Химично равновесие

четвърта лекция по
физикохимия

Парциални моларни величини

термодинамични величини: U, H, S, V, G, F $\left\{\begin{array}{l}\text{функции на състоянието} \\ \text{екстензивни величини}\end{array}\right.$

моларни величини: u, h, s, v, g, f
(тд функция, дефинирана за 1 mol
чисто вещество)

$\left\{\begin{array}{l}\text{еднокомпонентни системи} \\ \text{интензивни величини} \\ \text{константи при p,T = const}\end{array}\right.$

$$X = n.x$$

парциални моларни величини: $\bar{u}, \bar{h}, \bar{s}, \bar{v}, \bar{g}, \bar{f}$
(приноса в изменението на тд функция при
внасяне на 1 mol вещество към система с
постоянни останали параметри)

$\left\{\begin{array}{l}\text{многокомпонентни системи} \\ \text{интензивни величини} \\ \text{зависят от състава}\end{array}\right.$

$$X = \sum_{i=1}^{n} n_i.\bar{x}_i$$

$$\bar{u}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} \quad \bar{h}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} \quad \bar{s}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} \quad \bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}$$

Парциални моларни величини

Пример: обем на двукомпонентна хомогенна система

$$V = f(p, T, n_A, n_B)$$

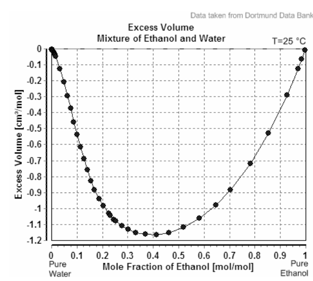
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n_A,n_B} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_A,n_B} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A} dn_B$$

при p и T = const $\quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A} dn_B$

$$dV = \bar{v}_A dn_A + \bar{v}_B dn_B$$

$$\int_0^V dV = \bar{v}_A \int_0^{n_A} dn_A + \bar{v}_B \int_0^{n_B} dn_B$$

$$V = \bar{v}_A n_A + \bar{v}_B n_B$$



Пример: $\quad v_{H_2O} = 18 cm^3$

$$\bar{v}_{H_2O\,в\,C_2H_5OH} = 14 cm^3$$

Парциални моларни величини

$$V = \bar{v}_A n_A + \bar{v}_B n_B$$

$$dV = \bar{v}_A dn_A + n_A d\bar{v}_A + \bar{v}_B dn_B + n_B d\bar{v}_B$$

Обаче, $\quad dV = \bar{v}_A dn_A + \bar{v}_B dn_B$

Следователно, $\quad n_A d\bar{v}_A + n_B d\bar{v}_B = 0 \quad \big| : (n_A + n_B)$

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$N_A d\bar{v}_A + N_B d\bar{v}_B = 0$$

$\boxed{N_A d\bar{x}_A + N_B d\bar{x}_B = 0}$ уравнение на Гибс - Дюхем

$$d\bar{x}_A = -\frac{N_B}{N_A} d\bar{x}_B$$

Пример : $\quad N_A = 0{,}2$ и $N_B = 0{,}8$

$$d\bar{x}_A = -\frac{0{,}8}{0{,}2} d\bar{x}_B = -4 d\bar{x}_B$$

Всяка промяна в парциалното свойство на компонента А ще води до 4-кратна промяна в парциалното свойство на компонента В.

Химичен потенциал

изобарно-изотермен потенциал на двукомпонентна хомогенна система

$$G = f(p, T, n_A, n_B)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_A,n_B} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_A,n_B} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A} dn_B$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}$$ **химичен потенциал**

Изменението на G при прибавянето на 1 mol от i-тия компонент при постоянни p, T и n_j (голям обем на системата).

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

при p и T = const

$$dG_{p,T} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$\int_0^G dG_{p,T} = \mu_A \int_0^{n_A} dn_A + \mu_B \int_0^{n_B} dn_B$$

$$G_{p,T} = \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

$$G_{p,T} = \sum_{i=1}^{n} \mu_i n_i$$

Химичен потенциал

- критерий за посоката на процесите $\Delta\mu < 0$
- критерий за равновесие $\Delta\mu = 0$

Химичен потенциал в еднокомпонентни системи

$\mu_\alpha < \mu_\beta$ фазов преход $\beta \rightarrow \alpha$ $\mu_\alpha = \mu_\beta$ равновесие

