

Лекция 10

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

План лекции

1. Химическое равновесие.
2. Закон действующих масс.
3. Температурная зависимость константы равновесия. Уравнение изобары Вант-Гоффа.
4. Смещение равновесия. Принцип Ле Шателье.
5. Примеры решения задач.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

- Состояние системы, при котором энтальпийный и энтропийный факторы уравновешиваются, т.е. $\Delta_r G_T = 0$

То есть: $\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T = 0$ и $\Delta_r H_T = T\Delta_r S_T$

Это значит, что возможности протекания прямой и обратной реакции равновероятны.

При этом: парциальные давления и концентрации всех компонентов реакции постоянны во времени и во всех точках системы - **равновесные давления и концентрации**.

При равновесии химической реакции $aA_{(г)} + bB_{(г)} + dD_{(к)} \Leftrightarrow eE_{(г)} + fF_{(г)}$:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{\overline{p}_E^e \overline{p}_F^f}{p_A^a p_B^b} = 0 \Rightarrow \Delta_r G_T^0 = -RT \ln \frac{\overline{p}_E^e \overline{p}_F^f}{p_A^a p_B^b}.$$

Если реакция $aA_{(р)} + bB_{(р)} + dD_{(к)} = eE_{(р)} + fF_{(р)}$ протекает в идеальном растворе:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln \frac{C_{E \text{ РАВН}}^e \cdot C_{F \text{ РАВН}}^f}{C_{A \text{ РАВН}}^a \cdot C_{B \text{ РАВН}}^b}.$$

Закон действующих масс:

$$K_c = \frac{C_{E \text{ РАВН}}^e \cdot C_{F \text{ РАВН}}^f}{C_{A \text{ РАВН}}^a \cdot C_{B \text{ РАВН}}^b} \quad K_p = \frac{P_{E \text{ РАВН}}^e \cdot P_{F \text{ РАВН}}^f}{P_{A \text{ РАВН}}^a \cdot P_{B \text{ РАВН}}^b}$$

K_c и K_p - константы равновесия

- $\Delta_r G^0_T = -RT \ln K_p$ - для реакций в газовых системах
- $\Delta_r G^0_T = -RT \ln K_c$ - для реакций в конденсированных системах.

Связь между K_p и K_c для газофазной реакции:

$$pV = \nu RT \quad \nu/V = c \Rightarrow p = cRT$$

$$K_p = \frac{\bar{P}^e_{E_{РАВН}} \cdot \bar{P}^f_{F_{РАВН}}}{\bar{P}^a_{A_{РАВН}} \cdot \bar{P}^b_{B_{РАВН}}} = \frac{C^e_{E_{РАВН}} \cdot (RT)^e C^f_{F_{РАВН}} \cdot (RT)^f}{C^a_{A_{РАВН}} \cdot (RT)^a C^b_{B_{РАВН}} \cdot (RT)^b}$$

$$= \frac{C^e_{E_{РАВН}} \cdot C^f_{F_{РАВН}} \cdot (RT)^{e+f}}{C^a_{A_{РАВН}} \cdot C^b_{B_{РАВН}} \cdot (RT)^{a+b}}, \quad \text{откуда} \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu}.$$

Здесь $\Delta \nu = (e+f) - (a+b)$ – изменение числа молей газов в результате реакции,
! Размерность $R = 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Если процесс идет при постоянном общем давлении P_0 , то связь K_p и P_0 можно вывести через равновесные количества молей газообразных компонентов $n_{i(\text{равн})}$:

парциальное давление p_i пропорционально молярной доле газообразного

компонента $p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P_0 \Rightarrow$

$$K_p = \frac{\frac{p^e_{E_{равн}}}{p^a_{A_{равн}}}}{\frac{p^f_{F_{равн}}}{p^b_{B_{равн}}}} = \frac{n^e_{E_{равн}} \cdot n^f_{F_{равн}}}{n^a_{A_{равн}} \cdot n^b_{B_{равн}}} \left(\frac{P_0}{\sum n_i} \right)^{\Delta \nu},$$

$$\sum n_i = n_{E_{равн}} + n_{F_{равн}} + n_{A_{равн}} + n_{B_{равн}}$$

K_p и K_c - характеризуют выход продуктов реакции:
чем больше K , тем больше продуктов в равновесной смеси.

K_p и K_c не зависят от:

- парциальных давлений
- концентраций компонентов
- общего давления в системе
- K_p и K_c зависят от T .

Зависимость константы равновесия от температуры: изобара Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$
$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{T \Delta_r S^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

С учетом $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0 \neq f(T)$) имеем **уравнение изобары Вант-Гоффа:**

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Вывод:

- если $\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow d \ln K_p / dT < 0$, т.е. с повышением температуры K_p уменьшается \Rightarrow *равновесие* смещается влево, в сторону *исходных веществ*;
- если $\Delta_r H^0 > 0 \Rightarrow d \ln K_p / dT > 0$, т.е. с повышением температуры K_p увеличивается \Rightarrow *равновесие* смещается вправо, в сторону *продуктов реакции*.

Смещение химического равновесия

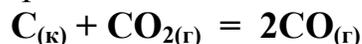
Принцип Ле Шателье:

если на систему, находящуюся в истинном равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих состояние равновесия, то равновесие смещается в сторону уменьшения эффекта внешнего воздействия.

Равновесие смещается:

- при увеличении T - в сторону эндотермической реакции;
- при увеличении $P_{\text{общ}}$ - в сторону образования меньшего числа молей газообразных реагентов;
- при увеличении $P_{\text{исх. веществ}}$ - в сторону продуктов реакции;
- при уменьшении $C_{\text{исх. веществ}}$ или при увеличении $C_{\text{продуктов реакции}}$ - в сторону исходных реагентов.

▼ Задача. Рассчитать K_p и K_c реакции



при 298 К и 1000 К. Сделайте вывод о выходе продукта реакции и определите знак энтальпии реакции.

Решение.

$$K_p = \frac{P^2_{\text{СОРАВН}}}{P_{\text{СО2РАВН}}}; \quad K_c = \frac{C^2_{\text{СОРАВН}}}{C_{\text{СО2РАВН}}}$$

$$\Delta_r G^0_T = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = \exp(-\Delta_r G^0_T / RT)$$
$$\Delta_r G^0_{298} = 120,15 \text{ кДж}; \quad \Delta_r G^0_{1000} = -3,16 \text{ кДж}$$
$$K_{p298} = \exp(-120 \cdot 10^3 / 8,31 \cdot 298) = \exp(-48,5) = 8 \cdot 10^{-22};$$
$$K_{p1000} = \exp(+3160 / 8,31 \cdot 1000) = \exp(0,38) = 1,46.$$

(обратите внимание на размерность!)

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta\nu}} = \frac{1,46}{0,082 \cdot 1000} = 0,018$$

$\Delta\nu = 2 - 1 = 1$ (изменение числа молей газообр.веществ!)

Вывод:

При 298 К $K_p \rightarrow 0 \Rightarrow$ в равновесной смеси практически отсутствуют продукты;

смещение равновесия относительно стандартного состояния \Rightarrow в сторону исходных веществ.

При 1000 К - $K_p > 1 \Rightarrow$ в равновесной смеси начинают преобладать продукты, их выход растет с увеличением T .

Так как с увеличением температуры K_p увеличивается $\Rightarrow \Delta_r H^0 > 0$ (см. расчет выше)

▼ **Задача.** Для реакции: $A_{(г)} = 2B_{(г)}$ ($P, T - \text{const}$)

$K_p = 0,02$ при 400 К и $K_p = 4,00$ при 600 К.

Определить $\Delta_r H^0_{298}$, $\Delta_r S^0_{298}$ и K_p при 800 К.

Решение. Пренебрегаем зависимостью $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ от температуры

Составим систему из двух уравнений с двумя неизвестными ($T_1=400$ К, $T_2=600$ К):

$$\begin{cases} \Delta_r G^0_{T1} = \Delta_r H^0_{298} - T_1 \Delta_r S^0_{298} = -RT_1 \ln K_{p1} \\ \Delta_r G^0_{T2} = \Delta_r H^0_{298} - T_2 \Delta_r S^0_{298} = -RT_2 \ln K_{p2} \\ x - 400y = -8,31 \cdot 400 \ln 2 \cdot 10^{-2} \\ x - 600y = -8,31 \cdot 600 \ln 4 \\ x = \Delta_r H^0_{298} = 52833 \text{ (Дж)} = 52,833 \text{ кДж}; \\ y = \Delta_r S^0_{298} = 99,575 \text{ Дж/К}. \end{cases}$$

$$\ln \frac{K_{800}}{K_{400}} = \ln \frac{K_{800}}{0,02} = \frac{52833}{8,31} \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{800} \right) = 7,95; \quad K_{800} = 56,55$$

