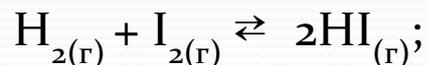


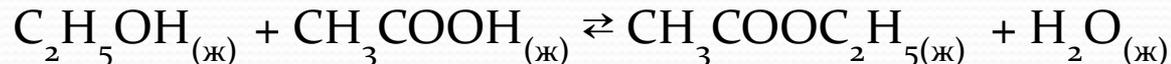
**Эмпирические методы
расчета
констант химического
равновесия**

ТИПЫ РАВНОВЕСИЙ В ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

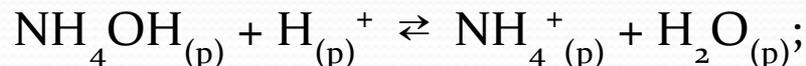
- газообразные, когда реакция проходит в газовой фазе:



- - жидкофазные, когда реакция проходит в жидкой фазе:



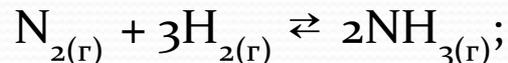
- или между веществами, находящимися в растворе:



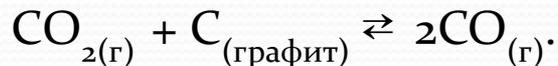
- - твердофазные, протекающие по типу топохимических реакций в твердой фазе на границе раздела «твердое исходное вещество – твердый продукт реакции»:



- гомогенные, когда все реагирующие вещества входят в состав одной фазе:

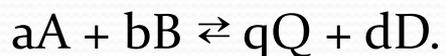


- гетерогенные, когда реагирующие вещества находятся в разных фазах:



Условия химического равновесия

В одинаковой системе протекает обратимая реакция при , и при первоначальных концентрациях исходных веществ, равных $C_0(A)$ и $C_0(B)$, со скоростью по уравнению:



Через некоторое время в данной системе произойдут следующие изменения:

- уменьшатся концентрации исходных веществ до $C_t(A)$, $C_t(B)$;
- уменьшится скорость прямой реакции до
- увеличатся концентрации продуктов реакции до $C_t(Q)$, $C_t(D)$;
- увеличится скорость обратной реакции до
- через время t сравниваются скорости прямой и обратной реакций: и концентрации всех реагирующих веществ будут постоянными $C_i = \text{const}$;
- - в системе установится химическое равновесие с постоянными равно-весными концентрациями реагирующих веществ: $C(A)$, $C(B)$, $C(Q)$, $C(D)$, пропорция этих веществ тоже будет стабильным и равным константе равновесия при данной температуре.

Закон действующих масс

Выражение закона действующих масс для реакции вида $aA + bB \rightleftharpoons qQ + dD$

Пусть достижения равновесия	Константа равновесия	Соотношение константы равновесия
Прямая реакция	$K_{\text{пр}} = \frac{C^q(Q) \cdot C^d(D)}{C^a(A) \cdot C^b(B)}$	$K_{\text{пр}} = \frac{1}{K_{\text{обр}}}$
Обратная реакция	$K_{\text{обр}} = \frac{C^a(A) \cdot C^b(B)}{C^q(Q) \cdot C^d(D)}$	

Константы равновесия, изъятые любым способом, обусловлены температурой и природой реагирующих веществ и не обусловлены равновесным составом системы. Все же способ проявления состава системы действует на численное значение константы равновесия

Влияние способа выражения состава системы на вид константы равновесия при $T = \text{const}$ для гомогенной реакции типа $aA + bB \rightleftharpoons qQ + dD$

Типы систем	Способ выражения состава	Соотношения составов	Выражение константы равновесия	Соотношения константы равновесия
Идеальная система	Концентрация C_i , моль/м ³	$p_i = C_i \cdot R \cdot T$ $p_i = x_i \cdot P$	$K_c = \frac{C_Q^q \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$	$K_{\Delta v^p} = K_c (R \cdot T)$
	Парциальное давление p_i , Па		$K_p = \frac{p_Q^q \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$	
	Молярная доля x_i		$K_x = \frac{x_Q^q \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$	
Реальная система	Активность a_i , моль/м ³	$\alpha_i = \gamma_i \cdot C_i$	$K_a = \frac{a_Q^q \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$	$K_a = K_c \frac{\gamma_Q^q \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}$
	Фугитивность f_i , Па	$f_i = \gamma_i \cdot p_i$	$K_f = \frac{f_Q^q \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}$	$K_f = K_p \frac{\gamma_Q^q \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}$

- Примечания:**
- $\Delta v = (q + d) - (a + b)$ – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции.
 - γ_i – коэффициент активности или фугитивности вещества.
 - P – общее давление в системе.