Химичен потенциал в многокомпонентни системи

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v \Rightarrow d\mu = vdp$$

$$pv = RT \Rightarrow v = \frac{RT}{p}$$

$$d\mu = \frac{RT}{p} dp$$

$$\int_{\mu^\circ}^{\mu} d\mu = RT \int_1^p \frac{dp}{p}$$

$$\mu - \mu^o = RT(\ln p - \ln 1)$$

$$\mu = \mu^o + RT \ln p$$

идеален газ

$$\mu = \mu^o + RT \ln f$$

реален газ

$$\mu = \mu^o + RT \ln N$$

идеален разтвор

$$\mu = \mu^o + RT \ln a$$

реален разтвор

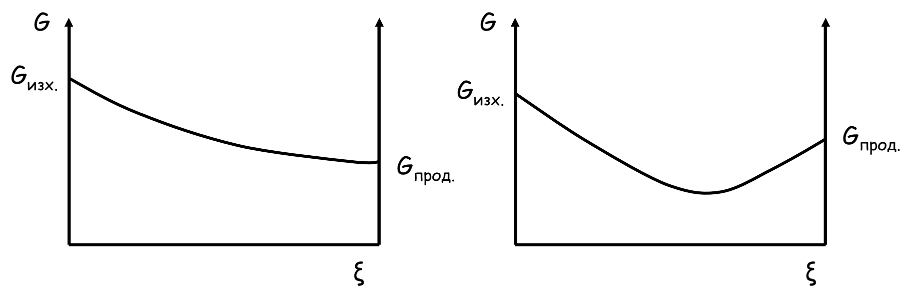
Обратими реакции

необратима химична реакция

$4Na + O_2 \rightarrow 2Na_2O$

обратима химична реакция

$CH_3COOH \Leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$



ξ – степен на извършване на реакцията

Степен на извършване на реакцията ξ

Степента на извършване на реакцията ξ е количествена мярка за извършването на реакцията. Дефинира се чрез изменението в броя молове на реагиращите вещества или реакционни продукти, отнесено към 1 mol вещество. ξ има измерение на количество (mol) или концентрация (mol/l) и приема стойности от 0 до +∞ (обикновено до няколко mol).

$$\xi = \pm \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \pm \frac{n_2 - n_1}{\nu_i}$$

Δn_i – изменението в броя на моловете на i-тия компонент в хода на реакцията от n_1 до n_2 в единица обем;
ν_i – стехиометричния коефициент на i-тия компонент.

При безкрайно малко изменение на n_i:

$$d\xi = \pm \frac{dn_i}{\nu_i}$$

$$dn_i = \pm \nu_i d\xi$$

Степен на извършване на реакцията ξ

Пример. При стайна t° в присъствие на катализатор са смесени 2 mol H_2 и 2 mol O_2. Реакцията протича докрай и се получава H_2O. Намерете максималната степен на извършване на реакцията и количеството на получената H_2O.

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

$$H_2 \quad n_1 = 2mol \quad n_2 = 0mol \quad \xi(H_2) = -\frac{0-2}{2} = 1mol$$

$$O_2 \quad n_1 = 2mol \quad n_2 = 0mol \quad \xi(O_2) = -\frac{0-2}{1} = 2mol$$

Максималната степен на извършване на реакцията ξ_{max} е 1 mol, поради изчерпване на H_2.

$$H_2O \quad n_1 = 0mol \quad n_2 = xmol \quad \xi(H_2O) = \frac{x-0}{2} = 1mol \Rightarrow x = 2mol$$

$$O_2 \quad n_1 = ymol \quad n_2 = 0mol \quad \xi(O_2) = -\frac{0-y}{1} = 1mol \Rightarrow y = 1mol$$

При смесване на 2 mol H_2 и 2 mol O_2 са взаимодействали 2 mol H_2 и 1 mol O_2 и са се получили 2 mol H_2O. 1 mol O_2 е останал нереагирал.

Химично равновесие

$$A \rightarrow B$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$dG = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$$

$$d\xi = \pm\frac{dn_i}{\nu_i}$$

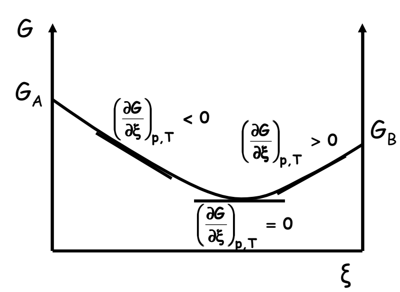
$$dn_i = \pm\nu_i d\xi$$

p и T = const $\quad \frac{dG}{d\xi} = \mu_B - \mu_A$ **или** $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$

$$\mu_A > \mu_B \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} < 0 \Rightarrow A \rightarrow B$$

$$\mu_A < \mu_B \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} > 0 \Rightarrow A \leftarrow B$$

$$\mu_A = \mu_B \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 0 \Rightarrow A \Leftrightarrow B$$



Химично равновесие

Химичното равновесие е състояние на химичната система, при което скоростите на правата и обратната реакция **се изравняват**, а концентрациите (активностите, наляганията, летливостите) на реагиращите вещества и на реакционните продукти остават **непроменени** във времето.

