

▣ Химическое равновесие

Химические реакции – это необратимые самопроизвольные процессы, протекающие до установления равновесия.

Задачи химической термодинамики:

- ▣ 1) Оценить возможность протекания химической реакции
- ▣ 2) Определить её направление
- ▣ 3) Найти состояние равновесия
- ▣ 4) Определить влияние внешних факторов на равновесие
- ▣ 5) Рассчитать α выход продуктов реакции.

$$G = f(p, T, \nu_1, \nu_2, \dots)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, \nu} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, \nu} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial \nu_1}\right)_{T, p, \nu \neq \nu_1} d\nu_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial \nu_2}\right)_{T, p, \nu \neq \nu_2} d\nu_2 + \dots$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \nu_i}\right)_{T, p, \nu \neq \nu_i} \equiv \mu_i \quad (1)$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i d\nu_i$$

При $p, T = \text{const}$

$$dG = \sum \mu_i d\nu_i \quad (2)$$

При равновесии $dG = 0$

$$\sum \mu_i d\nu_i = 0 \quad (3)$$

μ - химический потенциал – часть изобарно-изотермического потенциала, приходящаяся на 1 моль данного участника химической реакции. (мольный изобарный потенциал)

При $P, T = \text{const}$ изменение энергии Гиббса в системе равно суммарному изменению химических потенциалов.

В состоянии равновесия суммарное изменение химических потенциалов равно 0

Зависимость $\mu = f(p)$ и $\mu = f(c)$

Для 1 моля $G = \mu$

$$G = G^0 + RT \ln p \longrightarrow \mu = \mu_0 + RT \ln p(4)$$

μ_0 - стандартный химический потенциал, это химический потенциал системы когда $p=1$ атм.

$$G = G^0 + RT \ln C \longrightarrow \mu = \mu'_0 + RT \ln C(5)$$

μ'_0 - стандартный химический потенциал когда $C=1$

Константы химического равновесия



$$P_{H_2} \quad P_{N_2} \quad P_{NH_3}$$

$$\mu_{H_2} \quad \mu_{N_2} \quad \mu_{NH_3}$$

$$3 \quad 1 \quad 2$$

$$\sum \mu_i \Delta \nu_i = 0,$$

$$\Delta \nu = 2 - (3 + 1) = -2$$

$$2\mu_{NH_3} - 3\mu_{H_2} - \mu_{N_2} = 0$$

$$(2\mu_{NH_3}^0 - 3\mu_{H_2}^0 - \mu_{N_2}^0) +$$

$$RT(2 \ln p_{NH_3} - 3 \ln p_{H_2} - \ln p_{N_2}) = 0$$

$$(2\mu_{NH_3}^0 - 3\mu_{H_2}^0 - \mu_{N_2}^0) = -RT \ln \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}}$$

$$Kp = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}} \quad (6) \quad \text{- константа равновесия}$$

$$2\mu_{NH_3}^0 - 3\mu_{H_2}^0 - \mu_{N_2}^0 = -RT \ln Kp \quad (7)$$

Константа равновесия – это дробь, в числитель которой входят парциальные давления конечных продуктов, а в знаменатель исходных веществ, в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам. (Закон действующих масс)

В состоянии равновесия парциальные давления всех веществ связанные определенным образом. Изменение P одного из них автоматически меняет P других таким образом что $K_{рав}$ остается постоянной.

