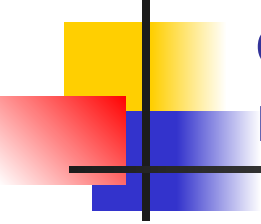




# Химическое равновесие

---

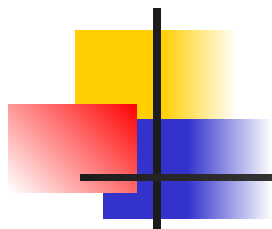
## Термодинамика химического равновесия



**Химическое равновесие** - состояние системы, при котором прямая и обратная реакции протекают с одинаковыми скоростями, и тенденции к изменению концентраций всех участников реакции не наблюдается.

---

- Термодинамически равновесный процесс предполагает бесконечно медленное изменение всех свойств системы и не оставляет изменений в окружающей среде.
- При химическом равновесии прямая и обратная реакции протекают с определенными конечными скоростями и сопровождаются изменениями как внутри системы, так и в окружающей среде.



- В момент равенства скоростей прямой и обратной реакций суммарная скорость процесса в целом близка к нулю, то есть он протекает бесконечно медленно, и для его описания правомерно применять законы термодинамического равновесия.
- Самопроизвольный процесс сопровождается убылью свободной энергии, поэтому условием химического равновесия является её минимум:

$$\Delta G_{P,T} = \sum_i \mu_i \cdot n_i = 0$$

$$\Delta F_{V,T} = \sum_i \mu_i \cdot n_i = 0$$



$$\overset{\square}{V} = \overset{\square}{k} \cdot C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B}$$

$$\overset{\square}{V} = \overset{\square}{k} \cdot C_C^{v_C} \cdot C_D^{v_D}$$

$$K = \frac{\overset{\square}{k}}{\overset{\square}{k}} = \frac{C_C^{v_C} \cdot C_D^{v_D}}{C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B}}$$

$$K_C = \frac{\prod_i C_i^{v_i}_{\text{prod.}}}{\prod_i C_i^{v_i}_{\text{ucx.}}} \quad (1)$$

$$K_P = \frac{\prod_i P_i^{v_i}_{\text{prod.}}}{\prod_i P_i^{v_i}_{\text{ucx.}}} \quad (2)$$

$$K_X = \frac{\prod_i X_i^{v_i}_{\text{prod.}}}{\prod_i X_i^{v_i}_{\text{ucx.}}} \quad (3)$$

- Константа равновесия химической реакции не зависит от абсолютных величин  $C_i$ ,  $P_i$  или  $x_i$ , а только от их соотношения. В идеальных системах является истинной термодинамической константой при  $T = \text{const}$ .

$$K_a = \frac{\prod_i a_i^{v_i \text{ прод.}}}{\prod_i a_i^{v_i \text{ уcx.}}} \quad K_f = \frac{\prod_i f_i^{v_i \text{ прод.}}}{\prod_i f_i^{v_i \text{ уcx.}}}$$

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT \quad (4)$$

$$K_P = \frac{C_C^{v_C} C_D^{v_D} (RT)^{v_C + v_D}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B} (RT)^{v_A + v_B}} = K_C (RT)^{(v_C + v_D) - (v_A + v_B)}$$

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n} \quad (5)$$

$$\Delta n = \sum_i \nu_{i \text{prod.}} - \sum_i \nu_{i \text{ucx.}}$$

$$P_i = P x_i$$

(6)

$$K_P = \frac{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D} P^{(\nu_C + \nu_D)}}{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B} P^{(\nu_A + \nu_B)}} = K_X P^{(\nu_C + \nu_D) - (\nu_A + \nu_B)}$$

$$K_P = K_X P^{\Delta n}$$

(7)

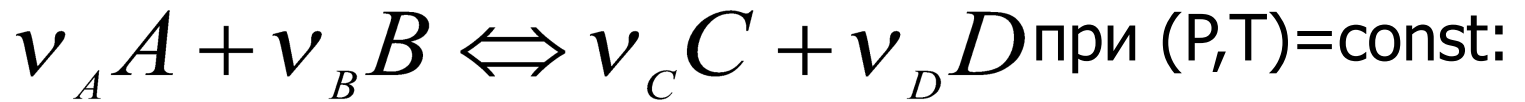
- В отличие от  $K_P$  и  $K_C$  константа  $K_X$  зависит не только от температуры, но и от общего давления газовой смеси.


$$\Delta n = 0 \Rightarrow K_p = K_c = K_x$$

Общее давление газовой смеси не влияет на смещение равновесия и выход продукта в обратимых реакциях, протекающих без изменения числа молей газообразных веществ.

