НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби»
Факультет химии и химической технологии
Кафедра физической химии, катализа и нефтехимии

Дисциплина: «Физическая химия 1» (ID 91792)
Образовательная программа: «6B05301 – Химия»

ЛЕКЦИЯ № 7

Закон действующих масс. Уравнение изотермы химической реакции. Химическое сродство

Цель, результаты обучения и план лекции

Цель: вывести закон действующих масс и уравнение изотермы, научить определять направление реакции и рассчитывать константы равновесия.

РО 1. ИД 1.2 — объясняет понятия: химическое равновесие, константа равновесия, коэффициент реакции, сродство; ИД 1.3 — применяет принцип минимума энергии Гиббса.

РО 2. ИД 2.1 — связывает $\Delta_r G°$ и K; ИД 2.2 — определяет направление реакции, сравнивая Q и K.

РО 3. ИД 3.1, 3.3 — пересчитывает K_p, K_c, K_x; анализирует влияние состава и давления.

План

1. Химическое равновесие
2. Закон действующих масс
3. Связь K_p, K_c, K_x
4. Уравнение изотермы
5. Почему реакция не идёт до конца
6. Химическое сродство
7. Пример: синтез аммиака

1. Химическое равновесие

- **Термодинамический признак:** при T, p = const энергия Гиббса системы минимальна, $\Delta_r G = 0$ (при T, V = const — минимум F).
- **Кинетический признак:** скорости прямой и обратной реакций равны, но не равны нулю — равновесие **динамическое**.
- **Подвижность:** малое внешнее воздействие смещает равновесие, после его снятия система возвращается в исходное состояние.

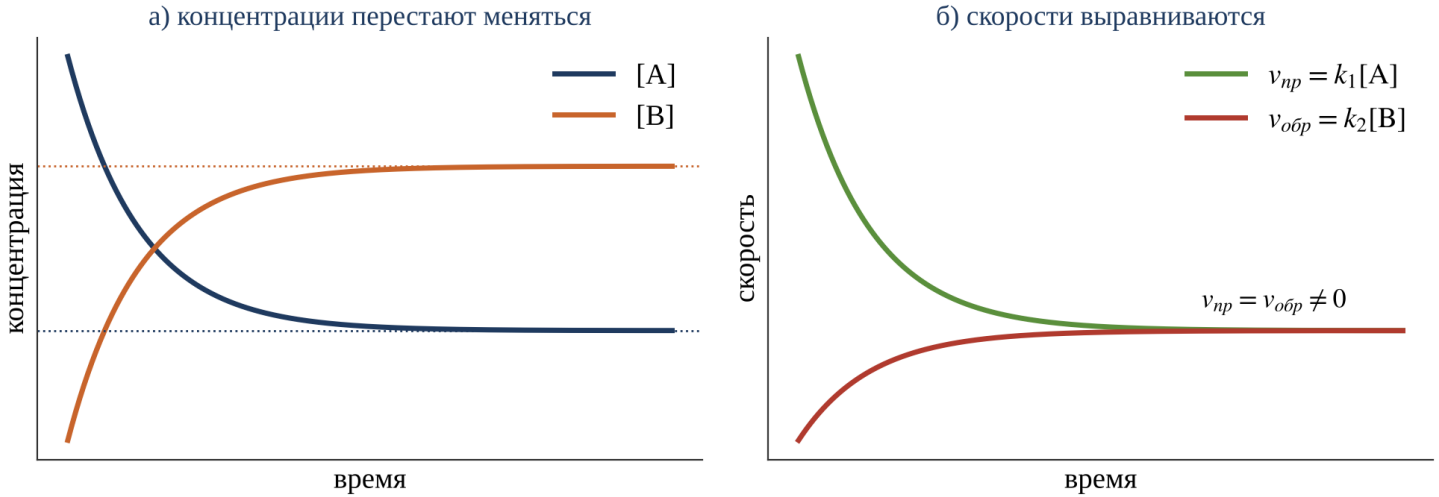


Рис. 1. Установление равновесия в реакции A ⇄ B

2. Закон действующих масс

Для реакции $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$ в состоянии равновесия (Гульдберг и Вааге, 1864–1867):

$$K_p = (p_C/p^\circ)^c (p_D/p^\circ)^d \,/\, [(p_A/p^\circ)^a (p_B/p^\circ)^b]$$

$$K_c = (c_C/c^\circ)^c (c_D/c^\circ)^d \,/\, [(c_A/c^\circ)^a (c_B/c^\circ)^b]$$

- $p^\circ = 1$ бар, $c^\circ = 1$ моль/дм^3; поэтому константы **безразмерны**. Давления и концентрации — **равновесные**.
- Для идеальных систем K зависит только от природы веществ и температуры, но не от состава и давления.
- Значение K относится к уравнению в записанном виде: при удвоении коэффициентов K возводится в квадрат, для обратной реакции $K' = 1/K$.
- Чистые твёрдые и жидкие фазы в выражение K не входят (их активность равна 1).