Связь между $K_{рав}$, выраженные различными способами K_P, K_C, K_N

$$P = cRT$$

$$P_i = P_{общ} N_i$$

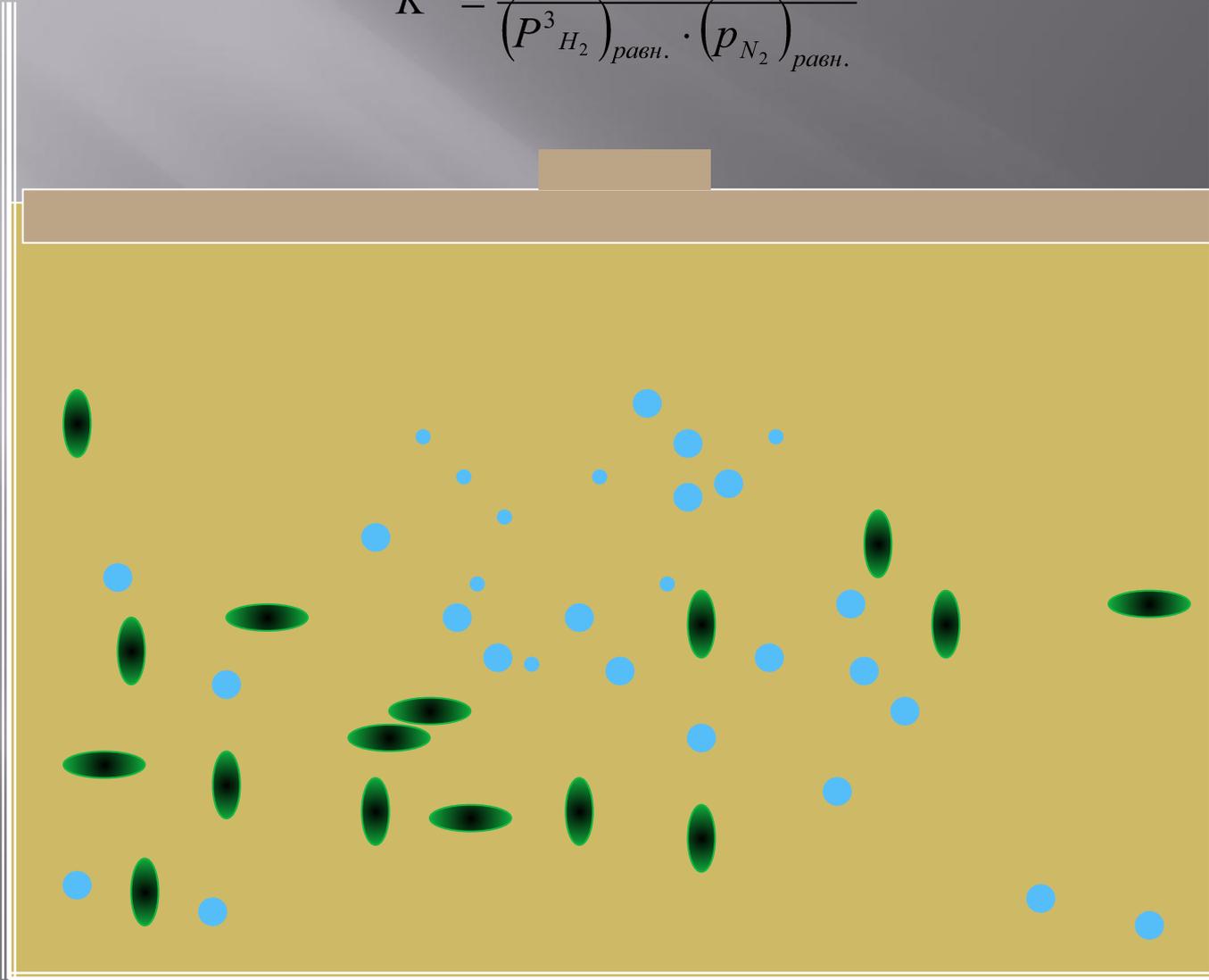
$$N_i = \frac{\nu_i}{\sum \nu_i} \quad \text{- мольная доля участников реакции}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta \nu} \quad (8)$$

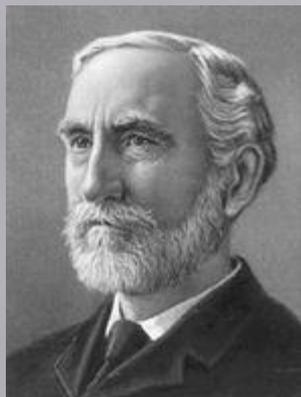
$$K_p = K_N \cdot p^{\Delta \nu} \quad (9)$$

При повышении давления состав равновесной смеси меняется, но константа равновесия (K^0) остаётся той же величиной.

