

Направление процессов в физико – химических системах (часть 2)

Свободная энергия. Константы
реакций. Смещение равновесия.

Самопроизвольный процесс с

$$\Delta H < 0$$



✓ Аллюмотермия $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$

✓

...



Алюмотермия – удобный процесс, чтобы показать самопроизвольно протекающую реакцию с небольшим изменением объема (только плавление твердых фаз, без образования «объемистых» газообразных продуктов), которая происходит с большим выделением тепла как основной движущей силы («химической» энергии «перераспределения» атомов с образованием новых веществ).

Процессы «вопреки»

- ✓ $\Delta H < 0$ ($\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$, $\Delta H > 0$)
- ✓ $\Delta S > 0$ (кристаллизация солей из пересыщенных растворов, $\Delta S < 0$)
- ✓ ...



Увеличение количества (молей) газообразных продуктов при диссоциации «димера» диоксида азота – ЭНДОтермический процесс, который легко идет при повышении температуры (цвет «лисьего хвоста»), при охлаждении происходит димеризация (и визуально - обесцвечивание). Увеличение молей газообразных продуктов обычно связано с ростом энтропии в системе.

Кристаллизация пересыщенных растворов приводит к увеличению упорядочения (кристаллические вещества выпадают из раствора – разупорядоченной «маточной» фазы), что можно связать с уменьшением энтропии, при этом выделяется теплота (смесь кристаллов и раствора разогревается). Можно при растворении ряда веществ (например, кристаллогидридата тиосульфата натрия) добиться получения разупорядоченной фазы (раствора) и охлаждения.

Возрастание энтропии



- при плавлении, испарении, возгонке

$$S^0_{298}(I_2(\text{тв.})) = 117 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}, S^0_{298}(I_2(\text{г})) = 260.6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

- при растворении тв. или ж.

$$S^0_{298}(\text{NaCl}(\text{тв.})) = 72.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}, S^0_{298}(\text{NaCl}(\text{р-р})) = 115.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

- при усложнении химического состава/"сложности"

$$\text{MnO} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4: 61.5 \rightarrow 110.5 \rightarrow 154.8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

- увеличении количества г/о веществ в реакции

$$\text{CaCO}_3(\text{тв.}) \rightarrow \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г}), \Delta_r S^0 = S^0(\text{CO}_2(\text{г})) + S^0(\text{CaO}(\text{тв.})) - S^0(\text{CaCO}_3(\text{тв.})) = 231.5 + 40.14 - 23.59 = 248.05 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

- при образовании дефектов и загрязнении кристаллов

$$\text{NaCl}(\text{тв.}) + \text{Na}(\text{г.}): \text{F-центры}$$

- при образовании "рыхлых" кристаллических структур

$$\text{алмаз} \rightarrow \text{графит}$$

- при аморфизации кристаллических веществ

$$S_{\text{ромб.}} \rightarrow S_{\text{ж}} \rightarrow S_{\text{аморфн}}$$

- при нагревании веществ

$$S^0_{1000} - S^0_{298}(\text{TiO}_2) = 82.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

✓ Энтальпийные и энтропийные факторы, обуславливающие самопроизвольность протекания физико-химических процессов – стремление к уменьшению энтальпии ($\Delta H < 0$) и стремление к увеличению энтропии ($\Delta S > 0$)

1. $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ - самопроизвольная: $C_{\text{ТВ.}} + O_{2(\Gamma)} = 2CO_{(\Gamma)}$
2. $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$ - не самопроизвольная: $3O_{2(\Gamma)} = 2O_{3(\Gamma)}$ (эл.разр.)
3. $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$ - при высоких T: $Cu_2O_{\text{ТВ.}} = 4Cu_{\text{ТВ.}} + O_{2(\Gamma)}$
4. $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ - при низких T: $2NO_{2(\Gamma)} = N_2O_{4(\Gamma)}$

✓ В реальных условиях действуют оба фактора, которые можно сопоставить друг с другом количественно, выразив их в одинаковых единицах, ΔH (Дж/моль), ΔS (Дж/К · моль)

$$\Delta H \sim T \Delta S$$

Равновесное состояние системы

Конечно, в химической термодинамике (следующие курсы) все выводится гораздо строже, однако в настоящем курсе утверждается просто, что есть баланс «энергетических» и «энтропийных» факторов, которые на основе первого и второго законов термодинамики получается свернуть в единый, более универсальный «потенциал» - свободную энергию, описывающую возможность протекания самопроизвольных процессов.

Характеристические функции



Характеристическая функция - функция состояния системы, посредством которой (или ее производных) могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы

U , $H=U+pV$ (комбинация!), S , ...?

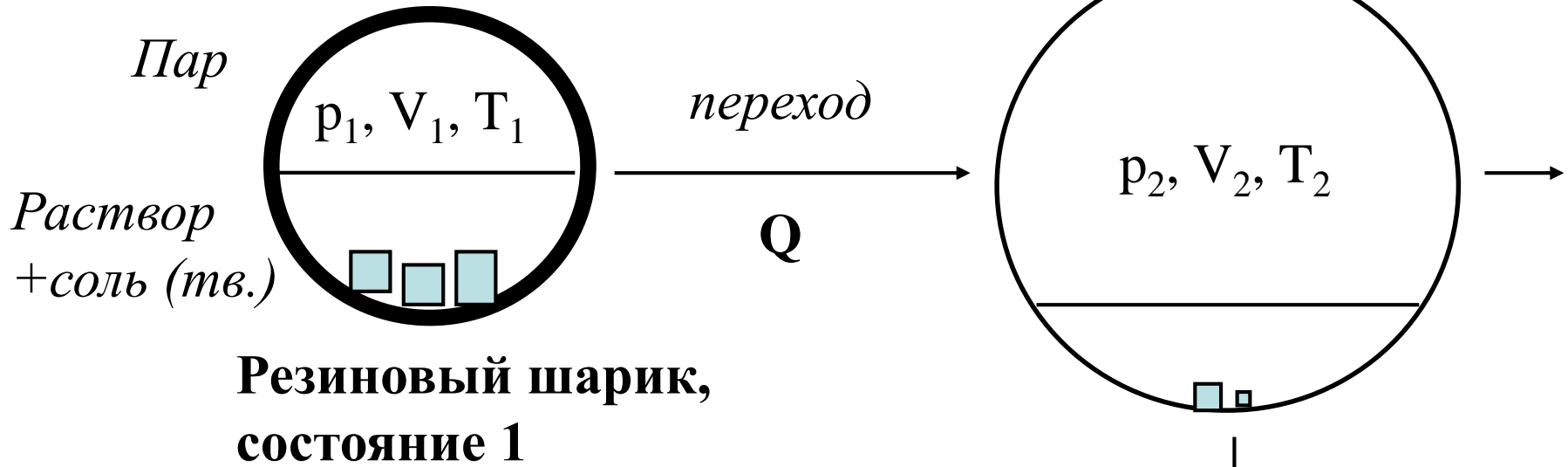
Изолированная система:

$dS \geq 0$, максимум: $dS=0$, $d^2S < 0$ (самопроизвольные процессы)

Неизолированные системы:

$I + II$ з.т. + $T=\text{const} + V=\text{const}$ (или $p=\text{const}$) – энергия Гиббса

Типы работ



Из т.:

$$Q = \Delta U + A_{\text{расш.}} + W + E$$

$$A_{\text{расш.}} = p\Delta V$$

$$W = Xdx... \text{ (упругая, поверхностные силы, электрический потенциал...)}$$

$$E \sim A_{\text{хим.}}$$

- изменилась U
- механическая работа расширения против внешн. сил ($A_{\text{расш.}}$)
- работа растяжения оболочки и пр. (W)
- работа перераспределения веществ (E)

Энергия Гельмгольца



- Изохорно-изотермический потенциал = изохорный потенциал = энергия Гельмгольца (**$V=\text{const}$, $T=\text{const}$**)

$$\boxed{\begin{array}{c} \text{I з.т.:} \\ Q = \Delta U + A_{\text{расш.}} + W + E \end{array}} \xrightarrow{(W=0)} Q = \Delta U + A_{\text{расш.}} + A_{\text{химич.}}$$
$$T\Delta S = \Delta U + A_{\text{расш.}} + A_{\text{химич.}} \xleftarrow[\text{(равн.)}]{(\Delta S=Q/T \text{ (II з.т.)})}$$

