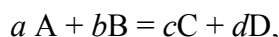


Лекция 9

План

- 1) Расчеты равновесного состава в случае газофазных реакций
- 2) Химические равновесия в растворах
- 3) Гетерогенные реакции
- 4) Сложные реакции
- 5) Расчеты равновесного состава смесей с использованием справочных данных

На предыдущей лекции было показано, что соотношение количеств веществ в равновесной смеси при заданных условиях есть величина постоянная, которая может быть рассчитана с помощью термодинамических данных. Так, для газофазной реакции:



$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \left[\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]_{\text{равн.}} = -RT \ln \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{\text{равн.}} P^{c+d-a-b}$$

где p_j , x_j – парциальное давление или мольная доля j -го вещества в смеси, P – общее давление.

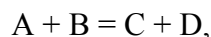
Если химические реакции протекают при $T = \text{const}$, то для расчета выхода продуктов необходимо знать энергии Гиббса участников реакции при этой температуре. В этом случае задача расчета равновесий сводится к решению уравнений или системы уравнений различной сложности. Современные вычислительные программы позволяют находить минимум энергии Гиббса систем при большом количестве переменных. Это дает возможность формулировать задачу расчета химических равновесий в самом общем виде. При этом не обязательно указывать, какие конкретно химические реакции протекают в системе, достаточно указать элементный состав системы и перечислить все возможные составляющие вещества, образующиеся из этих элементов. Так как такая возможность появилась не очень давно, подобные методы расчета пока реализованы только в специализированных пакетах программ. В остальных случаях при решении задачи равновесного состава используют различные способы уменьшения размерности задачи (количества переменных). Одним из таких способов является расчет равновесного состава с помощью константы равновесия. Рассмотрим несколько вариантов равновесий в предположении, что в системе протекает только одна реакция:

- химические равновесия в газах
- химические равновесия в растворах
- гетерогенные реакции

Химические равновесия в газах

а) Реакции без изменения числа молекул

Рассмотрим реакцию между идеальными газами



в которой сумма стехиометрических коэффициентов в правой и левой частях уравнения одинакова (в данном случае равна 2). Для реакций такого типа $K_p = K_x = K_c$. Если в начальный момент времени в системе присутствовали только реагенты, то:

	A	+	B	=	C	+	D	
$t = 0$	a		b		-		-	$\Sigma = a + b$
t_{eq}	$a-x$		$b-x$		x		x	$\Sigma = a + b$

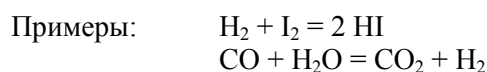
$$\begin{array}{l}
 x_i \quad \frac{a-x}{a+b} \quad \frac{b-x}{a+b} \quad \frac{x}{a+b} \quad \frac{x}{a+b} \\
 p_i \quad \frac{a-x}{a+b} P \quad \frac{b-x}{a+b} P \quad \frac{x}{a+b} P \quad \frac{x}{a+b} P,
 \end{array}$$

где P – суммарное давление, x – количество прореагировавших веществ А, В и образовавшегося С. Отношение количества прореагировавшего вещества к его начальному количеству называют *степенью превращения* α .

Константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{P_C P_D}{P_A P_B} = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)} \quad (9.1)$$

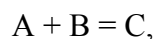
Решая полученное квадратное уравнение, определяем физически корректное значение x , а значит, и равновесный состав смеси. Очевидно, что в рассматриваемом случае выход продукта не зависит от давления.



Можно показать, что для любого типа реакций справедлив вывод: максимальный выход продукта реакции достигается тогда, когда исходные вещества смешаны в эквивалентных количествах.