При определени външни условия в една система се установява само **едно** равновесно състояние, което не зависи от посоката на реакцията за неговото достигане. Химичното равновесие е **двупосочно**.

При промяна на външните условия химичното равновесие се нарушава. В системата може да протече химична реакция както в права, така и в обратна посока. Реакцията протича до установяването на ново равновесно състояние. Химичното равновесие е **подвижно**.

Равновесна константа

химична реакция в реален разтвор

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$$

$$\Delta G_{p,T} = G_{прод.} - G_{изх.}$$

$$G_{p,T} = \sum_{i=1}^{n} n_i \mu_i$$

$$\Delta G_{p,T} = \left(\sum_{i=1}^{n} n_i \mu_i\right)_{прод.} - \left(\sum_{i=1}^{n} n_i \mu_i\right)_{изх.}$$

$$\Delta G_{p,T} = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

$$\Delta G_{p,T} = (c\mu_C^o + cRT\ln a_C + d\mu_D^o + dRT\ln a_D) - (a\mu_A^o + aRT\ln a_A + b\mu_B^o + bRT\ln a_B)$$

$$\Delta G_{p,T} = (c\mu_C^o + d\mu_D^o - a\mu_A^o - b\mu_B^o) + RT\ln\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^o + RT\Delta\ln a$$

$$\text{при равновесие} \quad \Delta G_{p,T} = \Delta G^o + RT\Delta\ln a_{равн.} = 0$$

$$\Delta G^o = -RT\Delta\ln a_{равн.} = -RT\ln K_a$$

$$K_a = \frac{(a_C^c)_{равн.}(a_D^d)_{равн.}}{(a_A^a)_{равн.}(a_B^b)_{равн.}}$$

Равновесна константа

идеална газова система
$$K_p = \frac{\left(p_C^c\right)_{равн.}\left(p_D^d\right)_{равн.}}{\left(p_A^a\right)_{равн.}\left(p_B^b\right)_{равн.}}$$

$\gamma = f\,(T, \varepsilon, r, C, z)$

реална газова система
$$K_f = \frac{\left(f_C^c\right)_{равн.}\left(f_D^d\right)_{равн.}}{\left(f_A^a\right)_{равн.}\left(f_B^b\right)_{равн.}} = \frac{\gamma_C^c\left(p_C^c\right)_{равн.}\gamma_D^d\left(p_D^d\right)_{равн.}}{\gamma_A^a\left(p_A^a\right)_{равн.}\gamma_B^b\left(p_B^b\right)_{равн.}} = \frac{\gamma_C^c\gamma_D^d}{\gamma_A^a\gamma_B^b}K_p$$

идеален разтвор
$$K_c = \frac{\left(c_C^c\right)_{равн.}\left(c_D^d\right)_{равн.}}{\left(c_A^a\right)_{равн.}\left(c_B^b\right)_{равн.}}$$

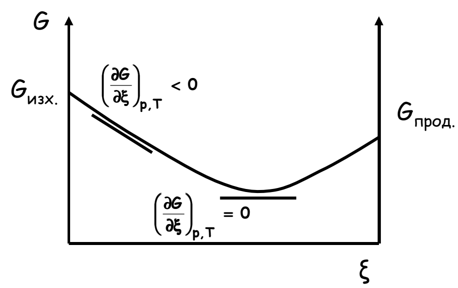
реален разтвор
$$K_a = \frac{\left(a_C^c\right)_{равн.}\left(a_D^d\right)_{равн.}}{\left(a_A^a\right)_{равн.}\left(a_B^b\right)_{равн.}} = \frac{\gamma_C^c\left(c_C^c\right)_{равн.}\gamma_D^d\left(c_D^d\right)_{равн.}}{\gamma_A^a\left(c_A^a\right)_{равн.}\gamma_B^b\left(c_B^b\right)_{равн.}} = \frac{\gamma_C^c\gamma_D^d}{\gamma_A^a\gamma_B^b}K_c$$

Равновесната константа **зависи** от:
- природата на реагиращите вещества
- температурата T

Равновесната константа **не зависи** от:
- началните концентрации на изходните вещества
- присъствието на катализатори

Химичен афинитет

Способността на веществата да взаимодействат помежду си се нарича химичен афинитет или химично сродство.