или: $-A_{\text{химич.}} = \Delta U + A_{\text{расш.}} - T\Delta S,$

при $T=\text{const}$, $V=\text{const}$ $A_{\text{расш.}}=0$: $-A_{\text{химич.}} = \Delta U - T\Delta S = \Delta(U - TS) = \Delta F$

$F \equiv U - TS$ (энергия Гельмгольца),

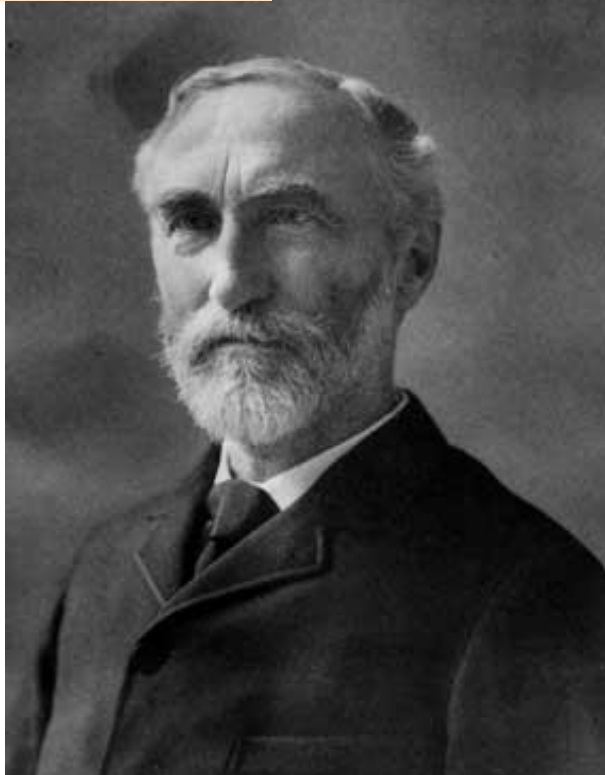
$U = F + TS$ ("свободная" + "связанная")

Заметьте, что при выводе мы избавились (для простоты) от «нетепловых» параметров, например, «поля» упругих сил, сил поверхностного натяжения (поэтому, кстати, наночастицы не очень любят термодинамики) и т.д. Их можно ввести опять, но в ряде случаев это сильно усложнит описание происходящих процессов, поэтому сейчас мы с этим разбираться не будем (опять же, для простоты). В химии твердого тела или нанохимии с этими дополнительными параметрами придется иметь дело.

Кроме того, такие воздействия, как поглощение квантов света (например, фотоны видимой области), имеющих энергию, превышающую «тепловую», рассматриваются в отдельных областях – фотохимии, квантовой химии и т.д. Первый закон термодинамики, к счастью, никогда при этом не нарушается.

Энергия Гиббса

	-TS	
	U Internal energy	F Helmholtz free energy
+PV	H Enthalpy	G Gibbs free energy



Джозайя-Уиллард Гиббс
(Gibbs J. W.)

11.II.1839 - 28.IV.1903)
100 лет

Изобарно-изотермический потенциал
= изобарный потенциал = энергия
Гиббса (**$p=\text{const}$** , **$T=\text{const}$**)

$$-A_{\text{химич.}} = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta(U + pV - TS)$$

$$G \equiv H - TS = U + pV - TS$$

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V \neq \Delta F \text{ (если } V \neq \text{const)}$$

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

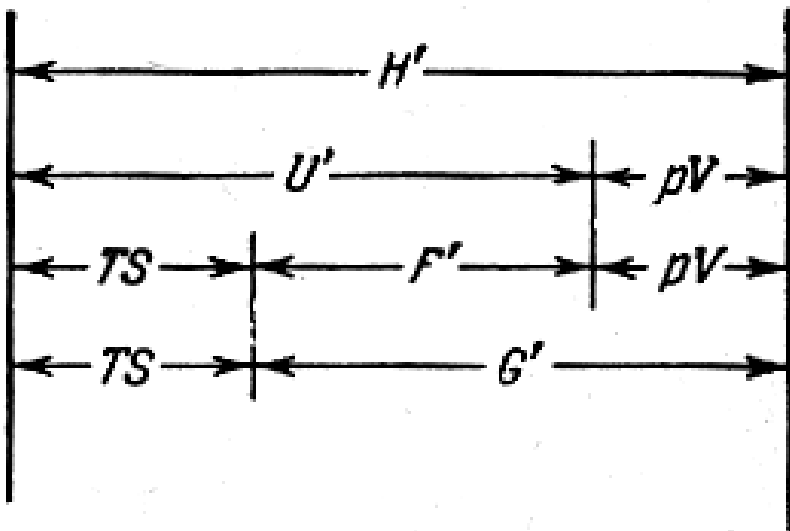
✓ величина ΔG характеризует ту часть изменения внутренней энергии, которая может быть превращена в полезную работу

Речь идет о полезной работе, таким образом, свободная энергия – универсальная величина, описывающая определенный баланс между «выжимаемой» из системы полезной работы и того «остатка», который в нее не может быть превращен. Поэтому чаще всего это понятие применяют для описания (химического) процесса, чтобы понять, будет ли он идти самопроизвольно (да еще и может быть использован для совершения работы), находится ли система в равновесии или процесс нужно заставить идти извне. Заметьте, что речь идет о самопроизвольности или несамопроизвольности, не надо путать с тем, «возможен» или «невозможен» процесс. Несамопроизвольный процесс вполне может быть возможен, если его «заставить» идти, тогда как самопроизвольный процесс не может быть «невозможным», потому что идет сам.

Критерии



Постоянные параметры	Критерии самопроизвольности	Критерии равновесия
$U - V$, изол.	возрастание S	максимум S
$H - p$	возрастание S	максимум S
$T - p$, неизол.	уменьшение G	минимум G
$T - V$, неизол.	уменьшение F	минимум F
$S - p$	уменьшение H	минимум H
$S - V$	уменьшение U	минимум U



Экстремум ϕ -ии Y : $dY=0$,

Min: $d^2Y > 0$

Max: $d^2Y < 0$

Критерий протекания процесса



$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (\underline{V=\text{const}}, T=\text{const})$$

Самопроизвольный процесс или равновесие:

$$\Delta S \geq Q/T = \Delta U/T \Rightarrow T\Delta S \geq \Delta U \text{ или } \Delta F \leq 0.$$

$$\Delta F \leq 0 \quad (T=\text{const}, V=\text{const})$$

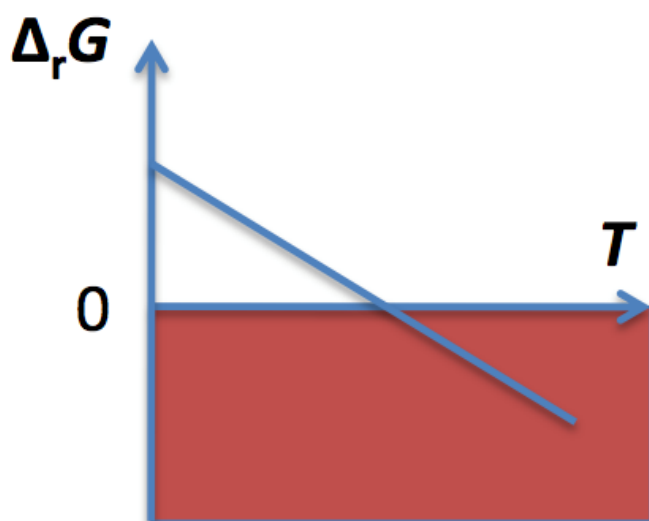
< 0 - самопроизвольный процесс

$= 0$ - равновесие

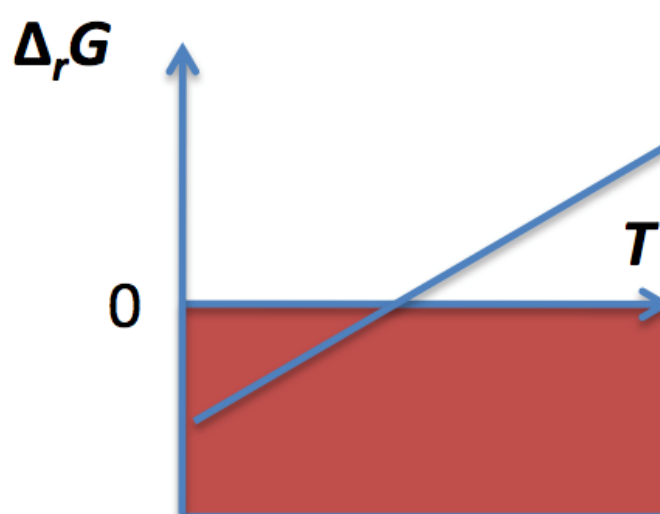
$$\Delta G \leq 0 \quad (T=\text{const}, p=\text{const})$$