Кинетическое обоснование и его границы

Для **элементарной** реакции $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$:

$$v_{\text{пр}} = k_1 c_A^{\,a} c_B^{\,b}, \quad v_{\text{обр}} = k_2 c_C^{\,c} c_D^{\,d}$$

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} \implies K_c = k_1/k_2$$

Ограничение. Порядки реакции совпадают со стехиометрическими коэффициентами только для элементарных стадий. Для сложных реакций кинетический вывод не строгий, а закон действующих масс доказывается термодинамически (слайд 7).

Для многостадийной реакции K равна произведению констант стадий, и равенство $K = k_1/k_2$ выполняется для каждой стадии (принцип детального равновесия).

Q — **коэффициент реакции**: то же выражение, что и K, но для **текущих** (неравновесных) давлений или концентраций. Сравнение Q и K показывает направление реакции (слайд 8).

3. Связь между K_p, K_c и K_x

Для идеальных газов $p_i = c_i RT$ и $p_i = x_i p$. Подставляя в K_p:

$$K_p = K_c(c^\circ RT/p^\circ)^{\Delta n} \qquad K_p = K_x(p/p^\circ)^{\Delta n}$$

- $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ — изменение числа моль **газообразных** веществ.
- При $c^\circ = 1$ моль/дм^3 и $p^\circ = 1$ бар множитель равен RT с $R = 0{,}08314$ бар·дм^3/(моль·К).
- Если $\Delta n = 0$, то $K_p = K_c = K_x$. При $\Delta n > 0$ и $T > 12$ К $K_p > K_c$.
- K_x зависит от общего давления — на этом основано смещение равновесия давлением (лекция 8).

Реальные системы: для газов давления заменяют фугитивностями ($K_f = K_p \cdot K_\varphi$), для растворов концентрации — активностями ($K_a = K_c \cdot K_\gamma$). Термодинамическими константами являются именно K_f и K_a.

4. Уравнение изотермы химической реакции

Энергия Гиббса реакции — наклон зависимости G от степени превращения ξ:

$$\Delta_r G = (\partial G/\partial \xi)_{T,p} = \Sigma \nu_i \mu_i, \quad \mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln(p_i/p^\circ)$$

$$\boldsymbol{\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q}$$

- $\Delta_r G^\circ = \Sigma \nu_i \mu^\circ_i$ — изменение энергии Гиббса при превращении исходных веществ в продукты, когда **все** участники находятся в стандартных состояниях (на 1 моль пробегов реакции).
- Q — коэффициент реакции, составленный из **текущих** относительных давлений (концентраций).
- В равновесии $\Delta_r G = 0$ и $Q = K$, откуда:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \qquad (V,\ T = \text{const}:\ \Delta_r F^\circ = -RT \ln K_c)$$

Направление реакции

$$\Delta_r G = RT \ln(Q/K)$$

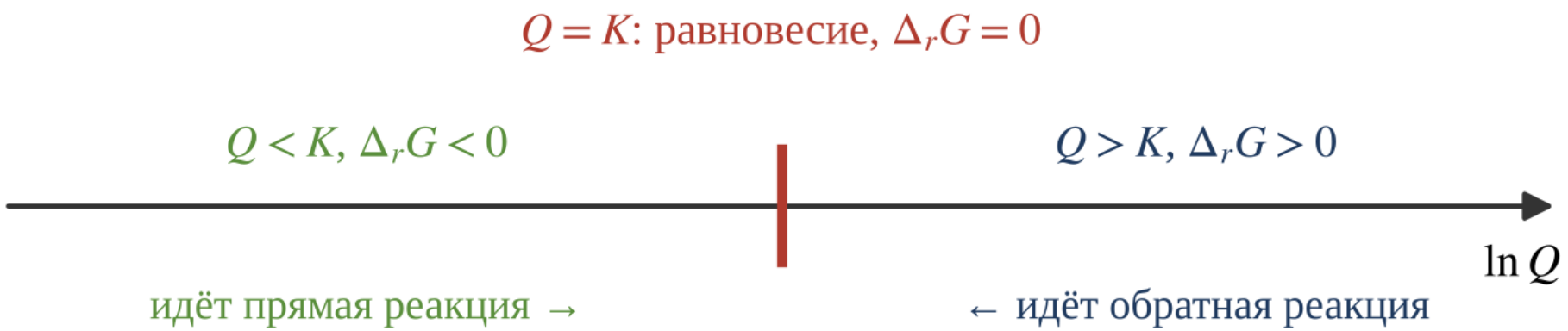


Рис. 2. Сравнение Q с K определяет направление реакции

Меняя начальный состав (например, отводя продукт или повышая давление реагентов), можно изменить знак $\Delta_r G$ и направление реакции, хотя K при данной T остаётся постоянной.

