

Химические процессы и промышленная экология

(кафедра)

Общая химия

(дисциплина)

Химическое равновесие

Лекция № 4

1 академический час

Сейткалиева Нургуль Жарылкагановна

(ФИО преподавателя)

- **ПЛАН ЛЕКЦИИ**

- 1. Закон действия масс**

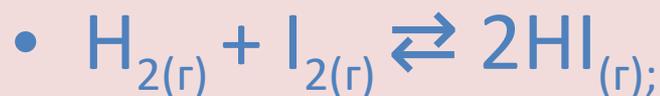
- **2. Уравнение изотермы химической реакции**
 - **3. Зависимость константы равновесия от температуры**
 - **4. Расчет равновесия по таблицам стандартных термодинамических функций**

- *Химическое равновесие* – это состояние системы, в которой протекает обратимый процесс одновременно в прямом и обратном направлениях с одинаковой скоростью. Состав системы в результате такого процесса не меняется во времени, если условия его протекания остаются постоянными.

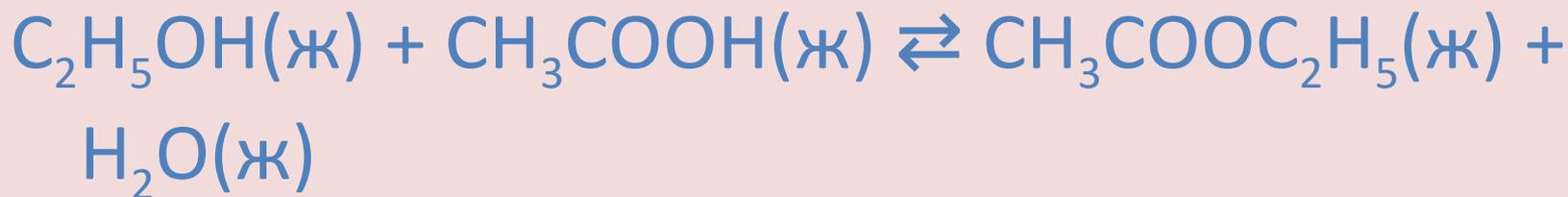
- *Химические равновесия* могут быть разными по механизму, но всегда являются результатом протекания обратимой химической реакции или обратимого физико-химического процесса и характеризуются величиной константы химического равновесия.

- Обратимые химические реакции в зависимости от фазового (агрегатного) состояния реагирующих веществ могут быть:

- газообразными, если реакция протекает в газовой фазе:



- жидкофазными, если реакция протекает между жидкими веществами:



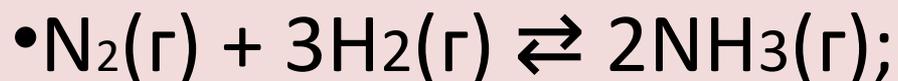
или между веществами, находящимися в растворе:



- *твердофазными*, протекающими по типу топохимических реакций в твердой фазе на границе раздела «твердое исходное вещество – твердый продукт реакции»:



- *гомогенными*, если все реагирующие вещества находятся в одной фазе:



- *гетерогенными*, если реагирующие вещества находятся в разных фазах:



- *Химическое равновесие* – это динамичное состояние системы, в которой протекают одновременно две противоположно направленные реакции: прямая (\rightarrow) со скоростью v_1 и обратная (\leftarrow) со скоростью v_2 .
- Гомогенная система при $T=\text{const}$, $P=\text{const}$
- $$aA + bB \rightleftharpoons qQ + dD$$

Термодинамическое условие химического равновесия

№ п/п	Условия протекания реакции	Термодинамическая функция	Критерии самопроизвольной реакции	Критерий равновесия
1	$T = \text{const}$ $P = \text{const}$	Энергия Гиббса G_r	$G_r \rightarrow \min$ $\Delta G_r < 0$	$\Delta G_r = 0$
2	$T = \text{const}$ $V = \text{const}$	Энергия Гельмгольца A_r	$A_r \rightarrow \min$ $\Delta A_r < 0$	$\Delta A_r = 0$

- **Общими условиями устойчивого химического равновесия являются следующие:**
- 1. *Динамичность равновесия*, т. е. протекание прямой и обратной реакций с равными скоростями: $v_1 = v_2$ это кинетическое условие химического равновесия;
- 2. *Неизменность равновесного состава системы* $C_i = \text{const}$ при постоянстве внешних параметров $T, P, V = \text{const}$ – это концентрационное условие химического равновесия;
- 3. *Минимальное постоянное значение энергии Гиббса* G_r или энергии Гельмгольца A_r : $\Delta G_r = 0$ или $\Delta A_r = 0$ – это термодинамическое условие химического равновесия;
- 4. *Подвижность равновесия*, т. е. возможность смещения равновесия при изменении параметров системы: T, P, C_i, p_i ;
- 5. *Возможность подхода к состоянию* равновесия с двух противоположных сторон: со стороны прямой и со стороны обратной реакции.

ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

- На основе изучения кинетики обратимых химических реакций, протекающих при постоянной температуре, К. Гульдберг и П. Вааге сформулировали закон действующих масс для химического равновесия: *Соотношение равновесных концентраций реагирующих веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции равно константе равновесия при $T = const$.*

- $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{г})$
- **Скорость прямой реакции:**
 - $V_1 = k_1 \cdot C(\text{H}_2) \cdot C(\text{I}_2).$
- **Скорость обратной реакции:**
 - $V_2 = k_2 \cdot C^2(\text{HI})$

Так как, при химическом равновесии скорости прямой и обратной реакций равны $V_1 = V_2$ (условие установления равновесия), то:

$$k_1 \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2} = k_2 \cdot C_{\text{HI}}^2$$

- или
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} * C_{I_2}}$$

Поскольку k_1 и k_2 при данной температуре постоянны, то их отношение будет постоянным. Обозначая его через K , получим:

$$K = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} * C_{I_2}} \quad \text{или:} \quad K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

-равновесные концентрации.

K – называется *константой химического равновесия*, а приведенное уравнение законом действующих масс (Гульдберга - Ваале).

- В случае гетерогенных реакций в выражение K равновесия (как и в ЗДМ) входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газообразной или жидкой фазе, например, для реакции:



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

- Величина $K_{\text{равн}}$ зависит от природы реагирующих веществ и от T^0 . От присутствия катализатора она не зависит, так как, $K_{\text{равн}}$ равна отношению k прямой реакции к k обратной, а так как, катализатор меняет энергию активации и прямой и обратной реакции на одну и ту же величину, то на отношение k скорости реакции не оказывают влияние.

Константа равновесия может быть выражена не только через равновесные парциальные давления, но и через равновесные концентрации (c_i), через количество вещества (n_i , моль), через молярные доли (X_i):

$$K_c = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}, \quad K_n = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b}, \quad K_X = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b}.$$

Все эти константы равновесия не равны, а пропорциональны друг другу. Покажем, как они связаны между собой. Из уравнения состояния идеального газа $PV = nRT$

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT. \quad (2)$$

Подставим значения P_i из уравнения (2) в соотношение (1)

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_C RT}{V}\right)^c \left(\frac{n_D RT}{V}\right)^d}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a \left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b} = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} \left(\frac{RT}{V}\right)^{c+d-a-b} = K_n \left(\frac{RT}{V}\right)^{\Delta n},$$

$$K_p = \frac{(c_C RT)^c (c_D RT)^d}{(c_A RT)^a (c_B RT)^b} = K_c (RT)^{\Delta n}.$$

- Константы K_c и K_p для одной и той же реакции численно не равны, между ними существует следующая зависимость:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \quad \text{или} \quad K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n},$$

- где Δn –приращение числа молей газообразных веществ.

Зависимость константы равновесия от температуры

- при $P = \text{const}$

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

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad \text{при } V = \text{const}$$

1. $\Delta H > 0$ или $\Delta U > 0$ - реакция эндотермическая (с поглощением тепла). Правые части уравнений больше нуля, это означает, что и производные больше нуля:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0, \quad \frac{d \ln K_c}{dT} > 0.$$

Таким образом, функции $\ln K_p$ и $\ln K_c$ (а также K_p и K_c) увеличиваются с ростом температуры.

