

Лекция 8

План

- 1) Условие химического равновесия
- 2) Константа химического равновесия.
- 3) Зависимость константы равновесия от температуры. Правило Ле Шателье-Брауна
- 4) Зависимость константы равновесия от давления.

На третьей лекции было показано, что для изолированной системы ($U, V, n = \text{const}$) в случае обратимого протекания химической реакции¹

$$\sum_j \mu_j^* dN_j = 0.$$

Если процесс протекает необратимо, то энтропия возрастает и

$$\sum_j \mu_j^* dN_j \leq 0,$$

где знак равенства относится к обратимым, а неравенства – к необратимым процессам. Вводя понятие *химической переменной*, ξ , и выражая через нее изменения количеств составляющих веществ, N_j , мы пришли к записи условия химического равновесия в виде

$$\sum_j \mu_j^* \nu_j = 0 \text{ или } A = 0, \quad (8.1)$$

где μ_j^* - химический потенциал j -го составляющего вещества, ν_j - стехиометрический коэффициент j -го вещества в уравнении реакции, A - сродство химической реакции. На последующей лекции было показано, что условием самопроизвольности процесса в закрытых системах при фиксированных V, T и p, T является уменьшение энергии Гельмгольца или энергии Гиббса в пространстве внутренних переменных. В состоянии равновесия эти функции достигают минимального значения, и условие химического равновесия записывается также как (8.1).

На рис.8.1. представлена зависимость энергии Гиббса от химической переменной ξ для системы, в которой протекает химическая реакция при $p, T = \text{const}$. Энергия Гиббса реакции, $\Delta_r G$, определяется как наклон касательной к кривой зависимости энергии Гиббса системы от степени протекания химической реакции (химической переменной) ξ .

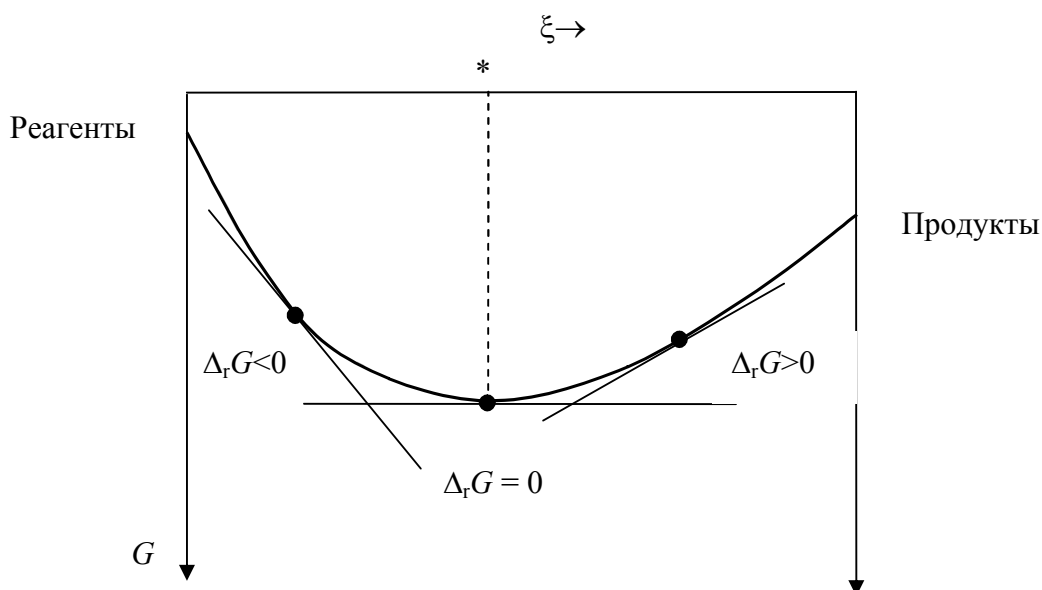


Рис.8.1. Зависимость энергии Гиббса системы от химической переменной.