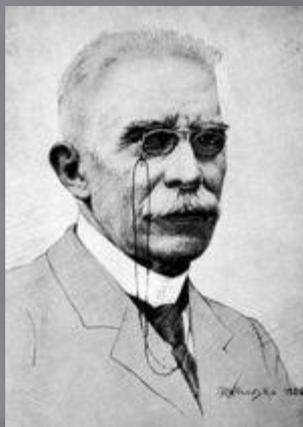
$$K^0 = \frac{(p_{NH_3})_{равн.}^2}{(p_{H_2})_{равн.}^3 \cdot (p_{N_2})_{равн.}}$$



Влияние внешних условий на состояние равновесия. Принцип Гиббса-Ле Шателье

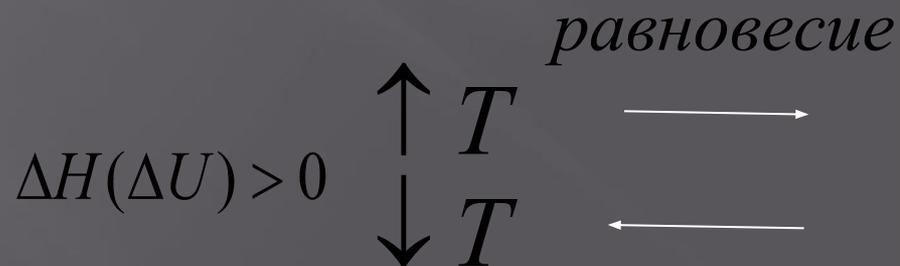
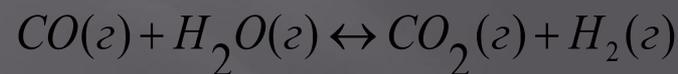
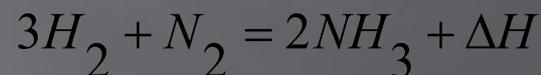


Джозайя-Уиллард
Гиббс
(11.02.1839-
28.04.1903)



Анри-Луи Ле-Шателье
(8.10.1850-
17.09.1936)

Влияние температуры
Для экзотермической реакции



Влияние давление



Особенности равновесия в
гетерогенных системах

Влияние концентрации участников реакции



$$K_p = \frac{p_{\text{CaO}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}}$$

$$p_{\text{CaO}}, p_{\text{CaCO}_3} \approx \text{const} \Rightarrow K_p' = p_{\text{CO}_2}$$



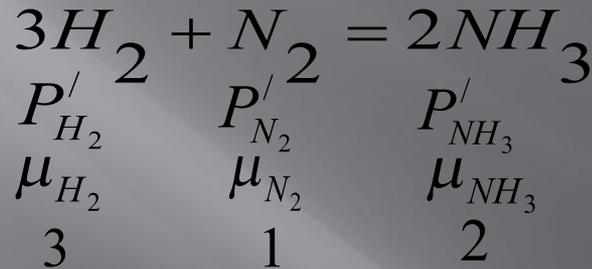
$$K_p = \frac{p_{\text{Fe}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{FeO}} \cdot p_{\text{CO}}}$$

$$p_{\text{Fe}}, p_{\text{FeO}} \approx \text{const} \Rightarrow K_p' = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа

Значение ΔG можно оценить направление протекания реакции и состояние уравнения: равновесия, если известна K_p и концентрации вещества в исходном состоянии

Исходное
(неравновесное
состояние)



При $p, T = \text{const}$ $\sum \mu_i \cdot \nu_i = \Delta G$

$$(2\mu_{NH_3}^0 - 3\mu_{H_2}^0 - \mu_{N_2}^0) + RT(2 \ln p'_{NH_3} - 3 \ln p'_{H_2} - \ln p'_{N_2}) = \Delta G$$

С учетом уравнения (7):

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_{NH_3}^{/2}}{p_{H_2}^{/3} \cdot p_{N_2}^{/1}} \quad (10)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \Delta \ln p' \quad (11)$$

$$Ap = -RT(\Delta \ln p' + \ln K_p) \quad (12)$$

Обозначим:

$$\ln \frac{p_{NH_3}^{/2}}{p_{H_2}^{/3} \cdot p_{N_2}^{/1}} = \Delta \ln p'$$

$$\Delta G = -Ap$$

Уравнения изотермы хим. реакции показывает максимальную полезную работу, которую может совершить обратимо протекающая химическая реакция при переходе исходного (неравновесного) в конечное (равновесное) состояние.