2. $\Delta H < 0$ или $\Delta U < 0$ - реакция экзотермическая (с выделением тепла).

$$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0, \quad \frac{d \ln K_c}{dT} < 0.$$

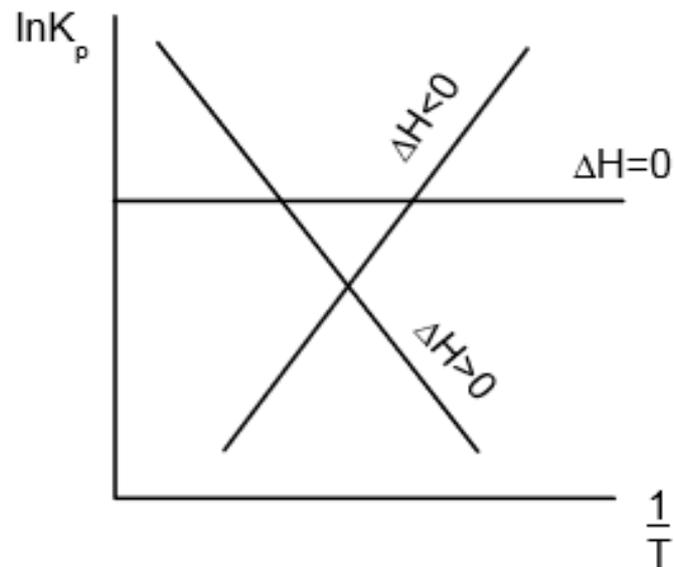
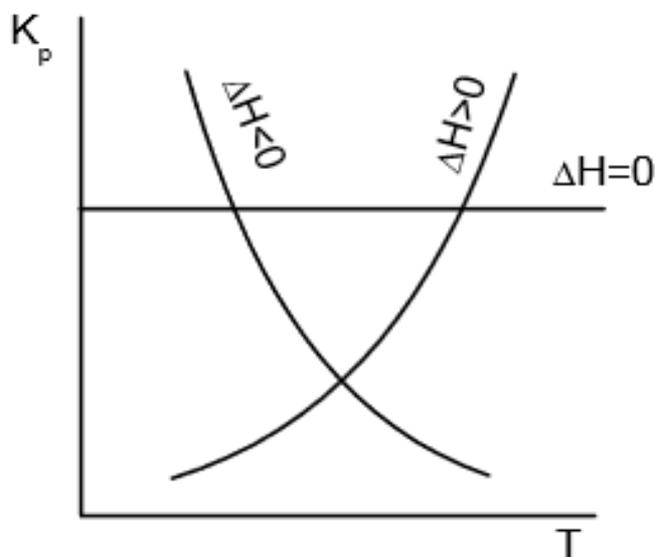
Константа равновесия убывает с ростом температуры, то есть убывает содержание продуктов реакции в равновесной смеси, а увеличивается содержание исходных веществ.

- Проинтегрируем уравнения:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + const$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta U}{RT} + const$$

Данное уравнение может быть представлено в системе координат $\left(\lg K_p - \frac{1}{T}\right)$ в виде прямой.



Температурная зависимость константы равновесия

- Определенное интегрирование уравнения изобары при условии, что ΔH не зависит от температуры дает:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

- Зная величину константы равновесия при одной какой – либо температуре, можно найти K_p при любой другой известном значении ΔH .

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

- При изменении внешних параметров (p_i , C_i , P , T) возможно смещение равновесия в сторону прямой или обратной реакции или сохранение состояния равновесия в неизменном виде. Направление смещения химического равновесия можно определить двумя путями: по принципу Ле Шателье и по термодинамическим уравнениям, которые являются количественным выражением этого принципа.

- **Формулировка принципа Ле Шателье:**
Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать воздействие путем изменения концентрации, температуры или давления, то равновесие сместится в сторону, противодействующую произведенному изменению.
- $C(\text{графит}) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$.
- *Рассмотрим, как изменятся параметры системы при протекании этой обратимой реакции.*

- **Характеристика прямой** (\rightarrow) реакции: - эндотермическая ($\Delta H_r > 0$), температура в системе уменьшается ; - число молекул газа ν увеличивается ($\Delta \nu > 0$), давление в системе повышается ; - исходное вещество CO_2 расходуется: его концентрация уменьшается ($C(\text{CO}_2)$); - продукт реакции CO образуется: его концентрация увеличивается ($C(\text{CO})$); - исходное вещество C (графит) твёрдое, его концентрация не изменяется. **Характеристика обратной** (\leftarrow) реакции: - экзотермическая ($\Delta H_r < 0$), температура в системе увеличивается - число молекул газа ν уменьшается ($\Delta \nu < 0$), давление в системе понижается; - исходное вещество CO_2 образуется: его концентрация увеличивается ($C(\text{CO}_2)$); - продукт реакции CO расходуется: его концентрация уменьшается ($C(\text{CO})$); - исходное вещество C (графит) твёрдое, его концентрация не изменяется.