¹ См. (3.6) и (3.9)

Как видно из рисунка, минимуму энергии Гиббса соответствует состояние, отмеченное звездочкой (*). В этой точке

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum \nu_j \mu_j = \Delta_r G = 0$$

Слева от минимума $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G < 0$, и реакция самопроизвольно протекает в прямом

направлении, справа от минимума $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G > 0$, и спонтанно протекает обратная

реакция. Таким образом, если при постоянстве давления и температуры

$\Delta_r G < 0$ - химическая реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении,

$\Delta_r G > 0$ - химическая реакция протекает самопроизвольно в обратном направлении,

$\Delta_r G = 0$ – система находится в состоянии равновесия.

Для того, чтобы рассчитывать химические равновесия, т.е. определять состав равновесной смеси, надо конкретизировать вид зависимости химического потенциала реагентов и продуктов от переменных, выражающих состав, p и T . Рассмотрим реакцию



протекающую в газовой фазе при постоянной температуре T . Пусть все реагенты представляют собой идеальные газы. Тогда химический потенциал каждого из участников реакции можно записать как ²

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i.$$

Энергия Гиббса реакции (I) равна:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = \\ &= c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \end{aligned}$$

Выражение

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad (8.2)$$

было выведено Вант-Гоффом (1886 г.) и называется уравнением *изотермы реакции*. В этом уравнении $\Delta_r G^\circ = (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ)$ – *стандартная энергия Гиббса реакции*, т.е. энергия Гиббса реакции, парциальные давления участников которой равны 1 бар, а p_i – относительные парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения. При достижении равновесия $\Delta_r G = 0$, и

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{\text{равн.}}, \quad (8.3)$$

Под знаком логарифма в квадратных скобках стоит произведение равновесных значений парциальных давлений продуктов и реагентов в степенях, равных стехиометрическим

² Вспомним, что под знаком логарифма стоят относительные давления, т.е. $\frac{p_i}{p_i^\circ} = 1$

коэффициентам. Это произведение принято называть *константой равновесия* химической реакции

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \exp \left(- \frac{(c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_B^\circ - b\mu_A^\circ)}{RT} \right) \quad (8.4)$$

Константа K_p выражена через парциальные давления идеальных газов и зависит только от температуры. С учетом константы равновесия уравнения (8.3) и (8.2) можно переписать в виде

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Эти выражения играют чрезвычайно важную роль в прикладной термодинамике:

- используя справочные данные для расчета $\Delta_r G^\circ$, можно, не проводя эксперимента, определить равновесный состав смеси;
- если известны стандартная энергия Гиббса реакции (или константа равновесия) и парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения, можно по знаку $\Delta_r G$ судить о направлении процесса.

Помимо константы равновесия, выраженной через парциальные давления (8.4), в термодинамических расчетах используют константы равновесия, выраженные через другие переменные, например, мольную долю, x , или молярность, c . В этом случае для реакции (I)

$$K_x = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{\text{равн.}} \quad \text{и} \quad K_c = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right]_{\text{равн.}}$$

Взаимосвязь между K_p , K_x и K_c устанавливается с помощью закона Дальтона и уравнения состояния идеального газа:

$$p_i = x_i P \quad \text{и} \quad p_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT \quad (\text{при } V = \text{const}),$$

где P – суммарное давление газа. Подставляя выражения для парциальных давлений в (8.4), получаем

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{\text{равн.}} P^{c+d-a-b} = K_x P^{c+d-a-b}$$

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right]_{\text{равн.}} (RT)^{c+d-a-b} = K_c (RT)^{c+d-a-b}$$

Для неидеальных газов константа равновесия аналогична (8.4), но вместо парциальных давлений паров используются летучести:

$$K_f = \left[\frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \right]_{\text{равн.}}$$

Так как летучесть зависит и от температуры и от давления, K_f , в отличие от K_p , является функцией p, T .

