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 № 8

Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа

Цель, результаты обучения и план лекции

Цель: вывести уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа и научить рассчитывать K при разных температурах и оценивать влияние T, p и состава на равновесие.

РО 1. ИД 1.3 — объясняет принцип Ле Шателье–Брауна на основе термодинамики.

РО 3. ИД 3.2 — применяет уравнения изобары и изохоры; ИД 3.3 — рассчитывает K и анализирует влияние T и p на выход продукта.

РО 4, 5. ИД 4.2, 5.3 — обосновывает выбор технологических условий по термодинамическим расчётам.

План

1. Уравнение изобары
2. Уравнение изохоры
3. Анализ: влияние температуры
4. Интегральная форма
5. Влияние давления и инертного газа
6. Принцип Ле Шателье–Брауна
7. Пример: синтез аммиака

1. Уравнение изобары Вант-Гоффа

Из уравнения изотермы $\ln K = -\Delta_r G^\circ/(RT)$. Дифференцируем по T и применяем уравнение Гиббса–Гельмгольца $[\partial(\Delta G^\circ/T)/\partial T] = -\Delta H^\circ/T^2$ (лекция 5):

$$\mathbf{d \ln K/dT = -(1/R)\cdot d(\Delta_r G^\circ/T)/dT = \Delta_r H^\circ/(RT^2)}$$

- $K = K_p$ — термодинамическая константа; $\Delta_r G^\circ$ относится к стандартному давлению $p^\circ = 1$ бар, поэтому K зависит **только** от температуры и производная — полная.
- Уравнение называют изобарой потому, что все участники в стандартном состоянии находятся при одном давлении p°; общее давление в системе на K не влияет.
- Знак производной определяется знаком теплового эффекта $\Delta_r H^\circ$ (Я. Вант-Гофф, 1884).

2. Уравнение изохоры Вант-Гоффа

Для K_c (идеальные газы, $V = \text{const}$) из $\Delta_r F^\circ = -RT \ln K_c$ аналогично получаем:

$$\mathbf{d \ln K_c / dT = \Delta_r U^\circ / (RT^2)}$$

Проверка через связь констант. Из $K_p = K_c (c^\circ RT/p^\circ)^{\Delta n}$:

$$\mathrm{d} \ln K_c/\mathrm{d}T = \mathrm{d} \ln K_p/\mathrm{d}T - \Delta n/T = (\Delta_r H^\circ - \Delta n RT)/(RT^2) = \Delta_r U^\circ/(RT^2)$$

Используется связь $\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$ (лекция 2). Если $\Delta n = 0$, изобара и изохора совпадают.

3. Влияние температуры на константу равновесия

Тепловой эффект	При нагревании	Равновесие смещается
$\Delta_r H° > 0$ (эндотермическая)	K растёт	в сторону продуктов
$\Delta_r H° < 0$ (экзотермическая)	K уменьшается	в сторону исходных веществ
$\Delta_r H° = 0$	K не меняется	не смещается

Это термодинамическое обоснование принципа Ле Шателье для температуры: нагревание смещает равновесие в сторону процесса, идущего **с поглощением** теплоты.

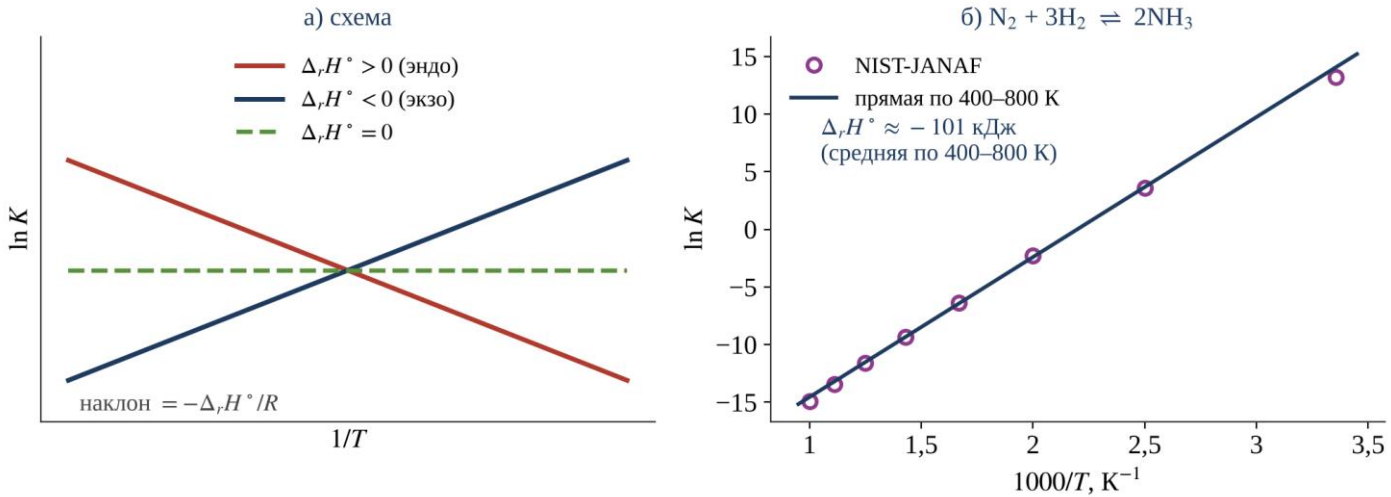


Рис. 1. Зависимость ln K от $1/T$: а) схема; б) синтез аммиака по данным NIST-JANAF