Химического равновесия и направление химической реакции

● Уравнение изобары $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$ (1.1)

● Уравнение изохоры $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U_r}{RT^2}$ (1.2)

Вид реакции	ΔH_r		Изменение температуры	Изменение K_p	Направление смещения равновесия
Экзотермическая (выделение тепла)	$\Delta H < 0$	$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$	$T \uparrow$	$K_p \downarrow$	←
			$T \downarrow$	$K_p \uparrow$	→
Эндотермическая (поглощение тепла)	$\Delta H > 0$	$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$	$T \uparrow$	$K_p \uparrow$	→
			$T \downarrow$	$K_p \downarrow$	←
Без выделения или поглощения теплоты	$\Delta H \approx 0$	$\frac{d \ln K_p}{dT} \approx 0$	$T \uparrow$	$K_p = \text{const}$	равновесие не смещается
			$T \downarrow$	$K_p = \text{const}$	

При интегрировании уравнения изобары химической реакции (1.1) можно извлечь два вида интегральных уравнений:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_r}{RT} + C \quad (1.3)$$

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.4)$$

Уравнение (1.3) применяют для построения графика в координатах $\ln K_p = f(1/T)$, имеющего вид прямой линии, по тангенсу угла наклона которого определяют ΔH_r реакции графическим методом (рис. 1.1).

Уравнение изохоры химической реакции (1.2) интегрируют, а затем используют подобно уравнению изобары химической реакции, только вместо изменения энтальпии ΔH_r применяют изменение внутренней энергии ΔU_r , рассчитываемое по уравнению $\Delta U_r = \Delta H_r - \Delta \nu RT$.

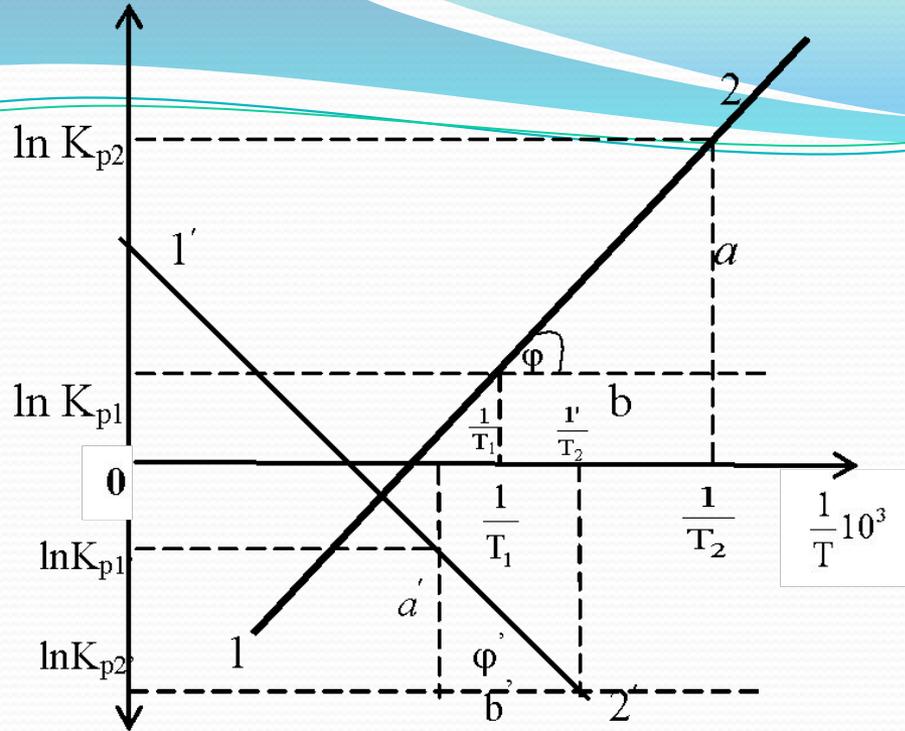


Рис.1.1. Зависимость $\ln K_p$ от $1/T$ для экзотермических (1–2) и эндотермических (1'–2') реакций

Из уравнения (1.3) следует, что $-\alpha/b = \operatorname{tg} \phi$ или $\alpha'/b' = \operatorname{tg} \phi'$, которые рассчитываются по уравнениям