Химичният афинитет A показва скоростта, с която се изменя G в хода на химичната реакция.

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$$

Химичният афинитет е:
- положителен – при спонтанно взаимодействие
- нула – при равновесие.

Отрицателен химичен афинитет няма физичен смисъл.

Химичният афинитет е най-висок в началото на реакцията ($\xi = 0$) и в хода на реакцията намалява до нула. Той е функция на състоянието и е критерий за посоката на процесите и за достигането на равновесно състояние.

Уравнение на реакционната изотерма

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^{o} + RT\Delta \ln a$$

$$\Delta G^{o} = -RT\ln K_a$$

$$\boxed{\Delta G_{p,T} = -RT\ln K_a + RT\Delta \ln a = RT(\Delta \ln a - \ln K_a)}$$

$$\Delta \ln a = \frac{a_{прод.}}{a_{изх.}}$$

$\left.\begin{matrix} a_{прод.} \downarrow \\ a_{изх.} \uparrow \end{matrix}\right\} \Delta \ln a \downarrow$ $\quad \Delta \ln a < \ln K_a \quad \Delta G_{p,T} < 0 \quad aA + bB \rightarrow cC + dD$

реакцията протича спонтанно в права посока

$\Delta \ln a = \ln K_a \quad \Delta G_{p,T} = 0 \quad aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$

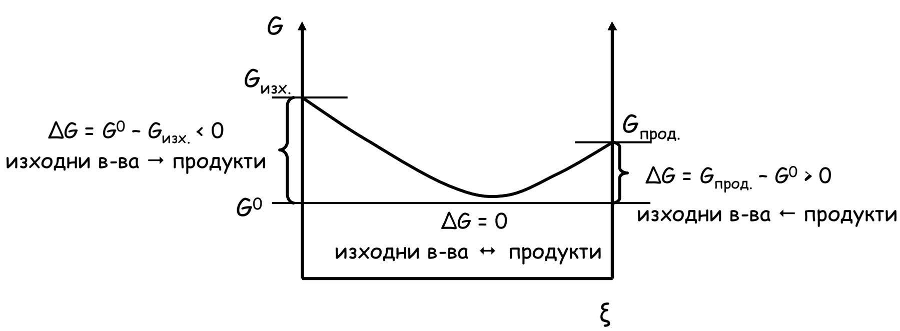
равновесно състояние

$\left.\begin{matrix} a_{прод.} \uparrow \\ a_{изх.} \downarrow \end{matrix}\right\} \Delta \ln a \uparrow$ $\quad \Delta \ln a > \ln K_a \quad \Delta G_{p,T} > 0 \quad aA + bB \leftarrow cC + dD$

реакцията протича спонтанно в обратна посока

Уравнение на реакционната изотерма

Графично представяне



Уравнение на реакционната изотерма

Пример: Да се пресметне ΔG за реакцията: $N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3$ за две различни температури, 25°C (298°K) и 227°C (500°K), и да се определи посоката на реакцията, ако са дадени:

$\Delta H^0_f(H_2) = 0$	$S^0(H_2) = 130{,}6$ J/mol.K
$\Delta H^0_f(N_2) = 0$	$S^0(N_2) = 191{,}5$ J/mol.K
$\Delta H^0_f(NH_3) = -46{,}19$ kJ/mol	$S^0(NH_3) = 192{,}5$ J/mol.K

Допускане: ТД функции са независими от Т.

Решение:

$$\Delta G = \sum G_{\text{прод.}} - \sum G_{\text{изх.}}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0_{298°K} = \left(\sum \Delta H^0_{f,\text{прод.}} - \sum \Delta H^0_{f,\text{изх.}}\right) - T\left(\sum S^0_{\text{прод.}} - \sum S^0_{\text{изх.}}\right)$$

$$\Delta G^0_{298°K} = (-2.46190 - (0 + 3.0)) - 298(2.192{,}5 - (191{,}5 + 3.130{,}6))$$

$$\Delta G^0_{298°K} = -33287 J/mol = -33{,}29 kJ/mol \qquad N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

$$\Delta G_{500°K} = (-2.46190 - (0 + 3.0)) - 500(2.192{,}5 - (191{,}5 + 3.130{,}6))$$

$$\Delta G_{500°K} = +6770 J/mol = +6{,}77 kJ/mol \qquad N_2 + 3H_2 \leftarrow 2NH_3$$

