

Московский государственный университет
им.М.В.Ломоносова
Химический факультет

Успенская И.А.

Конспект лекций по физической химии

(для студентов биоинженерии и биоинформатики)

www.chem.msu.ru/teaching/uspenskaja/

Москва, 2005 год

(С) Успенская И.А. Конспект лекций по физической химии

Конспект лекций 11-12.

Химическое равновесие.

План

- 1) Уравнение изотермы химической реакции. Константа равновесия.
- 2) Зависимость константы равновесия от температуры.
- 3) Зависимость константы равновесия от давления, присутствия катализатора и природы растворителя
- 4) Расчеты равновесного состава

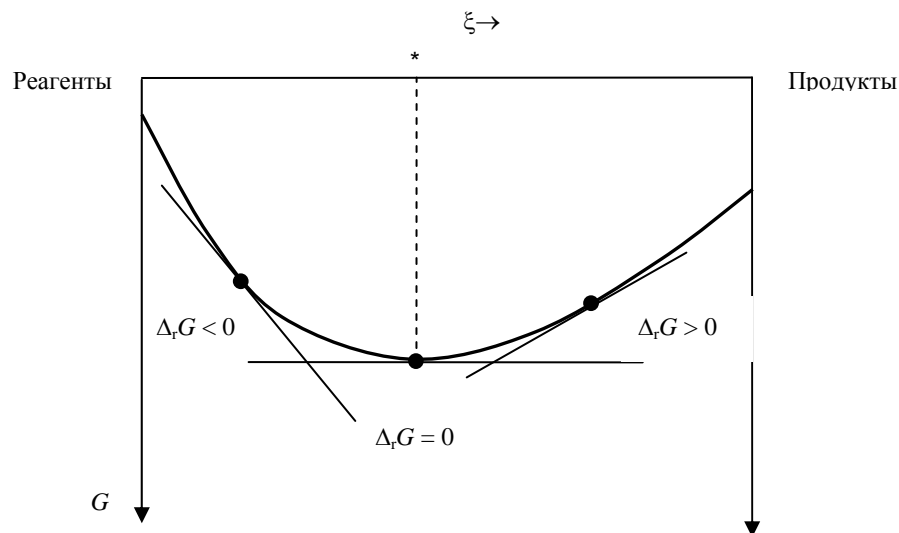
Химическое равновесие – такое состояние системы при фиксированных естественных переменных, при котором её характеристическая функция минимальна. Если в системе протекает обратимая химическая реакция, то при равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, и с течением времени не происходит изменения количеств реагирующих веществ в реакционной смеси.

При рассмотрении второго закона термодинамики было показано, что одним из его следствий является условие химического равновесия в виде

$$A = -\sum_i \mu_i \nu_i = 0.$$

Так как сумма произведений химических потенциалов на стехиометрические коэффициенты представляет собой общую энергию Гиббса гомогенной системы, то можно сказать, что самопроизвольное протекание химической реакции характеризуется положительным значением химического сродства и сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы.

На рис. представлена зависимость энергии Гиббса системы от химической переменной ξ при $p, T = \text{const}$. Энергия Гиббса реакции, $\Delta_r G$, определяется как наклон касательной к кривой зависимости энергии Гиббса системы от степени протекания химической реакции (т.е. ξ).



Как видно из рисунка, минимуму энергии Гиббса соответствует состояние, отмеченное звездочкой (*). В этой точке

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_j \nu_j \mu_j = \Delta_r G = 0.$$

Слева от минимума

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G < 0,$$

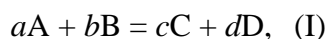
и реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении, справа от минимума

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G > 0,$$

и самопроизвольно протекает обратная реакция.

Уравнение изотермы химической реакции.