- В случае реакции, сопровождающейся увеличением объема реакционной газовой смеси ( $\Delta n > 0$ ), возрастание давления приводит к смещению равновесия в сторону обратной реакции и уменьшению выхода продукта.
- Для реакций, протекающих с уменьшением объема реакционной смеси ( $\Delta n < 0$ ), возрастание давления приведет к сдвигу равновесия в сторону образования продуктов реакции.

# Уравнение изотермы химической реакции



$$\Delta n_i = \nu_i \Rightarrow \Delta G = \sum_i \mu_i \cdot \nu_i \quad (8)$$

$$\Delta G = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - (\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B) \quad (9)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

$$\Delta G = \nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - \nu_A \mu_A^0 - \nu_B \mu_B^0 + RT \ln \frac{P_C^{\nu_C} \cdot P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A} \cdot P_B^{\nu_B}} \quad (10)$$

$$\Delta G^0 = \nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - \nu_A \mu_A^0 - \nu_B \mu_B^0 \quad (11)$$



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^{v_C} \cdot P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} \cdot P_B^{v_B}} \quad (12)$$

Уравнение изотермы для **неравновесного** состояния системы:

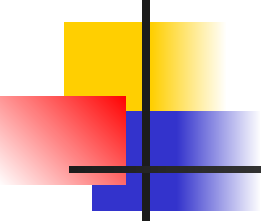
$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{\prod_i P_i^{v_i}_{\text{прод.}}}{\prod_i P_i^{v_i}_{\text{исх.}}} \quad (13)$$

$\Delta G_T^0$  – стандартная энергия Гиббса реакции при температуре T;

$P_i$  – неравновесные парциальные давления реагирующих газов

Уравнение изотермы для **равновесного** состояния  $\Delta G_T = 0$  :

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{\prod_i P_i^{v_i}_{\text{прод.}}}{\prod_i P_i^{v_i}_{\text{исх.}}} = -RT \ln K_P = -2,3RT \lg K_P \quad (14)$$


$$\Delta G_T = -RT \ln K_P + RT \ln \frac{\prod_i P_i^{v_i} \text{ прод.}}{\prod_i P_i^{v_i} \text{ уcx.}} \quad (15)$$

$$\Delta F_T = \Delta F_T^0 + RT \ln \frac{\prod_i C_i^{v_i} \text{ прод.}}{\prod_i C_i^{v_i} \text{ уcx.}} \quad (16)$$

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_C = -2,3RT \lg K_C \quad (17)$$

- Уравнения изотермы химической реакции (13)-(15) или (16), (17) позволяют рассчитать константу равновесия по известной величине ТДП (или наоборот), установить направление самопроизвольного протекания процесса, определить состав реакционной смеси в равновесном и неравновесном состоянии.

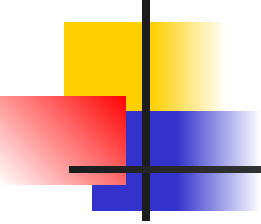
# Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции.

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P \quad (14)$$

$$\left( \frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} \right)_P = -R \ln K_P \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_P - RT \left( \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P$$

$$\left( \frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} \right)_P = -R \ln K_P - RT \left( \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P \quad (18)$$

$$\left( \frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} \right)_P = -\Delta S^0 \quad \frac{\Delta G^0}{T} = -R \ln K_P \quad (19)$$


$$-\Delta S^0 = \frac{\Delta G^0}{T} - RT \left( \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P \quad (20)$$

$$\frac{\Delta G^0 + T\Delta S^0}{RT^2} = \left( \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P \quad (21)$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad \frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (22)$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad \frac{d \ln K_C}{dt} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (23)$$

# Интегрирование уравнения изобары (изохоры)

- При интегрировании уравнения изобары необходимо знать температурную зависимость энтальпии  $\Delta H^0 = f(T)$ .

Если расчеты равновесий проводятся на небольшом температурном интервале, можно принять  $\Delta H^0 = \text{const}$ .