Анализ уравнения Вант-Гоффа(11)

1) $\Delta \ln p > \ln K_p$; $\Delta G > 0$

т.е. реакция не идёт
слева направо (так
как записана), но её
протекание
возможно справа
налево, когда $\Delta G < 0$

2) $\Delta \ln p = \ln K_p$;

$$\Delta G = 0$$

Состояние
равновесия

3) $\Delta \ln p < \ln K_p$; $\Delta G < 0$

Реакция протекает
слева направо, т.е.
так как она
записана

Исходное состояние приводят к стандартному: $p_{\text{H}_2} = p_{\text{N}_2} = p_{\text{NH}_3} = 1$ атм, тогда

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K_p (13)$$

- Уравнение изотермы химической реакции
Вант-Гоффа в стандартных условиях

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^o}{RT} (13')$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0 \quad (14) \quad \text{- Энергия Гиббса для реакции}$$

$\Delta_r H_T^0$ -рассчитывается по уравнению Кирхгоффа и закону Гесса (с помощью стандартных энтальпий образования)

$\Delta_r S_T^0$ -рассчитывается по абсолютным энтропиям участников реакции

При $T=298$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum (v_i \Delta_f G_{298}^o)_{\text{прод}} - \sum (v_i \Delta_f G_{298}^o)_{\text{исх}} \quad (15)$$

В справочниках приводятся $\Delta_f G_{298}^0$

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum (v_i \Delta_f H_{298}^o)_{\text{прод}} - \sum (v_i \Delta_f H_{298}^o)_{\text{исх}} \quad (16)$$

При $T \neq 298$

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots) dT \quad (17)$$

Подставив в уравнение (14)

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \left(\frac{\Delta a}{T} + \Delta b + \Delta cT + \dots \right) dT \quad (18)$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots) dT - T\Delta_r S_{298}^0 - T \int_{298}^T \left(\frac{\Delta a}{T} + \Delta b + \Delta cT + \dots \right) dT \quad (19)$$

Метод Темкина-Шварцмана:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c' M_{-2}) \quad (20)$$

$M_0, M_1, M_2, M_{-2} = f(T)$ - в справочниках

Расчет $\Delta_f G_{298}^0$ ведется так же, как и теплового эффекта. По энергиям Гиббса образования из простых веществ.

В таблицах справочников приводится $\Delta_f G_{298}^0$ (T=298 и P=1атм)

Для простых веществ $\Delta_f G_{298}^0 = 0$

По величине $\Delta_f G_{298}^0$ можно судить об устойчивости и реакционной способности данного соединения:

- 1) Если $\Delta_f G_{298}^0 \ll 0$, это означает, что Крав реакции образования данного соединения велика ($\ln K_p \gg 0$), т.е. в реакционной смеси находится мало продуктов разложения, т.е. соединение устойчиво и мало реакционноспособно. Оно вступает в реакцию с соединениями более устойчивыми
- 2) Если $\Delta_f G_{298}^0 \gg 0$, то это означает, что Крав мала ($\ln K_p \ll 0$), т.е. соединение неустойчиво и реакционноспособно.

Зависимость константы равновесия от T

Уравнение изобары и изохоры Вант-Гоффа

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p(1) \quad \text{Уравнение изотермы Вант-Гоффа}$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 + T \left(\frac{\partial \Delta G_T^0}{\partial T} \right)_p (2) \quad \text{Уравнение Гиббса-Гельмгольца}$$

$$\frac{\partial \Delta G_T^0}{\partial T} = -R \ln K_p - RT \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} (3)$$

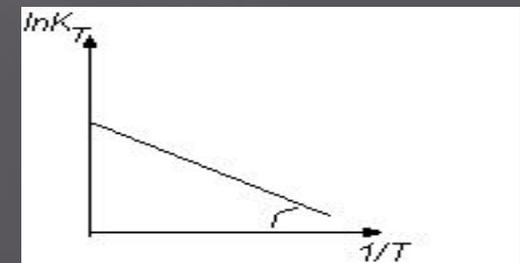
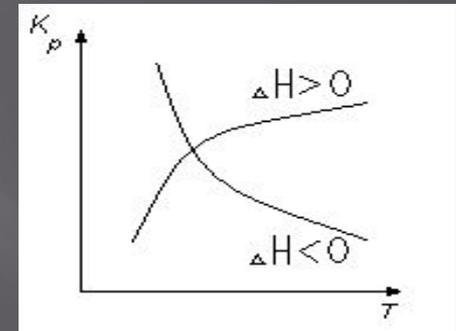
$$-RT \ln K_p = \Delta H_T^0 - RT \ln K_p - RT^2 \frac{\partial \ln K_p}{\partial T}$$