Чтобы рассчитывать химические равновесия, т.е. определять состав равновесной смеси, надо конкретизировать вид зависимости химического потенциала реагентов и продуктов от переменных, выражающих состав, p и T . Рассмотрим реакцию



протекающую в газовой фазе при постоянной температуре T . Пусть все реагенты представляют собой идеальные газы. Химический потенциал каждого из участников реакции описывается выражением

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i.$$

С учетом этого энергия Гиббса реакции (I) равна:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = \\ &= c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \end{aligned}$$

Выражение

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

называют уравнением *изотермы химической реакции*. Первое слагаемое

$$\Delta_r G^\circ = (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ)$$

Представляет собой *стандартную энергию Гиббса реакции*, т.е. энергию Гиббса реакции, парциальные давления участников которой равны 1 бар. Во втором слагаемом под знаком логарифма стоят величины p_i , представляющие собой относительные парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения. При достижении равновесия $\Delta_r G = 0$, и

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{\text{равн.}}$$

Следует обратить внимание, что в последнем выражении под знаком логарифма в квадратных скобках стоит произведение равновесных значений парциальных давлений продуктов и реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Это произведение принято называть *константой равновесия* химической реакции

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \exp \left(- \frac{(c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ)}{RT} \right).$$

Константа K_p выражается через парциальные давления идеальных газов и зависит только от температуры. С учетом константы равновесия уравнение изотермы химической реакции можно переписать в виде

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}, \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p.$$

Эти выражения играют чрезвычайно важную роль в прикладной термодинамике:

- используя справочные данные для расчета $\Delta_r G^\circ$, можно, не проводя эксперимента, определить равновесный состав смеси;
- если известны стандартная энергия Гиббса реакции (или константа равновесия) и парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения, можно по знаку $\Delta_r G$ судить о направлении процесса,
- второе слагаемое в уравнении изотермы представляет собой функцию текущих значений парциальных давлений (активностей, концентраций) участников реакции, поэтому с его помощью можно оценить значения активностей составляющих веществ, при которых процесс будет осуществляться в желаемом направлении при $T = \text{const}$.

Помимо константы равновесия, выраженной через парциальные давления, в термодинамических расчетах используют константы равновесия, выраженные через другие переменные, например, мольную долю, x , или молярность, c .

Взаимосвязь между K_p , K_x и K_c устанавливается с помощью закона Дальтона и уравнения состояния идеального газа:

$$p_i = x_i P \quad \text{и} \quad p_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT \quad (\text{при } V = \text{const}),$$

С учетом этих равенств получаем:

$$K_p = \left[\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{\text{равн.}} p^{c+d-a-b} = K_x p^{c+d-a-b},$$

$$K_p = \left[\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right]_{\text{равн.}} (RT)^{c+d-a-b} = K_c (RT)^{c+d-a-b},$$

где p – общее давление газа. Для неидеальных газов константа равновесия записывается аналогично, но вместо парциальных давлений паров используют летучести:

$$K_f = \left[\frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \right]_{\text{равн.}}.$$

Химические потенциалы компонентов конденсированных растворов описываются выражениями

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

Если реакция (I) протекает в конденсированной фазе, то в случае идеальных растворов

$$K_x = \exp \left(-\frac{c\mu_C^\circ(p,T) + d\mu_D^\circ(p,T) - a\mu_A^\circ(p,T) - b\mu_B^\circ(p,T)}{RT} \right) = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{\text{равн.}},$$

в случае реальных растворов

$$K_a = \exp \left(-\frac{c\mu_C^\circ(p,T) + d\mu_D^\circ(p,T) - a\mu_A^\circ(p,T) - b\mu_B^\circ(p,T)}{RT} \right) = \left[\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right]_{\text{равн.}},$$

Так как стандартные химические потенциалы компонентов конденсированного раствора являются функциями и температуры, и давления, то и соответствующие константы (в отличие от K_p и K_f) также зависят от давления.

Записанные выше соотношения, связывающие парциальные давления, концентрации, мольные доли, летучести или активности участников реакции, носят название *закона действующих масс*.

