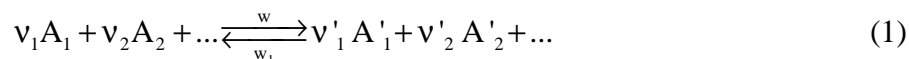


План лекции:

1. Константа равновесия химической реакции
2. Тепловой закон Нернста

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 мольная концентрация соответствующего вещества, моль/м³. K, 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 ЛеШателье-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:

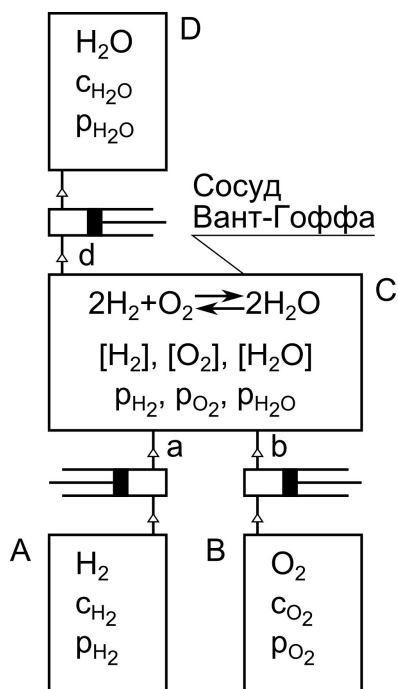
$$p_i V = M_i \mathcal{R}T \rightarrow p_i = [A_i] \mathcal{R}T \rightarrow [A_i] = \frac{p_i}{\mathcal{R}T}, \text{ моль / м}^3. \quad (4)$$

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 Δv - 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.**