

АКТИВНІСТЬ. ХЕМІЧНА РІВНОВАГА

Активність реальних газів і розчинів. Активність реального газу. Активність компонентів розчину. Перший і другий стандартний стани.

Хемічна рівновага. Рівняння ізотерми хемічної рівноваги Якоба вант-Гоффа. Рівняння рівноваги для суміші ідеальних газів і константа рівноваги. Рівняння рівноваги для ідеального розчину і константа рівноваги. Рівняння рівноваги для суміші реальних газів і константа рівноваги. Рівняння рівноваги для неідеальних розчинів і константа рівноваги. Закон діяння мас Гульберга-Воге. Висліди із закону. Рівняння ізотерми і напрямок хемічної реакції. Стандартний потенціал Гіббса хемічної реакції для суміші ідеального і реального газів, для ідеального і неідеального розчину.

Константа рівноваги і стандартний потенціал Гіббса хемічної реакції. Константа рівноваги і способи вираження реакційної суміші. Вплив тиску на рівновагу хемічної реакції. Принцип зміщення рівноваги Ле Шательє-Брауна. Гетерогенна хемічна рівновага. Залежність константи рівноваги від температури. Рівняння ізобари та ізохори хемічної реакції.

9.1. АКТИВНІСТЬ РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ І РОЗЧИНІВ

9.1.1. Активність реального газу

У науковий обіг термін термодинамічної активності вперше ввів Гульберт Льюїс (1907 р.).

1. Активність реального газу a (або i -го компоненту суміші реальних газів a_i) пов'язана так з термодинамічними величинами, як і концентрація газу (або i -го компоненту) пов'язана з такими ж величинами в ідеальному газі (або в суміші ідеальних газів).

2. Активність a (a_i) характеризує активну концентрацію реального газу (або i -го компоненту реальної суміші).

3. Активність залежить від тиску і температури: реального газу:

$$a \sim \psi(p, T), \quad (9.1)$$

а для суміші реальних газів – i від концентрації x_i i -го компоненту:

$$a \sim \psi(p_i, T, x_i), \quad (9.2)$$

де x_i – молярна частка i -го компоненту.

4. Так як роля фугітивності реального газу (парціальної фугітивності i -компоненту суміші реальних газів) по відношенню до його тиску (або парціального тиску i -компоненту суміші) аналогічна ролі активності газу (або i -компоненту суміші реальних газів, або компоненту розчину) по відношенню до його концентрації, тому активність реального газу пов'язана з фугітивністю f (або парціальною фугітивністю f_i):

$$a = \frac{f}{f^0}; \quad (9.3)$$

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (9.4)$$

5. При підстановці a (a_i) в рівняння (8.26), (8.28) замість f (f_i), отримаємо:

- для реального газу $S = S^o - R_\mu \ln \frac{f}{f_o} = S^o - R_\mu \ln a$; (9.5)

$$G = G^o + R_\mu T \ln \frac{f}{f_o} = G^o + R_\mu T \ln a; \quad (9.6)$$

- для i -го компоненту суміші реальних газів

$$S_i = S_i^o - R_\mu \ln \frac{f_i}{f_i^o} = S_i^o - R_\mu \ln a_i; \quad (9.7)$$

$$G_i = G_i^o + R_\mu T \ln \frac{f_i}{f_i^o} = G_i^o + R_\mu T \ln a_i. \quad (9.8)$$

9.1.2. Активність компонентів розчину

1. У неідеальних рідких і твердих розчинах відхилення від законів ідеальних розчинів враховується за допомогою активності.

2. В ідеальному розчині залежність хемічного потенціалу μ_i i -го компоненту від молярної частки x_i визначається так:

$$d\mu_i = R_\mu T d(\ln x_i); \quad (9.9)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + R_\mu T \ln x_i, \quad (9.10)$$

де μ_i^* – стала інтегрування, що уявляє собою хемічний потенціал чистого i -го компоненту ($x_i=1$), який залежить від p_i , T , природи речовини, яка пов'язана зі стандартним хемічним потенціалом μ^o :

$$\mu_i^* = \mu^o - R_\mu T \ln x_i^o,$$

де x_i^o – стандартна молярна концентрація i -го компоненту [в молярних частках].

Для двох термодинамічних станів 1 і 2 зміна хемічного потенціалу дорівнює:

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,2} - \mu_{i,1} = R_\mu T \ln \frac{x_{i,2}}{x_{i,1}}, \quad (9.11)$$

де $\mu_{i,1}$, $\mu_{i,2}$ – хемічні потенціали i -го компоненту в 1-му і 2-му станах;

$x_{i,1}$, $x_{i,2}$ – молярні частки i -го компоненту 1-го і 2-го станів.

3. Для неідеального розчину для розрахунків хемічних потенціалів i -го компоненту в рівняння (9.9)...(9.11) замість концентрацій (молярних часток x_i) підставляють активності a_i i -го компоненту:

$$d\mu_i = R_\mu T d(\ln a_i); \quad (9.12)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + R_\mu T \ln a_i; \quad (9.13)$$

$$\mu_i^* = \mu_i^o - R_\mu T \ln a_i^o$$

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,2} - \mu_{i,1} = R_\mu T \ln \frac{a_{i,2}}{a_{i,1}}, \quad (9.14)$$

де μ_i^o - стандартний (нормований) хемічний потенціал (у стандартному стані $a_i^o = 1$).

4. Відношення активності і-го компоненту в розчині до його концентрації називають коефіцієнтом активності:

$$\gamma_{x_i} = \frac{a_{x_i}}{x_i}; \quad (9.15)$$

$$\gamma_{m_i} = \frac{a_{m_i}}{m_i}; \quad (9.16)$$

$$\gamma_{c_i} = \frac{a_{c_i}}{c_i}, \quad (9.17)$$

де x_i , m_i , c_i – молярна частка, моляльність і молярність відповідно і-го компоненту в розчині;

a_{x_i} , a_{m_i} , a_{c_i} – відповідні активності;

γ_{x_i} , γ_{m_i} , γ_{c_i} – відповідні коефіцієнти активності (γ_{x_i} – раціональний; γ_{m_i} , γ_{c_i} – практичні).

Тут **молярна частка** розчину – концентрація розчину, яка виражена числом молей розчиненої речовини у 1000 молях розчинника.

Моляльність розчину – концентрація розчину, яка виражена числом молей розчиненої речовини у 1000 г розчинника.

Молярність розчину – концентрація розчину, яка виражена числом молей розчиненої речовини в 1 л розчину.