Уравнение на реакционната изобара

$$\Delta G = \Delta H + T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p \qquad \text{за изобарен процес}$$

$$(const)' = 0$$
$$(x)' = 1$$

$$\Delta G = RT\Delta \ln p - RT \ln K_p$$

$$(\Delta G)' = (RT\Delta \ln p)' - (RT \ln K_p)' =$$
$$= (R)' T\Delta \ln p + R(T)'\Delta \ln p + RT(\Delta \ln p)'$$
$$- (R)' T \ln K_p - R(T)' \ln K_p - RT(\ln K_p)' =$$
$$= 0 + R\Delta \ln p + 0 - 0 - R \ln K_p - RT\left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right]_p$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p = R\Delta \ln p - R \ln K_p - RT\left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right]_p$$

$$\cancel{\Delta G} = \Delta H + RT\cancel{\Delta} \ln p - RT \cancel{\ln} K_p - RT^2\left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right]_p$$

$$\Delta H = RT^2\left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right]_p$$

$$p = const \qquad \boxed{\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}}$$

ендотермна реакция $\Delta H > 0$

$$\frac{\Delta H}{RT^2} > 0 \Rightarrow \frac{d \ln K_p}{dT} > 0 \Rightarrow \begin{matrix} T\uparrow & \ln K_p \uparrow & \rightarrow \\ T\downarrow & \ln K_p \downarrow & \leftarrow \end{matrix}$$

екзотермна реакция $\Delta H < 0$

$$\frac{\Delta H}{RT^2} < 0 \Rightarrow \frac{d \ln K_p}{dT} < 0 \Rightarrow \begin{matrix} T\uparrow & \ln K_p \downarrow & \leftarrow \\ T\downarrow & \ln K_p \uparrow & \rightarrow \end{matrix}$$

Уравнение на реакционната изохора

$$\Delta F = \Delta U + T\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_V$$ за изохорен процес

$(const)' = 0$

$(x)' = 1$

$$\Delta F = RT\Delta \ln c - RT\ln K_c$$

$$(\Delta F)' = (RT\Delta \ln c)' - (RT\ln K_c)' =$$
$$= (R)'T\Delta \ln c + R(T)'\Delta \ln c + RT(\Delta \ln c)'$$
$$- (R)'T\ln K_c - R(T)'\ln K_c - RT(\ln K_c)' =$$
$$= 0 + R\Delta \ln c + 0 - 0 - R\ln K_c - RT\left[\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right]_V$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_V = R\Delta \ln c - R\ln K_c - RT\left[\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right]_V$$

$$\Delta F = \Delta U + RT\Delta \ln c - RT\ln K_c - RT^2\left[\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right]_V$$

$$\Delta U = RT^2\left[\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right]_V$$

$$V = const \qquad \boxed{\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}}$$

ендотермна реакция $\Delta U > 0$

$$\frac{\Delta U}{RT^2} > 0 \Rightarrow \frac{d\ln K_c}{dT} > 0 \Rightarrow \begin{matrix} T\uparrow & \ln K_c \uparrow & \rightarrow \\ T\downarrow & \ln K_c \downarrow & \leftarrow \end{matrix}$$

екзотермна реакция $\Delta U < 0$

$$\frac{\Delta U}{RT^2} < 0 \Rightarrow \frac{d\ln K_c}{dT} < 0 \Rightarrow \begin{matrix} T\uparrow & \ln K_c \downarrow & \leftarrow \\ T\downarrow & \ln K_c \uparrow & \rightarrow \end{matrix}$$

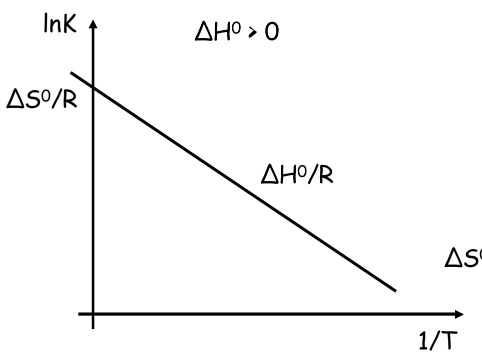
Уравнение на Вант Хоф

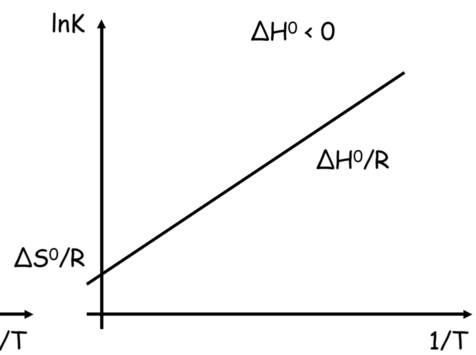
$$\Delta G^o = -RT\ln K$$
$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