▼ **Задача.** Определить равновесный состав системы $C(к) + CO_2(г) = 2CO(г)$, если $T=1000$ К $P_{\text{общ}} = 2 \text{ атм}$ $n_{\text{исх}CO_2} = 5 \text{ моль}$.

Решение. Реакция идет при постоянном давлении!

$$K_p = \exp(-\Delta G_T^0 / RT) \text{ (см. выше)}$$

$$K_{p1000} = \exp(+3160/8,31 \cdot 1000) = \exp(0,38) = 1,46$$

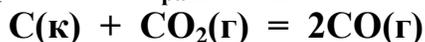
Компонент	C	CO ₂	2CO
Нач.состав, моль	-	5	0
Изменение, моль	-	x	$2x$
Равновесный, моль	-	$5 - x$	$2x$

$$K_p = \frac{n^e_{E_{\text{прав}}} \cdot n^f_{F_{\text{прав}}}}{n^a_{A_{\text{прав}}} \cdot n^b_{B_{\text{прав}}}} \left(\frac{p_0}{\sum n_i} \right)^{\Delta \nu} = \frac{n^2_{CO}}{n_{CO_2}} \frac{p}{n_{CO} + n_{CO_2}} =$$

$$= \frac{(2x)^2}{5-x} \cdot \frac{2}{5-x+2x} = 1,46. \text{ Откуда } x = 1,7 \text{ моль.}$$

Равновесный: $n(\text{CO}_2) = 5 - 1,7 = 3,3$ моля
состав: $n(\text{CO}) = 2 \cdot 1,7 = 3,4$ моля.

▼ **Задача.** Определить $c_{\text{равн}}$ CO₂ и CO для реакции



$T = 1000 \text{ К}$, $V_{\text{сосуда}} = 2 \text{ л}$, $m_{\text{исх}}(\text{CO}_2) = 44 \text{ г}$,

Обратите внимание: реакция идет при $V = \text{const}$!

Определить, на сколько изменится давление в системе при равновесии по сравнению с исходным.

Решение.

$$c_{\text{CO}_2} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{44}{44 \cdot 2} = 0,5 \text{ моль/л}; \quad K_{c1000} = 0,018$$

Таблица материального баланса:

Компонент	C	CO ₂	2CO
Нач.концентрации, моль/л $c_{\text{исх}}$	-	0,5	0
Изменение конц., моль/л, Δc	-	x	$2x$
Равновесн. конц., моль/л, $c_{\text{равн}}$	-	$0,5 - x$	$2x$

$$K_c = \frac{(2x)^2}{0,5 - x} = 0,018 \Rightarrow x = 0,0387 \text{ моль/л};$$

$$c_{\text{CO равн}} = 2 \cdot 0,0387 = 0,0774 \text{ моль/л};$$

$$c_{\text{CO}_2 \text{ равн}} = 0,5 - 0,0387 = 0,4613 \text{ моль/л}.$$

$$P_0 = cRT = 0,5 \cdot 0,082 \cdot 1000 = 41 \text{ атм};$$

$$P_{\text{равн}} = (0,5 - x + 2x)RT = 44,173 \text{ атм} \Rightarrow \Delta P = 3,173 \text{ атм}.$$

▼ **Задача.** Как увеличить выход продуктов реакции $\text{C(к)} + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г})$?

Решение. Повысить выход продукта CO \Rightarrow равновесие сместить вправо (в сторону прямой реакции):

Для смещения равновесия вправо надо:

а) повысить $T_{\text{системы}}$, т.к. $\Delta_r H^0_{298} > 0$;

б) уменьшить $P_{\text{общесистемы}}$, т.к. прямая реакция идет с увеличением числа молей газообразных веществ;

в) увеличить P_{CO_2} , то есть добавлять в реактор исходное вещество и выводить продукт из сферы реакции, то есть снижать P_{CO} .