4. Интегральная форма уравнения изобары

Если $\Delta_r H^\circ$ в интервале температур можно считать постоянной:

$$\boldsymbol{\ln(K_2/K_1) = (\Delta_r H^\circ/R)(1/T_1 - 1/T_2)}$$

$$\ln K = -\Delta_r H^\circ/(RT) + \Delta_r S^\circ/R$$

- В координатах $\ln K$ — $1/T$ зависимость линейна; наклон = $-\Delta_r H^\circ/R$. Так $\Delta_r H^\circ$ находят по константам, измеренным при разных температурах.
- По K_1 при T_1 и $\Delta_r H^\circ$ можно найти K_2 при другой температуре.
- В широком интервале $\Delta_r H^\circ$ зависит от T (уравнение Кирхгофа, лекция 3). Тогда надёжнее рассчитывать $\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T$ с учётом $\Delta_r C_p$ (лекции 3–5), а затем $K = \exp(-\Delta_r G^\circ_T/RT)$.

Пример: константа синтеза аммиака при 800 К

$N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftarrows 2NH_3(г)$; $K_{298} = 5{,}4\cdot10^5$ ($\ln K = 13{,}21$); $\Delta_r H°_{298} = -91{,}8$ кДж.

Способ 1. $\Delta_r H°$ = const:

$\ln K_{800} = 13{,}21 - (91\,800/8{,}314)\cdot(1/298{,}15 - 1/800)$
$= 13{,}21 - 23{,}23 = -10{,}03$; $K_{800} = \mathbf{4{,}4\cdot10^{-5}}$

Способ 2. С учётом $\Delta_r C_p$ (лекции 3–5):

$\Delta_r G°_{800} = -107{,}8 + 800\cdot0{,}2314 = +77{,}3$ кДж
$K_{800} = \exp(-77\,300/(8{,}314\cdot800)) = \mathbf{9{,}0\cdot10^{-6}}$

Обратная задача: по $K_{700} = 8{,}75\cdot10^{-5}$ и $K_{800} = 8{,}94\cdot10^{-6}$ (NIST-JANAF):
$\Delta_r H° = -R\cdot\ln(K_{800}/K_{700}) / (1/800 - 1/700) = \mathbf{-106}$ **кДж** — среднее значение в интервале 700–800 К.

Вывод. Справочное значение $K_{800} = 8{,}9\cdot10^{-6}$. При $\Delta T \approx 500$ К допущение $\Delta_r H°$ = const даёт ошибку почти в 5 раз, потому что $|\Delta_r H°|$ растёт от 92 до 107 кДж. Учёт $\Delta_r C_p$ даёт точный результат.

5. Влияние давления и инертного газа

K_p от общего давления не зависит, но от него зависит константа в мольных долях:

$$K_x = K_p(p/p^\circ)^{-\Delta n}$$

Воздействие	**$\Delta n < 0$**	**$\Delta n > 0$**	**$\Delta n = 0$**
повышение давления	K_x растёт → к продуктам	K_x падает → к исходным	не влияет
инертный газ при p = const	к исходным (как понижение p)	к продуктам	не влияет
инертный газ при V = const	не влияет	не влияет	не влияет

Инертный газ при p = const разбавляет смесь и понижает парциальные давления участников; при V = const парциальные давления не меняются. Добавление исходного вещества или отвод продукта делает $Q < K$ — реакция идёт вперёд.

6. Принцип Ле Шателье–Брауна

Если на систему в равновесии оказать внешнее воздействие, равновесие смещается в направлении процесса, **ослабляющего** это воздействие.

Воздействие	Смещение равновесия	Термодинамическое обоснование
нагревание	в сторону эндотермического процесса	изобара: $\mathrm{d}\ln K/\mathrm{d}T = \Delta_r H^\circ/(RT^2)$
повышение давления	в сторону меньшего числа моль газов	$K_x = K_p(p/p^\circ)^{-\Delta n}$
добавление реагента, отвод продукта	в сторону продуктов	изотерма: $Q < K$, $\Delta_r G < 0$
катализатор	не смещает	не меняет $\Delta_r G^\circ$, только ускоряет достижение равновесия

Принцип — качественное следствие термодинамики; количественно смещение рассчитывают по уравнениям изотермы, изобары и выражению для K_x.