Уравнение изотермы химической реакции

- Уравнение изотермы химической реакции было выведено в 1885г. Вант-Гоффом.
- Для реакций, протекающих при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ уравнение изотермы химической реакции имеет вид:

$$-\Delta G = A_p = RT(\ln K_p - \ln \frac{P_R^r \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b})$$

При $V = \text{const.}$ и $T = \text{const.}$ имеем:

$$-\Delta F = A_V = RT(\ln K_c - \ln \frac{C_R^r \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b})$$

- По уравнениям можно определить направление химической реакции

- Если $\Delta G < 0$, то $PR_{pi} < K_p$, то реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении.
- Если $\Delta G > 0$, $PR_{pi} > K_p$ то реакция может протекать самопроизвольно в обратном направлении.
- Если ΔG и PR_p равны 0, система находится в состоянии равновесия
- Способности различных химических реакций к самопроизвольному протеканию сопоставляют при стандартных условиях исходной смеси.
- Тогда уравнение изотермы имеет следующий вид:
- $$\Delta F^0_T = -RT \ln K_c$$
- В стандартных условиях при равенстве единице парциальных давлений всех участников реакции
- получим:
$$\Delta G^0_T = -RT \ln K_p$$

5. Расчет равновесии по таблицам стандартных термодинамических функций

- С помощью справочных данных можно вычислить термодинамические параметры различных реакций, используя при этом основные уравнения
- $$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T \quad 5.1$$
- $$\Delta G^0_T = -RT \ln K_p \quad 5.2$$
- В 1939 г. Улихом был разработан метод расчета констант равновесия. Используя интегральное уравнение Кирхгофа, получим:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

- Подставим ΔS_T^0 и ΔH_T^0 в уравнение (5.1):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

- $\Delta C_p = 0$, тогда

- $$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

- $\Delta C_p = \text{const}$:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \Delta C_p T \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right)$$

- Отсюда может быть вычислена энергия Гиббса и константа равновесия по следующим уравнениям:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \Delta C_p T M_0$$

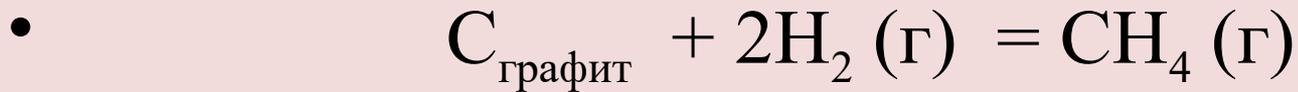
Где $M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{2,3RT}$$

для более точных расчетов применяют уравнение Темкина-Шварцмана:

- $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2})$,
- где M_0, M_1, M_2, M_{-2} – постоянные, зависящие только от температуры (имеются в справочнике);
- $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$ - изменения эмпирических постоянных уравнения зависимости теплоемкости от температуры (a, b, c, c' - имеются в справочнике).

- **Пример:** Определить константу равновесия при температуре 25⁰С:



- Решение: Из справочника находим теплоту образования $\text{CH}_4(\text{г})$, т.е. Тепловой эффект реакции: $\Delta H^0 = -74,85 \text{ кДж}$

- Определяем энтропию ΔS^0 , используя справочных данных:

- $$\Delta S^0 = 186,27 - 2 \cdot 130,52 - 2,37 = -77,14 \text{ Дж/ К}$$

-

- $\Delta S^0 = 186,27 - 2 \cdot 130,52 - 2,37 = -77,14 \text{ Дж/К}$
- Рассчитанные значения ΔH^0 , ΔS^0 подставляем в уравнение изобарного потенциала:
- $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -74850 - 298(-77,14) = -51862,28 \text{ Дж}$
- Теперь находим константу равновесия:
- $-51862,28 = -8,314 \cdot 298 \cdot 2/303 \lg K_p$
- Отсюда $\lg K_p = 9,09$
- Ответ: $K_p = 7,9 \cdot 10^9$

- **Литература и ссылки на интернет ресурсы:**

Краснов К.С. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1982. – 686с.

- Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. –М.: Высшая школа, 1999. –526с.

- Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: 1987. - 687с.

- Киреев В.А. Курс физической химии. –М.: Химия, 1975.-775с.