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} (4) \quad \text{Уравнение изобары Вант-Гоффа}$$

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = \frac{\Delta U_T^0}{RT^2} (5) \quad \text{Уравнение изохоры Вант-Гоффа}$$

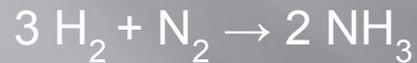
$$1) \Delta H = const; \ln \frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2} \right)$$

$$2) \ln K_T = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + const \quad \Delta H = f(T)$$

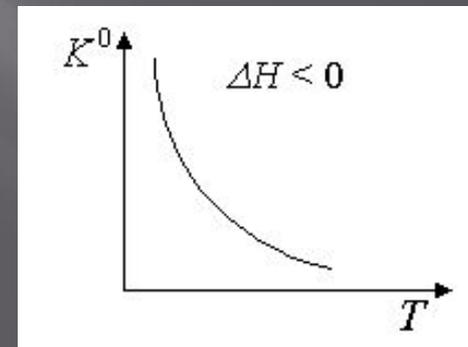
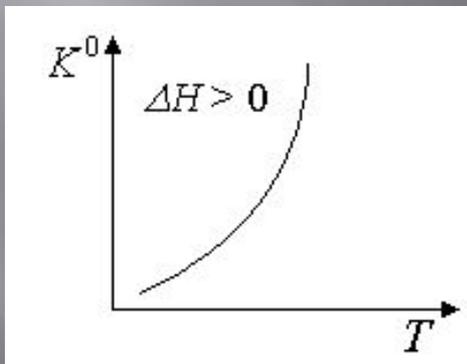


Как пользоваться дифференциальным уравнением изобары химической реакции

Задача: Как изменится константа равновесия данной реакции при повышении температуры реакционной смеси?



$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$



Как пользоваться интегральным уравнением изобары химической реакции

Задача

Известны константы равновесия при 2-х температурах:

$$K_1^0 \text{ при } T_1 = 500\text{К}$$

$$K_2^0 \text{ при } T_2 = 570\text{К}$$

Посчитать константу равновесия при некоторой третьей температуре:

$$K_3^0 \text{ при } T_3 = 590\text{К}$$

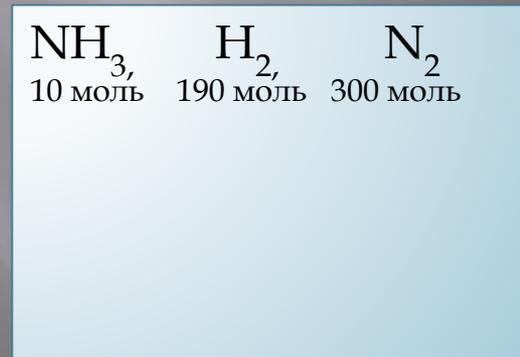
задача

Известны

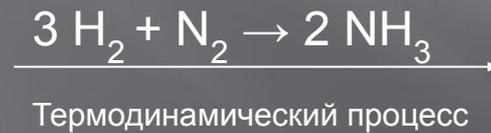
- 1) исходный состав реакционной смеси,
- 2) T и общее давление в реакторе

Определить направление химического процесса.

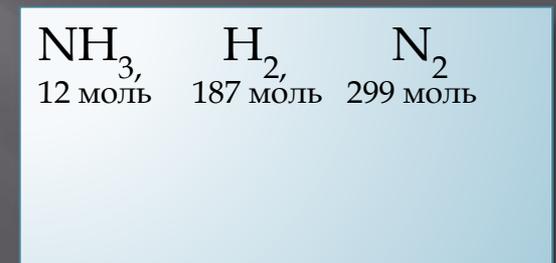
$T = 500\text{K}$, $P = 5\text{атм}$.