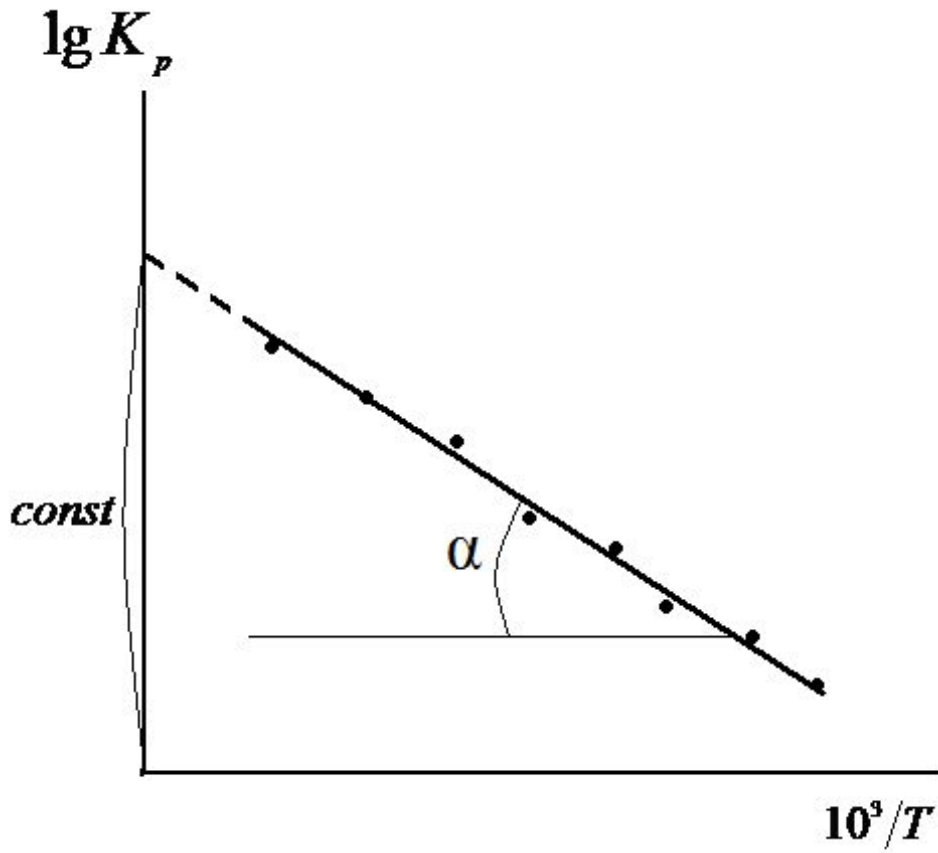


## Интегрирование уравнения изобары

---

$$1) \int_1^2 d \ln K_p = \frac{\Delta H^0}{R} \int_1^2 \frac{dT}{T^2}, \quad \Delta H \neq f(T)$$
$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (24)$$

$$2) \int d \ln K_p = \frac{\Delta H^0}{R} \int \frac{dT}{T^2}, \quad \Delta H \neq f(T) \quad (25)$$



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial(\ln K_p)}{\partial(10^3 / T)} = -\frac{\Delta H^0}{2,3R \cdot 10^3}$$


---

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (25)$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^0}{2,3 \cdot R \cdot 10^3} \cdot \frac{10^3}{T} + \text{const} \quad (26)$$

## Уравнения изобары и изохоры как количественная интерпретация принципа Ле Шателье – Брауна.

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

Эндотермическая реакция

$$\Delta H^0 > 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P > 0$$

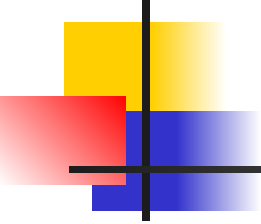
С повышением температуры величина  $K_P$  увеличивается, равновесие смещается в сторону прямой реакции, выход продукта возрастает.

Экзотермическая реакция

$$\Delta H^0 < 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P < 0$$

С повышением температуры величина  $K_P$  уменьшается, равновесие смещается в сторону обратной реакции, выход продукта снижается.

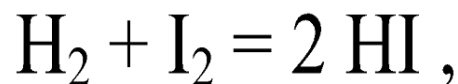




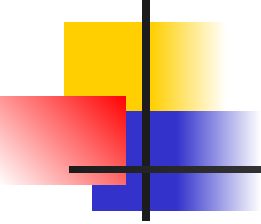
---

**РАСЧЕТ СОСТАВА РАВНОВЕСНОЙ  
РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ И РАВНОВЕСНОГО  
ВЫХОДА ПРОДУКТА**

Расчет состава равновесной смеси  
для гомогенной реакции,  
протекающей в газовой фазе ( $\Delta n = 0$ ).