Все константы равновесия - величины безразмерные. Для констант K_p , K_x и K_a справедливость этого утверждения очевидна. Несколько иначе обстоит дело с константой K_c . Если стандартное состояние компонентов газовой смеси определять при давлении 1 бар, то K_c для реакций в газовой фазе должна была бы иметь размерность [моль/м³] (см. сноску¹). Но эта концентрационная шкала в газовых смесях встречается редко, и если ее используют, то переходят к другому стандартному состоянию ($c^o = 1$, $p^o = RT$). Например, если $c = 1$ [моль·л⁻¹], то $p^o = 0.082 \cdot T$ [атм], и

$$K_c = \left[\frac{\left(\frac{c_C}{c^o = 1} \right)^c \left(\frac{c_D}{c^o = 1} \right)^d}{\left(\frac{c_A}{c^o = 1} \right)^a \left(\frac{c_B}{c^o = 1} \right)^b} \right]_{\text{равн.}}$$

также получается безразмерной величиной. В конденсированных фазах свойства раствора отсчитывают либо относительно индивидуальных веществ ($x_i = 1$) либо гипотетического раствора единичной концентрации, имеющего свойства идеального ($c^o = 1$). Поэтому и в этом случае константа равновесия K_c оказывается величиной безразмерной. Численное значение константы равновесия будет различным, если мы будем выбирать за стандартное состояние раствор с концентрацией 1 моль·м⁻³ вместо 1 моль·л⁻¹. Поэтому встречающаяся во многих учебных пособиях по общей и аналитической химии размерность K_c связана с необходимостью указания концентрационной шкалы, выбранной за уровень отсчета свойств раствора.

Выбор стандартного состояния компонентов раствора имеет свою специфику и при расчетах химических равновесий в биохимических системах. В физической химии за стандартное состояние компонентов обычно принимают состояние с единичной активностью. В биологии выбирают иные, *биохимические стандартные состояния*, которым соответствуют:

- рН = 7 (активность ионов водорода 10^{-7} , нейтральный раствор), активности остальных участников реакции в стандартном состоянии равны 1;
- рН = 7; активности всех участников реакции, кроме H₂O, равны 0.01, у воды

$$a = 1; a_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{p = 1 \text{ бар}} = 0.2, a_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{p = 1 \text{ бар}} = 0.05.$$

Соотношение между стандартными энергиями Гиббса при различных системах отсчета свойств можно установить с помощью уравнения изотермы реакции.

Пример:



$$K_p = \left[\frac{[\text{бар}]}{[1 \text{ бар}]} \right]^{\Delta v} = [\text{безразм.}]^{\Delta v} = [\text{моль/м}^3]^{\Delta v} \left[\frac{[(\text{Дж/моль} \cdot \text{К}) \cdot \text{К}]}{[1 \text{ бар}]} \right]^{\Delta v} = [\text{моль/м}^3]^{\Delta v} \left[\frac{[\text{Н} \cdot \text{м/моль}]}{[\text{Н/м}^2]} \right]^{\Delta v}$$

↑
[K_c]

$$\Delta_r G^{\circ*} = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln \frac{a_{\text{ADP}} \cdot a_{\text{P}^+} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{ATP}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln \frac{1 \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{1 \cdot 1} = \Delta_r G^{\circ} - 7RT \ln 10$$

Для последней реакции $\Delta_r G^{\circ} = +10$ кДж·моль⁻¹ при 37°C, а величина

$$\Delta_r G^{\circ*} = \Delta_r G^{\circ} - 7RT \ln 10 = 10 - 0.001 \cdot 7 \cdot 8.314 \cdot 310 \cdot \ln 10 = -31.54 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Обратите внимание, что в этом примере биохимическая и термодинамическая стандартные величины противоположны по знаку. Очевидно, что если в реакции не участвуют ионы водорода, никакой разницы между двумя стандартными величинами нет.

Зависимость константы равновесия от температуры

Зависимость константы равновесия от переменных p и T определяется зависимостью от этих переменных стандартных химических потенциалов реагентов и продуктов

$$\Delta_r G^{\circ} = (c\mu_{\text{C}}^{\circ} + d\mu_{\text{D}}^{\circ} - a\mu_{\text{B}}^{\circ} - b\mu_{\text{A}}^{\circ}).$$

Зависимость константы равновесия от температуры можно получить, дифференцируя по T правую и левую части уравнения $\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K_p$:

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G^{\circ})}{\partial T} \right)_p = -R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r G^{\circ}}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p,$$

откуда получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_r G^{\circ}}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial(\Delta_r G^{\circ})}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_r G^{\circ} + T\Delta_r S^{\circ}}{T^2} \right].$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, можно упростить:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}.$$