G_1

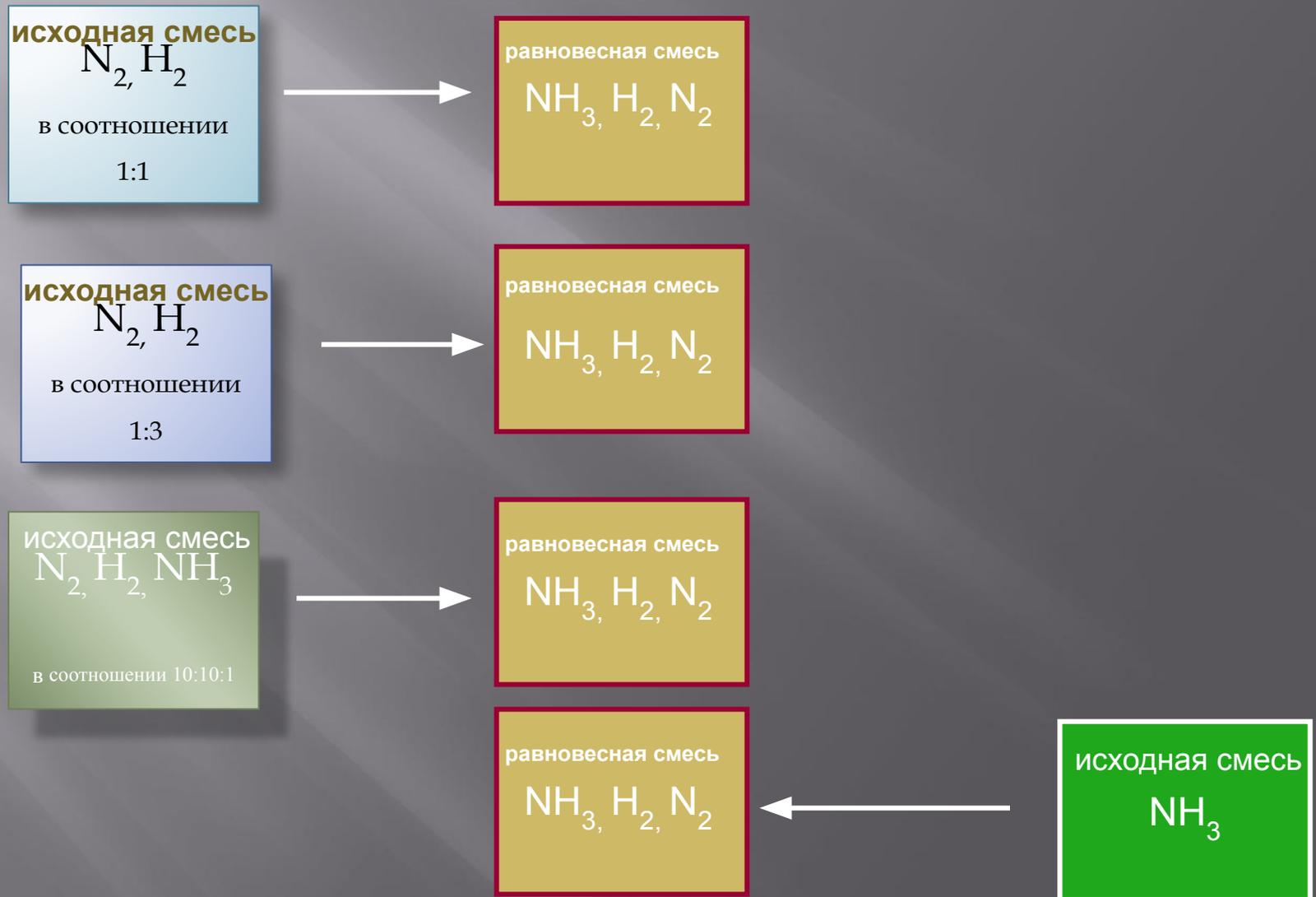


$T = 500\text{K}$, $P = 5\text{атм}$



G_2

- Равновесная смесь аммиака, водорода и азота получена разными путями



Изменение константы равновесия реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ в зависимости от температуры

Температура, °C	Константа равновесия, K^0
300	$4.34 \cdot 10^{-3}$
400	$1.64 \cdot 10^{-4}$
450	$4.51 \cdot 10^{-5}$
500	$1.45 \cdot 10^{-5}$
550	$5.38 \cdot 10^{-6}$
600	$2.25 \cdot 10^{-6}$

Влияние температуры и полного давления газовой смеси на равновесный выход аммиака для исходной смеси с соотношением реагентов H_2/N_2 равном 3/1.

Температура, °C	Полное давление реакционной смеси, атм			
	200	300	400	500
400	38,7%	47,8%	54,9%	60,6%
450	27,4%	35,9%	42,9%	48,8%
500	18,9%	26,0%	32,2%	37,8%
600	8,8%	12,9%	16,9%	20,8%