< 0 - самопроизвольный процесс

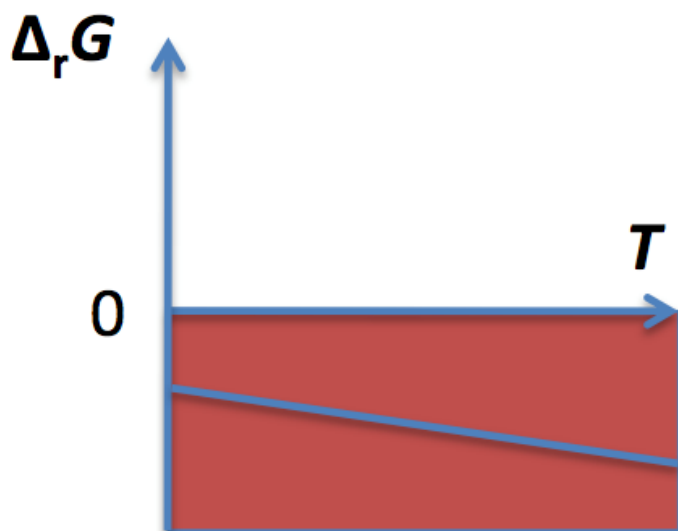
$= 0$ - равновесие



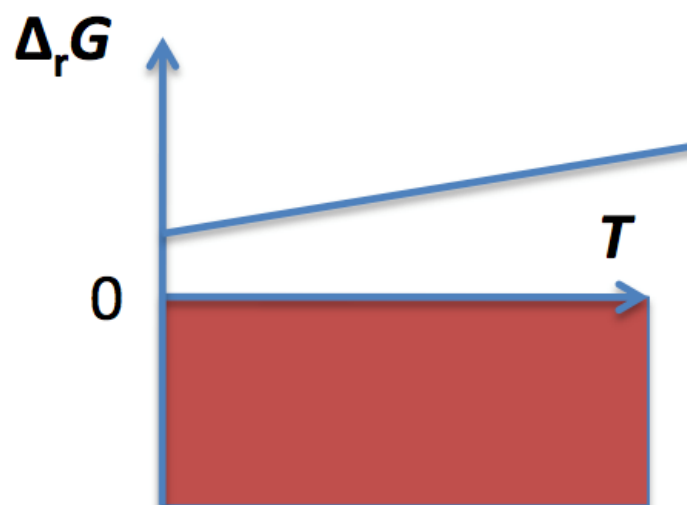
$\Delta H > 0; \Delta S > 0$ – реакция идет при высоких T



$\Delta H < 0; \Delta S < 0$ – реакция идет при низких T



$\Delta H < 0; \Delta S > 0$ – реакция идет при любых T



$\Delta H > 0; \Delta S < 0$ – реакция НЕ идет при любых T

Диаграммы Эллингема

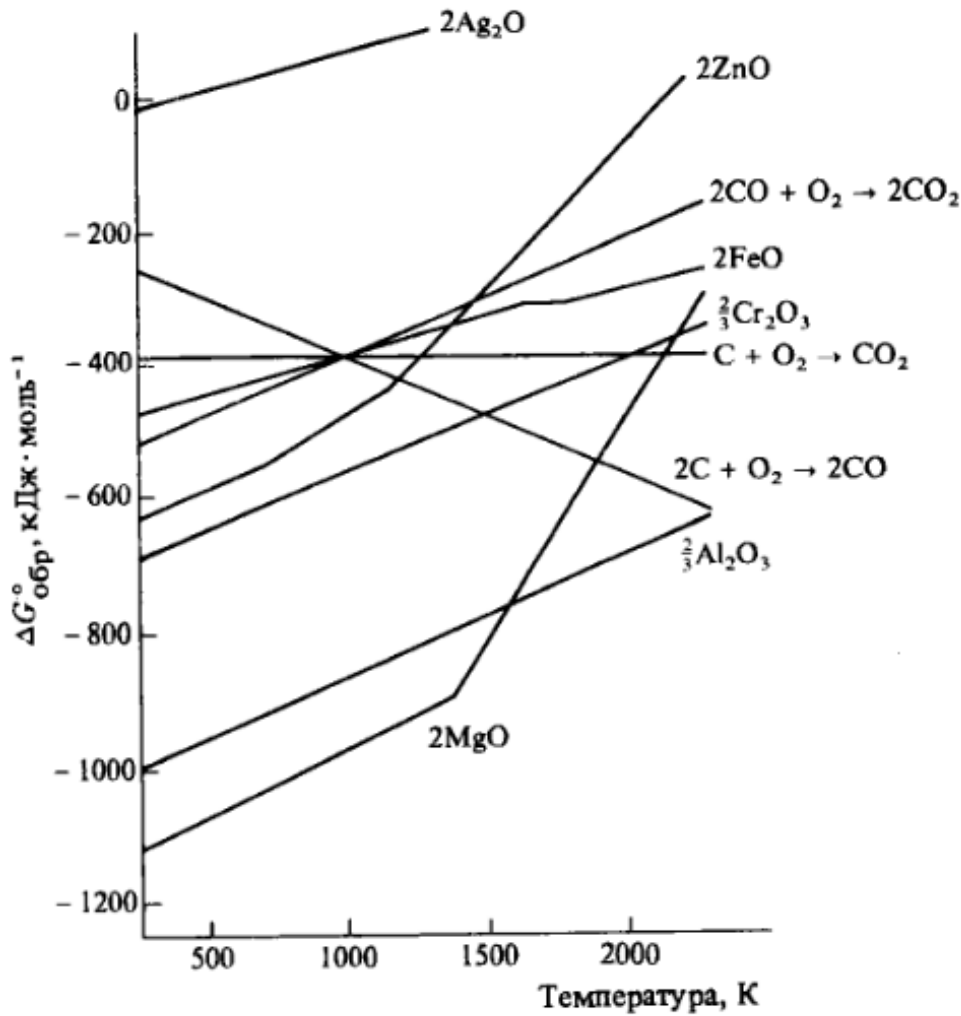


График зависимости изменения свободной энергии Гиббса процесса от температуры для образования оксидов, сульфидов, нитридов и пр. различных элементов. Впервые эти диаграммы были построены Гарольдом Эллингемом в 1944 году. В металлургии диаграммы Эллингема используются для расчета температуры при равновесии между металлом, кислородом и соответствующим оксидом. Диаграммы Эллингема могут быть полезны при попытке предсказать условия, в которых металлическая руда (обычно оксид, сульфид металла) будет восстанавливаться до металла (*предположение: изменения стандартных энтальпий и энтропии реакции не зависят от температуры*).

Свойства "свободной энергии"



- абсолютное значение неизвестно (U!)
- является функцией состояния (комбинация параметров системы U, S, T, p, V)

$$\Delta F = F_2 - F_1 \quad (V=\text{const}, T=\text{const})$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (p=\text{const}, T=\text{const})$$

$$\Delta_r G = \sum_i \dot{a} n_i G_{(i)} - \sum_j \dot{a} n_j G_{(j)}$$

- может быть применена к **неизолированной** системе в условиях, удобных для рассмотрения химических реакций
- объединяет энергетические и энтропийные характеристики (1 и 2 законы термодинамики вместе)

Смесь идеальных газов



$$TdS = dU + pdV$$

$$dU = nC_v dT, p = nRT/V \text{ (ид. газ),}$$

$$dS = (nC_v/T)dT + (nR/V)dV$$

Интегрирование ($C_v = \text{const}$):

$$S_2 - S_1 = nC_v \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1) \text{ или}$$

$$S_2 - S_1 = nC_p \ln(T_2/T_1) + nR \ln(p_1/p_2) = nC_p \ln(T_2/T_1) - nR \ln(p_2/p_1)$$

$$\text{или } S = C_p \ln T - R \ln p^* + S^*$$

($T_2=T, T_1=1K, p^*=p/p^0, S^*$ - энтропийная постоянная идеального газа (S^0_1))

$$U = \sum_i n_i (C_{V(i)} T + U_{0(i)}) \quad S = \sum_i n_i (C_{p(i)} \ln T - R \ln p_i^* + S_i^*)$$

$$G = U + pV - TS = \dots$$

$$pV = \sum_i n_i RT$$

Химический потенциал



$$\sum_i n_i ((C_{V(i)} T + U_{0(i)} + RT - C_{p(i)} T \ln T - S_i^* T) + RT \ln p_i^*)$$

$$G = \sum_i n_i (\mu_i^0(\text{уд.г аз}, T) + RT \ln p_i^*)$$

μ_i^0 – стандартный потенциал ($p_i^* = 1$, если $p = p^0$)