Аналогично получается выражение и для зависимости K_c от температуры

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U^{\circ}}{RT^2}.$$

Два последних уравнения называют *уравнениями изобары* и *изохоры* химической реакции, соответственно. Из этих уравнений следует, что влияние температуры на константу равновесия определяется знаком теплового эффекта. Если реакция эндотермическая, т.е.

$$\Delta_r H^{\circ} > 0, \text{ то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p > 0 \quad)$$

и с повышением температуры константа равновесия будет расти, равновесие будет смещаться в сторону продуктов реакции. Если реакция экзотермическая, т.е.

$$\Delta_r H^{\circ} < 0, \text{ то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p < 0,$$

то с повышением температуры константа равновесия будет уменьшаться, равновесие будет смещаться в сторону реагентов. Эти качественные выводы о влиянии температуры на химическое равновесие согласуются с общим принципом смещения равновесия (*принципом Ле Шателье – Брауна*):

если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия.

Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты. Повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента.

При интегрировании уравнения изобары надо знать температурную зависимость $\Delta_r H^\circ(T)$. Если расчеты равновесий проводятся в небольшом температурном интервале, можно принять, что энтальпия реакции постоянна. Тогда:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{const} = \frac{A}{T} + B \quad \text{или} \quad \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Из полученных уравнений видно, что если тепловой эффект реакции не зависит от температуры, то график $\ln K = f(1/T)$ представляет собой прямую линию (см. рис.), тангенс угла наклона которой равен A , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, $-B$. Следовательно

$$\Delta_r H^\circ(\bar{T}) = -RA, \quad \Delta_r S^\circ(\bar{T}) = RB,$$

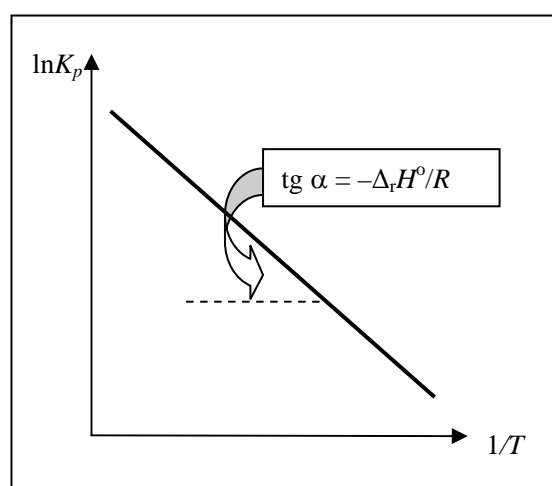
где \bar{T} – температура, соответствующая середине исследованного температурного интервала.

Если в рассматриваемом температурном интервале нельзя пренебречь зависимостью стандартной энтальпии реакции от температуры, то для установления вида зависимости $K_p(T)$ можно воспользоваться уравнением Кирхгоффа. Так, если аппроксимировать изменение теплоемкости в ходе реакции линейной зависимостью

$$\Delta_r C_p = a + bT,$$

то можно показать, что

$$\ln K_p = -\frac{A}{RT} + \frac{B}{R} \ln T + CT + \text{const}.$$



Зависимость константы равновесия от давления, присутствия катализатора и природы растворителя.

Стандартный химический потенциал идеального (и реального) газа является функцией только температуры, он определяется природой данного вещества и не зависит от давле-

ния. Поэтому и константа равновесия реакции, в которой участвуют эти газы, от давления не зависит.

Стандартный химический потенциал твердого или жидкого вещества является функцией и температуры, и давления, поэтому соответствующие константы равновесия зависят от обеих переменных. Зависимость K_x от давления может быть определена следующим образом:

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G^\circ)}{\partial p} \right)_T = \Delta_r V = -RT \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r V}{RT}.$$

В случае реакции, сопровождающейся увеличением объема реакционной смеси возрастание давления приводит к уменьшению численного значения константы равновесия. Наоборот, уменьшение давления приведет к ее возрастанию. Если учесть, что изменение объема конденсированных фаз в ходе реакции мало, при небольших давлениях константа равновесия слабо зависит от давления и $\ln K_x(p) \cong \ln K_x(p^\circ)$

Катализаторы – вещества, которые увеличивают скорость реакции, но в результате процесса остаются химически неизменными. Так как введение катализатора не приводит к изменению исходных реагентов и продуктов, а влияет только на скорость протекания процесса, то разница в энергиях Гиббса начального и конечного состояний системы остается постоянной. Следовательно, константа равновесия не зависит от присутствия катализатора.