б) Реакции с изменением числа молекул

Рассмотрим реакцию



для которой сумма стехиометрических коэффициентов в правой и левой частях уравнения различна (в данном случае равна $1 - 2 = -1$). Если в начальный момент времени в системе присутствовали только реагенты, то:

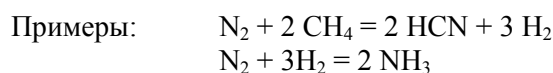
$$\begin{array}{l}
 \text{A} \quad + \quad \text{B} \quad = \quad \text{C} \\
 t = 0 \quad a \quad \quad b \quad \quad - \quad \quad \Sigma = a + b \\
 t_{eq} \quad a-x \quad \quad b-x \quad \quad x \quad \quad \Sigma = a + b - x \\
 x_i \quad \frac{a-x}{a+b-x} \quad \frac{b-x}{a+b-x} \quad \frac{x}{a+b-x} \\
 p_i \quad \frac{a-x}{a+b-x} P \quad \frac{b-x}{a+b-x} P \quad \frac{x}{a+b-x} P
 \end{array}$$

где P – суммарное давление.

Константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{P_C}{P_A P_B} = \frac{x(a+b-x)}{(a-x)(b-x)P} \quad (9.2)$$

Решая полученное уравнение, находим значение x и равновесный состав смеси. При заданной температуре константа равновесия есть величина постоянная, поэтому в рассматриваемом случае выход продукта зависит от общего давления P . Чем больше будет P , тем больше значение x . Полученный результат согласуется с правилом Ле Шателье – Брауна: возрастание давления должно приводить к смещению равновесия в сторону веществ, занимающих меньший объем.



Первая реакция сопровождается увеличением, а вторая - уменьшением количества молей газообразных веществ, т.е. уменьшением объема. Поэтому

при увеличении давления в первом случае выход продуктов реакции должен уменьшиться, а во втором – возрасти.

Введение в систему инертного газа при $p = \text{const}$ эквивалентно уменьшению общего давления. В случае реакций, протекающих с уменьшением числа газообразных веществ, это приведет к смещению равновесия в сторону исходных веществ. Если же реакция сопровождается увеличением количества молей газообразных веществ, то добавка инертного газа приведет к сдвигу химического равновесия в сторону продуктов реакции.

а) Реакции с участием реальных газов

Если реагенты и продукты по свойствам отличны от идеальных, то

$$K_f = \left[\frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{\text{равн.}} \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = K_p \cdot K_\gamma = K_p \cdot K_\gamma \cdot P^{c+d-a-b}$$

При низких давлениях во многих случаях $K_\gamma \approx 1$, при высоких необходимо учитывать зависимость $\gamma(P)$.

Химические равновесия в растворах

При расчетах равновесного состава в растворах используют константу равновесия, выраженную через активности:

$$K_a = \left[\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{\text{равн.}} \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = K_x \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

Так как активность каждого компонента раствора является сложной функцией температуры и состава, расчет равновесий в общем случае не простой и обычно используют различные приближения.

Если раствор можно считать идеальным или близким к нему по свойствам, то активности заменяют мольными долями, x_i , или молярными концентрациями, c_i :

$$K_a = K_x = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right]_{\text{равн.}} \left(\frac{V}{n_A + n_B + n_C + n_D} \right)^{c+d-a-b}$$

При этом следует помнить, что замена активности величиной, пропорциональной концентрации, возможна только в том случае, когда реагенты находятся в одинаковом агрегатном состоянии, т.е. их свойства отсчитывают относительно чистой или переохлажденной чистой жидкости (симметричная система сравнения).

Пример: рассчитаем долю фруктозо-6-фосфата (F6P) в водном растворе глюкозо-6-фосфата (G6P) при 25°C, если константа равновесия реакции изомеризации G6P \leftrightarrow F6P равна 0.5.

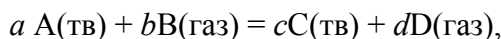
$$K_a = K_x = \frac{x_{\text{F6P}}}{x_{\text{G6P}}} = \frac{x_{\text{F6P}}}{1 - x_{\text{F6P}}} = 0.5$$

Отсюда, мольная доля F6P в растворе составляет 0.333.