Для конденсированных растворов

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\circ(p, T) + RT \ln x_i, \quad \text{если раствор идеальный;}$$

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\circ(p, T) + RT \ln a_i, \quad \text{если раствор неидеальный}$$

Если реакция (I) протекает в конденсированной фазе, то в случае идеального раствора

$$K_x = \exp\left(-\frac{c\mu_C^{\circ}(p,T) + d\mu_D^{\circ}(p,T) - a\mu_A^{\circ}(p,T) - b\mu_B^{\circ}(p,T)}{RT}\right) = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}\right]_{\text{равн.}}, \quad K_x = K_x(p,T);$$

в случае реального раствора

$$K_a = \exp\left(-\frac{c\mu_C^{\circ}(p,T) + d\mu_D^{\circ}(p,T) - a\mu_A^{\circ}(p,T) - b\mu_B^{\circ}(p,T)}{RT}\right) = \left[\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}\right]_{\text{равн.}}, \quad K_a = K_a(p,T)$$

Записанные выше соотношения, связывающие парциальные давления, концентрации, мольные доли, летучести или активности, носят название *закона действующих масс*.³

Все константы равновесия - величины безразмерные. Для констант K_p , K_x и K_a справедливость этого утверждения очевидна. Несколько иначе обстоит дело с константой K_c . Если стандартное состояние компонентов газовой смеси определять при давлении 1 бар, то K_c для реакций в газовой фазе должна была бы иметь размерность [моль/м³] (см. сноску⁴). Но эта концентрационная шкала в газовых смесях встречается редко, и если ее используют, то переходят к другому стандартному состоянию ($c^{\circ} = 1$, $p^{\circ} = RT$). Например, если $c = 1$ [моль·л⁻¹], то $p^{\circ} = 0.082 \cdot T$ [атм], и

$$K_c = \left[\frac{\left(\frac{c_C}{c^{\circ} = 1}\right)^c \left(\frac{c_D}{c^{\circ} = 1}\right)^d}{\left(\frac{c_A}{c^{\circ} = 1}\right)^a \left(\frac{c_B}{c^{\circ} = 1}\right)^b} \right]_{\text{равн.}}$$

также получается безразмерной величиной. В конденсированных фазах свойства раствора отсчитывают либо относительно индивидуальных веществ ($x_i = 1$) либо гипотетического раствора единичной концентрации, имеющего свойства идеального ($c^{\circ} = 1$). Поэтому и в этом случае константа равновесия K_c оказывается величиной безразмерной. Численное значение константы равновесия будет различным, если мы будем выбирать за стандартное состояние раствор с концентрацией 1 моль·м⁻³ вместо 1 моль·л⁻¹. Поэтому встречающаяся во многих учебных пособиях по общей и аналитической химии размерность K_c связана с необходимостью указания концентрационной шкалы, выбранной за уровень отсчета свойств раствора.

Выбор стандартного состояния компонентов раствора имеет свою специфику и при расчетах химических равновесий в биохимических системах. Дело в том, что принятое в физической химии стандартное состояние ионов водорода (единичная активность, pH = 0) не подходит для большинства биологических систем. Поэтому в биохимии обычно выбирают иное, *биохимическое стандартное состояние*, которому соответствует pH = 7 (активность ионов водорода 10⁻⁷, нейтральный раствор). Соотношение между стандартными энергиями Гиббса при различных системах отсчета свойств можно установить с помощью уравнения изотермы реакции (8.2). Например, для реакции $A + \nu H^+ = AH^+$

³ В курсе общей химии рассматривался другой (кинетический) вывод закона действующих масс, предложенный Гульдбергом и Вааге (1867 г.). Однако, он строго справедлив только для элементарных реакций (т.е. реакций, протекающих в одну стадию в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции).

⁴

$$K_p = \left[\frac{[\text{бар}]}{[1 \text{ бар}]} \right]^{\Delta\nu} = [\text{безразм.}]^{\Delta\nu} = [\text{моль/м}^3]^{\Delta\nu} \left[\frac{[(\text{Дж/моль} \cdot \text{К}) \cdot \text{К}]}{[1 \text{ бар}]} \right]^{\Delta\nu} = [\text{моль/м}^3]^{\Delta\nu} \left[\frac{[\text{Н} \cdot \text{м/моль}]}{[\text{Н/м}^2]} \right]^{\Delta\nu}$$

↑
[K_c]

$$\Delta_r G^{\circ*} = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln \frac{a_{\text{AH}^+}}{a_{\text{A}} \cdot a_{\text{H}^+}^{\nu}} = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln \frac{1}{1 \cdot (10^{-7})^{\nu}} = \Delta_r G^{\circ} + 7\nu RT \ln 10;$$