5. Для розрахунку активностей та коефіцієнтів активностей необхідно вибрати стандартний (нормований) стан, при якому $a_i, \gamma_i = 1$:

а) 1-й стандартний стан:

1) для розчинів двох взаємно необмежено розчинених рідин у якості стандартного стану вибрані чисті рідини, для яких $a_{x_i}, \gamma_{x_i} = 1$

- якщо $x_1 \rightarrow 1$, то $a_{x1} \rightarrow 1, \gamma_{x1} \rightarrow 1$; (9.18)

- якщо $x_2 \rightarrow 1$, то $a_{x2} \rightarrow 1, \gamma_{x2} \rightarrow 1$; (9.19)

2) для розчинів газів і твердих речовин (неелектролітів і електролітів) для розчинника (1-й компонент), для якого концентрація максимальна, теж вибирають 1-й стандартний стан:

- якщо $x_1 \rightarrow 1$, то $a_{x1} \rightarrow 1, \gamma_{x1} \rightarrow 1$; (9.20)

б) 2-й стандартний стан:

для розчиненої речовини, коли неможливо змінити молярні частки обох компонентів (навіть у наближенні до 1) у якості 2-го стандартного стану вибирають *гіпотетичний* розчин з концентрацією, що дорівнює 1, але з властивостями гранично розведеного розчину:

$$x_i = 1; \lim_{x_i \rightarrow 0} |\gamma_{x_i}| \rightarrow 1; a_{x_i} = 1.$$

$$m_i = 1; \lim_{m_i \rightarrow 0} |\gamma_{m_i}| \rightarrow 1; a_{m_i} = 1; \quad (9.21)$$

$$c_i = 1; \lim_{c_i \rightarrow 0} |\gamma_{c_i}| \rightarrow 1; a_{c_i} = 1; \dots \quad (9.22)$$

9.2. ХЕМІЧНА РІВНОВАГА

9.2.1. Рівняння ізотерми хемічної реакції Якоба вант-Гоффа (vant Hoff) і константи рівноваги

1. При протіканні хемічної реакції



де a, b, l, e – стехіометричні коефіцієнти, через певний час настає рівноваговий стан – хемічна рівновага. При цьому число молекул речовин, які складають хемічну систему, перестають змінюватися у часі, якщо зовнішні умови сталі.

2. Хемічна рівновага є динамічною, бо при зміні зовнішніх умов рівновага зміщується. Якщо при цьому зовнішні умови набувають вихідних значень, то й рівновага вертається до вихідного стану. Безкінечна мала зміна параметрів зовнішніх умов тягне за собою безкінечну малу зміну стану рівноваги.

Таким чином, хемічні реакції можуть протікати як термодинамічно рівновагові процеси, тобто до них можна прикласти загальні умови термодинамічної рівноваги.

3. Нехай реакція (9.23) протікає при $p, T = \text{const}$. У ході реакції число молей вихідних речовин A, B зменшується, а число молей продуктів реакції L, E зростає, тоді зміна ізобарно-ізотермного потенціалу Гіббса:

$$dG_{p,T} = (\mu_L dn_L + \mu_E dn_E) - (\mu_A dn_A + \mu_B dn_B) = \left(\sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{p,T}, \quad (9.24)$$

де μ_i – хемічний потенціал i -го компоненту;

n_i – кількість молей i -го компоненту.

4. Речовини A, B, L, E реагують пропорційно стехіометричним коефіцієнтам a, b, l, e рівняння (9.23). Замінімо dn_A, dn_B, dn_L, dn_E на $ad\chi, bd\chi, ld\chi, ed\chi$, де χ – хемічна змінна.

Підставимо ці зміни в (9.24), отримаємо:

$$\Delta G_{p,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} = (l\mu_L + e\mu_E) - (a\mu_A + b\mu_B) = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i, \quad (9.25)$$

де $\nu_i = a, b, l, e$ – стехіометричні коефіцієнти;

$\mu_i = \mu_A, \mu_B, \mu_L, \mu_E$ – хемічні потенціали;

$\Delta G_{p,T}$ – ізобарний потенціал хемічної реакції (9.23), який дорівнює зміні потенціалу Гіббса, коли речовини

прореагували відповідно до їх стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції (9.23) та $\chi=1$.

Величина $\chi = \frac{n_i}{\nu_i}$ дорівнює співвідношенню кількості молей і-го

компоненту речовини, що прореагувала, до його стехіометричного коефіцієнту, і в ході реакції зростає від 0 до 1.

9.2.2. Рівняння рівноваги для суміші ідеальних газів і константа рівноваги

1. Нехай хемічна реакція (9.23) протікає в суміші ідеальних газів А, В, L, E з початковими нерівноваговими парціальними тисками p'_A, p'_B, p'_L, p'_E , які відповідають довільно заданому складу.

Для хемічного потенціалу кожного компонента можна записати:

$$d\mu_i = R_\mu T d \ln p'_i \quad (9.26)$$

і після інтегрування :

$$\mu_i = \mu_i^* + R_\mu T \ln p'_i, \quad (9.27)$$

де μ_i^* – стала інтегрування, яка пов'язана із стандартним хемічним потенціалом μ^0 співвідношенням:

$$\mu_i^* = \mu^0 - R_\mu T \ln p_i^0, \quad (9.28)$$

де $p_i^0 = 1 \text{ атм} = 0,101325 \text{ МПа}$;

$\mu_i^* \neq f(p'_i)$, але $\mu_i^* = \psi(T)$.

Підставимо (9.26) у (9.25), отримаємо

$$\begin{aligned} \Delta G_{p,T} &= \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^N \nu_i (\mu_i^* + R_\mu T \ln p'_i) = \\ &= (l\mu_L^* + e\mu_E^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*) + R_\mu T [(l \ln p'_L + e \ln p'_E) - (a \ln p'_A + b \ln p'_B)] = \\ &= R_\mu T \left\{ -\frac{1}{R_\mu T} [(a\mu_A^* + b\mu_B^*) - (l\mu_L^* + e\mu_E^*)] + \ln \frac{p'_L p'_E}{p'_A p'_B} \right\} = \\ &= R_\mu T \ln \frac{p'_L p'_E}{p'_A p'_B} - R_\mu T \ln K_p = R_\mu T \ln D(p'_i)^{\nu_i} + \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^* = \\ &= \Delta G^0 + R_\mu T \ln \frac{p'_L p'_E}{p'_A p'_B}, \end{aligned} \quad (9.29)$$

$$\text{де } D(p'_i)^{\nu_i} = \frac{p'_L p'_E}{p'_A p'_B} = D_{p'_i}; \quad (9.30)$$

$$\Delta G^0 = -R_\mu T \ln K_p; \quad (9.31)$$

$$\ln K_p = \frac{1}{R_\mu T} \left[(a\mu_A^* + b\mu_B^*) - (l\mu_L^* + e\mu_E^*) \right] = -\frac{1}{R_\mu T} \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^* ; \quad (9.32)$$

D – знак добутку.