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{\alpha}{b} = \frac{\ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1)}{1/T_2 - 1/T_1} = -\frac{\Delta H_r}{R} \quad \text{или}$$

$$\operatorname{tg} \phi' = \frac{\alpha'}{b'} = \frac{\ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1)}{1/T_2' - 1/T_1'} = -\frac{\Delta H_r'}{R}.$$

Величины $\operatorname{tg} \phi$ или $\operatorname{tg} \phi'$ всегда определяют по отношению отрезков a и b или a' и b' , взятых в единицах масштаба на рис. 1.1

Термодинамический расчет константы химического равновесия

Для расчета константы равновесия используем уравнение $\Delta G_r^{\circ}(T) = -RT \cdot \ln K_p$,
из этого уравнения следует, что $\ln K_p = -\frac{\Delta G_r^{\circ}(T)}{RT}$ или $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^{\circ}(T)}{RT}\right)$. (1.5)

Из уравнения (1.5) наглядно видно, что для вычисления константы равновесия K_p надо заранее рассчитать изменение энергии Гиббса, пользуясь уравнениями химической термодинамики, показаны в таблице.

Название уравнения	Математическое выражение
Уравнение Гиббса в интегральной форме	$\Delta G_r^{\circ}(T) = \Delta H_r^{\circ}(T) - T \Delta S_r^{\circ}(T)$
Уравнение Кирхгофа для расчета изменения энтальпии реакции при $T = \text{const}$	$\Delta H_r^{\circ}(T) = \Delta H_r^{\circ}(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT$
Уравнение для расчета изменения энтропии реакции при $T = \text{const}$	$\Delta S_r^{\circ}(T) = \Delta S_r^{\circ}(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$
Эмпирическое уравнение зависимости теплоемкости реакции от температуры	$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}$

Выполнив необходимые математические преобразования уравнений, указанных в табл.7, можно получить общее уравнение для расчета стандартного изменения энергии Гиббса реакции при $T = \text{const}$:

$$\Delta G_r^0(T) = \Delta H_r^0(298) - T \Delta S_r^0(298) + \int_{298}^T [\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \frac{\Delta c}{T^2}] dT - T \int_{298}^T \frac{[\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta c/T^2]}{T} dT \quad (1.6)$$

Расчет по уравнению (1.6) довольно трудный. Поэтому в основном рассчитывают по методу Темкина – Шварцмана, используя вместо интегралов термические коэффициенты, не зависящие от природы вещества, по уравнению вида

$$\Delta G_r^0(T) = \Delta H_r^0(298) - T \Delta S_r^0(298) - T(M_0 \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_2 \cdot \Delta c + M_{-2} \cdot \Delta c') \quad (1.7)$$

М.И.Темкин и Л.А.Шварцман вычислили термические коэффициенты M_0 , M_1 , M_2 , M_{-2} , входящие в уравнение (1.7), и составили справочные таблицы значений этих коэффициентов в широком диапазоне температур. Во время расчета можно учитывать все члены уравнен (1.7) или некоторые из них в зависимости от необходимой точности получаемой величины . Точность расчета зависит от принятого приближения при расчете изменения теплоемкости в ходе реакции (табл. 4).

Уравнение для расчета при разных приближениях	Уравнение для расчета
$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}$	Уравнение (1.7)
$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T$	$\Delta G_r^0(T) = \Delta H_r^0(298) - T \Delta S_r^0(298) - T(M_0 \Delta a + M_1 \Delta b)$
$\Delta C_p = \Delta a$ $\Delta C_p = \Delta C_p(298)$	$\Delta G_r^0(T) = \Delta H_r^0(298) - T \Delta S_r^0(298) - T M_0 \Delta a$ $\Delta G_r^0(T) = \Delta H_r^0(298) - T \Delta S_r^0(298) - T M_0 \Delta C_p(298)$
$\Delta C_p = 0$	$\Delta G_r^0(T) = \Delta H_r^0(298) - T \Delta S_r^0(298)$

Решение задачи

Зависимость константы равновесия для реакции $4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$ от температуры выражается эмпирическим уравнением типа:

$$\lg K_p = - + 1,75 \lg T - 13,706.$$

Часть первая:

- Определить константу равновесия K_p при $T = 1000 \text{ K}$.
- Построить график зависимости в координатах $\lg K_p = f$ в пределах температуры от 900 до 1000 K.
- Указать, как изменяется константа равновесия K_p с изменением температуры.
- Определить тепловой эффект реакции ΔH при 1000K.
- Полученную величину в пункте «г» сопоставить с величиной теплового эффекта вычисленную по закону Кирхгофа при 1000 K.
- Определить стандартное сродство реагирующих веществ ΔG° , а также ΔS при 1000K.

Часть вторая:

На основании табличных данных функций $[(-G^\circ - H^\circ)/T]$ ΔH° определить константу равновесной реакции: $\text{NO}_2 = \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ при $T=800\text{K}$.

Решение:

Часть 1. а) Найдем константу равновесия при 1000К

$$\lg K_p = - + 1,75 \lg 1000 - 13,706 = -66,45$$

$$K_p = 10^{-66,45} = 3,54 \cdot 10^{-67}$$

Определим величины ΔH и $\lg K_p$ в пределах температур от 900 до 1000 К по заданному эмпирическому уравнению. Результаты расчетов представим в виде таблицы.

T, К	900	1000
1/T	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$\lg K_p$	- 71,56	-66,45

б) Построим график зависимости в координатах $\lg K_p$ от f в пределах от 900 до 1000К (смотреть приложение 1).

в) С увеличением температуры константа равновесия увеличивается (смотрите приложение 1), следовательно, прямая реакция является эндотермической, т. е. $\Delta H > 0$.

г) Определим тепловой эффект реакции при 1000К. ΔH рассчитывается по уравнению изобары химической реакции в интегральной форме:

$$\lg K = -\frac{\Delta H}{2,3 \cdot R T} + C$$

где C – постоянная интегрирования

Тепловой эффект реакции, определяем путем графического дифференцирования по тангенсу угла наклона прямой на графике $\lg K_p = f(1/T)$

$$\Delta C' = (-3,77 \cdot 5 - 1,67 \cdot 4 + 0,59 \cdot 4 - 0,33 \cdot 6) \cdot 10^5 = -25,15 \cdot 10^5.$$

Вычислим ΔH_{1000} :

$$\Delta H_{1000} = 902,06 + (-21,82 - 39,2 \cdot 10^{-3} \cdot T -) dT = 902,06 - 21,82 (1000 - 298) + 39,2 \cdot 10^3 (1000^2 - 298^2) - 25,15 \cdot 10^5 () = 9228,36 \text{ Дж.}$$

Сравним полученные значения тепловых эффектов, рассчитанных графически по уравнению изобары химической реакции, а также по уравнению Кирхгофа. У рассчитанных величин ΔH одного знака и одного порядка, т. е. довольно хорошо соответствуют друг другу.

е) Определим стандартное сродство реагирующих веществ ΔG° , а также ΔS при 1000К:

Для расчета $\Delta G(T)$ используем справочные данные, описывающие каждое из реагирующих веществ.

Вещество	$\Delta H(298)$, кДж/моль	$\Delta S(298)$, кДж/(моль · К)	$C(298)$, кДж/(моль · К)
$5O_{2(r)}$	0	205,04	29,37
$4NH_{3(r)}$	-45,94	192,66	35,16
$4NO_{(r)}$	91,26	210,64	29,86
$6H_2O$	-241,81	188,72	33,61

Для расчета $\Delta G^\circ(T)$ нам необходимо воспользоваться уравнением Гиббса в интегральной форме:

В первую очередь рассчитаем величины $\Delta H^\circ(298)$ и $\Delta S^\circ(298)$ для исследуемой реакции

$$\Delta H_{298}^\circ = 902,06 \text{ кДж (рассчитан выше)}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \Delta S^\circ(5O_2) + \Delta S^\circ(4NH_3) - \Delta S^\circ(4NO) - \Delta S^\circ(6H_2O) = 5 \cdot 205,04 + 4 \cdot 192,66 - 4 \cdot 210,64 - 6 \cdot 188,72 = -179,04 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Пусть $\Delta C_p = 0$, отсюда находим $\Delta G^\circ(T)$

$$\Delta G^\circ(T) = 902,06 - 1000 \cdot (-179,04) = 179942,06 \text{ Дж.}$$

Для расчета $\Delta S^\circ(T)$ примем $\Delta C_p = \Delta C_{p, 298}$:

$$\Delta C_{p, 298} = C_p(5O_2) + C_p(4NH_3) - C_p(4NO) - C_p(6H_2O)$$

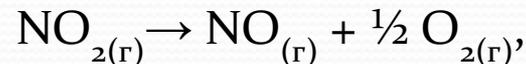
$$\Delta C_{p, 298} = 29,37 \cdot 5 + 35,16 \cdot 4 - 29,86 \cdot 4 - 33,61 \cdot 6 = -33,61$$

