

Непосредственный практический интерес представляет нахождение выхода продуктов реакции (без проведения самой химической реакции), т.е. определение состава равновесной смеси.

Для этого необходимо знать:

1. Величину K_p при данной температуре;
2. Выражение K_p через определённые характеристики (P_i – парциальные давления, C – концентрации, ν_i – число молей, N_i – мольные доли, α – степень диссоциации и т.д.)

По стехиометрии все реакции делятся на:

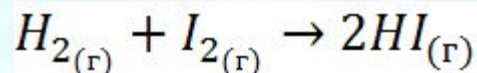
1. Реакции, проходящие без изменения числа молей ($\Delta \nu = 0$).

Для них $K_p = K_c = K_\nu = K_N$

2. Реакции, протекающие с изменением числа молей ($\Delta \nu \neq 0$).

Для них $K_p \neq K_c \neq K_\nu \neq K_N$

1. Гомогенные реакции без изменения числа молей ($\Delta n=0$)



$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}$$

$$K_c = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \cdot C_{I_2}}$$

– четыре неизвестных, сведём к одному.

Обозначим через x число прореагировавших молей H_2 и I_2 , а в начальном состоянии было a молей H_2 и b молей I_2 . В конечном (равновесном) состоянии окажется $2x$ молей HI , а останется $(a-x)$ H_2 и $(b-x)$ молей I_2 . Удобно воспользоваться таблицей:

Вещества	исход. сост	равновес. сост.
H_2	a	$a-x$
I_2	b	$b-x$
HI	0	$2x$

Пусть V – объём системы. Тогда:

$$C_{H_2} = \frac{a-x}{V} \quad C_{I_2} = \frac{b-x}{V} \quad C_{HI} = \frac{2x}{V}$$

$$K_c = \frac{(2x)^2 \cdot V \cdot V}{V^2 \cdot (a-x) \cdot (b-x)} = \frac{4x^2}{(a-x) \cdot (b-x)}$$

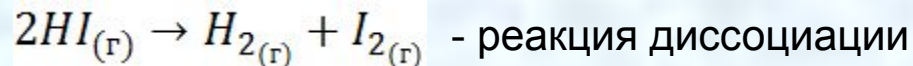
Три неизвестных сведены к одному (\rightarrow равновесие реакции не зависит от внешних условий P или V)

$$K_c \cdot (a-x) \cdot (b-x) = 4x^2$$

Допустим $K_c = 50,4$ ($t=445^\circ C$). Решаем квадратное уравнение и принимаем $a=b=1$:

$$x = \frac{2K_c + 4\sqrt{K_c}}{2(K_c - 4)}$$

$x=0,78$ молей H_2 и I_2 , $2x=1,56$ молей HI – это максимальный выход HI . Совпадает с экспериментом на $\approx 80\%$



Для этой реакции $K_{\text{равн}}$ удобно выразить через степень диссоциации α .

вещества	исход. состояние	равновесное состояние
HI	2	$2(1 - \alpha)$
H_2	0	α
I_2	0	α

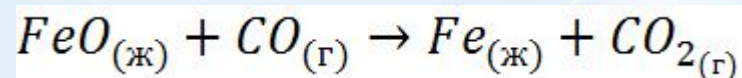
$$K_c = \frac{C_{H_2} \cdot C_{I_2}}{C_{HI}^2} = \frac{\alpha \cdot \alpha \cdot V^2}{4 \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot V \cdot V} = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2}$$

$$K_c' = \sqrt{K_c}$$

$$K_c' = \frac{\alpha}{2(1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \frac{2K_c'}{1 + 2K_c'}$$

Для $t=444^\circ\text{C}$ $K_c=6,76$; $K_c'=2,6$; $\alpha=0,84$

2. Гетерогенные реакции без изменения числа молей



$$\Delta v = 0; K_c = K_p$$

$$K_c = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO}}$$

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

$$C_{CO_2} = \frac{x}{V}$$

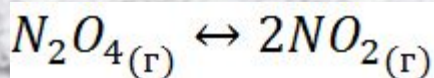
$$C_{CO} = \frac{1-x}{V}$$

$$K_c = \frac{x \cdot V}{V \cdot (1-x)} = \frac{x}{1-x}$$

вещества	исход. состояние	равновесное состояние
CO	1	1- x
CO ₂	0	x

Равновесие гетерогенных реакций без изменения числа молей не зависит от объёма V или давления P в системе