Рівняння

$$\Delta G_{p,T} = R_\mu T \ln D_{p_i'} - R_\mu T \ln K_p \quad (9.33)$$

носить назву рівняння ізотерми хемічної реакції вант-Гоффа, де p_i' – парціальні тиски компонентів, що відносяться до довільно заданого складу реакційної системи;

p_i – те ж саме для умов рівноваги.

Це рівняння правдиве при умові сталості складу газової суміші.

2. Якщо хемічна реакція досягла стану рівноваги, то

$p_i' = p_i \equiv p_A, p_B, p_L, p_E$ – рівновагові парціальні тиски компонентів, а K_p – константа рівноваги хемічної реакції.

Для рівновагового стану потенціал Гіббса хемічної реакції (9.23) дорівнює:

$$\Delta G_{p,T} = 0. \quad (9.34)$$

Тоді з (9.25) при $p_i' = p_i$:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = 0, \quad (9.35)$$

а з (9.29-9.31)

$$R_\mu T \ln D_{p_i} = R_\mu T \ln K_p, \quad \Delta G^o = -R_\mu T \ln K_p ;$$

а константа рівноваги:

$$K_p = \frac{p_L^l p_E^e}{p_A^a p_B^b} = D \left(p_i^{\nu_i} \right). \quad (9.36)$$

Як видно з (9.32) константа рівноваги хемічної реакції не залежить від загального тиску суміші і парціального тиску газів, що складають суміш газів, але залежить від температури.

3. Зв'язок між рівноваговими концентраціями або парціальними тисками речовин, що беруть участь в хемічній реакції, виражається законом діяння мас К.М.Гульдберга (Гульдберга) (Guldberg) і П.Воге (Вааге) (Waage) (1867 р.).

9.2.3. Рівняння рівноваги для ідеального розчину і константа рівноваги

1. На підставі закону Гульдберга-Воге знайдемо, що при хемічній реакції, що протікає в ідеальному розчині, підставляючи рівняння (9.10)

$$\mu_i = \mu_i^* + R_\mu T \ln x_i$$

у (9.25)

$$\Delta G_{p,T} = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i,$$

отримаємо рівняння вант-Гоффа для ізотерми хемічної реакції через молярні частки:

$$\Delta G_{p,T} = R_{\mu} T \ln D_{x'} - R_{\mu} T \ln K_x, \quad (9.37)$$

$$\text{де } D_{x'} = D(x_i^{\nu_i}); \quad (9.38)$$

$$K_x = \frac{x_L^l x_E^e}{x_A^a x_B^b} = D(x_i^{\nu_i}), \quad (9.39)$$

x_i' – вихідні молярні частки компонентів;

x_i – рівновагові молярні частки компонентів.

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^o + R_{\mu} T \ln D_{x'}.$$

2. Якщо концентрації компонентів в ідеальному розчині виражені через молярності c_i' , то рівняння ізотерми хемічної реакції вант-Гоффа приймає вигляд:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta F_{v,T} = R_{\mu} T \ln D_{c'} - R_{\mu} T \ln K_c, \quad (9.40)$$

$$\text{де } D_{c'} = D(c_i^{\nu_i}). \quad (9.41)$$

Константа рівноваги для ідеального розчину:

$$K_c = \frac{c_L^l c_E^e}{c_A^a c_B^b} = D(c_i^{\nu_i}); \quad (9.42)$$

c_i' – вихідна молярність компонентів;

c_i – рівновагова молярність компонентів.

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^o + R_{\mu} T \ln D_{c'} = \Delta F_{v,T} = \Delta F^o + R_{\mu} T \ln D_{c'}.$$

9.2.4. Рівняння рівноваги для суміші реальних газів і константа рівноваги

Якщо хемічна реакція протікає у суміші реальних газів, то рівняння ізотерми хемічної реакції вант-Гоффа, враховуючи $\mu_i = \mu_i^o + R_{\mu} T \ln \bar{f}_i$, набуває вигляду

$$\Delta G_{p,T} = R_{\mu} T \ln D_{f'} - R_{\mu} T \ln K_f, \quad (9.43)$$

$$\text{де } D_{f'} = D(f_i^{\nu_i}). \quad (9.44)$$

Константа рівноваги для суміші реальних газів

$$K_f = \frac{f_L^l f_E^e}{f_A^a f_B^b} = D(f_i^{\nu_i}), \quad (9.45)$$

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^o + R_{\mu} T \ln D_{f'},$$

де f_i' – вихідні нерівновагові фугітивності компонентів;

f_i – рівновагові фугітивності компонентів.

9.2.5. Рівняння рівноваги для неідеальних розчинів і константа рівноваги

1. Для неідеального розчину, враховуючи

$$\mu_i = \mu_i^o + R_\mu T \ln a_i,$$

Отримаємо для ізотерми хемічної реакції рівняння вант-Гоффа:

$$\Delta G_{p,T} = R_\mu T \ln D_{a'} - R_\mu T \ln K_a; \quad (9.46)$$

$$\text{де } D_{a'} = D(a_i^{v_i}); \quad (9.47)$$

$$K_a = \frac{a_L^l a_E^e}{a_A^a a_B^b} = \prod_{i=1}^N D(a_i^{v_i}); \quad (9.48)$$

a_i' – вихідні нерівновагові активності компонентів у реальному розчині;

a_i – рівновагові активності компонентів у реальному розчині.

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^o + R_\mu T \ln D_{a'}. \quad (9.49)$$

2. Константи рівноваги K_f і K_a (як і K_p) залежать лише від температури і носять назву термодинамічних констант рівноваги.
3. Всі ці співвідношення, які пов'язують парціальні тиски (9.36), концентрації (9.42), молярні частки (9.39), фугітивності (9.45) і активності (9.48) компонентів у виразах констант рівноваги K_p, K_c, K_x, K_f і K_a є виразами у кількісній формі (математичній формі) закону діяння мас Гульдберга-Воге (1867 р.). Відмітимо, що у 1865 р. Н.Н.Бекетов експериментально знаходить залежність напрямку хемічного процесу від концентрації реагуючих речовин (якісна форма закону діяння мас).

9.2.6. Закон діяння мас Гульдберга-Воге

1. Закон діяння мас Гульдберга-Воге виражає залежність швидкості хемічної реакції від концентрації реагуючих речовин і співвідношення між парціальними тисками, концентраціями, молярними частками, фугітивностями і активностями компонентів речовин, які беруть участь в хемічній реакції **при рівновазі**.

2. Висліди із закону:

1) Закон показує, що співвідношення між концентраціями, ..., які виражені константою рівноваги, не залежить від того, які з речовин, що беруть участь в реакції, застосовуються в якості вихідних і в яких відносних кількостях вони введені в реакцію.

Так, при отриманні НІ за реакцією



коли вихідними речовинами є H_2 і I_2 , реакція (9.50) у початковий період протікає у напрямку утворення HI , при цьому швидкість її залежить від парціальних тисків H_2 і I_2 . Далі швидкість реакції уповільнюється, так як зменшуються концентрації вихідних компонентів, і по мірі зростання парціального тиску HI зростає швидкість зворотної реакції і, в кінці кінців, настає стан рівноваги, коли швидкості прямої і зворотної реакцій стають рівними.

Якщо в якості вихідної речовини взяти HI , то висліди будуть аналогічні:

у початковий момент відбувається лише дисоціація HI , а по мірі зменшення концентрації HI накопичуються кінцеві продукти реакції H_2 і I_2 , швидкості прямої і зворотної реакцій вирівнюються і досягається стан рівноваги.

На рис. 9.1 показана зміна концентрації (парціального тиску) HI у часі при реакціях дисоціації HI (а) і утворення HI з H_2 і I_2 (б)

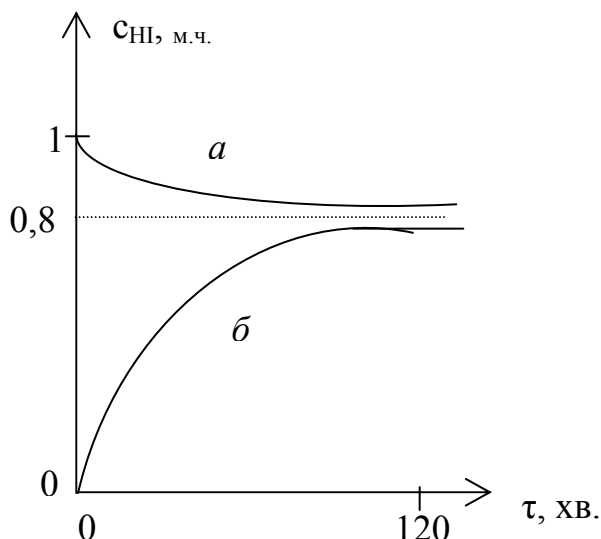


Рис. 9.1. Зміна концентрації HI у часі при реакції дисоціації (а) і утворення (б)

2) Це не означає, що у даний момент часу при будь-якому відносному вмісті компонентів у вихідній суміші склад рівновагової суміші газів при $T = \text{const}$ повинен бути однаковим, а означає лише те, що **співвідношення** між концентраціями компонентів, яке виражено константою рівноваги, є **сталим**. Лише при цьому співвідношенні між парціальними тисками швидкості прямої і зворотної реакцій рівні між собою, а ізобарно-ізотермний потенціал системи є мінімальний (рис. 9.2):

$$dG = 0.$$

На кривій $G \sim f(c_{\text{HI}})$ існує мінімум в точці a , що відповідає стабільній рівновазі. При будь-якому іншому відносному вмісті HI реакція, що протікає самочинно $1 \rightarrow a$ в цих умовах, може відбуватися лише у тому напрямку, в якому склад системи наближається до складу точки a (рис. 9.2).

3) Взаємозв'язок парціальних тисків (або концентрацій) цих речовин, які беруть участь в реакції:

- в умовах рівноваги парціальні тиски (або концентрації) всіх речовин, що беруть участь в реакції, пов'язані між собою; неможливо змінити парціальний тиск (або концентрації) ні однієї з речовин, щоби це не потягло за собою такої зміни парціальних тисків (або концентрацій) всіх решта речовин, що беруть участь в реакції, яка приведе до попереднього числового значення константи рівноваги при даних умовах.

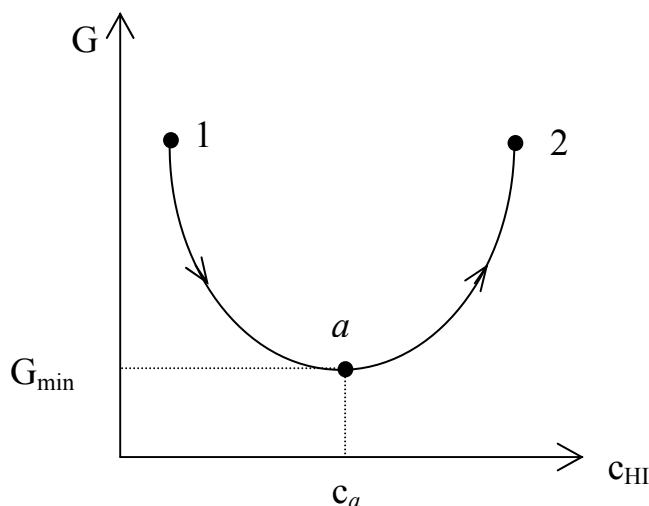


Рис. 9.2. Зміна ізобарно-ізотермного потенціалу хемічної реакції утворення HI

9.3. РІВНЯННЯ ІЗОТЕРМИ І НАПРЯМОК ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

1. З рівняння ізотерми хемічної реакції вант-Гоффа при $p, T = \text{const}$ в суміші ідеальних газів:

$$\begin{aligned} \Delta G_{p,T} &= \Delta G^0 + R_{\mu} T \ln \frac{p_L^l p_E^e}{p_A^a p_B^b} = R_{\mu} T \left(\ln \frac{p_L^l p_E^e}{p_A^a p_B^b} - K_p \right) = \\ &= R_{\mu} T \ln D_{p'} - R_{\mu} T \ln K_p = R_{\mu} T (\ln D_{p'} - \ln K_p) \end{aligned} \quad (9.51)$$

видно, що величина і знак потенціалу Гіббса хемічної реакції залежить від $D_{p'}$ і K_p :

$$D_{p'} > K_p, \quad (9.52)$$

- якщо $D_{p'} > K_p$, то $\Delta G_{p,T} > 0$ – процес необоротній, несамочинний, тому хемічна реакція протікає у зворотньому напрямку;
- якщо $D_{p'} < K_p$, то $\Delta G_{p,T} < 0$ – процес необоротній самочинний і реакція протікає у прямому напрямку;
- якщо $D_{p'} = K_p$, то $\Delta G_{p,T} = 0$ – хемічна реакція досягла рівновагового стану.