5. Почему реакция с $\Delta_r G° < 0$ не идёт до конца

- Если бы вещества не смешивались, G менялась бы линейно от $G°$(исх) до $G°$(прод), и реакция шла бы до конца.
- В смеси химические потенциалы зависят от состава: $\mu_i = \mu°_i + RT \ln x_i + \ldots$; энтропия смешения понижает G смеси.
- Поэтому кривая $G(\xi)$ имеет минимум **внутри** интервала — это и есть равновесный состав.
- Чем отрицательнее $\Delta_r G°$, тем больше K и тем ближе минимум к чистым продуктам.

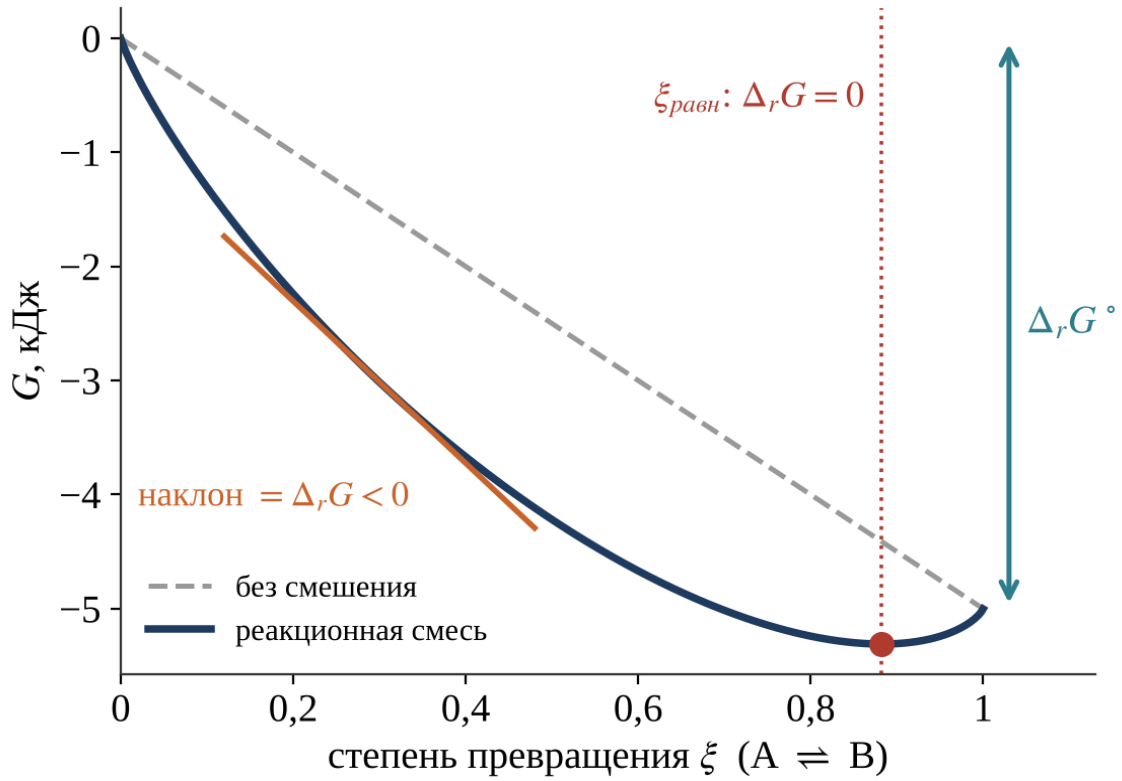


Рис. 3. $G(\xi)$ для A ⇄ B (идеальные газы, 298 K, $\Delta_r G° = -5$ кДж, $K = 7{,}5$, $\xi_{равн} = 0{,}88$)

6. Химическое сродство

$$A = -\Delta_r G = -(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = RT \ln(K/Q)$$

стандартное сродство: $A^\circ = -\Delta_r G^\circ = RT \ln K$

Сродство	Состояние системы
$A > 0$	реакция самопроизвольно идёт в прямом направлении
$A = 0$	химическое равновесие
$A < 0$	самопроизвольно идёт обратная реакция

- Понятие введено Т. де Донде (1920-е гг.).
- Сродство — движущая сила реакции, но **не** её скорость: реакция с большим A может идти очень медленно (кинетика).
- Мерой сродства в стандартных условиях служит K: чем она больше, тем полнее превращение.

Пример: синтез аммиака

$N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftarrows 2NH_3(г)$; идеальные газы; $\Delta_r G°$ — из лекции 5 (NIST-JANAF).

298 К: $\Delta_r G° = -32{,}7$ кДж

$K = \exp(32\,730/(8{,}314 \cdot 298{,}15)) = \mathbf{5{,}4 \cdot 10^5}$

равновесие сильно смещено к NH_3, но реакция кинетически заторможена

700 К: $\Delta_r G° = +54{,}4$ кДж

$K = \exp(-54\,380/(8{,}314 \cdot 700)) = \mathbf{8{,}8 \cdot 10^{-5}}$

$K_c = K(0{,}08314 \cdot 700)^2 = 0{,}30$

Направление при 700 К и давлениях, бар:

$p(N_2) = 50,\ p(H_2) = 150,\ p(NH_3) = 10$

$Q = 10^2/(50 \cdot 150^3) = 5{,}9 \cdot 10^{-7} < K$

$\Delta_r G = 54{,}4 + 5{,}82 \cdot \ln(5{,}9 \cdot 10^{-7}) = \mathbf{-29{,}1\ кДж}$

$A = +29{,}1$ кДж — идёт прямая реакция

Хотя $\Delta_r G° > 0$, высокое давление реагентов делает синтез возможным. Учёт неидеальности (K_f) уточняет результат.

Заключение

$$K = \Pi(p_i/p^\circ)^{\nu}$$

Закон действующих масс строго следует из термодинамики; кинетический вывод верен для элементарных стадий.

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

Связывает справочные термодинамические данные с константой равновесия.

$$\Delta_r G = RT \ln(Q/K)$$

Уравнение изотермы: направление реакции определяется соотношением Q и K.

$$A = -\Delta_r G$$

Химическое сродство; далее — зависимость K от температуры (уравнения изобары и изохоры).

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Каковы термодинамический и кинетический признаки химического равновесия? Почему оно динамическое?
2. Сформулируйте закон действующих масс. Почему термодинамическая константа безразмерна?
3. Почему кинетический вывод закона действующих масс не является общим?
4. Выведите связь K_p, K_c и K_x. При каком условии они равны?
5. Выведите уравнение изотермы. Каков смысл $\Delta_r G$ и $\Delta_r G^\circ$?
6. Почему реакция с $\Delta_r G^\circ < 0$ не идёт до конца?
7. **Задача.** Для реакции $\Delta_r G^\circ_{500} = -10$ кДж. Найдите K и направление реакции при $Q = 50$.
8. **Задача.** Для $N_2O_4(г) \rightleftarrows 2NO_2(г)$ $K = 0{,}15$ при 298 К. Найдите K_c и $\Delta_r G^\circ$.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Atkins P., de Paula J., Keeler J. Atkins' Physical Chemistry. – 12th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2022. – 960 p.
2. Levine I.N. Physical Chemistry. – 6th ed. – Boston: McGraw-Hill, 2009. – 989 p.
3. Engel T., Reid P. Physical Chemistry: Thermodynamics, Statistical Thermodynamics, and Kinetics. – 4th ed. – Harlow: Pearson, 2021. – 692 p.
4. Оспанова А.К., Сейлханова Г.А., Сыздыков Л.И., Жусупова А.К. Физическая химия. Ч. 1–2: учебное пособие и тесты. – Алматы: Қазақ университеті, 2019. – 148 с.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
6. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1995. – 512 с.

Дополнительная

7. Silbey R.J., Alberty R.A., Bawendi M.G. Physical Chemistry. – 4th ed. – Hoboken: Wiley, 2005. – 944 p.
8. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables. – 4th ed. // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9. – 1998. – URL: https://janaf.nist.gov
9. Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Ч. 1. Теория. – 5-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 262 с.
10. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций: учебное пособие. – СПб.: Лань, 2015. – 112 с.
11. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен, 2016. – 416 с.
12. LibreTexts Chemistry: Physical and Theoretical Chemistry (открытый ресурс, CC BY-NC-SA). – URL: https://chem.libretexts.org