

Химическое равновесие

Хохлов Даниил Витальевич

Олимпиадный сезон 2020-21

Энергия Гиббса реакции

Степень протекания реакции

$$\xi = -\frac{n(A)}{a} = -\frac{n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c}$$

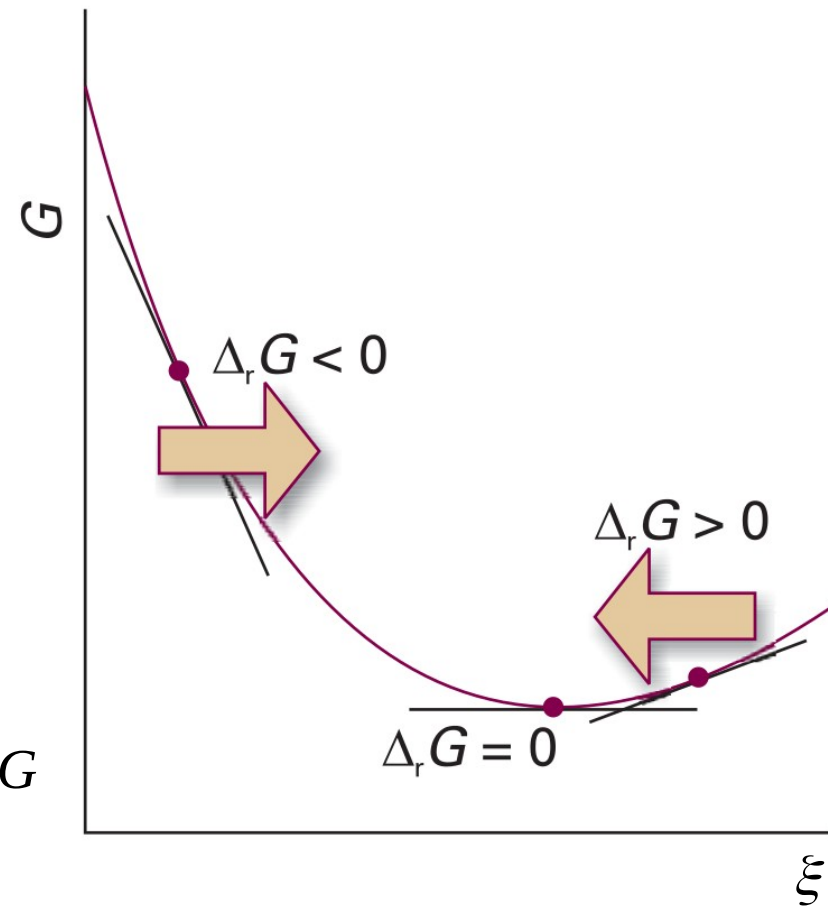
$$d\xi = -\frac{dn(A)}{a} = -\frac{dn(B)}{b} = \frac{dn(C)}{c}$$

Энергия Гиббса реакции

$$G = n(C)G_m(C) + n(A)G_m(A) + n(B)G_m(B)$$

$$G = \xi(cG_m(C) - aG_m(A) - bG_m(B))$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = cG_m(C) - aG_m(A) - bG_m(B) = \Delta_r G$$



Константа равновесия



$$\Delta_r G = c G_m(C) - a G_m(A) - b G_m(B) =$$

$$c G_m^o(C) + cRT \ln \frac{p_C}{p^o} - b G_m^o(B) - bRT \ln \frac{p_B}{p^o} - a G_m^o(A) - aRT \ln \frac{p_A}{p^o} =$$

$$\left(c G_m^o(C) - b G_m^o(B) - a G_m^o(A) \right) + RT \left(c \ln \frac{p_C}{p^o} - b \ln \frac{p_B}{p^o} - a \ln \frac{p_A}{p^o} \right) =$$

$$\Delta_r G^o + RT \ln \frac{(p_C/p^o)^c}{(p_B/p^o)^b (p_A/p^o)^a}$$

Константа равновесия



$$\Delta_r G = c G_m(C) - a G_m(A) - b G_m(B) =$$

$$c G_m^o(C) + cRT \ln \frac{p_C}{p^o} - b G_m^o(B) - bRT \ln \frac{p_B}{p^o} - a G_m^o(A) - aRT \ln \frac{p_A}{p^o} =$$