2. Для ідеального розчину

$$D_{x'} <^> K_x; \quad (9.53)$$

$$D_{c'} <^> K_c. \quad (9.54)$$

3. Для суміші реальних газів

$$D_{f'} <^> K_f. \quad (9.55)$$

4. Для неідеального розчину

$$D_{a'} <^> K_a. \quad (9.56)$$

Таким чином, за допомогою рівняння ізотерми хемічної реакції можна розрахунками передбачити напрямок хемічної реакції і вихідний вміст компонентів у системі.

9.4. СТАНДАРТНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГІББСА ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Введемо поняття стандартного потенціалу Гіббса і знайдемо його зв'язок з константами рівноваги хемічної реакції:

1. Для суміші ідеальних газів

Нехай вихідні парціальні тиски всіх газів, що беруть участь в хемічній реакції, дорівнюють їх значенням у стандартному стані $p_i^o = 1 \text{ атм} = 0,101325 \text{ МПа}$.

Тоді з рівняння ізотерми хемічної реакції вант-Гоффа:

$$\Delta G_{p,T} = R_{\mu} T \ln D_{p'} - R_{\mu} T \ln K_p, \quad (9.57)$$

враховуючи, що $D(p_i^o)^{\nu_i} = (p_i^o)^{\Delta \nu_i}$, отримаємо стандартний потенціал Гіббса хемічної реакції:

$$\Delta G_T^o = R T \ln D(p_i^o)^{\nu_i} - R_{\mu} T \ln K_p = -R_{\mu} T \ln K_p \cdot (p_i^o)^{-\Delta \nu} \quad (9.58)$$

$$\text{або } \Delta G_T^o = -R_{\mu} T \ln K^o, \quad (9.59)$$

де $K^o = D(\bar{p}_i)^{\nu_i} = \frac{\bar{p}_L^l \bar{p}_E^e}{\bar{p}_A^a \bar{p}_B^b}$ – стандартна константа рівноваги;

$\bar{p}_i = \frac{p_i}{p_i^o}$ – відносний потенціальний тиск і-го компоненту;

$\Delta \nu = l + e - a - b$ – приріст числа молей під час хемічної реакції.

Стандартна константа рівноваги K^o пов'язана з константою рівноваги K_p співвідношенням:

$$K_p = K^o (p_i^o)^{\Delta \nu}. \quad (9.60)$$

$$\text{Якщо } p_i^o = 1 \text{ атм, то } (p_i^o)^{\Delta \nu} = 1 \quad (9.61)$$

$$K_p = K^o [\text{атм}^{\Delta \nu}]. \quad (9.62)$$

Якщо $p_i^o = 0,101325 \text{ МПа}$, то

$$K_p = K^o \cdot 0,101325^{\Delta\nu} [\text{МПа}^{\Delta\nu}].$$

2. Для суміші реальних газів в стандартному вихідному стані всі парціальні фугітивності газів приймаються рівними їх парціальним тискам:

$$f_i^o = p_i^o = 1 \text{ атм} = 0,101325 \text{ МПа},$$

при цьому

$$\Delta G_T^o = -R_\mu T \ln K^o, \quad (9.63)$$

де $K^o = D(\bar{f}_i)$,

$$\bar{f}_i = \frac{f_i}{f_i^o}.$$

З рівнянь:

$$K_p = \frac{p_L^l p_E^e}{p_A^a p_B^b} = D \left(p_i^{\nu_i} \right); \quad (9.64)$$

$$K_f = \frac{f_L^l f_E^e}{f_A^a f_B^b} = D \left(f_i^{\nu_i} \right); \quad (9.65)$$

$$f_i = \gamma_i p_i; \quad (9.66)$$

$$\bar{f}_i = \gamma_i^o \bar{p}_i, \quad (9.67)$$

отримаємо

$$K_f = K_p D(\gamma_i)^{\Delta\nu}, \quad (9.68)$$

де γ_i – коефіцієнт фугітивності i -го реального газового компонента в реальній суміші газів.

3. Для ідеального розчину

$$\ln D_{c^o} = 0; \quad (9.69)$$

$$\Delta G_c^o = -R_\mu T \ln K_c \quad (\text{при } c_i = c_i^o = 1). \quad (9.70)$$

4. Для неідеального розчину

$$\ln D_{a^o} = 0, \quad (9.71)$$

$$\Delta G_a^o = -R_\mu T \ln K_a \quad (\text{при } a_i' = c_i^o = 1). \quad (9.72)$$

5. Стандартним потенціалом Гіббса хемічної реакції в ідеальному і неідеальному розчинах називають потенціал Гіббса при стандартному стані розчину, за який (згідно поняття другого стандартного стану розчину) приймають гіпотетичний розчин з властивостями гранично розведеного розчину і з концентрацією всіх реагентів, що дорівнює 1.

6. Якщо вихідні реальні умови при протіканні хемічної реакції мало відрізняються від стандартних ($p^o = 0,101325 \text{ МПа}$; $T^o = 298,15 \text{ К}$),

то за стандартним потенціалом Гіббса можна приблизно дати оцінку напрямку хемічної реакції.

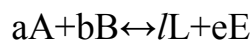
Практично, з достатньо великою ймовірністю можна вважати, що

- якщо $\Delta G_{298}^{\circ} < -40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, то реакція термодинамічно можлива;
- якщо $\Delta G_{298}^{\circ} > 40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, то природа наклала термодинамічне «табу» на протікання реакції;
- при $[-40 < \Delta G_{298}^{\circ} < 40] \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, то необхідні розрахунки.

9.5. КОНСТАНТА РІВНОВАГИ І СТАНДАРТНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГІББСА ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

1. Для розрахунку стандартного потенціалу Гіббса хемічної реакції за стандартними потенціалами утворення вихідних і кінцевих речовин користуються правилом, аналогічним правилу для розрахунку теплових ефектів хемічної реакції за теплотами утворення.

Так, для реакції



її стандартний потенціал Гіббса дорівнює

$$\Delta G_{298}^{\circ} = (l\Delta G_L^{\circ} + e\Delta G_E^{\circ}) - (a\Delta G_A^{\circ} + b\Delta G_B^{\circ}), \quad (9.73)$$

або у загальній формі для довільної реакції

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum_{j=1}^{N_2} \nu_j \Delta G_j^{\circ} - \sum_{i=1}^{N_1} \nu_i \Delta G_i^{\circ}, \quad (9.74)$$

де $\nu_j \equiv l, e, \dots$; $\nu_i \equiv a, b, \dots$ – стехіометричні коефіцієнти кінцевих і вихідних компонентів;

ΔG_j° , ΔG_i° – стандартні потенціали Гіббса утворення кінцевих L, E і вихідних A, B компонентів з простих речовин.

2. Розрахунок стандартної константи рівноваги:

- для реакції у суміші ідеальних газів:

$$\ln K^{\circ} = -\frac{\Delta G_T^{\circ}}{R_{\mu} T}; \quad (9.75)$$

$$K^{\circ} = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^{\circ}}{R_{\mu} T}\right); \quad (9.76)$$

$$K_p = K^{\circ} (p_i^{\circ})^{\Delta \nu} = K^{\circ} (0,101325)^{\Delta \nu} [\text{МПа}]; \quad (9.77)$$

- для реакції у суміші реальних газів:

$$\ln K^o = -\frac{\Delta G_T^o}{R_\mu T}; \quad (9.78)$$

$$K^o = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^o}{R_\mu T}\right); \quad (9.79)$$

$$K_f = K_p D(\gamma_i)^{\Delta\nu} = K^o (\gamma_i p_i^o)^{\Delta\nu} = K^o (\gamma_i \cdot 0.101325)^{\Delta\nu} [\text{Мпа}^{\Delta\nu}]. \quad (9.80)$$

9.6. КОНСТАНТА РІВНОВАГИ І СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ СКЛАДУ РЕАКЦІЙНОЇ СУМІШІ

1. На підставі рівняння Карно-Клапейрона у вигляді

$$p_i = c_i R_\mu T, \quad (9.81)$$

де

$$c_i = \frac{n_i}{\nu_i}$$

і закону Дальтона для ідеальної газової суміші вигляді

$$\frac{p_i}{n_i} = \frac{p}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (9.82)$$

знаходимо співвідношення між парціальним тиском p_i , молярною концентрацією c_i і молярною часткою x_i і-го компоненту:

$$p_i = c_i R_\mu T = x_i p = \frac{n_i}{\sum n_i} p, \quad (9.83)$$

де n_i – число молей і-го компоненту;

p – загальний тиск;

p_i – парціальний тиск і-го компоненту;

$\sum_{i=1}^N n_i$ – загальне число молей всіх компонентів.

Підставляючи (9.83) у рівняння (9.84)

$$K_p = \frac{p_L^l p_E^e}{p_A^a p_B^b} = D(p_i^{\nu_i}), \quad (9.84)$$

отримуємо:

$$K_p = K_c (R_\mu T)^{\Delta\nu} = K_x p^{\Delta\nu}, \quad (9.85)$$

де $\Delta\nu = l + e - a - b$.

Константа K_x для реакції у газовій фазі (на відміну від K_p і K_c) залежить від загального тиску p .

Якщо реакція в газовій фазі протікає без зміни числа молей, то з (9.85) випливає:

$$\Delta v = 0: \quad K_p = K_c = K_x.$$

2. Для рівноваги хемічної реакції в ідеальному розчині константа рівноваги

$$K_x = \frac{x_L^l x_E^e}{x_A^a x_B^b}; \quad (9.86)$$

$$K_m = \frac{m_L^l m_E^e}{m_A^a m_B^b}; \quad (9.87)$$

$$K_c = \frac{c_L^l c_E^e}{c_A^a c_B^b}, \quad (9.88)$$

$$\text{де } x_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{c_i}{\sum c_i}; \quad (9.89)$$

x_i – молярна частка компонентів;

m_i – моляльність;

c_i – молярність;

$$\sum m_i = m_A + m_B + m_L + m_E + \frac{1000}{M_o};$$

$$\sum c_i = c_A + c_B + c_L + c_E + \frac{1}{M_o}(1000\rho - \sum c_i M_i);$$

M_i – молекулярні маси реагентів;

M_o – молекулярна маса розчинника;

ρ – густина розчину.

Звідки константи рівноваги в ідеальному розчині:

$$K_x = \frac{K_m}{(\sum m_i)^{\Delta v}} = \frac{K_c}{(\sum c_i)^{\Delta v}}. \quad (9.90)$$

3. Константи рівноваги в суміші реальних газів пов'язані співвідношенням:

$$K_f = K_\gamma K_p. \quad (9.91)$$

У суміші реальних газів K_p залежить від загального тиску газу, так як

$$K_p = \frac{K_f}{K_\gamma}, \text{ причому } K_\gamma = f(p).$$

4. Константи рівноваги в неідеальних розчинах пов'язані співвідношенням:

$$K_a = \frac{K_\gamma}{K_x}, \quad (9.92)$$

$$\text{де } K_\gamma = \frac{\gamma_L^l \gamma_E^e}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = D(\gamma_i^{v_i}). \quad (9.93)$$

9.7. ВПЛИВ ТИСКУ НА РІВНОВАГУ ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ. ПРИНЦИП ЗМІЩЕННЯ РІВНОВАГИ ЛЕ ШАТЕЛЬЄ-БРАУНА

1. Враховуючи, що

$$K_x = \frac{x_L^l x_E^e}{x_A^a x_B^b}; \quad (9.94)$$

$$K_p = K_c (R_\mu T)^{\Delta v} = K_x p^{\Delta v}, \quad (9.95)$$

для реакції в ідеальній газовій суміші запишемо:

$$K_x = \frac{x_L^l x_E^e}{x_A^a x_B^b} = \frac{n_L^l n_E^e}{n_A^a n_B^b} \cdot \frac{1}{\left(\sum_{i=1}^N (n_i) \right)^{\Delta v}} = \frac{K_p}{p^{\Delta v}}, \quad (9.96)$$

де $\sum n_i = n_L + n_E + n_A + n_B$ – сумарна кількість молей компонентів, що беруть участь в хемічній реакції.

З (9.96) витікає, що K_x (на відміну від K_p) залежить від загального тиску:

- якщо реакція відбувається із **збільшенням** кількостей компонентів $\Delta v > 0$, то із **збільшенням** тиску K_x **зменшується**, що означає зсув рівноваги у зворотньому напрямку;
- якщо реакція відбувається із **зменшенням** кількостей компонентів $\Delta v < 0$, то із **збільшенням** тиску K_x **збільшується** і зсув рівноваги відбувається зліва направо (у прямому напрямку);
- якщо реакція відбувається при $\Delta v = 0$, то зміна тиску не впливає на рівновагу;
- якщо при $\Delta v > 0$ до суміші компонентів за рахунок збільшення об'єму додати «інертний» газ (тобто той, що не бере участі в хемічній реакції) при незмінному загальному тиску, то загальна кількість молей речовин в суміші зростає ($\sum (n_i)^{\Delta v} > 0$). Так як $p = \text{const}$, то $K_x = \text{const}$, але в (9.96) зросте чисельник $(n_L^l n_E^e)$ і зменшиться знаменник $(n_A^a n_B^b)$, тобто відбудеться зсув рівноваги хемічної реакції у прямому напрямку;
- при $\Delta v < 0$ додавання «інертного» газу приведе до зсуву рівноваги у зворотньому напрямку;
- збільшення числа молей «інертного» газу не вплине на рівновагу.