Для описания химических потенциалов компонентов конденсированной фазы используют симметричную и асимметричную системы сравнения. Во втором случае за уровень отсчета свойств растворенного вещества выбран гипотетический раствор, обладающий свойствами предельно разбавленного. Очевидно, что стандартный химический потенциал этого компонента зависит от природы растворителя, поэтому константа равновесия одной и той же химической реакции может изменяться при переходе от одного растворителя к другому.

Расчеты равновесного состава

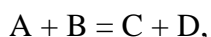
Если химические реакции протекают при $T = \text{const}$, то для расчета выхода продуктов необходимо знать энергии Гиббса участников реакции при этой температуре. В этом случае задача расчета равновесий сводится к решению уравнений или системы уравнений различной сложности. Современные вычислительные программы позволяют находить минимум энергии Гиббса систем при большом количестве переменных. Это дает возможность формулировать задачу расчета химических равновесий в самом общем виде. Так как такая возможность появилась не очень давно, подобные методы расчета пока реализованы только в специализированных пакетах программ. В остальных случаях при решении задачи равновесного состава используют различные способы уменьшения размерности задачи (количества переменных). Одним из таких способов является расчет равновесного состава с помощью константы равновесия. Рассмотрим несколько вариантов равновесий в предположении, что в системе протекает только одна реакция:

- химические равновесия в газах
- гетерогенные реакции

Химические равновесия в газах

а) Реакции без изменения числа молекул

Рассмотрим реакцию между идеальными газами



в которой сумма стехиометрических коэффициентов в правой и левой частях уравнения одинакова (в данном случае равна 2). Для реакций такого типа $K_p = K_x = K_c$. Если в начальный момент времени в системе присутствовали только реагенты, то:

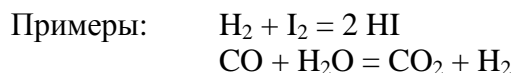
	A	+	B	=	C	+	D	
$t = 0$	a		b		-		-	$\Sigma = a + b$
t_{eq}	$a-x$		$b-x$		x		x	$\Sigma = a + b$
x_i	$\frac{a-x}{a+b}$		$\frac{b-x}{a+b}$		$\frac{x}{a+b}$		$\frac{x}{a+b}$	
p_i	$\frac{a-x}{a+b} P$		$\frac{b-x}{a+b} P$		$\frac{x}{a+b} P$		$\frac{x}{a+b} P$	

где P – суммарное давление, x – количество прореагировавших веществ А, В и образовавшегося С. Отношение количества прореагировавшего вещества к его начальному количеству называют *степенью превращения α* .

Константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{P_C P_D}{P_A P_B} = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)}$$

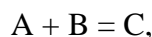
Решая полученное квадратное уравнение, определяем физически корректное значение x , а значит, и равновесный состав смеси. Очевидно, что в рассматриваемом случае выход продукта не зависит от давления.



Можно показать, что для любого типа реакций справедлив вывод: максимальный выход продукта реакции достигается тогда, когда исходные вещества смешаны в эквивалентных количествах.

б) Реакции с изменением числа молекул

Рассмотрим реакцию



для которой сумма стехиометрических коэффициентов в правой и левой частях уравнения различна (в данном случае равна $1 - 2 = -1$). Если в начальный момент времени в системе присутствовали только реагенты, то:

	A	+	B	=	C	
$t = 0$	a		b		-	$\Sigma = a + b$
t_{eq}	$a-x$		$b-x$		x	$\Sigma = a + b - x$
x_i	$\frac{a-x}{a+b-x}$		$\frac{b-x}{a+b-x}$		$\frac{x}{a+b-x}$	
p_i	$\frac{a-x}{a+b-x} P$		$\frac{b-x}{a+b-x} P$		$\frac{x}{a+b-x} P$	

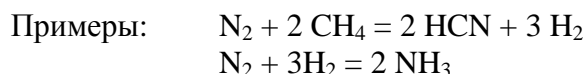
где P – суммарное давление.

Константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{P_C}{P_A P_B} = \frac{x(a+b-x)}{(a-x)(b-x)P}$$

Решая полученное уравнение, находим значение x и равновесный состав смеси. При заданной температуре константа равновесия есть величина постоянная, поэтому в рассматриваемом случае выход продукта зависит от общего давления P .

Чем больше будет P , тем больше значение x . Полученный результат согласуется с правилом Ле Шателье – Брауна: возрастание давления должно приводить к смещению равновесия в сторону веществ, занимающих меньший объем.

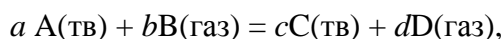


Первая реакция сопровождается увеличением, а вторая - уменьшением количества молей газообразных веществ, т.е. уменьшением объема. Поэтому при увеличении давления в первом случае выход продуктов реакции должен уменьшиться, а во втором – возрасти.

Введение в систему инертного газа при $p = \text{const}$ эквивалентно уменьшению общего давления. В случае реакций, протекающих с уменьшением числа газообразных веществ, это приведет к смещению равновесия в сторону исходных веществ. Если же реакция сопровождается увеличением количества молей газообразных веществ, то добавка инертного газа приведет к сдвигу химического равновесия в сторону продуктов реакции.

Гетерогенные реакции

Химические реакции, в которых вещества находятся в разных фазах, называют *гетерогенными реакциями*. В тех случаях, когда конденсированная фаза является раствором, константа равновесия выражается через активности (реальный раствор) или через мольные доли (идеальный раствор). Газообразные реагенты будут представлены в константе равновесия парциальными давлениями (идеальные газы) или летучестями (реальные системы). Рассмотрим реакцию



Согласно условию химического равновесия

$$c\mu_{\text{C}} + d\mu_{\text{D}} - a\mu_{\text{A}} - b\mu_{\text{B}} = (c\mu_{\text{C}}^{\circ} + d\mu_{\text{D}}^{\circ} - a\mu_{\text{A}}^{\circ} - b\mu_{\text{B}}^{\circ}) + RT \ln \frac{a_{\text{C}}^c p_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a p_{\text{B}}^b} = 0$$

Отсюда следует, что

$$c\mu_{\text{C}}^{\circ} + d\mu_{\text{D}}^{\circ} - a\mu_{\text{A}}^{\circ} - b\mu_{\text{B}}^{\circ} = \Delta_r G^{\circ} = -RT \ln \frac{a_{\text{C}}^c p_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a p_{\text{B}}^b} = -RT \ln K$$

Если твердые вещества А и С не образуют растворов, их активности равны 1, поэтому

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln \frac{p_{\text{D}}^d}{p_{\text{B}}^b}.$$

Таким образом, в константу равновесия гетерогенной реакции входят только парциальные давления газообразных участников реакции. Однако, следует иметь в виду, что величина этой константы определяется свойствами всех веществ, участвующих в реакции

$$c\mu_{\text{C}}^{\circ} + d\mu_{\text{D}}^{\circ} - a\mu_{\text{A}}^{\circ} - b\mu_{\text{B}}^{\circ} = -RT \ln K.$$

Пример:

константы равновесия термической диссоциации MgCO_3 и CaCO_3

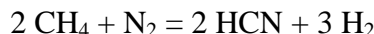


записываются одинаково $K = p_{\text{CO}_2}$, но величины их при одинаковой температуре различны, так как различны химические потенциалы MgCO_3 , CaCO_3 и MgO и CaO .

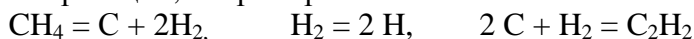
Представленные выше варианты расчетов равновесий в различных системах объединяет общая черта – рассматриваемая реакция является единственной. В реальных процессах

обычно одновременно протекает несколько реакций. В этом случае игнорирование возможных процессов при термодинамическом моделировании может привести к сильно различающимся результатам.