$$-RT\ln K = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

$$\boxed{\ln K = -\frac{\Delta H^o}{R}\cdot\frac{1}{T} + \frac{\Delta S^o}{R}}$$

Допускане: ΔH^o и ΔS^o не зависят от T (за тесен температурен интервал).



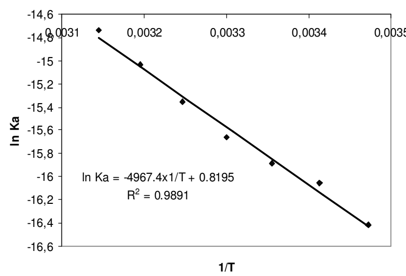


Уравнение на Вант Хоф

Пример: Дадени са йонизационните константи на пилокарпин, измерени при различни температури. Да се определят ΔH°, ΔS° и ΔG°.

$BH^+ \leftrightarrow B + H^+$

T° C	T° K	1/T	Ka.10^7	ln Ka
15	288	0,003472	0,74	-16,4192
20	293	0,003413	1,07	-16,0504
25	298	0,003356	1,26	-15,8870
30	303	0,003300	1,58	-15,6607
35	308	0,003247	2,14	-15,3573
40	313	0,003195	2,95	-15,0363
45	318	0,003145	3,98	-14,7368



$$\frac{\Delta H^\circ}{R} = 4967{,}4 \Rightarrow \Delta H^\circ = 4967{,}4.8{,}314 = 41298{,}96 J/mol = 41{,}3 kJ/mol$$

$$\frac{\Delta S^\circ}{R} = 0{,}8195 \Rightarrow \Delta S^\circ = 0{,}8195.8{,}314 = 6{,}813 J/mol$$

$$\Delta G^\circ = 41298{,}96 - 298.6{,}813 = 43329{,}33 J/mol = 43{,}3 kJ/mol$$

Уравнение на Вант Хоф

Определяне на K_2 при T_2

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{R}.\frac{1}{T_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{R}.\frac{1}{T_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$$

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ (T_2 - T_1)}{R T_1 T_2}$$

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H^\circ (T_2 - T_1)}{R T_1 T_2}$$

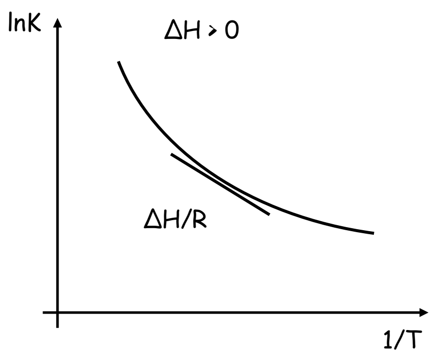
Уравнение на Вант Хоф

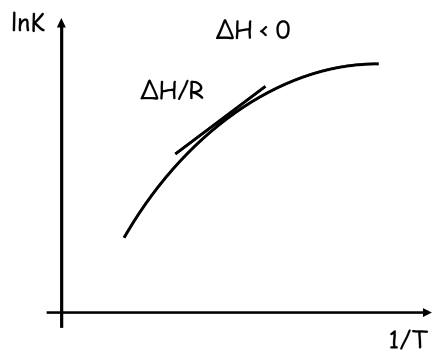
За широк температурен интервал ΔH и ΔS зависят от T.

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \qquad \Delta S_2 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta C_p = \sum C_{p,\text{прод.}} - \sum C_{p,\text{изх.}}$$

C_p – топлинен капацитет





Уравнение на Вант Хоф

Връзка между реакционната изобара и уравнението на Вант Хоф

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\frac{d\ln K}{dT} = -\left(\frac{\Delta H^0}{R}\right)' \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T}\right)' + \left(\frac{\Delta S^0}{R}\right)'$$

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$d\ln K = \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT$$

$$\int d\ln K = \frac{\Delta H^0}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K = \frac{\Delta H^0}{R}\left(-\frac{1}{T}\right) + const$$

$$const = \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} (x^a)' = a x^{a-1} \\ (T^{-1})' = -1T^{-1-1} = -\dfrac{1}{T^2} \\ \displaystyle\int x^a dx = \frac{x^{a+1}}{a+1} + const \\ \displaystyle\int T^{-2} dT = \frac{T^{-2+1}}{-2+1} = -\frac{1}{T} \end{array}}$$