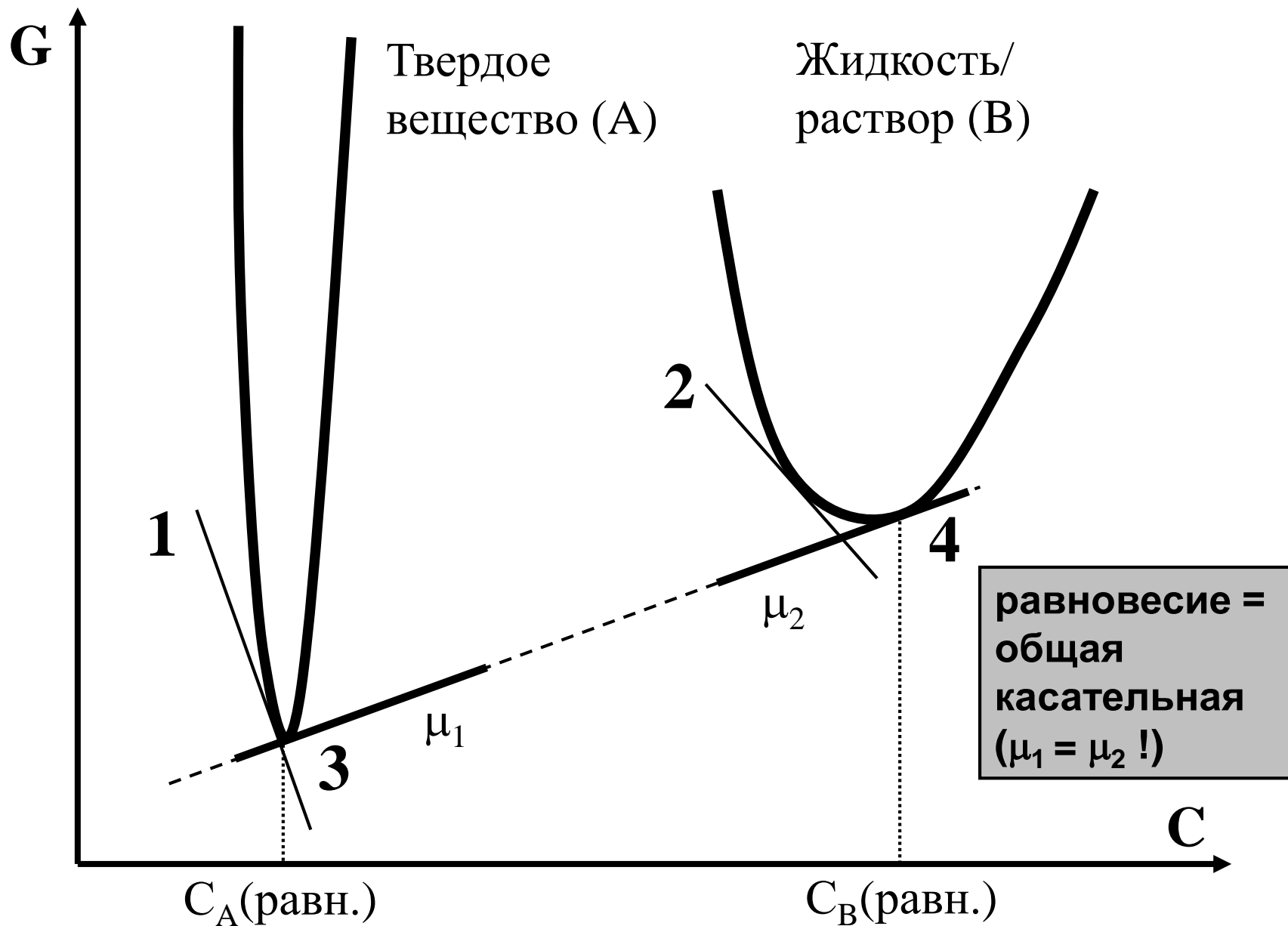
$$G = \sum_i (\mu_i^{0'} + RT \ln x_i) n_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

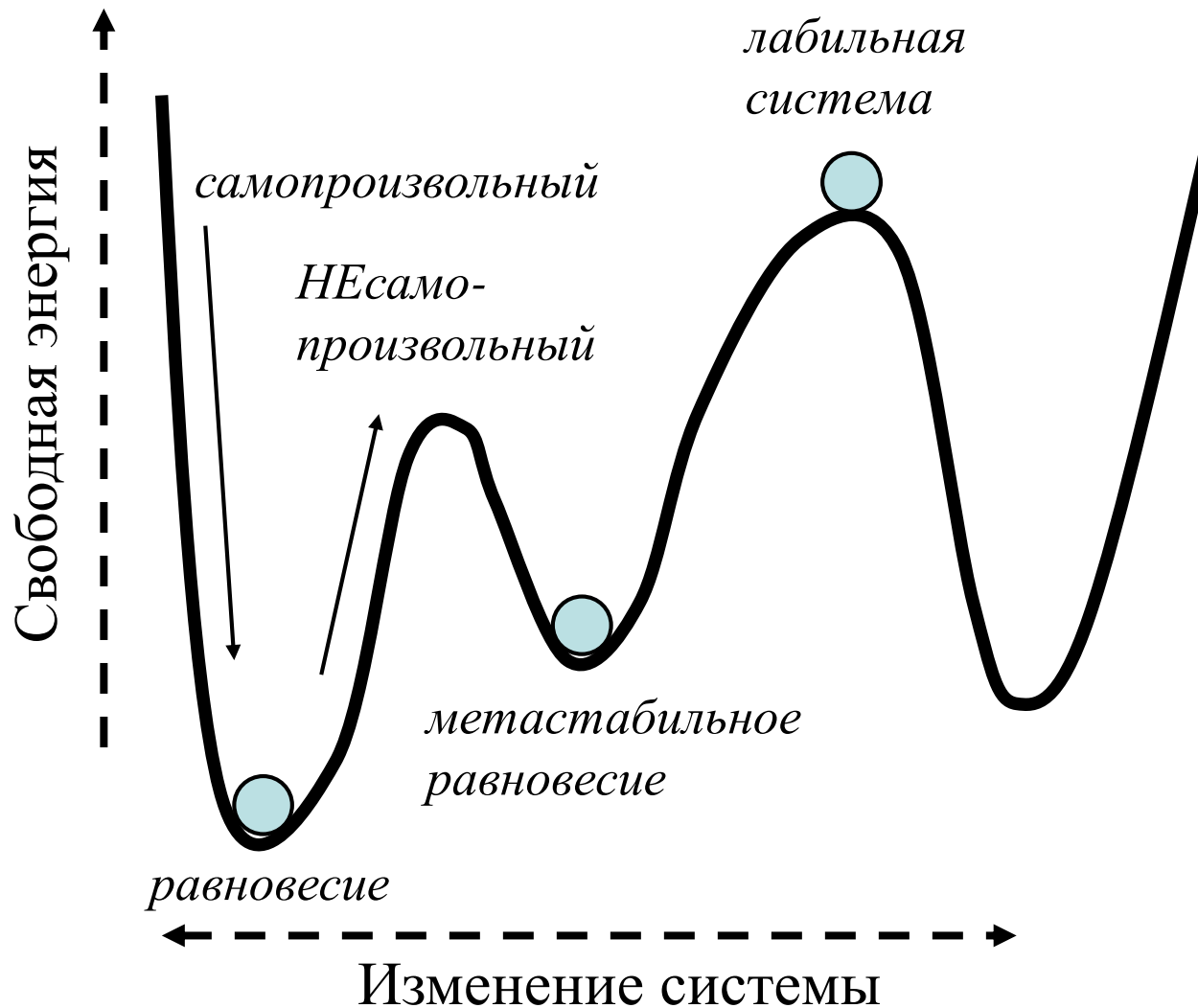
Химический потенциал вещества (1) равен мольному приращению изобарного потенциала смеси при добавлении к ней i -го компонента (объем смеси велик или добавка мала, парциальный мольный изобарный потенциал), (2) показывает тенденцию (выражает количественно при обратимом процессе) перейти из одного состояния в другое.