Пример: при температуре 1800 К выход синильной кислоты по реакции



составляет почти 90 %. Если же учесть, что в системе могут осуществляться и другие реакции, например



то оказывается, что равновесная мольная доля HCN в газе составляет порядка 10^{-2} .

Расчеты равновесного состава при одновременном протекании нескольких реакций часто приводит к громоздким выражениям и полученные уравнения решаются только численными методами. Мы рассмотрим один из самых простых случаев – расчет степени насыщения кислородом миоглобина и гемоглобина.

Пример:

Под степенью насыщения кислородом понимают отношение количества связанного кислорода к общему количеству окисленных и неокисленных форм белка.

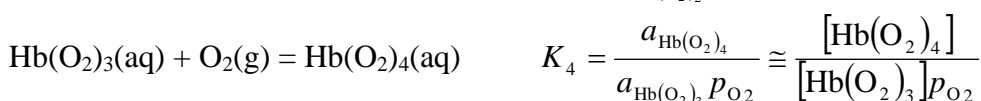
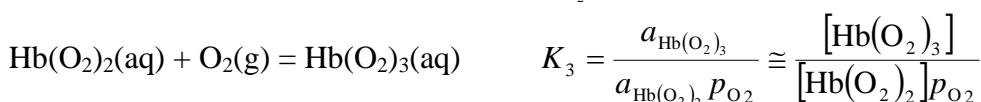
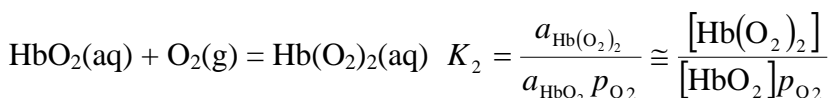
Рассмотрим равновесие миоглобина с кислородом:



Тогда степень насыщения миоглобина кислородом

$$s = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}] + [\text{MbO}_2]} = \frac{K \cdot p_{\text{O}_2}}{1 + K \cdot p_{\text{O}_2}}$$

Рассмотрим равновесие гемоглобина с кислородом:



Степень насыщения гемоглобина кислородом:

$$s = \frac{[\text{HbO}_2] + 2[\text{Hb}(\text{O}_2)_2] + 3[\text{Hb}(\text{O}_2)_3] + 4[\text{Hb}(\text{O}_2)_4]}{[\text{Hb}]_{\text{общее}}}$$

Последовательно выражая количества форм $[\text{Hb}(\text{O}_2)_n]$ через количества $[\text{Hb}(\text{O}_2)_{n-1}]$, получаем

$$[\text{Hb}(\text{O}_2)_4] = K_1 K_2 K_3 K_4 p_{\text{O}_2} [\text{Hb}].$$

Общее количество связанного кислорода:

$$\begin{aligned} & [\text{HbO}_2] + 2[\text{Hb}(\text{O}_2)_2] + 3[\text{Hb}(\text{O}_2)_3] + 4[\text{Hb}(\text{O}_2)_4] = \\ & = [1 + 2K_2 p_{\text{O}_2} + 3K_2 K_3 p_{\text{O}_2}^2 + 4K_2 K_3 K_4 p_{\text{O}_2}^3] K_1 p_{\text{O}_2} [\text{Hb}] \end{aligned}$$

Общее количество гемоглобина

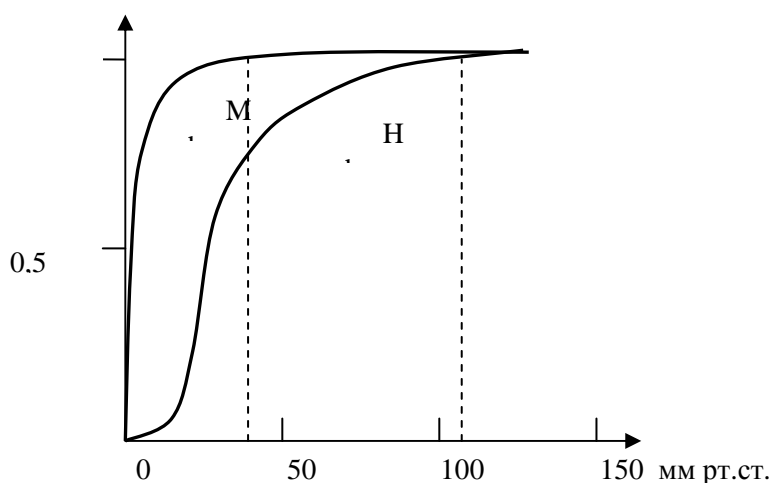
$$[\text{Hb}]_{\text{общее}} = [1 + K_1 p_{\text{O}_2} + K_1 K_2 p_{\text{O}_2}^2 + K_1 K_2 K_3 p_{\text{O}_2}^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 p_{\text{O}_2}^4] [\text{Hb}]$$