Връзка между реакционната изохора и уравнението на Вант Хоф

$$\ln K = -\frac{\Delta U^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\frac{d\ln K}{dT} = -\left(\frac{\Delta U^0}{R}\right)' \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta U^0}{R}\left(\frac{1}{T}\right)' + \left(\frac{\Delta S^0}{R}\right)'$$

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$$

$$d\ln K = \frac{\Delta U^0}{RT^2} dT$$

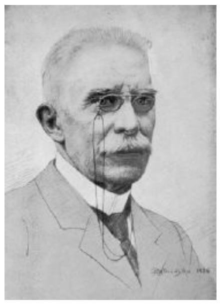
$$\int d\ln K = \frac{\Delta U^0}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K = \frac{\Delta U^0}{R}\left(-\frac{1}{T}\right) + const$$

$$const = \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta U^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Подвижност на равновесието



Анри Луи льо Шателие
1850 - 1936

Принцип на льо Шателие:

Ако върху една равновесна система се упражни външно въздействие, системата реагира така, че да компенсира това въздействие, т.е. равновесието се измества по посока на намаляване на външното въздействие.

Подвижност на равновесието

при промяна в температурата

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -S \Rightarrow \begin{matrix} T\uparrow & G\downarrow \\ T\downarrow & G\uparrow \end{matrix}$$

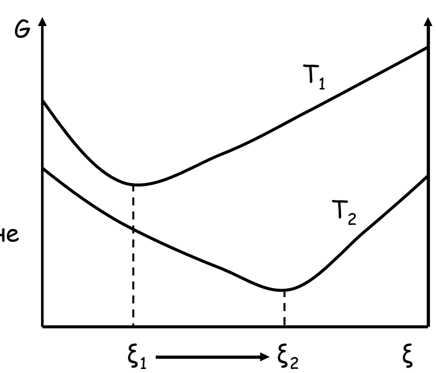
Ако $T_2 > T_1$ изотермата на T_2 лежи под изотермата на T_1.

ендотермна реакция $\Delta H > 0$

$$\frac{\Delta H}{RT^2} > 0 \Rightarrow \frac{d\ln K}{dT} > 0 \Rightarrow \begin{matrix} T\uparrow & \ln K\uparrow & \rightarrow \\ T\downarrow & \ln K\downarrow & \leftarrow \end{matrix}$$

$$K_a = \frac{a_{прод.}}{a_{изх.}} \qquad a_{прод.}\uparrow \quad K_a\uparrow \quad \rightarrow$$

При ендотермна реакция с повишаване на T стойността на K **расте**, т.е. равновесието се измества към продуктите на реакцията.

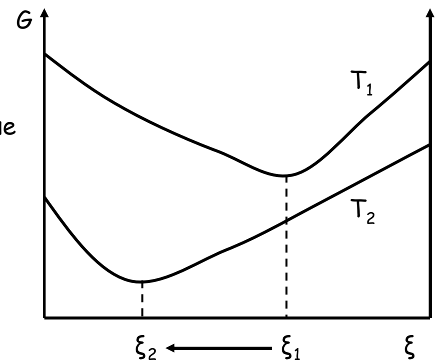


Подвижност на равновесието

при промяна в температурата

екзотермна реакция $\Delta H < 0$

$$\frac{\Delta H}{RT^2} < 0 \Rightarrow \frac{d\ln K}{dT} < 0 \Rightarrow \begin{matrix} T\uparrow & \ln K\downarrow & \leftarrow \\ T\downarrow & \ln K\uparrow & \rightarrow \end{matrix}$$



При екзотермна реакция с повишаване на T стойността на K **намалява**, т.е. равновесието се измества към изходните вещества на реакцията.

Подвижност на равновесието

при промяна в налягането и T = const

Промяната в налягането влияе върху мястото на химичното равновесие само при газови реакции, протичащи с промяна в обема на системата. Мярка за промяната в обема е Δn – разликата в стехиометричните коефициенти на продуктите и на изходните вещества.