Студентов в курсе общей и неорганической химии НЕ БУДУТ спрашивать о кратком выводе того, что есть химический потенциал, сложные формулы выше даны только для того, чтобы показать, что в «мю стандартное» свернули много сложных величин, поэтому он не является константой навсегда, а зависит и от температуры, и от выбора «реперной» точки, от которой отсчитывается сам химический потенциал. Тем самым убирается неопределенность, связанная, в частности, с тем, что абсолютное значение внутренней энергии неизвестно, а определяется только ее разность.

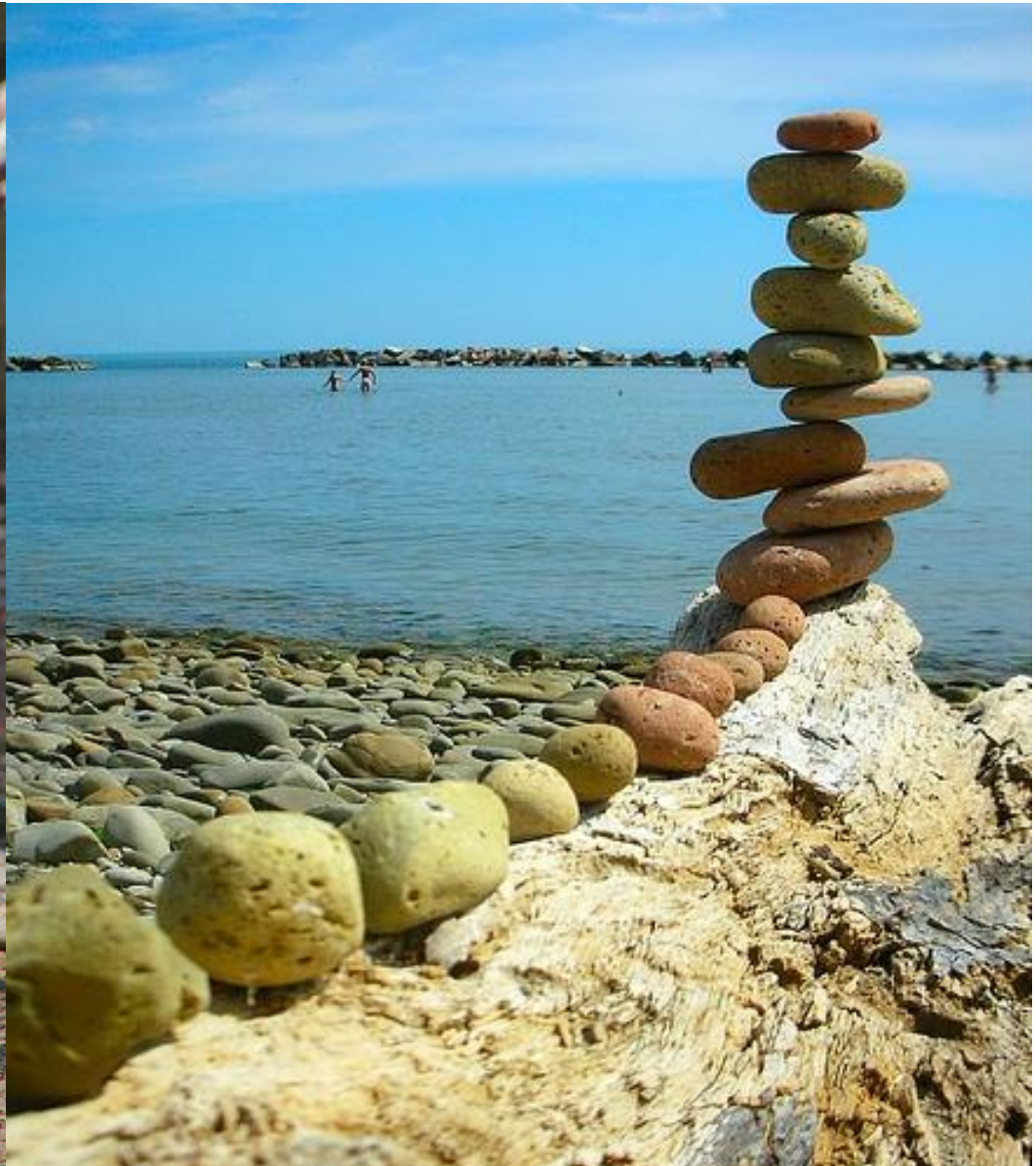
Графический образ



Направление процессов



Равновесие



И фламинго, и каменная пирамидка – это **ЛАБИЛЬНЫЕ** равновесия, легко разрушимые, символом устойчивого равновесия является упавший фламинго и упавшая пирамидка с минимумом запасенной энергии. Поэтому не всякий символ равновесия соответствует рассматриваемым далее химическим равновесиям.

Следствие из Второго закона:

При постоянных T и p **равновесное состояние** соответствует **минимуму энергии Гиббса** как функции внутренних переменных

Энергия Гиббса многокомпонентной системы:

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

n_i – количество i -го вещества

μ_i – химический потенциал i -го вещества

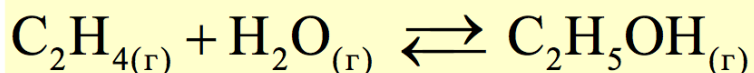
Основная задача теории химического равновесия – исходя из экспериментальных (и справочных) данных, при произвольных температуре и давлении **предсказать равновесный состав** (включая фазовый) сложных смесей веществ, в которых может протекать большое число химических реакций.

Некоторые понятия

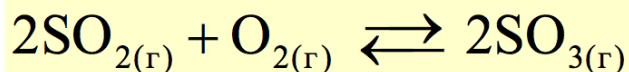


Химическое равновесие — состояние системы, в которой протекают химические реакции, но:

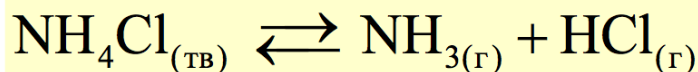
- 1) количества веществ не зависят от времени,
- 2) отсутствуют потоки массы и энергии.



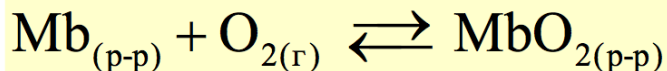
$$K_a = K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (p^\circ = 1)$$



$$K_a = K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$



$$K_a = \frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{HCl}}}{a_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = p_{\text{NH}_3} p_{\text{HCl}}$$



$$K_a = \frac{a_{\text{MbO}_2}}{a_{\text{Mb}} p_{\text{O}_2}} \approx \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}] p_{\text{O}_2}}$$

Таким образом, равновесие рассматривается не как замороженное и «мертвое» (иногда это называют «ложным» равновесием), но как динамическое и «неизменное» во времени.

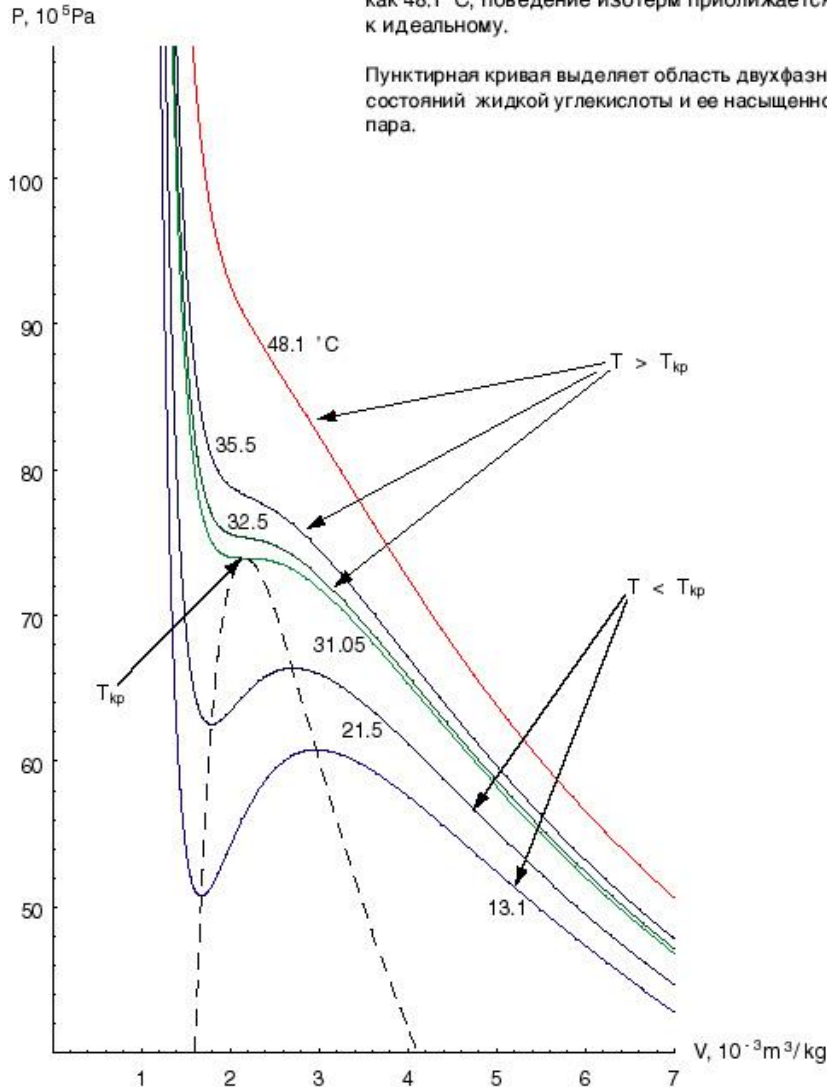
Уравнение Ван-дер-Ваальса



УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Изотермы для CO_2 при различных значениях температуры. При высоких температурах, таких как 48.1°C , поведение изотерм приближается к идеальному.

Пунктирная кривая выделяет область двухфазных состояний жидкой углекислоты и ее насыщенного пара.



$$\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right) (V - bv) = \nu RT.$$



Поправка a учитывает силы притяжения между молекулами (давление на стенку уменьшается, так как есть силы, втягивающие молекулы приграничного слоя внутрь), поправка b — силы отталкивания (из общего объёма вычитаем объём, занимаемый молекулами).

Реальные системы



Формализм: “реальные”, «кажущиеся», «проявляющиеся» концентрации и парциальные давления, отклонения от идеальности (учет взаимодействий) – «активности»
(Льюис, 1901)

- Фугитивность (газы): $(f_i)_{p \rightarrow 0} = x_i P$, $f_i = \gamma_i p_i$

- Активность (растворы): $(a_i)_{c \rightarrow 0} = c_i$, $a_i = \gamma_i c_i$

γ - коэффициент активности/фугитивности

$\ln(a) = (\mu_i - \mu_i^0)/(RT)$, a – активность,

Чистый газ: $a = p / p^0$,

растворитель: $a=1$,

твердые фазы в присутствии г/о: $a \sim 1$ (часто)

раств.в-во (разб.): $a \sim c$,

смесь газов (низк. давл.): p_i/P

Выбор стандартного состояния



$$\mu_i = (\mu_i^{0'})_{a=1} + RT \ln a_i$$

Выражение для химического потенциала, определяющее активность, должно иметь такой выбор стандартного состояния, чтобы это выражение оставалось обобщением классической теории идеальных растворов и полностью охватывало эту теорию. В стандартном состоянии и при приближении к нему активность должна совпадать с мольной долей компонента.

При переходе к разбавленным растворам уменьшение концентрации растворенного вещества не должно сопровождаться ни энергетическим эффектом, ни изменением парциального мольного объема, ни другими проявлениями межмолекулярного взаимодействия.

Для растворителя $a_1 \sim X_1$ при $X_1 \sim 1$

Для растворенного вещества $a_2 \sim X_2$ при $X_1 \sim 0$

Методы расчета активностей



- Распределение компонента между несмешивающимися жидкостями
- По (изменению) давления пара над жидкостью
- По понижению температуры замерзания растворов
- По формулам теории электролитов
- По электродвижущей силе
- ...

Активность входит во ВСЕ основные выражения (химической термодинамики и не только).

Изотерма химической реакции



степень протекания реакции ξ : $-\Delta n_i / \nu_i = \xi$, $\Delta n_j / \nu_j' = \xi$,

$$(dG)_{p,T} = 0 = \sum_{i,j} \mu_k dn_k = \left(\sum_{i,j} \mu_k \nu_k \right) d\xi$$

$$\sum_{i,j} \mu_k \nu_k = \sum_{i,j} (\mu_k^0 + RT \ln p_k^*) \nu_k = 0$$

Закон

действующих масс,

Гульдберг-Вааге:

$$e^{-\sum_{i,j} \mu_k^0 \nu_k / RT} = K^0 = \frac{(p_{B1}^*)^{\nu_1'} * \dots}{(p_{A1}^*)^{\nu_1} * \dots}$$

Изотерма

реакции

Вант-Гоффа:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = -RT \ln K^0 + RT \ln \frac{(p_{B1}^*)^{\nu_1'} * \dots}{(p_{A1}^*)^{\nu_1} * \dots}$$

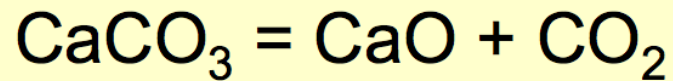
« $\Delta G = - RT \ln K$ »

1 (равн.)

2

В «изотерме реакции», разумеется, сохраняется идеология «стандартного состояния», от которого «отсчитывается» равновесие и энергия Гиббса для произвольных температуры и концентраций (активностей, фугитивностей).

Пример расчета равновесий



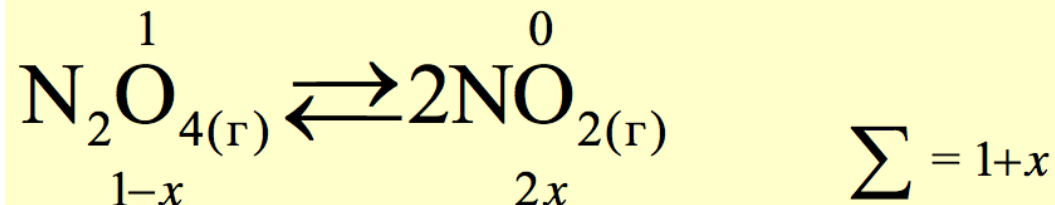
$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^\circ &= \Delta_f G_{298}^\circ(\text{CaO}) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f G_{298}^\circ(\text{CaCO}_3) = \\ &= -604 + (-394) - (-1129) = 131 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

$$p_{\text{CO}_2} = K_p = \exp\left(-\frac{131000}{8.314 \cdot 298}\right) = 1.1 \cdot 10^{-23} \text{ бар} \sim 250 \frac{\text{молекул}}{\text{м}^3}$$

Расчет равновесия



Пример:



$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A} = \frac{\left(\frac{2x}{1+x} p \right)^2}{\frac{1-x}{1+x} p} = \frac{4x^2}{1-x^2} p$$
$$x = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p}}$$

При увеличении давления константа газового равновесия не изменяется, но выход продуктов уменьшается, то есть равновесие смещается влево – в сторону уменьшения объема

Различные выражения для констант равновесия



$$K_a = \left(\frac{\prod_{j(\text{прод.})} a_j^{\nu_j}}{\prod_{i(\text{реак.})} a_i^{\nu_i}} \right)_{\text{eq}}$$
$$K_p = \left(\frac{\prod_{j(\text{прод.})} (p_j/p^\circ)^{\nu_j}}{\prod_{i(\text{реак.})} (p_i/p^\circ)^{\nu_i}} \right)_{\text{eq}}$$
$$K_c = \left(\frac{\prod_{j(\text{прод.})} (c_j/c^\circ)^{\nu_j}}{\prod_{i(\text{реак.})} (c_i/c^\circ)^{\nu_i}} \right)_{\text{eq}}$$

Для идеальных газов: $p = cRT$

$$K_p = K_c \left(\frac{RTc^\circ}{p^\circ} \right)^{\Delta\nu}, \quad \Delta\nu = \sum_j \nu_j - \sum_i \nu_i$$

Зависимость от температуры



$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^\circ}{R}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} - \frac{\Delta_r C_p^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r C_p^\circ}{RT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2}$$

Если $\Delta H = \text{const}$

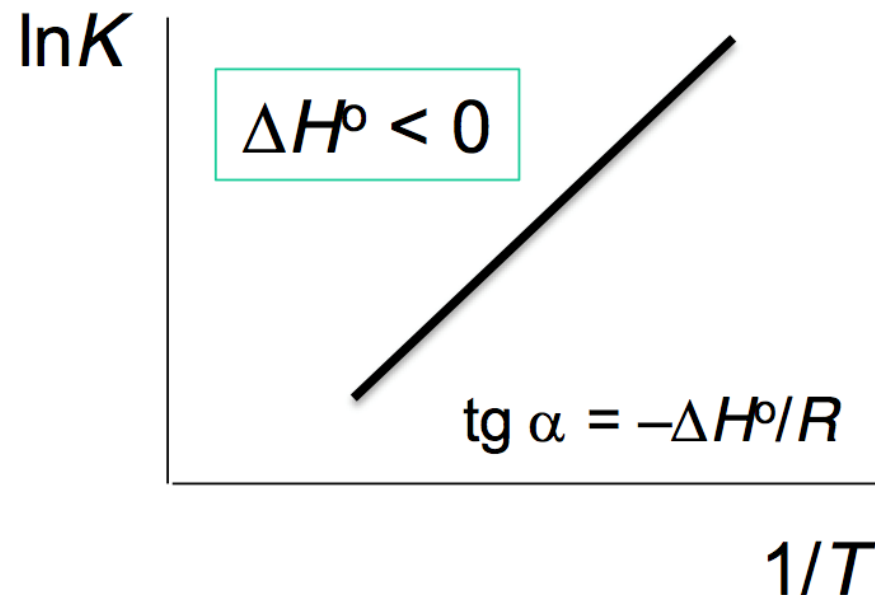
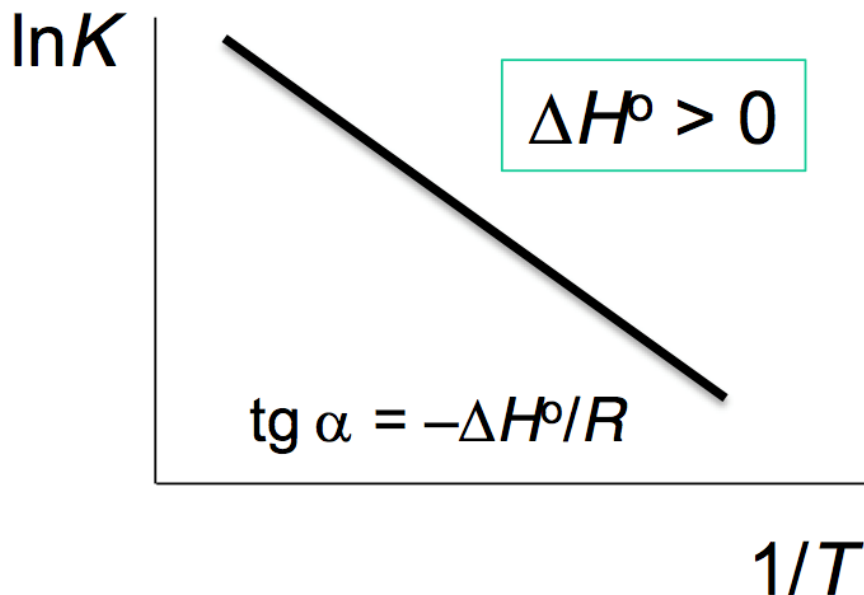
$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT} + c$$

Уравнение изобары
Вант-Гоффа

Температурная зависимость константы



$$\ln K = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$



Свойства констант равновесия



1) БЕЗРАЗМЕРНЫ

2) НЕ ЗАВИСЯТ от:

- а) исходного состава смеси
- б) присутствия катализатора

3) ЗАВИСЯТ от:

- а) температуры (всегда)
- б) давления (кроме идеальных газов)
- в) растворителя

4) ЗНАЧЕНИЕ константы зависит от выбора стандартного состояния

Экспериментальное определение констант равновесия



- Статистические методы - достижение равновесия при постоянной температуре, закалка, анализ
- Динамические методы (для быстрых реакций) – использование *in situ* (физических: спектральных и пр.) методов анализа
- Измерение давления – изменение числа молей g / o реагентов (при постоянном объеме)... Или, например, измерение плотности (при постоянном давлении).
- Прямое измерение потенциального давление – использование мембран и специальных датчиков
- Измерение теплопроводности
- Измерение э.д.с.
- Расчет и моделирование

Принцип смещения равновесий

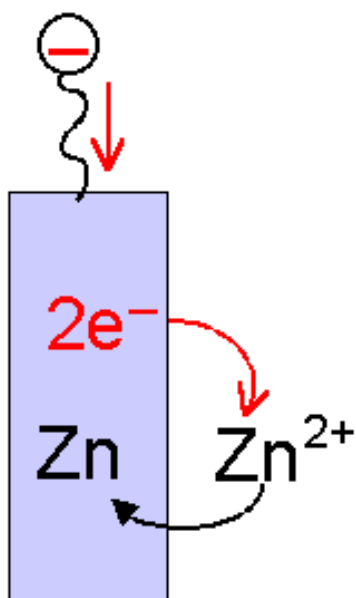


Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении (*А.Л.Потылицын, 1880; Вант-Гофф, 1883; Ле-Шателье, 1885; Браун, 1886*) - "действие равно противодействию"

*увеличение (уменьшение) p - уменьшение (увеличение) объема
увеличение (уменьшение) T - эндо (экзо)- процессы*

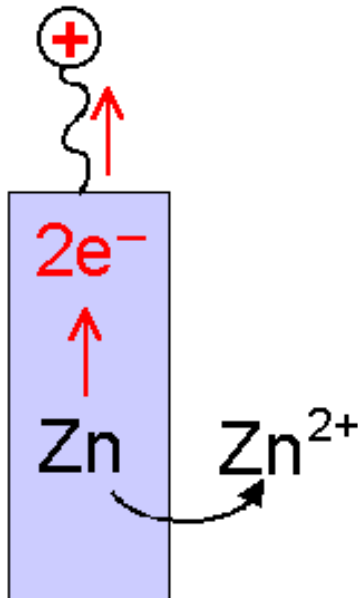
Принцип Ле Шателье носит обобщенно – философский характер, но часто полезен для «мнемонического» предсказания смещения равновесия при тех или иных воздействиях.

Электродные процессы



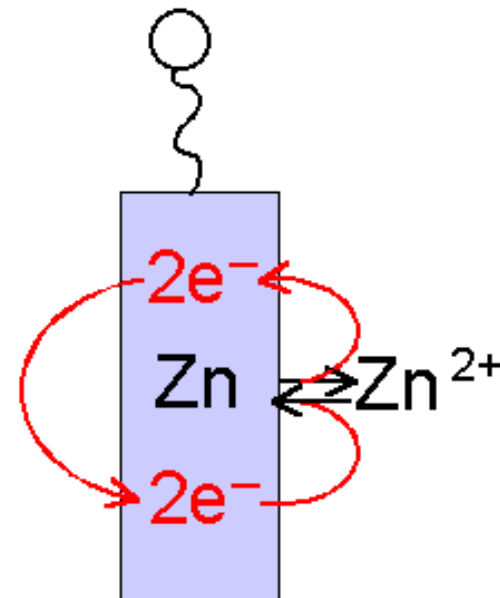
1

**Восстановление
(осаждение)
 Zn^{2+}**



2

**Окисление
(растворение)
 Zn**



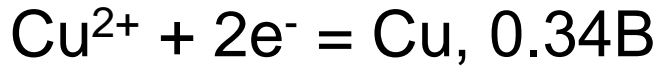
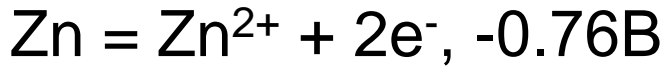
3

Равновесный потенциал

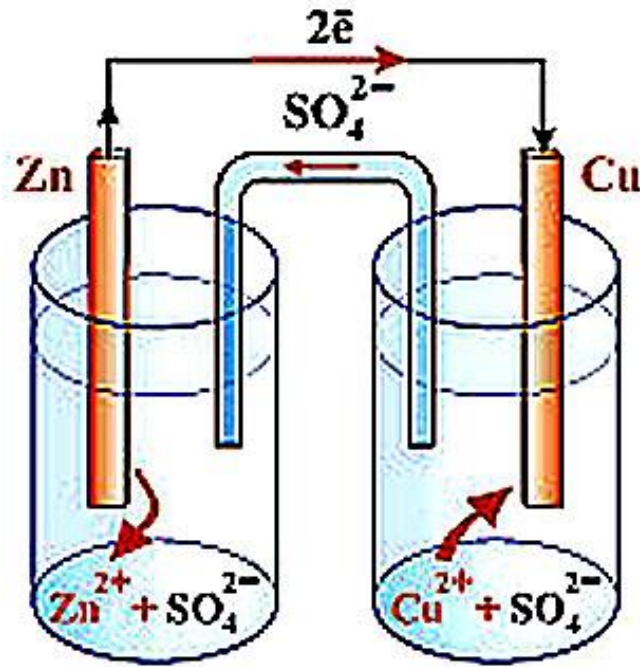
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

a_{Ox} и a_{Red} - активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции; E° - стандартный потенциал электрода (при $a_{Ox} = a_{Red} = 1$); n - число электронов, участвующих в полуреакции; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура; F - постоянная Фарадея.

