

# 1. Расчет термодинамической константы равновесия химической реакции

Рассмотрим в общем виде химическую реакцию при  $p, T = const$



Для расчета термодинамической константы равновесия  $K_f$  используем частный случай уравнения изотермы

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_f \quad (1)$$

$\Delta_r G_T^0$  - изменение стандартной энергии Гиббса (при  $p = 1 \text{ атм}$ ).

Изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  (изобарно-изотермический потенциал) равно работе при  $p, T = const$ .

В данных условиях работа совершается за счет изменения числа моль веществ.

При равновесии концентрации исходных веществ и продуктов не меняются, следовательно, работа не совершается, и  $\Delta G_{p,T} = 0$

Константа равновесия характеризует соотношение количества продуктов и исходных веществ в равновесной смеси.

## 2. Расчет изменения стандартной энергии Гиббса при заданной температуре

Для расчета изменения стандартной энергии Гиббса при заданной температуре необходимо рассчитать тепловой эффект реакции при данной температуре  $\Delta_r H_T^0$  и изменение стандартной абсолютной энтропии  $\Delta_r S_T^0$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 \quad (2)$$

С использованием средних теплоемкостей тепловой эффект реакции при заданной температуре можно вычислить по уравнению Кирхгофа  $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r \bar{C}_{P,298 \div T} (T - 298)$

Изменение стандартной абсолютной энтропии по уравнению

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r \bar{C}_{P,298 \div T} \ln \left( \frac{T}{298} \right) \quad (4)$$

### 3. Расчет стандартного теплового эффекта и изменения стандартной энтропии химической реакции при температуре 298K

Для вычисления стандартного теплового эффекта и изменения стандартной энтропии при 298K используют стандартные теплоты образования и значения абсолютных энтропий веществ, участвующих в химической реакции. Для этого пользуются Кратким справочником физико-химических величин (табл.44, с.72).

По уравнению Гесса рассчитывают стандартный тепловой эффект реакции

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_{\text{кон}f} \Delta_f H^0(298) - \sum_i \nu_{\text{исх}} \Delta_f H^0(298) \quad (5)$$

Здесь  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты ( $a, b, c, d$ ),  $\Delta_f H^0(298)$  – стандартные теплоты образования веществ.

Изменение стандартной энтропии по уравнению

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i \nu_i S_{298}^0(\text{кон.}) - \sum_i \nu_i S_{298}^0(\text{исх.}) \quad (6)$$

$S_{298}^0$  – стандартные абсолютные энтропии веществ

#### 4. Алгоритм расчета термодинамической константы равновесия химической реакции при заданной температуре.

1. Используя таблицу 44 Краткого справочника физико-химических величин, выписывают значения стандартных теплот образования  $\Delta H_{f,298}^0$  и абсолютных энтропий  $S_{298}^0$  веществ, участвующих в реакции.

При этом необходимо учитывать, что если вещество при температуре  $T$  находится в газообразном состоянии, термодинамические функции и при  $T=298\text{K}$  берут для газообразного состояния (например, вода, спирты, кислоты и т.д.)

2. Используя таблицу 40 Краткого справочника физико-химических величин, выписывают значения средних теплоемкостей  $\bar{C}_{P,298\div T}$  веществ.

3. По уравнению (5) рассчитывают стандартный тепловой эффект реакции при  $T=298\text{K}$ .

4. По уравнению (6) рассчитывают изменение стандартной абсолютной энтропии при  $T=298\text{K}$ .

5. Вычисляют изменение средней теплоемкости по уравнению

$$\Delta_{\text{кон}} \bar{C}_{P,298\div T} = \sum_P \nu_i \bar{C}_{TR,298\div T,i} - \sum_R \nu_j \bar{C}_{,298\div T,j}$$

#### 4. Алгоритм расчета термодинамической константы равновесия химической реакции при заданной температуре.

6. По уравнению (3) находят тепловой эффект реакции при заданной температуре.
7. По уравнению (4) рассчитывают изменение стандартной абсолютной энтропии при заданной температуре.
8. По уравнению (2) рассчитывают изменение стандартной энергии Гиббса.
9. По уравнению (1) вычисляют значение термодинамической константы равновесия химической реакции  $K_f = e^{-\Delta_r G^0 / RT}$

Величина константы равновесия может быть любой, за исключением отрицательной величины.

Литература:

1. Акулова Ю.П., Изотова С.Г., Проскурина О.В., Черепкова И.А. Физическая химия. Терия и задачи. Уч.пособие. – Спб.: Изд-во Лань, 2018.
2. Краткий справочник физико-химических величин / Н.М. Барон и [и др.]; под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – 11-е изд. испр. и доп. – М.: ООО «ТИД «Аз-book», 2009.