Гетерогенные реакции

Химические реакции, в которых вещества находятся в разных фазах, называют гетерогенными реакциями. В тех случаях, когда конденсированная фаза является раствором, константа равновесия выражается через активности (реальный раствор) или через мольные доли (идеальный раствор). Газообразные реагенты будут представлены в

константе равновесия парциальными давлениями (идеальные газы) или летучестями (реальные системы). Рассмотрим реакцию



Согласно условию химического равновесия

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ) + RT \ln \frac{a_C^c p_D^d}{a_A^a p_B^b} = 0$$

Отсюда следует, что

$$c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ = \Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{a_C^c p_D^d}{a_A^a p_B^b} = -RT \ln K$$

Если твердые вещества А и С не образуют растворов, их активности равны 1, поэтому

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{p_D^d}{p_B^b}.$$

Таким образом, в константу равновесия гетерогенной реакции входят только парциальные давления газообразных участников реакции. Однако, следует иметь в виду, что величина этой константы определяется свойствами всех веществ, участвующих в реакции

$$c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ = -RT \ln K.$$

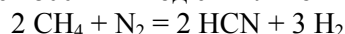
Пример: константы равновесия термической диссоциации MgCO_3 и CaCO_3



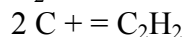
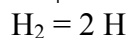
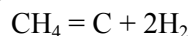
записываются одинаково $K = p_{\text{CO}_2}$, но величины их при одинаковой температуре различны, так как различны химические потенциалы MgCO_3 , CaCO_3 и MgO и CaO .

Представленные выше варианты расчетов равновесий в различных системах объединяет общая черта – рассматриваемая реакция является единственной. В реальных процессах обычно одновременно протекает несколько реакций. В этом случае игнорирование возможных процессов при термодинамическом моделировании может привести к сильно различающимся результатам.

Пример: при температуре 1800 К выход синильной кислоты по реакции



составляет почти 90 %. Если же учесть, что в системе могут осуществляться и другие реакции, например



то оказывается, что равновесная мольная доля HCN в газе составляет порядка 10^{-2} .

Расчеты равновесного состава при одновременном протекании нескольких реакций часто приводит к громоздким выражениям и полученные уравнения решаются только численными методами. Мы рассмотрим один из самых простых случаев – расчет степени насыщения кислородом миоглобина и гемоглобина.

Пример:

Под степенью насыщения кислородом понимают отношение количества связанного кислорода к общему количеству окисленных и неокисленных форм белка.

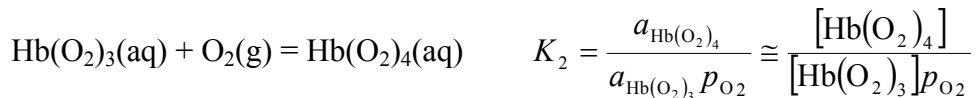
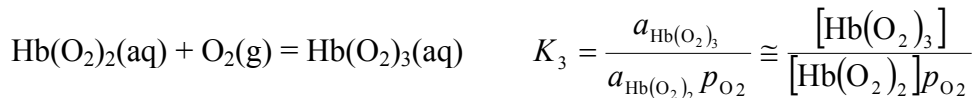
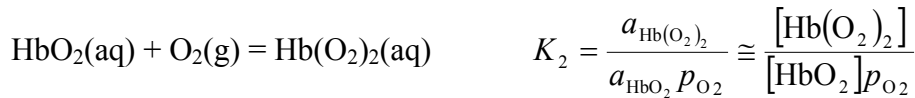
Рассмотрим равновесие миоглобина с кислородом:



Тогда степень насыщения миоглобина кислородом

$$s = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}] + [\text{MbO}_2]} = \frac{K \cdot p_{\text{O}_2}}{1 + K \cdot p_{\text{O}_2}}$$

Рассмотрим равновесие гемоглобина с кислородом:



Степень насыщения гемоглобина кислородом:

$$s = \frac{[\text{HbO}_2] + 2[\text{Hb(O}_2)_2] + 3[\text{Hb(O}_2)_3] + 4[\text{Hb(O}_2)_4]}{[\text{Hb}]_{\text{общее}}}$$

Последовательно выражая количества форм $[\text{Hb(O}_2)_n]$ через количества $[\text{Hb(O}_2)_{n-1}]$, получаем

$$[\text{Hb(O}_2)_4] = K_1 K_2 K_3 K_4 p_{\text{O}_2} [\text{Hb}].$$

Общее количество связанного кислорода:

$$\begin{aligned} & [\text{HbO}_2] + 2[\text{Hb(O}_2)_2] + 3[\text{Hb(O}_2)_3] + 4[\text{Hb(O}_2)_4] = \\ & = [1 + 2K_2 p_{\text{O}_2} + 3K_2 K_3 p_{\text{O}_2}^2 + 4K_2 K_3 K_4 p_{\text{O}_2}^3] K_1 p_{\text{O}_2} [\text{Hb}] \end{aligned}$$