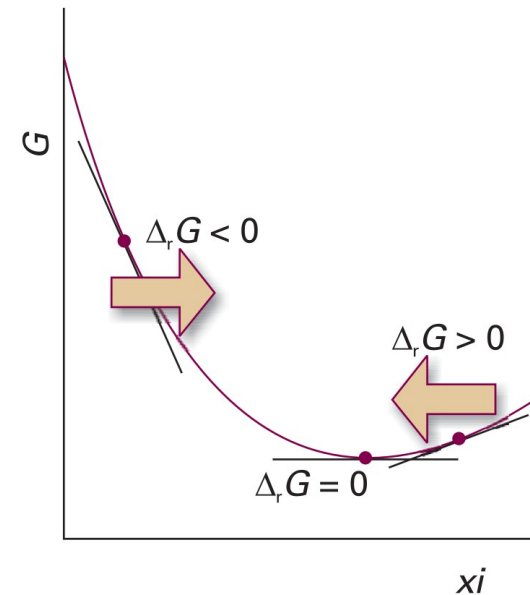
$$\left(c G_m^o(C) - b G_m^o(B) - a G_m^o(A) \right) + RT \left(c \ln \frac{p_C}{p^o} - b \ln \frac{p_B}{p^o} - a \ln \frac{p_A}{p^o} \right) =$$

$$\Delta_r G^o + RT \ln \frac{(p_C/p^o)^c}{(p_B/p^o)^b (p_A/p^o)^a}$$

В равновесии

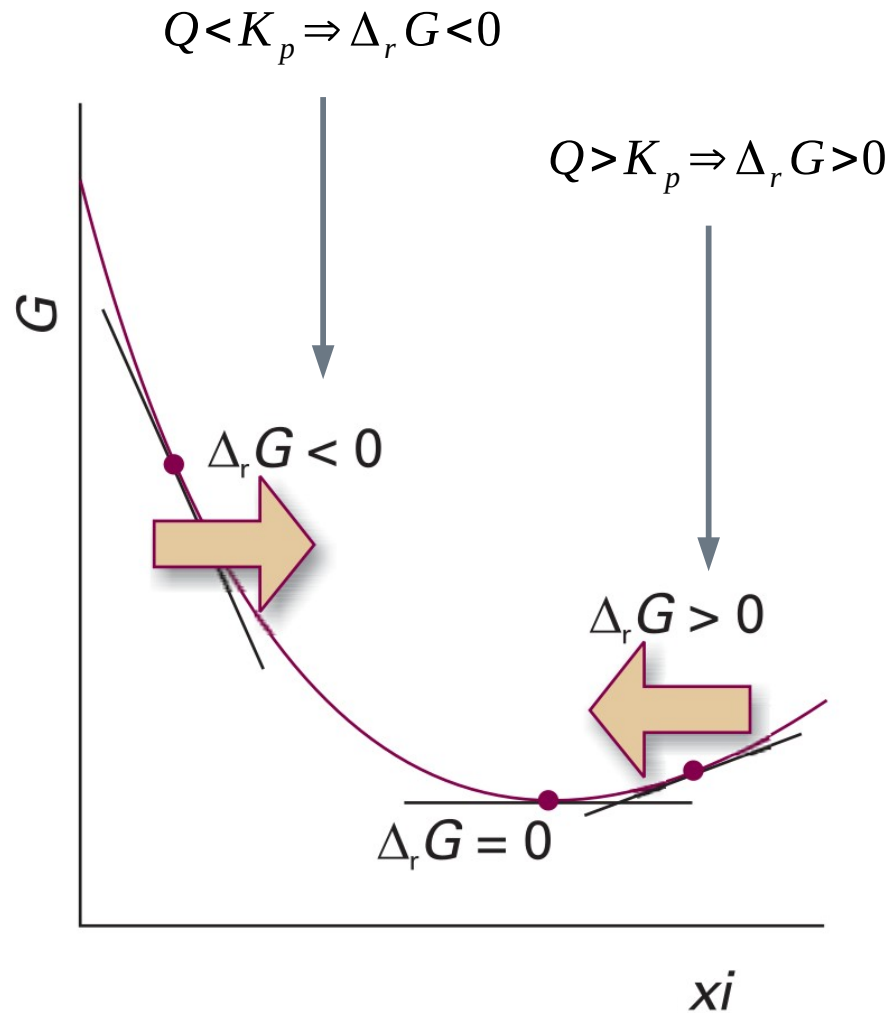
$$\Delta_r G^o + RT \ln \left(\frac{(p_C/p^o)^c}{(p_B/p^o)^b (p_A/p^o)^a} \right)_{\text{равн}} = 0$$

$$\Delta_r G^o = -RT \ln \left(\frac{(p_C/p^o)^c}{(p_B/p^o)^b (p_A/p^o)^a} \right)_{\text{равн}} = K_p$$