Вплив додавання «інертного» газу на зсув рівноваги хемічної реакції пояснюється тим, що при цьому (при $p = \text{const}$) зростає об'єм реакційної суміші, що аналогічно зменшенню тиску при відсутності «інертного» газу.

2. Для реакції в реальній газовій суміші замість (9.96) будемо мати (враховуючи, що $f = \gamma \cdot p$):

$$K_x = \frac{K_f}{K_\gamma p^{\Delta\nu}}, \quad (9.97)$$

де $\Delta\nu$ – зміна стехіометричних коефіцієнтів.

При зміні тиску K_γ змінюється, так як залежить від коефіцієнтів фугітивності реагентів, а $K_f = \text{const}$. Так як при цьому K_γ змінюється у меншій мірі, ніж $p^{\Delta\nu}$, тому у реальній газовій суміші якісно залишаються ті ж висновки про напрямок зсуву рівноваги при $\Delta\nu > 0$, $\Delta\nu < 0$, $\Delta\nu = 0$, які були зроблені для хемічної реакції в ідеальній газовій суміші.

3. Вплив тиску на рівновагу в ідеальному розчині незначний, так як об'єм розчину з-за малої стисливості рідин майже не змінюється від тиску.

4. Якщо розчинник не бере участі в хемічній реакції, то розведення розчину (додавання розчинника) можна розглядати як збільшення кількості «інертної рідини» в реакційній суміші згідно (9.96).

5. Рівняння (9.96) є вислідом 1^{го} і 2^{го} начал термодинаміки. З нього можна кількісно визначити вплив тиску або «інертного газу» (або «інертної рідини») на вміст реагентів у рівноваговій суміші ідеальних або неідеальних газів та ідеальних або неідеальних розчинах.

6. Для якісного визначення напрямку зсуву рівноваги в хемічній реакції користуються **принципом зміщення рівноваги Ле Шательє-Брауна:**

Зовнішній чинник, який виводить систему із стану термодинамічної рівноваги, викликає в системі процеси, які прагнуть послабити ефект дії цього чинника.

Так, при нагріванні рівновагової системи у ній відбуваються зміни (наприклад, хемічні реакції), які протікають з поглинанням тепла, а при охолодженні – зміни, що протікають з виділенням тепла. При збільшенні тиску зміщення рівноваги пов'язане із зменшенням загального об'єму системи, а при зменшенні тиску зміщення рівноваги пов'язане із зростанням загального об'єму системи.

7. Приклади

Приклад 1. Для реакції, що протікає в суміші газів



із зменшенням об'єму $\Delta V < 0$ (тобто $\Delta p > 0$), з $n_{(\text{N}_2)} + n_{(\text{H}_2)} = 1 + 3 = 4$ молей вихідних речовин утворюється $n_{(\text{NH}_3)} = 2$ молі продукту реакції (9.98).

Якщо в системі збільшити тиск $\Delta p \gg 0$, то об'єм значно зменшиться $\Delta V \ll 0$, тоді в системі відбудеться такий зсув рівноваги, щоби послабити дію зовнішнього тиску $\Delta p \gg 0$, а саме зсунути рівновагу зліва направо: від $\Delta V \ll 0$ до $\Delta V < 0$.

Приклад 2. При окисненні SO_2 до SO_3 в газовій суміші встановлюється хемічна рівновага:



Розглянемо, як буде впливати на цю рівновагу:

- а) збільшення тиску;
- б) додавання «інертного газу» N_2 , який не бере участі в хемічній реакції?

- З рівняння $K_x = \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 \cdot n_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{(\sum n_i)^{\Delta v}} = \frac{K_p}{p^{\Delta v}}$,

враховуючи $\Delta v = \nu_{\text{SO}_3} - \nu_{\text{SO}_2} - \nu_{\text{O}_2} = 2 - 2 - 1 = -1$,

$$K_x = \frac{n_{\text{SO}_3}^2 \cdot \sum n_i}{n_{\text{SO}_2}^2 \cdot n_{\text{O}_2}} = \frac{K_p}{p^{-1}} = K_p \cdot p. \quad (9.100)$$

З (9.100) випливає, що з $\Delta p > 0$ ($K_p = \text{const}$) $\Delta K_x > 0$ за рахунок зростання чисельника $n_{\text{SO}_3}^2$ ($\sum n_i \approx \text{const}$) і зменшення знаменника $n_{\text{SO}_2}^2 \cdot n_{\text{O}_2}$, тоді рівновага зміщується зліва направо (вихід SO_3 збільшується).

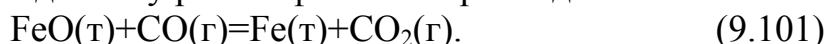
- при додаванні N_2 ($K_x = \text{const}$) зростає $\sum n_i$, що веде за собою зменшення $n_{\text{SO}_3}^2$, то рівновага зсунеться вліво.

За принципом Ле Шательє-Брауна:

- реакція утворення SO_3 з SO_2 і O_2 йде із зменшенням $\Delta V < 0$ (з 3 молей вихідних речовин утворюється 2 молі продуктів реакції). То при $\Delta p \gg 0$ (тобто $\Delta V \ll 0$) процес, що послаблює стискання, буде той, що веде до зменшення числа молекул в реагуючій суміші: від 3-х вихідних до 2-х кінцевих, тобто вихід SO_3 зростає;
- додавання «інертного газу» N_2 при $p = \text{const}$ веде до розведення реагуючої суміші, що тотожно зменшенню тиску при відсутності N_2 , тобто додавання N_2 приведе до зсуву рівноваги вліво, тобто вихід SO_3 зменшиться.

ГЕТЕРОГЕННА ХЕМІЧНА РІВНОВАГА

1. Гетерогенними називають реакції, при яких компоненти системи знаходяться у різних фазах. Наприклад:



Гетерогенна реакція в загальному вигляді:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \rho_1 B_1 + \rho_2 B_2 + \dots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots + \rho'_1 B'_1 + \rho'_2 B'_2 + \dots, \quad (9.102)$$

де $A_1, A_2, \dots, A'_1, A'_2, \dots$ – газові компоненти;

$B_1, B_2, \dots, B'_1, B'_2, \dots$ – компоненти конденсованих фаз [(р), (т)].