3. Гомогенные реакции с изменением (увеличением) числа молей ($\Delta \nu > 0$)



$$K_p \neq K_c \neq K_v \neq K_N \quad ; \quad \Delta \nu = +1$$

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$$

$$P_i = P_{\text{общ}} \cdot N_i \quad N_i = \frac{\nu_i}{\sum \nu_i} \quad \sum \nu_i = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$$

вещества	исход. состояние	равновесное состояние
N_2O_4	1	$1 - \alpha$
NO_2	0	2α

$$N_{N_2O_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

$$N_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

$$P_{NO_2} = P_{\text{общ}} \cdot \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

$$P_{N_2O_4} = P_{\text{общ}} \cdot \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

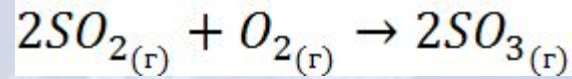
$$K_p = \frac{P_{\text{общ}}^2 \cdot 4\alpha^2 \cdot (1 + \alpha)}{(1 + \alpha)^2 \cdot P_{\text{общ}} \cdot (1 - \alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P_{\text{общ}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4P_{\text{общ}}}}$$

Равновесие зависит от внешнего давления.

С ростом давления P степень диссоциации α уменьшается.

4. Гомогенные реакции с изменением (уменьшением) числа молей ($\Delta \bar{h} < 0$)



$$K_p \neq K_c \neq K_v \neq K_N ; \Delta v = -1$$

$$K_p = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}}$$

$$P_i = P_{\text{общ}} \cdot N_i \quad N_i = \frac{\bar{h}_i}{\sum \bar{h}_i}$$

$$\sum \nu_i = 2(1-x) + (1-x) + 2x = 3-x$$

вещества	исход. состояние	равновесн. состояние
SO ₂	2	2(1-x)
O ₂	1	1-x
SO ₃	0	2x

$$P_{SO_2} = P_{\text{общ}} \cdot \frac{2(1-x)}{3-x}$$

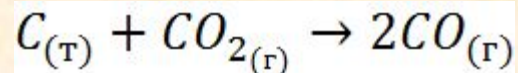
$$P_{O_2} = P_{\text{общ}} \cdot \frac{1-x}{3-x}$$

$$P_{SO_3} = P_{\text{общ}} \cdot \frac{2x}{3-x}$$

$$K_p = \frac{P^2 \cdot 4x^2 \cdot (3-x)^2 \cdot (3-x)}{(3-x)^2 \cdot 4(1-x)^2 \cdot P^2 \cdot P \cdot (1-x)} = \frac{x^2 \cdot (3-x)}{(1-x)^3} \cdot \frac{1}{P}$$

Равновесие реакции, протекающей с уменьшением числа молей, зависит от внешнего давления. С увеличением давления P выход x увеличивается.

5. Гетерогенные реакции с изменением числа молей



$$K_p \neq K_c \neq K_N \quad ; \quad \Delta v = +1$$

$$\sum \nu = 1 - x + 2x = 1 + x$$

вещества	исход. состояние	равновесное состояние
CO ₂	1	1 - x
CO	0	2x

$$P_{CO_2} = \frac{1 - x}{1 + x} \cdot P_{\text{общ}}$$

$$P_{CO} = \frac{2x}{1 + x} \cdot P_{\text{общ}}$$

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{P^2 \cdot 4x^2 \cdot (1 + x)}{(1 + x)^2 \cdot P \cdot (1 - x)} = \frac{4x^2}{1 - x^2} \cdot P$$

$$x = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + P}}$$

Равновесие зависит от давления. С ростом давления P выход x также уменьшается.