Общее количество гемоглобина

$$[\text{Hb}]_{\text{общее}} = [1 + K_1 p_{\text{O}_2} + K_1 K_2 p_{\text{O}_2}^2 + K_1 K_2 K_3 p_{\text{O}_2}^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 p_{\text{O}_2}^4] [\text{Hb}]$$

Так как молекула гемоглобина содержит 4 фрагмента, по которым может присоединяться кислород, степень насыщения

$$s = \frac{1 + 2K_2 p_{\text{O}_2} + 3K_2 K_3 p_{\text{O}_2}^2 + 4K_2 K_3 K_4 p_{\text{O}_2}^3}{4[1 + K_1 p_{\text{O}_2} + K_1 K_2 p_{\text{O}_2}^2 + K_1 K_2 K_3 p_{\text{O}_2}^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 p_{\text{O}_2}^4]}$$

Кривые насыщения миоглобина и гемоглобина кислородом как функции парциального давления кислорода приведены на рис.9.1.

Как видно из рисунка, наиболее полное связывание кислорода гемоглобином наблюдается при парциальных давлениях кислорода больше 100 мм рт.ст., например, в легких, где $p \sim 105$ мм рт.ст. и $s \sim 0.98$. Парциальное давление кислорода в мускульных тканях при отсутствии нагрузки составляет порядка 40 мм рт.ст., соответственно, $s = 0.75$. Если $p(\text{O}_2)$ падает до 20 мм рт.ст., то степень насыщения кислородом гемоглобина понижается до 0.1, в то время как степень насыщения миоглобина по-прежнему велика. С этим связана различная роль этих двух белков в организме: гемоглобин является переносчиком кислорода, а миоглобин – его хранилищем.

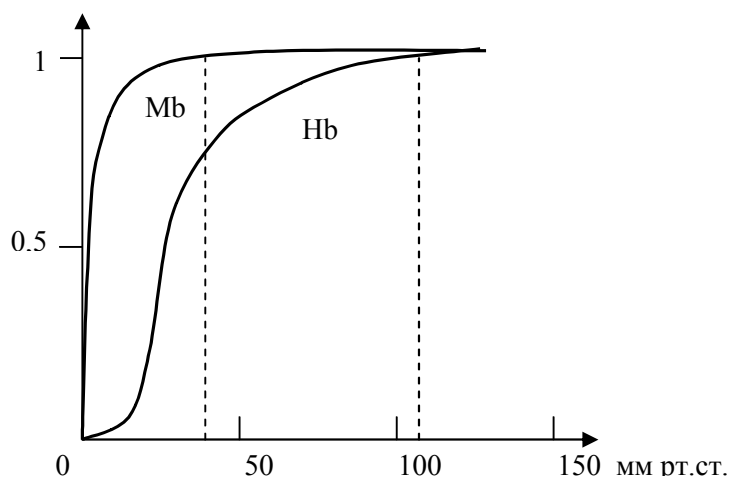


Рис.9.1. Насыщение кислородом миоглобина и гемоглобина

В биохимических системах практически при любых расчетах приходится учитывать несколько совместно протекающих химических реакций, так называемых, *сопряженных* или *тандемных*. К рассмотрению их мы вернемся на лекции, посвященной термодинамике неравновесных процессов.

Подводя итоги сказанного выше о расчетах равновесного состава в различных системах, следует отметить, что одним из этапов расчетов является определение численного значения константы равновесия по известным величинам стандартных термодинамических функций.