2. Так як у стані рівноваги $\sum \nu_i \mu_i = 0$, то для (9.102)

$$\sum v_i \mu_i + \sum \rho_K \mu_K = 0, \quad (9.103)$$

де $\sum v_i \mu_i$ – для газової фази;

$\sum \rho_K \mu_K$ – для конденсованої фази.

3. Нехай газова суміш – реальний газ, а конденсована фаза – тверді і рідкі розчини.

Підставимо

$$\left\{ \begin{array}{l} d\mu_i = R_\mu T d \ln f_i, \\ \mu_i = \mu_i^* + R_\mu T \ln f_i; \end{array} \right\} \quad \text{для газів}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d\mu_i = R_\mu T d \ln a_i, \\ \mu_i = \mu_i^o + R_\mu T \ln a_i; \end{array} \right\} \quad \text{для розчинів} \quad (9.104)$$

у (9.103):

$$\sum v_i \mu_i^* + \sum \rho_K \mu_K^o + R_\mu T \sum v_i \ln f_i + R_\mu T \sum \rho_i \ln a_K = 0, \quad (9.105)$$

або

$$\ln D(f_i^{v_i} a_K^{\rho_K}) = \frac{1}{R_\mu T} (\sum v_i \mu_i^* + \sum \rho_K \mu_K^o) = \ln K_{fa}. \quad (9.106)$$

Звідки

$$K_{fa} = D(f_i^{v_i} a_K^{\rho_K}) = \frac{f_1^{v_1'} \cdot f_2^{v_2'} \cdot \dots \cdot a_1^{\rho_1'} a_2^{\rho_2'} \dots}{f_1^{v_1} \cdot f_2^{v_2} \cdot \dots \cdot a_1^{\rho_1} a_2^{\rho_2} \dots}, \quad (9.107)$$

де $f_1, f_2, \dots, f_1', f_2'$ – фугітивності компонентів у газових фазах;

$a_1, a_2, \dots, a_1', a_2'$ – активності компонентів у конденсованих фазах.

4. Деякі узагальнення:

- рівняння (9.107) є узагальнений вираз закону діяння мас;
- якщо конденсовані фази є чисті речовини, та їх $a = \text{const}$ при даній T і їх приймають ≈ 1 , тоді вираз (9.107) набуде вигляду:

$$K_f D(f_i^{v_i}); \quad (9.108)$$

- якщо гази газової фази підпорядковані законам ідеальних газів, то в (9.107) парціальні фугітивності можна замінити парціальними тисками: $f_i \approx p_i$;
- якщо конденсовані фази – ідеальні розчини, то в (9.107) активності можна замінити концентраціями (молярними частками, ...).

5. Приклади рівнянь для констант рівноваги:

Приклад 1. $C(T) + CO_2(г) = 2CO(г)$, вважаючи газову фазу сумішшю ідеальних газів; активність чистого вуглецю приймаємо сталою $a(c) \approx 1$:

$$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}. \quad (9.109)$$

Приклад 2. $FeO(p)+H_2(g)=Fe(p)+H_2O(g)$, вважаючи газову фазу сумішшю ідеальних газів; FeO погано розчинний в Fe ; активність $a(Fe)=1$:

$$K_{pa} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \gamma_{FeO} x_{FeO}}, \quad (9.110)$$

де γ_{FeO} – коефіцієнт активності оксиду феруму (II) в Fe ;
 x_{FeO} – молярна частка оксиду феруму (II) в $Fe(p)$.

9.9.ЗАЛЕЖНІСТЬ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ ІЗОБАРИ ТА ІЗОХОРИ ХЕМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

1. Рівняння ізотерми хемічної реакції в суміші ідеальних газів:

$$\Delta G = R_{\mu} T \ln D_{p'} - R_{\mu} T \ln K_p. \quad (9.111)$$

Згідно рівняння Гіббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p, \quad (9.112)$$

де ΔH – тепловий ефект хемічної реакції при $T, p = \text{const}$, отримаємо з (9.111), взявши похідну по dT , і вважаючи: $D_{p'} = \text{const}$:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = R_{\mu} \ln D_{p'} - R_{\mu} \ln K_p - R_{\mu} T \left(\frac{\partial(\ln K_p)}{\partial T} \right)_p. \quad (9.113)$$

• Підставляючи (9.111) і (9.113) у (9.112) при $p = \text{const}$, отримаємо рівняння вант-Гоффа ізобари хемічної реакції:

$$\left[\frac{d(\ln K_p)}{dT} \right]_p = \frac{\Delta H}{R_{\mu} T^2}. \quad (9.114)$$

• Аналогічно при $V = \text{const}$ отримаємо рівняння вант-Гоффа ізохори хемічної реакції:

$$\left[\frac{d(\ln K_p)}{dT} \right]_V = \frac{\Delta U}{R_{\mu} T^2}. \quad (9.115)$$

2. Якщо реакція протікає у суміші реальних газів, то заміна в рівнянні ізобари K_p на K_f при $p = \text{const}$, приведе до рівняння:

$$\left[\frac{d(\ln K_f)}{dT} \right]_p = \frac{\Delta H}{R_{\mu} T^2}. \quad (9.116)$$

3. Якщо реакція протікає в ідеальному розчині при $V = \text{const}$, то

$$\left[\frac{d(\ln K_c)}{dT} \right]_V = \frac{\Delta U}{R_\mu T^2}. \quad (9.117)$$

4. Якщо реакція протікає в неідеальному розчині при $V=\text{const}$, то в рівнянні ізохори (9.117) необхідно K_c замінити на K_a :

$$\left[\frac{d(\ln K_a)}{dT} \right]_V = \frac{\Delta U}{R_\mu T^2}. \quad (9.118)$$

5. Рівняння (9.114) (9.115)-(9.118) дозволяють передбачити і дати якісну і кількісну оцінку залежності константи рівноваги від температури:

- якщо $\Delta H > 0$ (ендотермічна реакція), то температурний коефіцієнт

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} > 0. \quad (9.119)$$

Це означає, що із зростанням температури, K_p ендотермічної реакції завжди зростає і рівновага зсувається вправо.

- якщо $\Delta H < 0$, то

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} < 0. \quad (9.120)$$

Це означає, що із зростанням температури, K_p екзотермічної реакції зсувається вліво.

- якщо $\Delta H = 0$, то K_p не залежить від T .

6. Ці висновки витікають також із принципу заміщення рівноваги Ле Шательє-Брауна:

Якщо до системи, що знаходиться у рівновазі, підводиться енергія у формі тепла, то в системі відбуваються зміни (зміщується рівновага), які послаблюють дії цього чинника, тобто процеси з поглинанням тепла, і навпаки.