{R}T \ln K_p} \quad (14)$$

## 2. ТЕПЛОВОЙ ЗАКОН НЕРНСТА

Поскольку изменение термодинамического потенциала на пути к состоянию химического равновесия, равное максимальной работе за вычетом работы против внешнего давления, однозначно связано с константами равновесия, для практических расчетов весьма важно располагать значениями либо термодинамического потенциала, либо констант равновесия.

Экспериментальное определение констант равновесия с достаточно высокой степенью точности является делом весьма непростым. Так как, с одной стороны, требуется определить значения констант равновесия в широком диапазоне температур, в том числе при весьма высоких температурах, и, с другой стороны, измерения концентраций и парциальных давлений при высоких температурах весьма затруднительны, то чаще всего прибегают к так называемому замораживанию реакции. Из опыта известно, что при низких температурах химические реакции протекают очень медленно. Многие реакции практически останавливаются уже при умеренных, близких к комнатной температурах. Поэтому если химически реагирующую смесь газов, находящуюся в равновесном состоянии при высокой температуре, быстро охладить, то состав этой смеси в течение длительного времени будет оставаться практически неизменным. Этот прием и называется замораживанием реакции.

Однако, учитывая большие экспериментальные трудности непосредственного и точного определения констант равновесия, предпочтение оказывают нахождению значений термодинамического потенциала. Для практических расчетов требуется знать не абсолютное значение потенциала, а разности его значений; например, для **изобарно-изотермической реакции**.

$$\Phi_1 - \Phi_2 = L_{p,T} = \underbrace{H_1 - H_2}_{-Q_p} - T(S_1 - S_2), \quad (15)$$

где:  $S_1, S_2$  – суммарные значения энтропии при температуре  $T$ , соответственно, для исходных веществ и продуктов реакции.

При экспериментальном определении первого слагаемого правой части уравнения (15), теплового эффекта реакции сколько-нибудь существенных трудностей не возникает. Значения тепловых эффектов реакции известны в широком диапазоне температур. На рассмотрении второго слагаемого правой части уравнения следует остановиться более подробно.

Очевидно, что  $S_1, S_2$  могут быть представлены выражениями:

$$\begin{aligned} S_1 &= S_{1,0} + \int_0^T \frac{c_1}{T} dT \\ S_2 &= S_{2,0} + \int_0^T \frac{c_2}{T} dT \end{aligned}, \quad (16)$$

где  $S_{1,0}$  и  $S_{2,0}$  относятся к температуре 0 К. Для того чтобы вычислить значения энтропии по этим уравнениям нужно знать характер зависимости теплоемкости от температуры при  $T \rightarrow 0$ . Если бы при  $T = 0$  К теплоемкость все еще оставалась конечной величиной, то использование уравнений оказалось бы невозможным: при  $T = 0$  К интеграл имел бы бесконечно большое значение. Эксперимент не может дать прямого ответа на вопрос о теплоемкости при  $T = 0$  К, так как теплоемкости хотя и измерялись при весьма низких температурах, очень близких к абсолютному нулю, но никогда не определялись экспериментально при  $T = 0$  К. Как будет видно из дальнейшего, этого нельзя сделать в принципе.

Кроме того, нужно знать константы интегрирования  $S_{1,0}$  и  $S_{2,0}$  уравнений (16). В тех случаях, когда речь идет о веществе неизменного химического состава, для определения разности энтропий, связанной с изменением параметров вещества, нет необходимости знать константу интегрирования, так как она при вычислении исключается. Но при химических процессах константы интегрирования по своему значению различны, так как относятся к различным с точки зрения химического состава веществам.

Заслуга немецкого химика В. Нернста заключается в том, что он выдвинул предположение, в дальнейшем подтвержденное практикой и получившее наименование **закона Нернста**, позволяющее определять абсолютные (отсчитанные от 0 К) значения энтропии веществ. Нернст пришел к выводу о том, что **вблизи абсолютного нуля температуры энтропии всех веществ, находящихся в равновесном состоянии, становятся неизменными и равными между собой**.

Нетрудно убедиться в том, что закон Нернста снимает отмеченные выше трудности, связанные с решением уравнений. Действительно, из закона Нернста следует, что поскольку  $S$  вблизи  $T = 0$  К не изменяется, производные:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} = 0 \rightarrow c_p = 0$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} = 0 \rightarrow c_v = 0$$
(17)

Этот вывод согласуется с многочисленными данными по определению теплоемкостей при температуре, близкой к абсолютному нулю, и, в частности, с формулой Дебая, согласно которой при достаточно низких температурах (порядка 20 К и ниже) значения теплоемкостей пропорциональны абсолютной температуре в третьей степени.

Из закона Нернста непосредственно следует, что  $S_{1,0} = S_{2,0}$ . В дальнейшем Планк показал, что значения констант не только равны между собой, но и равны нулю. Планк дал более общую формулировку закона Нернста: **энтропии всех тел конечного объема, имеющих однородный состав, безгранично уменьшаются при температуре, стремящейся к абсолютному нулю.**

Для вычисления значения  $K_p$  нередко используется расчетная формула Планка:

$$\ln K_p = \frac{1}{\mathfrak{R}} \left( \frac{Q_{p0}}{T} - \frac{H_1^* - H_2^*}{T} + S_1 - S_2 \right)$$
(18)

**Значение закона Нернста** выходит за рамки расчетных интересов. Из положения о том, что энтропия вещества вблизи абсолютного нуля температуры в любом процессе не может претерпевать изменений, следует, что вещества в этой области температур не способны к теплообмену. Это позволило Нернсту сформулировать свой закон иначе: **невозможно охладить вещество до температуры абсолютного нуля путём отвода теплоты; абсолютный нуль не достижим.** Закон Нернста, как мы отмечали ранее, носит название **третьего начала термодинамики.**

### 3. ВОПРОСЫ ДЛЯ ДИСТАНЦИОННОГО ОСВОЕНИЯ ЛЕКЦИИ

1. Дайте определение константы равновесия химической реакции.

Ответ:

2. Запишите правило Ле Шателье-Брауна.

Ответ:

3. Запишите формулу для определения константы равновесия идеально-газовой химической реакции при изменении числа молей в ходе реакции.

Ответ:

4. Запишите связь максимальной работы изохорно-изотермической химической реакции через константу равновесия.

Ответ:

5. Сформулируйте тепловой закон Нернста.

Ответ:

Фамилия Имя Отчество:

Группа:

Подпись:

Дата: