

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.

Термодинамическое условие равновесия:

$$\Delta G = 0$$

Кинетическое условие равновесия:

$$V_1 = V_2$$

При $\Delta G = 0$

$$\Delta G_p^0 = -RT \cdot \ln K_p \quad \text{или} \quad \Delta G_c^0 = -RT \cdot \ln K_c$$

Константа равновесия

через давление

$$K_p = \frac{P_L^l \cdot P_M^m}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

через концентрации

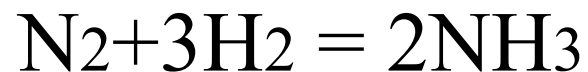
$$K_c = \frac{C_L^l \cdot C_M^m}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

P_L, P_M, P_A, P_B — порциальные давления веществ

C_L, C_M, C_A, C_B — концентрации растворённых веществ

Закон действующих масс:

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях равных стехиометрическим коэффициентам при постоянной температуре является постоянной величиной.



закон действующих масс имеет вид:

$$K_c = [\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$$

или

$$K_p = P^2_{\text{NH}_3} / P_{\text{N}_2} \cdot P^3_{\text{H}_2}$$

В константу равновесия входят только равновесные концентрации

$K_p \gg 1$ - в системе в основном продукты реакции.

$K_p \ll 1$ - в системе в основном исходные вещества.

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

$\Delta \nu$ – изменение числа молей газов в результате реакции.

$$\Delta \nu = (\sum \text{коэф-ов перед продуктами реакции} - \sum \text{коэф-ов перед исх. в-ми}).$$

Константа химического равновесия зависит от температуры и от природы реагентов.

При повышении температуры константа равновесия экзотермической реакции ($\Delta H^0 < 0$) уменьшается, а эндотермической реакции ($\Delta H^0 > 0$) увеличивается.

Связь константы равновесия и энтальпийного и энтропийного:

При 298К:

$$\Delta G_{298} = -5,71 \cdot \lg K_{p_{298}} = -2,48 \cdot \ln K_{p_{298}}$$

При любой температуре:

$$\Delta G_0 = -RT \cdot \ln K_p = -2,3 RT \cdot \lg K_p$$

Определение константы равновесия:

$$K_p = \exp (-\Delta G/RT)$$

Для исходных веществ:

$$C_{\text{исх}} = [] + \Delta C \quad C_{\text{исх}} > []$$

$C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация - концентрация до начала реакции;

$[]$ – равновесная концентрации – концентрация оставшаяся после наступления равновесия;

ΔC – израсходованная концентрация, потраченная до наступления равновесия.

В константу равновесия входят только равновесные концентрации.

Для продуктов реакции:

$$C_{\text{исх}} = [] - \Delta C \quad C_{\text{исх}} < []$$

Расчеты констант и концентраций

Вариант 1. Дан процесс $A_{(г)} + 2B_{(г)} \leftrightarrow D_{(г)} + 2E_{(г)}$

$C_{A_{исх}} = 1$ моль/л $C_{B_{исх}} = 1$ моль/л

$[D] = 0,1$ моль/л

K_c -?

$$K_c = \frac{[D] [E]^2}{[A] [B]^2} = \frac{[0,1] [0,2]^2}{[0,9] [0,8]^2}$$

	A	B	D	E
<i>v моль</i>	1	2	1	2
$C_{исх}$ моль/л	1	1	0	0
ΔC	-0,1	-0,2	+0,1	+0,2
[]	0,9	0,8	0,1	0,2

$$K_p = 7 \cdot 10^{-3}$$

Вариант 2. Дан процесс $A_{(г)} + 2B_{(г)} \leftrightarrow D_{(г)} + 2E_{(г)}$

$$C_{B_{исх}} = 1 \text{ моль/л};$$

$$[D] = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$K_c = 7 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{A_{исх.}} = ?$$

	A	B	D	E
<i>v моль</i>	1	2	1	2
$C_{исх}$ моль/л	?	1	0	0
ΔC	-0,1	-0,2	+0,1	+0,2
[]	x	0,8	0,1	0,2

$$K_c = \frac{[D][E]^2}{[A][B]^2} = \frac{[0,1][0,2]^2}{[x][0,8]^2} = 7 \cdot 10^{-3}$$

$$x = 0,9 \text{ моль/л}$$

$$C_{A_{исх.}} = 0,9 + 0,1 = 1 \text{ моль/л}$$

Вариант 3. Дан процесс $A_{(г)} + 2B_{(г)} \leftrightarrow D_{(г)} + 2E_{(г)}$

$C_{A_{исх}} = 1$ моль/л; $C_{B_{исх}} = 1$ моль/л;