<b>Число молей веществ</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>+</b>	<b>I<sub>2</sub></b>	<b>=</b>	<b>2 HI</b>
<b>в исходном состоянии</b>	<b>1</b>		<b>1</b>		<b>-</b>
<b>прореагировало (образовалось)</b>	<b>-x</b>		<b>-x</b>		<b>2x</b>
<b>в равновесной смеси</b>	<b>1 - x</b>		<b>1 - x</b>		<b>2x</b>
<b>суммарное число моль n<sub>Σ</sub></b>	<b>(1 - x) + (1 - x) + 2x = 2</b>				
<b>равновесное парциальное давление каждого компонента в соответствии с законом Дальтона <math>P_i = Px_i</math></b>	$P \cdot \frac{1-x}{2}$		$P \cdot \frac{1-x}{2}$		$P \cdot \frac{2x}{2}$



$$K_P = \frac{P_{HJ}^2}{P_{J_2} \cdot P_{H_2}} = \frac{4x^2}{(1-x)^2}$$

$$\Delta_{\text{р}} G_{298}^0 = 2\Delta_{\text{р}} G_{298}^0 \text{ (H}_2\text{O)} - \Delta_{\text{р}} G_{298}^0 \text{ (H}_2\text{)} - \Delta_{\text{р}} G_{298}^0 \text{ (O}_2\text{)} =$$

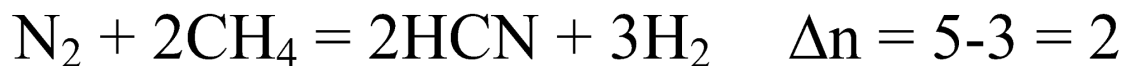
$$= 3,16 \text{ КДЖ/МОЛЬ}$$

$$\ln K_P = \frac{-\Delta_r G_{298}^0}{RT} = \frac{-3160}{8,314 \cdot 298} = -1,275$$

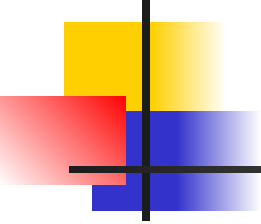
$$K_P = 0,279$$

$$x_1 = 0,21 \text{ моль} ; x_2 = -0,36 \text{ моль}$$

Расчет состава равновесной смеси для гомогенной реакции, протекающей в газовой фазе с изменением числа молей реагентов.



<b>Число молей</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>+</b>	<b>2CH<sub>4</sub></b>	<b>=</b>	<b>2HCN</b>	<b>+</b>	<b>3H<sub>2</sub></b>
<b>в исходном состоянии</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>-</b>		<b>-</b>
<b>прореагировало (образ.)</b>	<b>- x</b>		<b>- 2x</b>		<b>2x</b>		<b>3x</b>
<b>в равновесной смеси</b>	<b>1 - x</b>		<b>2 - 2x</b>		<b>2x</b>		<b>3x</b>
<b>суммарное число моль</b>	<b>1 - x + 2 - 2x + 2x + 3x = 3 + 2x</b>						
<b>равновесные парциальные давления газов в смеси</b>							
<b>давления</b>	$\frac{1-x}{3+2x} \cdot P$		$\frac{2-2x}{3+2x} \cdot P$		$\frac{2x}{3+2x} \cdot P$		$\frac{3x}{3+2x} \cdot P$
<b><math>P_i = Px_i</math></b>							



$$K_P = \frac{P_{\text{HCN}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{CH}_4}^2} = P^2 \cdot \frac{27x^5}{(3+2x)^2 \cdot (1-x)^3}$$

$$K_P = P^{\Delta n} K_X$$

□ **Повышение давления приводит к снижению выхода продукта реакции:**

$$K_P = 1 \text{ атм}^3 = \text{XXXXXX}$$

$$\text{XX} = 4 \text{ атм} \quad \text{X} = 90\%$$

$$\text{XXX} = 17 \text{ атм} \quad \text{X} = 50\%$$

# Расчет состава равновесной смеси для гетерогенной реакции.



Число молей веществ	$C_{(ТВ)}$	+	$CO_2$	=	$2CO$
в исходном состоянии	-		$a$		-
прореагировало (образ.)	-		$-x$		$2x$
в равновесной смеси	-		$a - x$		$2x$
суммарное число моль	$a - x + 2x = a + x$				
равновесные парциальные давления газов в смеси $P_i = Px_i$	-		$P \cdot \frac{a - x}{a + x}$		$P \cdot \frac{2x}{a + x}$

$$K_P = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = P \cdot \frac{4 \cdot x^2}{(a + x) \cdot (a - x)}$$