$\Delta n > 0$

$$2NH_3 \Leftrightarrow N_2 + 3H_2 \qquad \Delta n = 4 - 2 = 2$$

$$\Delta G = -RT\ln K_p + RT\Delta\ln p_1$$

$$K_p = \frac{p_{N_2}p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}$$

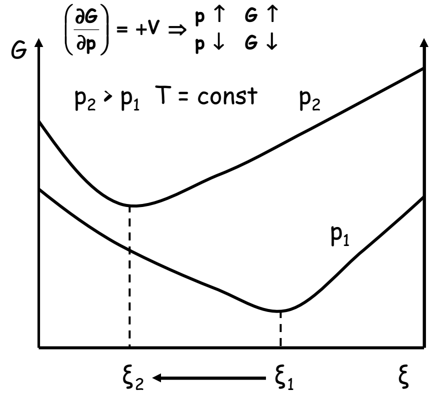
При $p_2 = 2p_1$

$$\Delta\ln p_2 = \ln\frac{2p_{N_2}2^3p_{H_2}^3}{2^2p_{NH_3}^2} = \ln 2^2K_p$$

$$\Delta\ln p_2 > \ln K_p \Rightarrow \Delta G > 0$$

$$\Rightarrow 2NH_3 \leftarrow N_2 + 3H_2$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = +V \Rightarrow \begin{matrix} p\uparrow & G\uparrow \\ p\downarrow & G\downarrow \end{matrix}$$



Подвижност на равновесието

при промяна в налягането и T = const

$\Delta n < 0$

$$2H_2 + O_2 \Leftrightarrow 2H_2O \qquad \Delta n = 2 - 3 = -1$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT\Delta \ln p_1$$

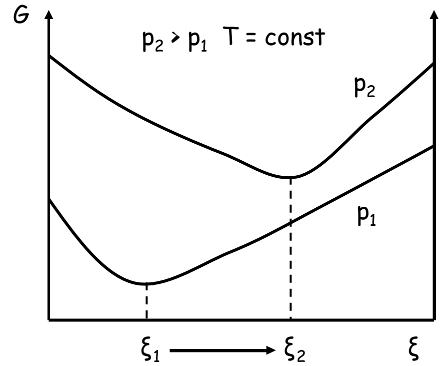
$$K_p = \frac{p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2} p_{O_2}}$$

При $p_2 = 2p_1$

$$\Delta \ln p_2 = \ln \frac{2^2 p^2_{H_2O}}{2^2 p^2_{H_2} 2p_{O_2}} = \ln \frac{K_p}{2}$$

$$\Delta \ln p_2 < \ln K_p \Rightarrow \Delta G < 0$$

$$\Rightarrow 2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$



Промяната в налягането при изотермен процес измества равновесието в резултат на изменение на степента на извършване на реакцията, но **не влияе** върху равновесната константа K_p.

Подвижност на равновесието

при промяна в състава и T = const

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT\Delta \ln c_1$$

$$\Delta \ln c_1 = \ln \frac{c_{\text{прод.}}}{c_{\text{изх.}}}$$

Увеличаване концентрацията на изходните вещества

Ако $c_{\text{изх.}} \uparrow \quad \Delta \ln c_2 < \Delta \ln c_1$

$\Delta \ln c_2 < \ln K_c \Rightarrow \Delta G < 0$

Равновесието се измества към продуктите на реакцията.

Увеличаване концентрацията на продуктите

Ако $c_{\text{прод.}} \uparrow \quad \Delta \ln c_2 > \Delta \ln c_1$

$\Delta \ln c_2 > \ln K_c \Rightarrow \Delta G > 0$

Равновесието се измества към изходните вещества.

Обобщение

1. Парциалните моларни величини дефинират промяната в съответната тд функция при прибавяне на 1 mol вещество към система при постоянни T, p и състав.
2. Химичният потенциал μ показва изменението на G при прибавяне на 1 mol вещество към система при постоянни T, p и състав.
3. При химично равновесие се изравняват скоростите на правата и обратната реакции, а концентрациите на реагиращите вещества и на продуктите остават постоянни във времето. Количествена характеристика на химичното равновесие е равновесната константа K.
4. Химичният афинитет A показва скоростта, с която се променя G в хода на химичната реакция. Той е най-висок в началото на реакцията, в хода на реакцията намалява и при достигане на равновесие става равен на 0.
5. Равновесието е подвижно. При промяна на външните условия се променя и мястото на химичното равновесие. Посоката на протичане на реакцията до установяването на новото равновесие може да се определи чрез уравненията на реакционната изотерма, изобара и изохора.
6. Количественото определяне на ΔH и ΔS за една реакция се извършва по уравнението на Вант Хоф въз основа на данни за равновесната константа, измерена при няколко различни температури.