Расчеты равновесного состава смесей с использованием справочных данных

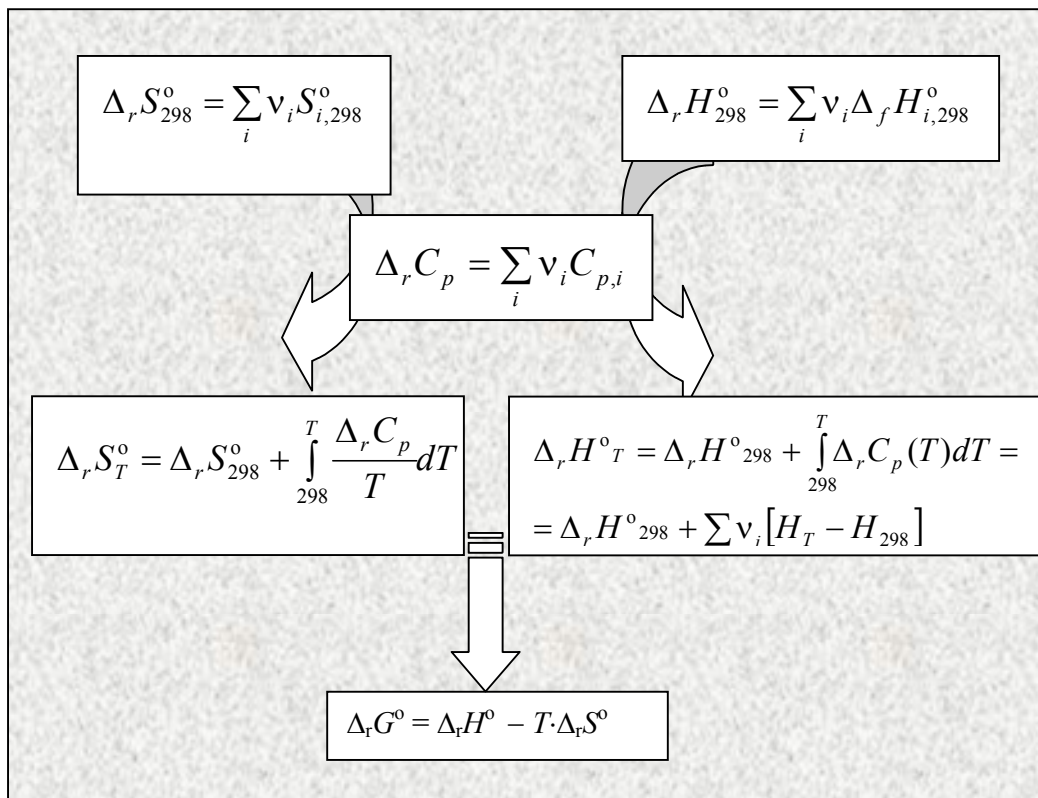
Существует несколько форматов представления справочных данных по термодинамическим свойствам (см. рис.9.2). В специализированных изданиях приводятся значения термодинамических функций всех фаз вещества с шагом в 100 К. В большинстве обычных химических справочников даются значения стандартных энтальпий образования, энтропий и теплоемкостей только при 298 К, иногда приводятся параметры температурных зависимостей теплоемкостей для некоторых температурных интервалов.

ИВТАН ТЕРМО (ТСИВ)							
Класс точности 1-В		p = 1 бар					
Water		H ₂ O(g)					
H ₂ O(g) = 2H(g) + O(g)							
Δ _f H (298) = -241.826 кДж/моль							
S(яд.) = 11.707 Дж/моль·К							
T, К	C _p (T) Дж/моль·К	Φ(T) Дж/моль·К	S(T) Дж/моль·К	H(T)-H(0) кДж/моль	Log ₁₀ (K _p (T)) кДж/моль	Δ _r G(T) кДж/моль	Δ _r H(T) кДж/моль
298.15	33.596	155.502	188.722	9.905	-151.8830	-298.094	-241.826
300.00	33.605	155.708	188.930	9.967	-150.8815	-298.443	-241.764
400.00	34.292	165.287	98.683	13.358	-238.373	-110.4701	-317.846
500.00	35.254	172.766	206.434	16.834	-86.1472	-338.114	-234.897
600.00	36.360	178.935	212.958	20.414	-69.8836	-359.092	-231.317
700.00	37.556	184.210	218.652	24.109	-58.2337	-380.678	-227.622
800.00	38.808	188.839	223.748	27.927	-49.4729	-402.803	-223.804