для реакции гидролиза АТФ: $\text{ATF}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{ADP}(\text{aq}) + \text{P}^- + \text{H}^+$

$$\Delta_r G^{\circ*} = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln \frac{a_{\text{ADP}} \cdot a_{\text{P}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{ATF}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln \frac{1 \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{1 \cdot 1} = \Delta_r G^{\circ} - 7RT \ln 10$$

Для последней реакции $\Delta_r G^{\circ} = +10$ кДж·моль⁻¹ при 37°C, а величина $\Delta_r G^{\circ*} = \Delta_r G^{\circ} - 7RT \ln 10 = 10 - 0.001 \cdot 7 \cdot 8.314 \cdot 310 \cdot \ln 10 = -31.54$ кДж·моль⁻¹. Обратите внимание, что в этом примере биохимическая и термодинамическая стандартные величины противоположны по знаку. Очевидно, что если в реакции не участвуют ионы водорода, никакой разницы между двумя стандартными величинами нет.

В соответствии с принятыми в физике правилами, введение нового понятия должно сопровождаться указанием способа его измерения или расчета через измеримые переменные. Зависимость константы равновесия от переменных p и T определяется зависимостью от этих переменных стандартных химических потенциалов реагентов и продуктов:

$$\Delta_r G^{\circ} = (c\mu_{\text{C}}^{\circ} + d\mu_{\text{D}}^{\circ} - a\mu_{\text{B}}^{\circ} - b\mu_{\text{A}}^{\circ}).$$

Зависимость константы равновесия от температуры

Зависимость константы равновесия от температуры можно получить, дифференцируя по T правую и левую части уравнения:

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G^{\circ})}{\partial T} \right)_p = -R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r G^{\circ}}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p$$

Из последнего уравнения получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_r G^{\circ}}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial(\Delta_r G^{\circ})}{\partial T} \right)_p \right]$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, можно преобразовать к более простому виду с учетом уравнения Гиббса-Гельмгольца⁵:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_r G^{\circ}}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial(\Delta_r G^{\circ})}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2} \quad (8.5)$$

Аналогично получается выражение и для зависимости K_c от температуры

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta_r U^{\circ}}{RT^2} \quad (8.6)$$

Уравнения (8.5) и (8.6) называются *уравнениями изобары* и *изохоры* реакции, соответственно. Из этих уравнений следует, что влияние температуры на константу равновесия определяется знаком теплового эффекта. Если реакция эндотермическая, т.е.

$$\Delta_r H^{\circ} > 0, \text{ то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p > 0$$

⁵ $G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$, $H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_{p,n}$

и с повышением температуры константа равновесия будет расти, равновесие будет смещаться в сторону продуктов реакции. Если реакция экзотермическая, т.е.

$$\Delta_r H^\circ < 0, \text{ то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p < 0,$$

то с повышением температуры константа равновесия будет уменьшаться, равновесие будет смещаться в сторону реагентов. Эти же качественные выводы о влиянии температуры на химическое равновесие могут быть получены из общего принципа смещения равновесия (*принципа Ле Шателье - Брауна*).

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать воздействие извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, протекание которого ослабляет произведенное воздействие.

При интегрировании уравнений (8.5) и (8.6) надо знать зависимость $\Delta_r H^\circ(T)$ и $\Delta_r U^\circ(T)$. В небольшом температурном интервале можно принять, что эти величины постоянны. Тогда:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{const} = \frac{A}{T} + B \quad \text{или} \quad \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta_r U^\circ}{RT} + \text{const} = \frac{A_1}{T} + B_1 \quad \text{или} \quad \ln \frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = \frac{\Delta_r U^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где A_i, B_i – некоторые параметры, определяемые при статистической обработке экспериментальных данных.