Коэффициент Q

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{(p_C/p^\circ)^c}{(p_B/p^\circ)^b (p_A/p^\circ)^a}$$
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$
$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K_p}$$



Формы констант равновесия



$$K_x = \frac{x_C^c}{x_A^a x_B^b}$$



Удобна для расчетов,
если известно $p_{\text{общ}}$

$$K_p = \frac{p_C^c}{p_A^a p_B^b} = \frac{p_{\text{общ}}^c x_C^c}{p_{\text{общ}}^a x_A^a p_{\text{общ}}^b x_B^b} = K_x p_{\text{общ}}^{c-a-b}$$

$$K_c = \frac{C_C^c}{C_A^a C_B^b}$$



Для расчетов в
газовой фазе не
очень удобна

$$K_p = \frac{p_C^c}{p_A^a p_B^b} = \frac{(RT)^c C_C^c}{(RT)^a C_A^a (RT)^b C_B^b} = K_c (RT)^{c-a-b}$$

$$K_n = \frac{n_C^c}{n_A^a n_B^b}$$



Удобна для
расчетов, если
известны n_i и V

$$K_p = \frac{p_C^c}{p_A^a p_B^b} = \frac{(RT/V)^c n_C^c}{(RT/V)^a n_A^a (RT/V)^b n_B^b} = K_n (RT/V)^{c-a-b}$$

Пример 1

Для реакции $\text{PCl}_{5(g)} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ при $250\text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta_r G^\circ = -2508$ Дж/моль. При каком общем давлении степень превращения PCl_5 в PCl_3 и Cl_2 при $250\text{ }^\circ\text{C}$ составит 30%?

Пример 1

Для реакции $\text{PCl}_{5(g)} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ при $250\text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta_r G^\circ = -2508$ Дж/моль. При каком общем давлении степень превращения PCl_5 в PCl_3 и Cl_2 при $250\text{ }^\circ\text{C}$ составит 30%?

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 1.78$$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2	Σ
было	a	0	0	a
изменение	-0.3a	0.3a	0.3a	0.3a
стало, моль	0.7a	0.3a	0.3a	1.3a
стало, x	7/13	3/13	3/13	

$$K_p = \frac{(3/13)(3/13)}{7/13} p_{\text{общ}} = 1.78 \Rightarrow p_{\text{общ}} = 18 \text{ бар}$$

Пример 2

При 500 К стандартная энергия Гиббса реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{NOCl}(\text{г})$ равна 17.0 кДж/моль. В сосуд объемом 3.00 л поместили 50.0 г нитрозилхлорида и нагрели до 500 К. Сколько (в граммах) NOCl останется в сосуде и каким будет общее давление?

Пример 2

При 500 К стандартная энергия Гиббса реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{NOCl}(\text{г})$ равна 17.0 кДж/моль. В сосуд объемом 3.00 л поместили 50.0 г нитрозилхлорида и нагрели до 500 К. Сколько (в граммах) NOCl останется в сосуде и каким будет общее давление?

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 0.02$$

	NOCl	NO	Cl_2
было	0.763	0	0
изменение	-2x	2x	x
стало, моль	0.763-2x	2x	x

$$K_p = \frac{(0.763 - 2x)^2}{x(2x)^2} \left(\frac{RT}{V}\right)^{-1} = 0.02 \Rightarrow x = 0.297 \text{ моль}$$