Находим $\Delta S^\circ(T)$ по формуле:

$$\Delta S^\circ(T) = \Delta S_{298} + \Delta C_p \ln \frac{T}{298} = -179,04 - 33,61 \ln \frac{1000}{298} = -219,71 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Итак, $\Delta G > 0$ реакция протекает в обратном направлении (не самопроизвольное протекание реакции), $\Delta S < 0$ процесс протекает с увеличением порядка в системе (упорядоченное протекание реакции).

Часть 2. Вычислим по методу Темкина – Шварцмана константу равновесия K_p при $T = 800 \text{ К}$ для реакции



Для определения K_p вычислим $\Delta G(T)$, используя различные приближения при определении ΔC_p .

Для расчета $\Delta G_r^\circ(T)$ используем справочные данные, описывающие каждое из реагирующих веществ. [3]

Вещество	ΔH° (298), кДж/моль	ΔS° (298), кДж/(моль · К)	C_p° (298), кДж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$			Темпера- турный интервал, К
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
NO	91,26	210,64	29,86	29,58	3,85	-,059	298 – 2500
$\frac{1}{2} O_2$	0	205,04	29,37	31,46	3,39	-3,77	298 – 3000
NO ₂	82,01	219,83	38,62	45,69	8,62	-8,53	298 – 2000

При $T = 800$ К выпишем значения термических коэффициентов
Темкина – Шварцмана из справочника: [4]
 $M_0 = 0,3597$; $M_1 = 0,1574 \cdot 10^{-3}$; $M_{-2} = 0,2213 \cdot 10^5$

Вычислим величины $\Delta H^\circ (298)$ и $\Delta S^\circ (298)$ для исследуемой реакции:

$$\Delta H^\circ (298) = \Delta H^\circ (\text{NO}) + \frac{1}{2} \Delta H^\circ (\text{O}_2) - \Delta H^\circ (\text{NO}_2) = 91,26 + 0 - 82,01 = 9,25 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S^\circ (298) = \Delta S^\circ (\text{NO}) + \frac{1}{2} \Delta S^\circ (\text{O}_2) - \Delta S^\circ (\text{NO}_2) = 93,33 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К.}$$

Пусть $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c'}{T^2}$. Отсюда рассчитаем ΔG_T° по полному

уравнению Темкина-Шварцмана:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H^\circ (298) - T \Delta S^\circ (298) - T(M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \cdot \Delta c');$$

$$\Delta a = 29,58 + \frac{1}{2} \cdot 31,46 - 45,69 = -0,38$$

$$\Delta b = -3,705 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c' = -0,59 - 1,885 + 8,53 = 6,055 \cdot 10^5$$

$$\Delta G_T^0 = 9,25 - 800 \cdot 93,33 - 800 \cdot (-0,137 - 0,484 + 1,34) = -75229,9 \text{ Дж.}$$

Определим $\ln K_p$ и K_p по уравнению

$$K_p = - \frac{\Delta G_T^0}{RT} + \Delta \nu$$

где $\Delta \nu$ - изменение числа моль газообразных веществ.

$$\ln K_p = \frac{75229,9}{8,31 \cdot 800} + (1,5 - 1) \cdot \ln 101325 = 17,07$$

$$K_p = e^{17,07} = 2,5 \cdot 10^7 \text{ Па.}$$

Чтобы найти ΔS нам нужно вычислить тепловой эффект, т.к нам тепловой эффект здесь не известен. Найдем ΔH по закону Кирхгофа:

$$\Delta H_T = \Delta H_{r,298} + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c'}{T^2}) dT;$$

$$\Delta H_T = 9,25 - 0,38 \cdot (800-298) - \frac{1}{2} \cdot 3,075 \cdot 10^{-3} \cdot (800^2 - 298^2) - 6,055 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{298} \right) = 212,36 \text{ Дж};$$

$$\Delta S_T = \frac{75229,9 - 212,36}{800} = 93,77 \text{ Дж.}$$

Итак, $\Delta H > 0$ реакция протекает с поглощением тепла (эндотермический процесс); $\Delta S > 0$ реакция протекает упорядочено; $\Delta G < 0$ процесс протекает самопроизвольно, в прямом направлении.