$K_p = 7 \cdot 10^{-3}$

Найти [] реагирующих веществ.

$$K_c = \frac{[D][E]^2}{[A][B]^2}$$
$$K_c = \frac{[0,1][0,2]^2}{[1-x][1-2x]^2} = 7 \cdot 10^{-3}$$

$x = 0,1$ моль/л

$[A] = 0,9$ моль/л ; $[B] = 0,8$ моль/л,

$[D] = 0,1$ моль/л;

$[E] = 0,2$ моль/л

	A	B	D	E
<i>v моль</i>	1	2	1	2
$C_{исх}$ моль/л	1	1	0	0
ΔC	x	2x	x	2x
[]	1-x	1-2x	0,1	0,2

Принцип Ле Шателье если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону ослабления этого воздействия.

Внешние воздействия: концентрации веществ в системе, давление, температура.

Катализатор на смещение равновесия не влияет, а только ускоряет его наступление.

Влияние температуры.

При $\uparrow T \rightarrow$ эндотермического процесса ($\Delta H > 0$).

При $\downarrow T \rightarrow$ экзотермического процесса ($\Delta H < 0$).

Влияние изменения концентраций.

При $\uparrow C_{\text{исх.в-в.}}, \downarrow C_{\text{прод.}} \rightarrow$ прямой процесс.

При $\downarrow C_{\text{исх.в-в.}}, \uparrow C_{\text{прод.}} \rightarrow$ обратный процесс.

Влияние общего давления в системе.

При $\uparrow p \rightarrow$ в сторону $\downarrow V$.

При $\downarrow p \rightarrow$ в сторону $\uparrow V$.



↑ С_{прод. р-ции}, ↓ С_{исх. в-в}, ↓ Т, ↑ Р

-----→

←-----

↓ С_{прод. р-ции}, ↑ С_{исх. в-в}, ↑ Т, ↓ Р

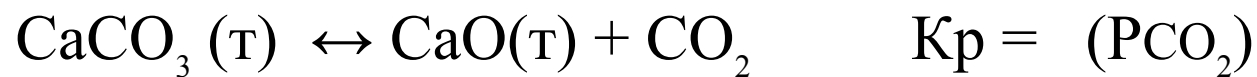
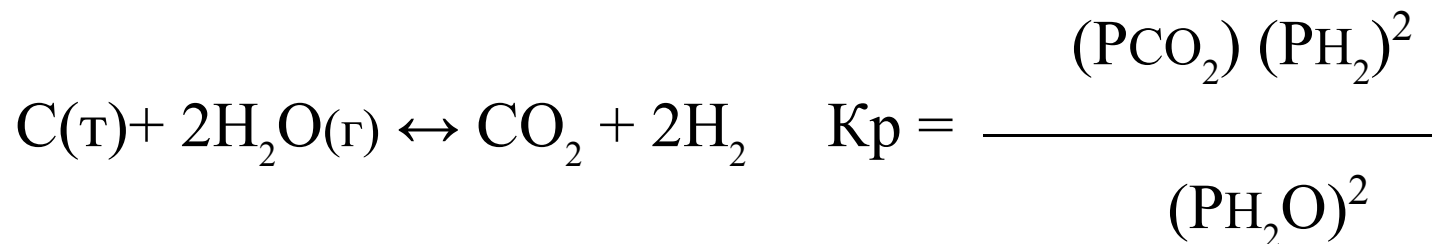
Согласно принципу Ле Шателье (принцип противодействия) для усиления нужного процесса нужно совершить противодействие по сравнению с эффектами с которыми идет данный процесс.

Для усиления прямого процесса надо:

↓ С_{прод. р-ции}, ↑ С_{исх. в-в}, ↑ Т, ↓ Р

Химическое равновесие в гетерогенных процессах

В уравнение константы гетерогенного химического равновесия не входят никакие члены, относящиеся к твердым веществам, участвующим в прямой и обратной реакциях.



Твердые исходные вещества и продукты реакции не влияют на смещение гетерогенного химического равновесия

Транспортные химические реакции

Равновесные гетерогенные химические реакции, сопровождающихся переносом исходного твердого или жидкого вещества из одной температурной зоны в другую.

$$T_1 = 200 - 300^\circ$$

$$T_2 = 1100 - 1200^\circ\text{C}$$



Фазовые равновесия

Равновесия перехода вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава.



Степенями свободы равновесной системы называют те параметры, которые можно произвольно менять, не затрагивая числа и природы фаз системы.