Из полученных уравнений видно, что если тепловой эффект реакции не зависит от температуры, то график $\ln K = f(1/T)$ представляет собой прямую линию (рис.8.2), тангенс угла наклона которой равен A (или A_1), а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, $-B$ (или $-B_1$). Отсюда следует, что

$$\Delta_r H^\circ(\bar{T}) = -RA, \quad \Delta_r U^\circ(\bar{T}) = -RA_1$$

$$\Delta_r S^\circ(\bar{T}) = RB, \quad \Delta_r S^\circ(\bar{T}) = RB_1,$$

где \bar{T} – температура, соответствующая середине исследованного температурного интервала. Этот метод вычисления термодинамических функций называют методом расчета по второму закону термодинамики.

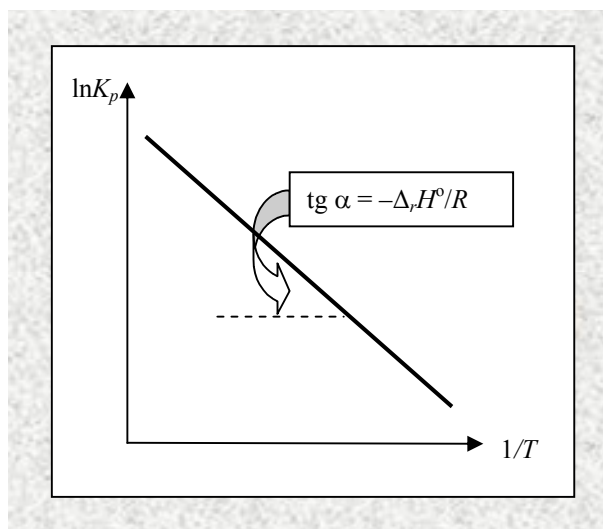


Рис.8.2 Зависимость логарифма константы равновесия от температуры.

Если в рассматриваемом температурном интервале нельзя пренебречь зависимостью стандартной энтальпии (или $\Delta_r U^\circ$) реакции от температуры, то для установления вида зависимости $K_p(T)$ можно воспользоваться уравнением Кирхгоффа. Так, если

$$\Delta_r C_p = a + bT, \text{ то}$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) dT = \Delta_r H^\circ(T_1) + aT + 0.5bT^2 + C,$$

где C – постоянная интегрирования. Подставляя полученное выражение в уравнение изобары реакции, получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \frac{\Delta_r H^\circ(T_1) + aT + 0.5bT^2 + C}{RT^2}.$$

Интегрирование последнего выражения дает

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ(T_1)}{RT} + \frac{a}{R} \ln T + \frac{0.5bT}{R} - \frac{C}{RT} + const$$

В этом случае для нахождения значения константы равновесия при какой-либо температуре T надо знать вид зависимости $C_p(T)$ и величину K_p при другой температуре.

Зависимость константы равновесия от давления

Стандартный химический потенциал идеального газа является функцией только температуры, он определяется природой данного вещества и не зависит от давления. Поэтому и константа равновесия реакции, в которой участвуют только идеальные газы, от давления не зависит.

Стандартный химический потенциал твердого или жидкого вещества является функцией и температуры, и давления, поэтому соответствующие константы равновесия зависят от обеих переменных. Зависимость K_x от давления может быть определена следующим образом:

$$\left(\frac{\partial (\Delta_r G^\circ)}{\partial p} \right)_T = \Delta_r V = -RT \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r V}{RT}$$

В случае реакции, сопровождающейся увеличением объема реакционной смеси возрастание давления приводит к уменьшению константы равновесия, равновесие будет смещаться в сторону реагентов. Наоборот, уменьшение давления приведет к смещению равновесия в сторону продуктов. Если учесть, что изменение объема конденсированных фаз в ходе реакции мало, при небольших давлениях константа равновесия слабо зависит от давления и

$$\ln K_x(p) = \ln K_x(p^\circ) - \frac{\Delta_r V}{RT} (p - p^\circ), \quad \ln K_x(p) \cong \ln K_x(p^\circ)$$

Зависимость константы равновесия от присутствия катализатора

Катализаторы – вещества, которые увеличивают скорость реакции, но в результате процесса остаются химически неизменными. Так как введение катализатора не приводит к изменению исходных реагентов и продуктов, а влияет только на скорость протекания процесса, то разница в энергиях Гиббса начального и конечного состояний системы остается постоянной. Следовательно, константа равновесия не зависит от присутствия катализатора.