JANAF							
Water H ₂ O(g)							
ENTHALPY REFERENCE TEMPERATURE, T _r = 298.15 K							
STANDARD PRESSURE = P = 1 атм							
J/K*mol				kJ/mol			
T/K	C _p	S	-(G-H(T _r))/T	H-H(T _r)	Δ _r H	Δ _r G	Log10(K _r)
298.15	33.596	188.722	188.722	0.000	-241.826	-228.598	40.0489
300.00	33.605	188.930	188.723	0.062	-241.844	-228.516	39.7876
400.00	34.292	198.683	190.048	3.454	-242.843	-223.923	29.2409
500.00	35.254	206.434	192.575	6.930	-243.820	-219.078	22.8867
600.00	36.360	212.958	195.443	10.509	-244.750	-214.042	18.6338
700.00	37.556	218.652	198.360	14.205	-245.620	-208.854	15.5847
800.00	38.808	223.748	201.220	18.022	-246.423	-203.546	13.2900

Рис.9.2. Таблицы термодинамических свойств (справочники ТСИБ и JANAF)

При наличии термодинамического справочника для расчета $\Delta_r G^\circ$ интересующей реакции можно непосредственно использовать значения энергий Гиббса образования реагентов и продуктов, в остальных случаях приходится проводить пересчет величин термодинамических функций к другим температурам. Все формулы, необходимые для таких расчетов, были выведены нами ранее, ниже приведена общая схема расчета энергии Гиббса реакции при заданной температуре T (стехиометрические коэффициенты ν_i положительны для продуктов и отрицательны для реагентов):



Часто при расчетах энергии Гиббса реакции используют *стандартные приведенные потенциалы* (их еще называют Φ -потенциалами)

$$\Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} \quad \text{или} \quad \Phi^{\circ'}(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T},$$

где $G^\circ(T)$ - значение стандартной энергии Гиббса при температуре T , $H^\circ(0)$, $H^\circ(298)$ - стандартные энтальпии при температуре 0 К и 298 К. Размерность Φ совпадает с размерностью энтропии [$\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$]. Для кристаллических веществ, подчиняющихся третьему закону термодинамики, величина Φ определяется на основании экспериментальных данных по теплоемкости от самых низких температур (4 К) до текущей температуры T . Для газов эти величины могут быть рассчитаны с помощью спектральных характеристик (с этим мы познакомимся в следующем семестре). Связь между стандартной энергией Гиббса реакции и приведенными потенциалами продуктов и реагентов устанавливается следующим образом:

$$G^\circ(T) = H^\circ(0) - T\Phi(T), \quad \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(0) - T\Delta_r \Phi(T),$$

$$G^\circ(T) = H^\circ(298) - T\Phi(T), \quad \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) - T\Delta_r \Phi(T),$$

где $\Delta_r H^\circ$ – стандартная энтальпия реакции при 0 К или 298 К.

Приводимые в справочных изданиях численные значения термодинамических функций рассчитываются на основании наиболее достоверных значений молекулярных и термодинамических постоянных, оценок недостающих свойств и пересчета опубликованных в литературе данных для получения набора согласованных величин. Существующие сегодня в мировой литературе справочные издания можно разделить на две группы: так называемые, критические справочные издания и компилятивные справочники. Количество первых изданий невелико, они базируются на критическом анализе первичной литературы и самостоятельных расчетах рекомендуемых значений термодинамических свойств. К таким справочникам относятся уже упомянутые выше

«Термодинамические свойства индивидуальных веществ» (ТСИВ ИВТАН),

JANAF

K.S.Mills «Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides. 1974»

Сейчас большое распространение получили электронные базы данных. В некоторых из них приводятся только таблицы термодинамических функций, например, базы данных NIST или SGTE

http://xpdn.nist.gov/enzyme_thermodynamics/enzyme_thermodynamics.html

<http://www.trc.nist.gov/tables/hydro.htm>

<http://www.sgte.org/>

<http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/mtdata/databases.html>

но общая тенденция развития таких баз данных – формирование дополнительного пакета программ, с помощью которых можно рассчитывать фазовые и химические равновесия в сложных системах например, FACTSAGE, THERMOCALC, PANDAT и н. др. (примеры работы программ).