$$m(\text{NOCl}) = M_{\text{NOCl}}(0.763 - 2 \cdot 0.297) = 11 \text{ г}$$

Влияние внешних параметров на положение равновесия

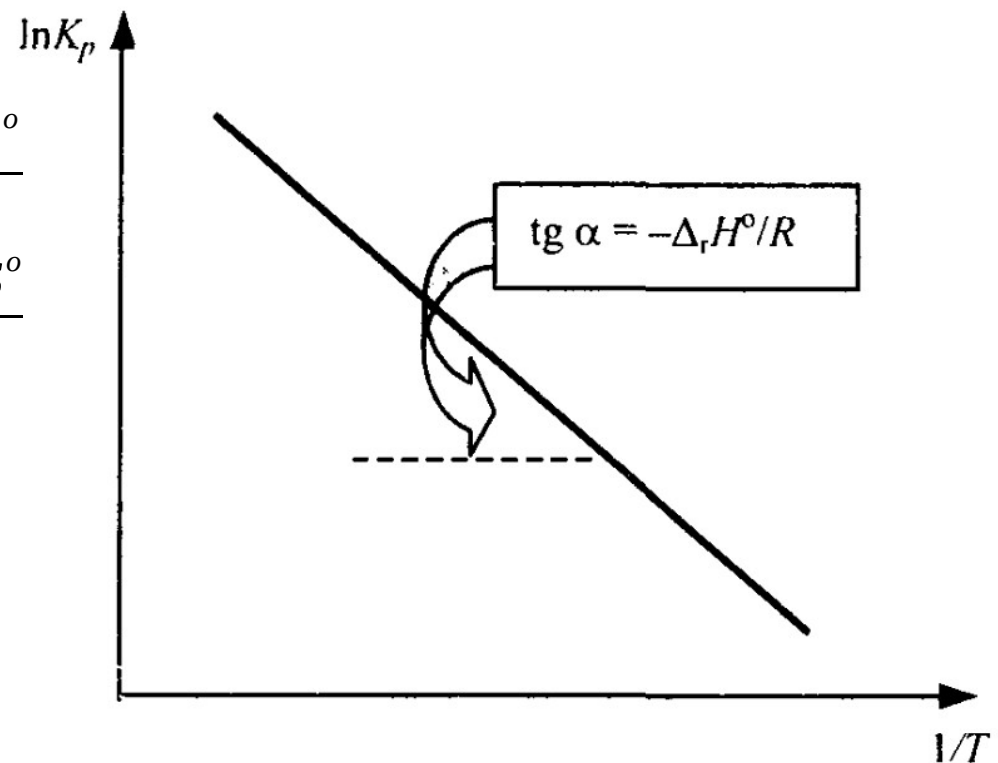
- Напрямую влияет на K_p
 - Только температура
- Влияют на выход реакции
 - Температура
 - Общее давление
 - Соотношение реагентов
- Катализатор на положение равновесия не влияет

Влияние температуры: изобара Вант-Гоффа

$$\ln K_p(T_1) = -\frac{\Delta_r H^\circ - T_1 \Delta_r S^\circ}{RT_1} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

$$\ln K_p(T_2) = -\frac{\Delta_r H^\circ - T_2 \Delta_r S^\circ}{RT_2} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