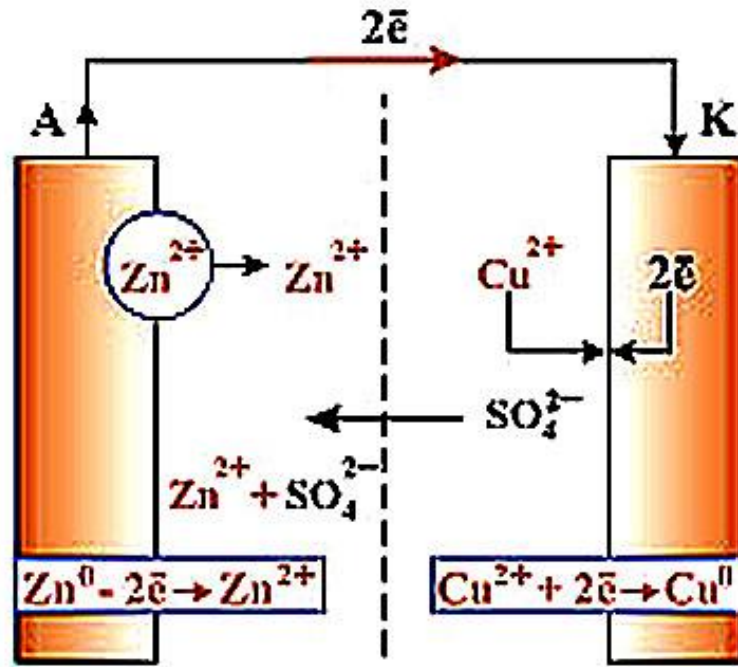
Гальванический элемент (Даниэля-Якоби)



$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + T^*\Delta S, \quad \Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$



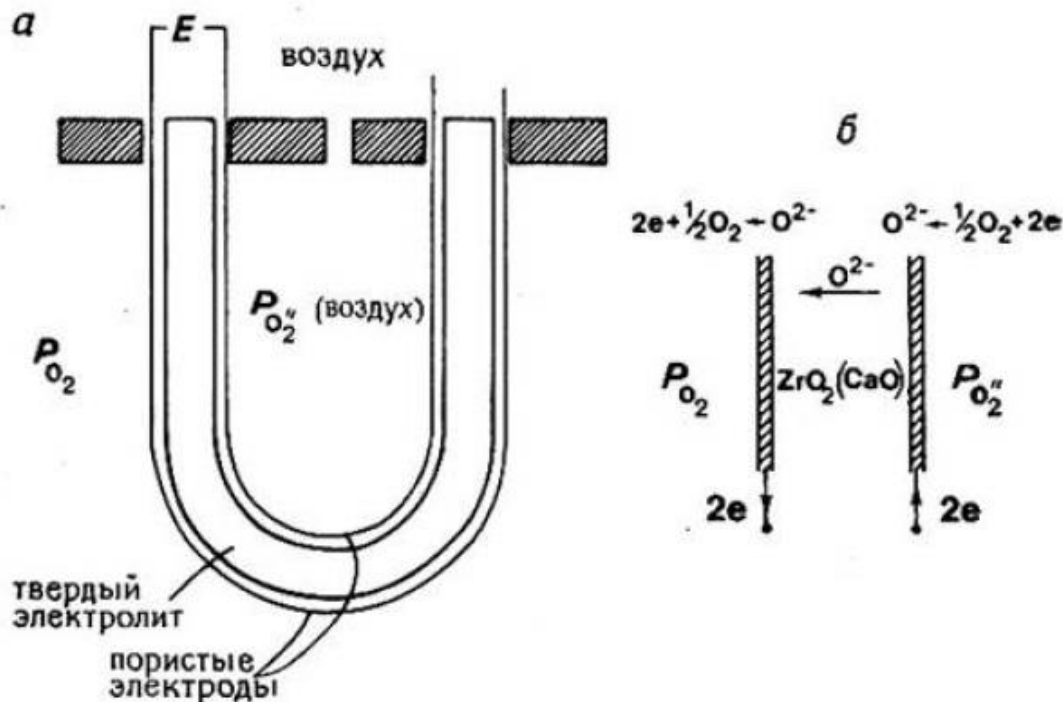
а



б



Применение

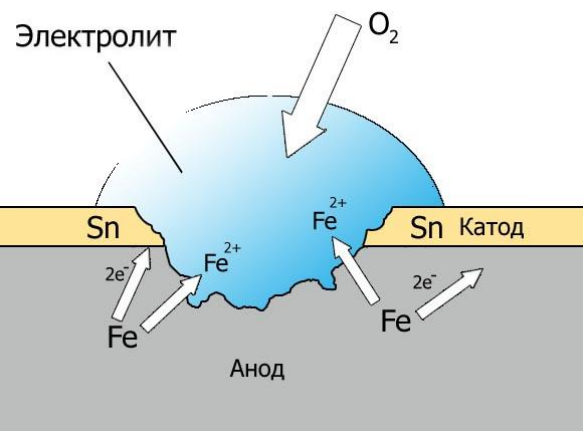
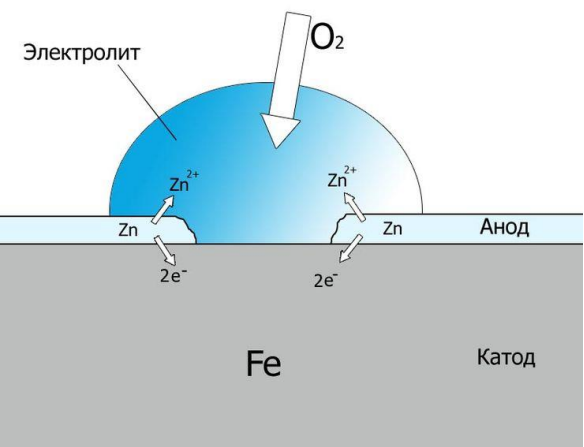


Кислородная концентрационная ячейка с твердым электролитом из стабилизированного диоксида циркония.

$$V = (RT/4F) \ln\left[\frac{P_{O_2}(\text{эталон})}{P_{O_2}(\text{образец})}\right]$$

p_{O_2} в анализируемой газовой атмосфере может быть определено из измеряемой э.д.с. по уравнению Нернста. Из-за низкой величины ионной проводимости диапазон рабочих температур может быть выше 650 °С.

Коррозия металла



Основное



1. **Основная задача** теории химического равновесия – расчет химического и фазового состава равновесной смеси веществ.
2. Равновесие в химической реакции достигается при **равенстве суммарных химических потенциалов** продуктов и реагентов.
3. Положение равновесия характеризуется безразмерной величиной – **константой равновесия**, которая определяется термодинамическими функциями реакции.
4. Константа равновесия **не зависит** от исходного состава реагирующей смеси и присутствия катализатора.
5. **Зависимость** константы равновесия **от температуры** определяется тепловым эффектом реакции. Константы равновесий в конденсированной фазе зависят также от давления и растворителя.

Вместо заключения



- Расчет констант равновесия является одним из самых востребованных приложений термодинамики к химическим процессам
- Использование понятие «активность» необходимо для того, чтобы избежать применения сложных уравнений, учитывающих различные межмолекулярные взаимодействия
- Электрохимический подход позволяет напрямую не только использовать энергии химических реакций, но и проводить анализ установившихся равновесий



Литература (рек. проф. В.В.Еремина)



1. Еремин, Борщевский. Общая и физическая химия. Гл. 19, 20.
2. Еремин, Каргов, Успенская, Кузьменко, Лунин. Основы физической химии. М.: Экзамен, 2005. Гл. 4, 5.
3. Эткинс. Физическая химия. – М.: Мир, 2007. Гл. 4, 5.

Дополнительная литература

1. Пригожин, Кондепуди. Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002. Гл. 3-5.
2. Кадомцев. Динамика и информация. – М.: 1997.
3. Эвери. Теория информации и эволюция. – М.: 2006.