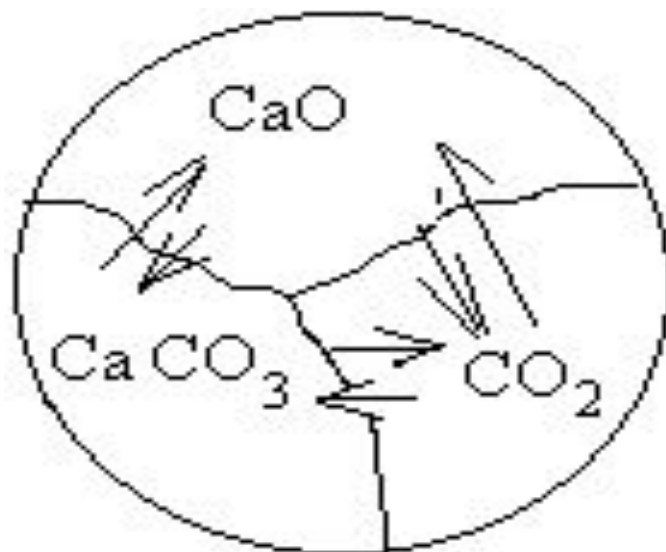
Правило фаз Гиббс: **$C + \Phi = n + K$**

Давление и температура влияют на равновесие

$$C = 2 + K - \Phi$$

Влияет только температура

$$C = 1 + K - \Phi$$



Разложение карбоната кальция.

В системе три фазы:

- 1) две твердые – CaCO_3 и CaO , и одна газовая CO_2 .
- 2) два компонента $3-1=2$.

Число степеней свободы по правилу фаз равно:

$$C = n + K - \Phi = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Однокомпонентные системы

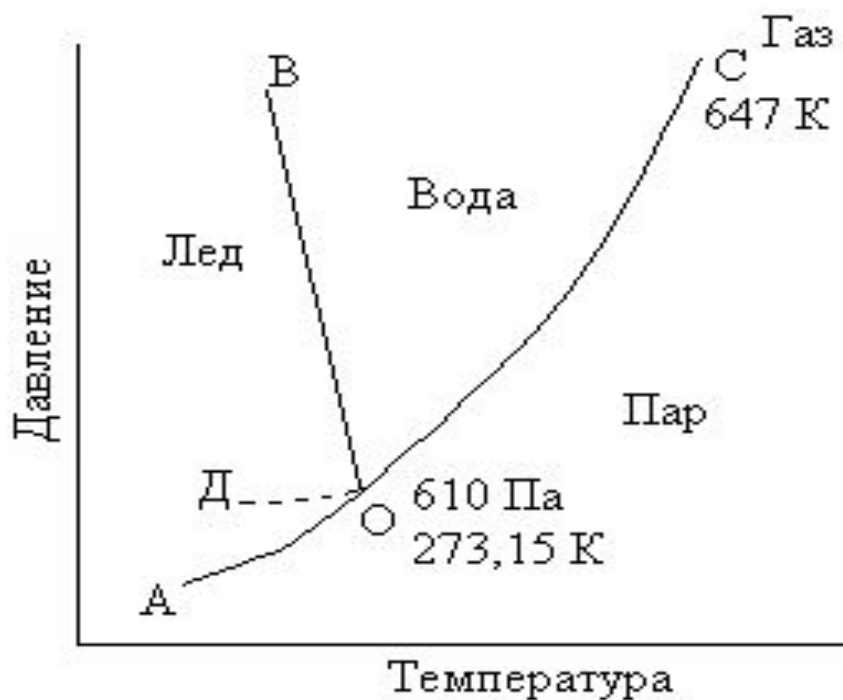
Правило фаз имеет вид: $C = 3 - \Phi$

Однофазная система имеет две степени свободы и называется бивариантной.

Двухфазная система имеет одну степень свободы и называется моновариантной.

Трёхфазная система не имеет степеней свободы ($C = 0$) и называется инвариантной.

Диаграммы, по которым можно определить условия устойчивости фаз и фазового равновесия, называются фазовыми диаграммами или диаграммами состояния.



Области между кривыми - однофазны ($C = 2$).

Кривые - равновесие между двумя фазами ($C = 1$).

ОС процесс кипения. Точка С - критическая.

ОВ – это кривая плавления.

ОА- процесс возгонки-сублимации

ОД- переохлажденное (метастабильное) состояние.

В точке О равновесие между тремя фазами. Это тройная точка. Её координаты точно определены. Здесь нет ни одной степени свободы ($C = 0$), это – инвариантная точка.

Зависимость свойств равновесной системы от параметров состояния показывают диаграммы плавкости (состав – температура).