Пример: выбор условий синтеза аммиака

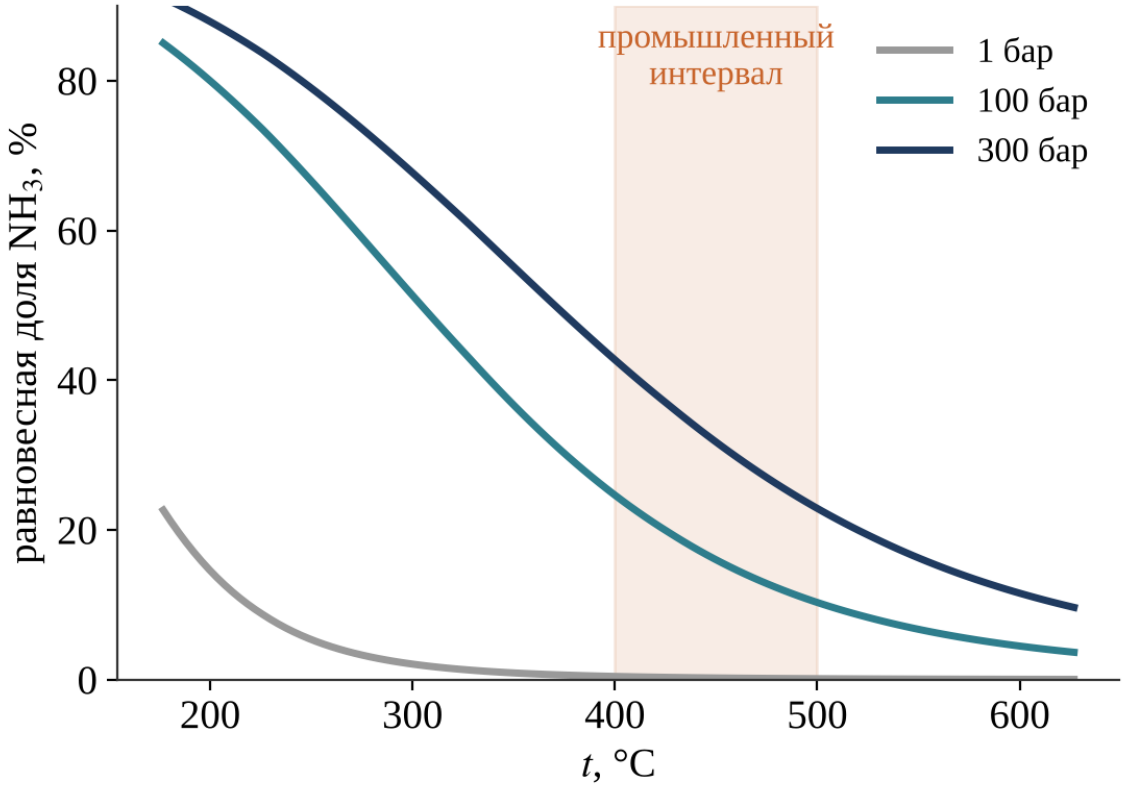


Рис. 2. Равновесная доля NH_3 (исходная смесь N_2 : H_2 = 1 : 3; идеальные газы; K — по NIST-JANAF)

- **Температура:** реакция экзотермическая ($\Delta_r H° < 0$) — выход падает с ростом T.
- **Давление:** $\Delta n = -2$ — выход растёт с ростом p: при 450 °C от 0,2 % (1 бар) до 32 % (300 бар).
- **Кинетика:** при низких T реакция идёт слишком медленно, поэтому выбирают компромисс: 400–500 °C, 150–300 бар, железный катализатор.
- **Состав:** аммиак непрерывно выводят из цикла (конденсация), непрореагировавший газ возвращают — $Q < K$.

Заключение

$\mathbf{d \ln K/dT = \Delta H°/RT^2}$	Уравнение изобары: знак $\Delta_r H°$ определяет, как K меняется с температурой.
$\mathbf{\ln K — 1/T}$	Линейная зависимость позволяет находить $\Delta_r H°$ по измеренным константам.
$\mathbf{K_x = K_p(p/p°)^{-\Delta n}}$	Давление влияет не на K_p, а на равновесный состав.
Ле Шателье–Браун	Принцип следует из уравнений термодинамики; далее — фазовые равновесия (модуль 3).

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Выведите уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа. Какое допущение принимают при интегрировании?
2. Как влияет температура на K эндо- и экзотермических реакций?
3. В каких координатах зависимость K от T линейна? Как по наклону найти $\Delta_r H°$?
4. Зависит ли K_p от общего давления? А K_x?
5. Как влияет инертный газ на равновесие при p = const и при V = const?
6. Почему катализатор не смещает равновесие?
7. **Задача.** Для реакции $K_{500} = 0{,}10$, $K_{600} = 0{,}0017$. Найдите $\Delta_r H°$.
8. **Задача.** Для эндотермической реакции $\Delta_r H° = 50$ кДж, $K_{300} = 0{,}01$. Найдите K_{400}.

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