Влияние давления



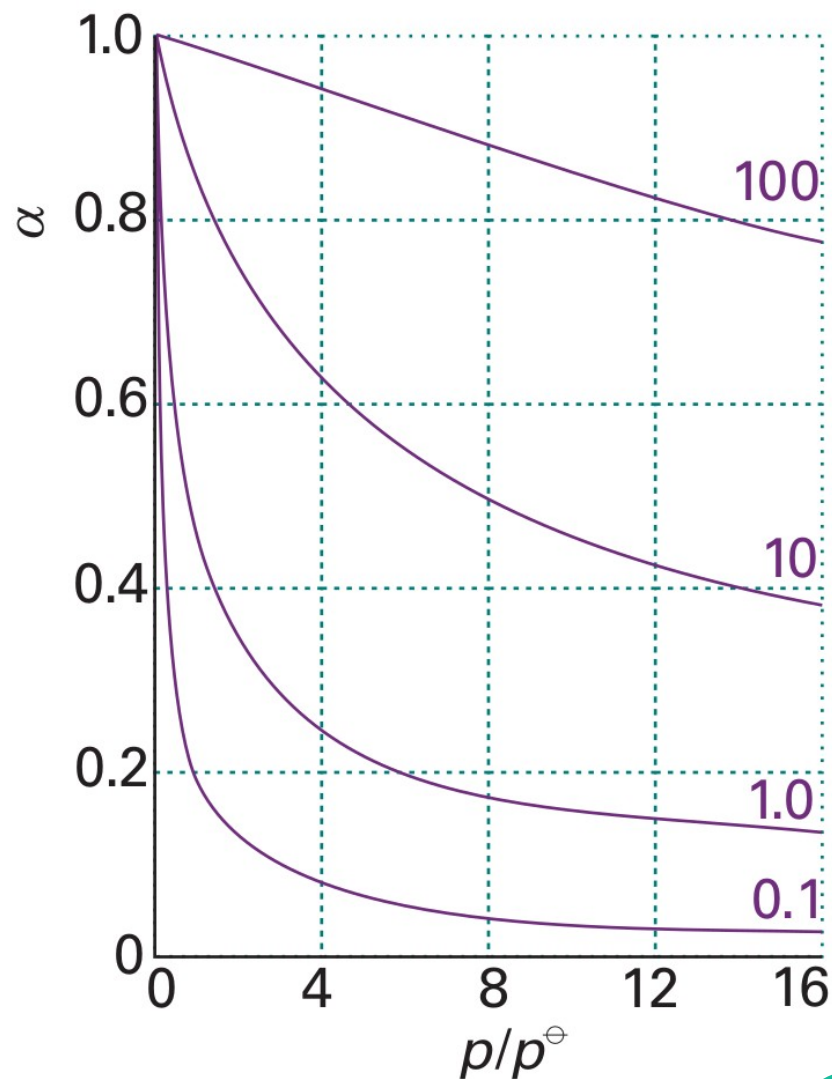
В равновесии

$$n(A) = n_0(1 - \alpha), n(B) = 2n_0\alpha$$

$$x(A) = (1 - \alpha)/(1 + \alpha), x(B) = 2\alpha/(1 + \alpha)$$

$$K_p = \frac{x^2(B)}{x(A)} p_{\text{общ}} = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)} p_{\text{общ}}$$

$$\alpha = \left(\frac{1}{1 + 4 p_{\text{общ}}/K_p} \right)^{1/2}$$



Соотношение реагентов



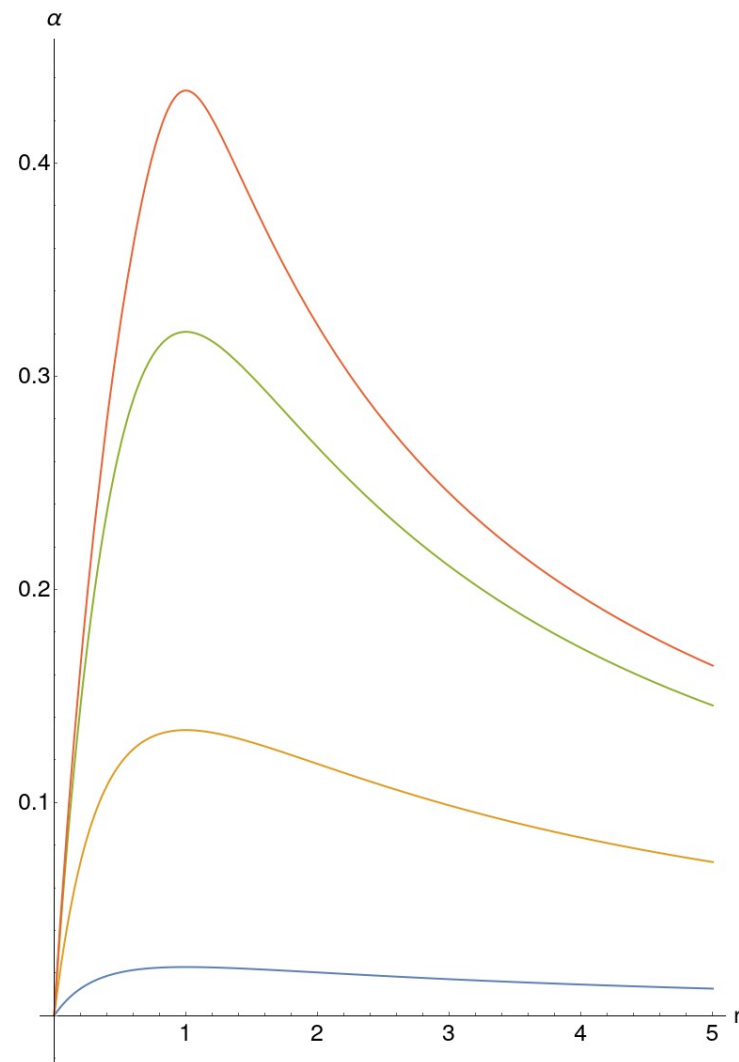
$$n(A) + n(B) = n_0, \quad n(B)/n(A) = r$$

	A	B	P
было	$n_0/(1+r)$	$rn_0/(1+r)$	0
Δ	$-\alpha n_0$	$-\alpha n_0$	αn_0
стало	$n_0(1 - \alpha(1+r))/(1+r)$	$n_0(r - \alpha(1+r))/(1+r)$	αn_0

$$\tilde{K} = \frac{\alpha(1+r)^2}{(1-\alpha(1+r))(r-\alpha(1+r))}, \quad \tilde{K} = K_p(RT/v)$$

$$\alpha = \frac{1 + \tilde{K} + r(1 + \tilde{K}) - \sqrt{\tilde{K}^2(r-1)^2 + (1+r)^2 + 2\tilde{K}(1+r)}}{2k(1+\alpha)}$$

$$\frac{d\alpha}{dr} = - \frac{\tilde{K}(r-1)}{(1+r)^2 \sqrt{\tilde{K}^2(r-1)^2 + (1+r)^2 + 2\tilde{K}(1+r)}}$$



Диаграммы Эллингема