Так как молекула гемоглобина содержит 4 фрагмента, по которым может присоединяться кислород, степень насыщения

$$s = \frac{1 + 2K_2 p_{O_2} + 3K_2 K_3 p_{O_2}^2 + 4K_2 K_3 K_4 p_{O_2}^3}{4[1 + K_1 p_{O_2} + K_1 K_2 p_{O_2}^2 + K_1 K_2 K_3 p_{O_2}^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 p_{O_2}^4]}$$

Кривые насыщения миоглобина и гемоглобина кислородом как функции парциального давления кислорода приведены на рис.

Как видно из рисунка, наиболее полное связывание кислорода гемоглобином наблюдается при парциальных давлениях кислорода больше 100 мм рт.ст., например, в легких, где $p \sim 105$ мм рт.ст. и $s \sim 0.98$. Парциальное давление кислорода в мускульных тканях при отсутствии нагрузки составляет порядка 40 мм рт.ст., соответственно, $s = 0.75$. Если $p(O_2)$ падает до 20 мм рт.ст., то степень насыщения кислородом гемоглобина понижается до 0.1, в то время как степень насыщения миоглобина по-прежнему велика. С этим связана различная роль этих двух белков в организме: гемоглобин является переносчиком кислорода, а миоглобин – его хранилищем.



В биохимических системах практически при любых расчетах приходится учитывать несколько совместно протекающих химических реакций, так называемых, *сопряженных* или *тандемных*. К рассмотрению их мы вернемся на лекции, посвященной термодинамике неравновесных процессов.

Подводя итоги сказанного выше о расчетах равновесного состава в различных системах, следует отметить, что одним из этапов расчетов является определение численного значения константы равновесия по известным величинам стандартных термодинамических функций. При наличии термодинамического справочника для расчета $\Delta_r G^\circ$ интересующей реакции можно непосредственно использовать значения энергий Гиббса образования реагентов и продуктов, в остальных случаях приходится проводить пересчет величин термодинамических функций к другим температурам. Все формулы, необходимые для таких расчетов, были выведены нами ранее, ниже приведена общая схема расчета энергии Гиббса реакции при заданной температуре T (стехиометрические коэффициенты ν_i положительны для продуктов и отрицательны для реагентов).

Расчеты равновесного состава смесей с использованием баз данных

Приводимые в справочных изданиях численные значения термодинамических функций рассчитываются на основании наиболее достоверных значений молекулярных и термохимических постоянных, оценок недостающих свойств и пересчета опубликованных в лите-

ратуре данных для получения набора согласованных величин. Существующие сегодня в мировой литературе справочные издания можно разделить на две группы: так называемые, критические справочные издания и компилятивные справочники. Количество первых изданий невелико, они базируются на критическом анализе первичной литературы и самостоятельных расчетах рекомендуемых значений термодинамических свойств:

«Термодинамические свойства индивидуальных веществ», JANAF

K.S.Mills «Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides. 1974»

Сейчас большое распространение получили электронные базы данных. В некоторых из них приводятся только таблицы термодинамических функций, например, базы данных NIST или SGTE

http://xpdn.nist.gov/enzyme_thermodynamics/enzyme_thermodynamics.html

<http://www.trc.nist.gov/tables/hydro.htm>

<http://www.sgte.org/>

<http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/mtdata/databases.html>

но общая тенденция развития таких баз данных – формирование дополнительного пакета программ, с помощью которых можно рассчитывать фазовые и химические равновесия в сложных системах например, FACTSAGE, THERMOCALC, PANDAT и н. др. (примеры работы программ).

