**Теория химического равновесия**

**Полезная работа химической реакции**

Если термодинамическая система снабжена ***специальным устройством***, позволяющим получать ***полезную работу***  (обратимую работу, которую можно было бы использовать в дальнейшем для проведения процесса в обратном направлении), то полная работа равна:

 (3.1)

В качестве полезной работы в химических системах чаще всего выступает электрическая работа. С учетом (3.1) первое начало термодинамики представим в виде

 (3.2)

Для описания необратимых процессов представим второе начало термодинамики в виде

 (3.3)

где величина  - некая фиктивная теплота (**“*некомпенсированная”*** теплота). Тогда из уравнений (3.2) и (3.3) следует

 (3.4)

Из уравнения (3.4) найдем дифференциалы для всех термодинамических потенциалов:

 (3.5а)

 (3.5б)

 (3.5в)

 (3.5г)

Уравнения (3.5) позволяют описать термодинамику всех необратимых процессов в закрытых системах.

**Направление самопроизвольного химического процесса. Условия равновесия**

Рассмотрим термодинамические системы, в которых не производится полезная работа (= 0). Тогда из уравнений (3.5) имеем:

 ,  ,

 ,  (направление процесса).

В состоянии равновесия:

 ,  ,  ,  . (3.6)

Наиболее часто, чтобы определить направление процесса в закрытых системах, используют энергию Гиббса (при *T* = *const*, *P* = *const*) .

Рассмотрим систему с одной химической реакцией. Изменения количеств веществ будем описывать с помощью одной химической переменной . Начальные количества реагентов (*ni*0) будут при этом параметрами. Тогда

 ,  ,  ,  ,

** ,  ,**

** ,  .**  (3.7)

Из уравнений (3.7) следует, что если процесс проводится при постоянных значениях стандартных переменных, то

** , ,**

**,  .** (3.8)

Таким образом,

** =  =  = =  = ** (** -** хим. потенциал) (3.9)

***Химическое сродство реакции*** *Ar*:

**** (характеризует степень отклонения от равновесия) (3.10)

в равновесии

****  (***условие равновесия***) (3.11)

***Парциальная мольная величина***:

 (3.12)

где  - любая экстенсивная (аддитивная) функция. Например, энергия Гиббса:

 (3.13)

Только для энергии Гиббса парциальная мольная величина совпадает с химическим потенциалом:

 (3.14)

 (3.15)

**Равновесие в системе идеальных газов**

**Расчет химического потенциала вещества**

Для расчета  используют обычно энергию Гиббса (стандартные переменные *T* и *P*) . Вычисление изменения энергии Гиббса для одного моля вещества в два этапа:

1) вычисление химического потенциала чистого вещества в стандартном состоянии,  или ;

2) расчет химического потенциала вещества в исследуемой системе, .

 (4.1)

При расчете величин  и  необходимо учитывать существование фазовых переходов, например:





Второй этап расчета химического потенциала будет обсужден при рассмотрении конкретных случаев.

**Химический потенциал идеального газа**

Уравнение состояния идеального газа



Проинтегрируем уравнение

 (4.2)

Получаем

 (4.3)

 (4.4)

где

 (4.5)

**Константа равновесия химической реакции**

Рассмотрим газофазную химическую реакцию

****

находящуюся в состоянии равновесия. Воспользуемся уравнением (3.11) и подставим в него выражение (4.4):

 (4.6)

Тогда в состоянии равновесия

 (***закон действующих масс***) (4.7)

Величина *KP* называется ***константой равновесия***. Стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции  :

 (4.8)

#### Равновесие в системе неидеальных газов

**Уравнение состояния реальных газов**

Уравнение Ван-дер-Ваальса применимо для газов и жидкости, но для не очень высоких давлений:

 (5.1)

Уравнение Битти-Бриджмена применимо для реальных газов в шмроком диапазоне параметров:

 (5.2)

Уравнение Бертло использует критические параметры газа *Tкр* и *Pкр* :

 (5.3)

В настоящее время предпочитают описывать свойства реальных газов с помощью ***вириальных коэффициентов*** в виде:

 (5.4)

Коэффициенты зависят от температуры, например



Температура, при которой , называется ***температурой Бойля***.

**Летучесть**

Определение летучести *f* :

 (5.5)

Для идеального газа летучесть равна давлению. Для реального газа:

 (5.6)

где  - коэффициент летучести. При очень малом давлении *P\**



Поэтому изменение энергии Гиббса при переходе от идеального газа к реальному:

 (5.7)

Используя (5.7) можно рассчитать изменение различных термодинамических параметров в процессе перехода от (гипотетического) идеального газа к реальному (при *T = const* и *P = const*) :

 (5.8)

 (5.9)

 (5.10)

 (5.11)

 (5.12)

 (5.13)

 (5.14)

Если известно уравнение состояния реального газа, величину *f* нетрудно рассчитать, используя уравнение

 (5.15)

или уравнение

 (5.16)

**Химический потенциал реального газа**

 (5.17)

где стандартное состояние =1 бар (гипотетическое состояние идеального газа при *f*0 = *P*0 = 1 бар, в которое система может попасть в результате гипотетического равновесного выключения межмолекулярных взаимодействий).

**Химическое равновесие в смеси реальных газов**

В смеси реальных газов летучесть газа будет зависеть не только от его собственной концентрации, но и от химической природы и количества других газов. Однако, для практических расчетов часто используется ***приближенное правило Льюиса и Ренделла***:

 (5.18)

где - коэффициент летучести чистого *i*-го газа при давлении, равном полному давлению *P* в смеси. Тогда для равновесной ситуации имеем следующую константу равновесия:

 (5.19)

Обычно полагают, что парциальное давление газа в смеси прямо пропорционально его мольной доле:

 (5.20)

**Активность**

Активностью называется отношение летучести в реальном состоянии к летучести в стандартном состоянии при одинаковой температуре:

 (5.21)

Для газов , поэтому для них



**Теория равновесия гетерогенных систем**

**Условия равновесия в гетерогенной системе**

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из *Ф* фаз и *К* компонентов. Предполагается, что внешние поля отсутствуют, а границы раздела фаз – плоские. Считаем, что равновесная многокомпонентная система характеризуется условиями *T = const* и *P = const*. В равновесии потенциал Гиббса имеет минимальное значение. В многофазной системе его значение складывается из энергий Гиббса отдельных фаз:

 (6.1)



При постоянных *T*, *P* находим

 (6.2)

Переход *i-*го компонента из фазы  в фазу  можно рассмотривать как химическую реакцию



в равновесии:



поэтому



Аналогичные равенства химических потенциалов справедливы и для всех остальных фаз и компонентов. В итоге приходим к набору условий, которые должны выполняться при равновесии:

 (6.2)

Общее число таких условий равно (*Ф* - 1)*K*. С другой стороны, минимальное число параметров, которое нужно знать, чтобы охарактеризовать гетерогенную систему равно *KФ* + 2 – *Ф* (*КФ* - полное число переменных *Aij* ; два дополнительных параметра – это полное давление и температура; *Ф* - число условий на концентрации в фазах, так как в любой фазе сумма мольных долей). Поэтому вариантность гетерогенной системы (число степеней свободы) равна

 (***правило фаз Гиббса***) (6.3)