Пример 9-1. Рассчитайте константу равновесия для реакции

$$CO_{(г)} + 2H_{2(г)} = CH_3OH_{(г)}$$

при 500 К. $\Delta_f G^o$ для CO(г) и CH_3OH(г) при 500 К равны –155.41 кДж·моль$^{-1}$ и –134.20 кДж·моль$^{-1}$ соответственно.

Решение. ΔG^o реакции:

$$\Delta_r G^o = \Delta_f G^o(CH_3OH) - \Delta_f G^o(CO) = -134.20 - (-155.41) = 1.21 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{21210}{8.3145 \cdot 500}\right) = 6.09 \cdot 10^{-3}.$$

Пример 9-2. Константа равновесия реакции

$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(г)}$$

равна $K_p = 1.64 \cdot 10^{-4}$ при 400 °С. Какое общее давление необходимо приложить к эквимолярной смеси N_2 и H_2, чтобы 10% N_2 превратилось в NH_3? Газы считать идеальными.

Решение. Пусть прореагировало α моль N_2. Тогда

	$N_{2(г)}$	$+ 3H_{2(г)}$	$= 2NH_{3(г)}$
Исходное количество:	1	1	0
Равновесное количество:	$1-\alpha$	$1-3\alpha$	2α (Всего: $2-2\alpha$)
Равновесная мольная доля:	$\frac{1-\alpha}{2-2\alpha}$	$\frac{1-3\alpha}{2-2\alpha}$	$\frac{2\alpha}{2-2\alpha}$

Следовательно,

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3} = \frac{4\alpha^2 (2-2\alpha)^2}{(1-\alpha)\cdot(1-3\alpha)^3}$$

и

$$K_p = K_x \cdot p^{-2} = \frac{4\alpha^2 (2-2\alpha)^2}{(1-\alpha)\cdot(1-3\alpha)^3 \, p^2}.$$

Подставляя $\alpha = 0.1$ в последнюю формулу, получаем

$$1.64 \cdot 10^{-4} = \frac{4 \cdot (0.1)^2 (1.8)^2}{(0.9)\cdot(0.7)^3 \, p^2},$$

откуда $p = 50.6$ бар.

Пример 9-3. Константа равновесия реакции

$$CO_{(г)} + 2H_{2(г)} = CH_3OH_{(г)}$$

при 500 К равна $K_p = 6.09 \cdot 10^{-3}$. Реакционная смесь, состоящая из 1 моль CO, 2 моль H_2 и 1 моль инертного газа (N_2) нагрета до 500 К и общего давления 100 бар. Рассчитайте состав равновесной смеси.

Решение. Пусть прореагировало α моль CO. Тогда

	$CO_{(г)}$	$+ 2H_{2(г)}$	$= CH_3OH_{(г)}$
Исходное количество:	1	2	0
Равновесное количество:	$1-\alpha$	$2-2\alpha$	α
Всего в равновесной смеси:	$3-2\alpha$ моль компонентов + 1 моль N_2 = $= 4-2\alpha$ моль		
Равновесная мольная доля:	$\frac{1-\alpha}{4-2\alpha}$	$\frac{2-2\alpha}{4-2\alpha}$	$\frac{\alpha}{4-2\alpha}$

Следовательно,

$$K_x = \frac{x_{CH_3OH}}{x_{CO} \cdot x_{H_2}^2} = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha)\cdot(2-2\alpha)^2},$$

$$K_p = K_x p^{-2} = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha)\cdot(2-2\alpha)^2 \cdot p^2}.$$

Таким образом,

$$6.09 \cdot 10^{-3} = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha)\cdot(2-2\alpha)^2 \cdot (100)^2}.$$

Решая это уравнение, получаем $\alpha = 0.732$. Мольные доли веществ в равновесной смеси равны:

$$x_{CH_3OH} = 0.288, \quad x_{CO} = 0.106, \quad x_{H_2} = 0.212 \quad \text{и} \quad x_{N_2} = 0.394.$$

Пример 9-4. Для реакции

$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(г)}$$

при 298 К $K_p = 6.0 \cdot 10^5$, а $\Delta_f H^0$ (NH_3) = –46.1 кДж·моль$^{-1}$. Оцените значение константы равновесия при 500 К.

Решение. Стандартная мольная энтальпия реакции равна

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(NH_3) = -92.2 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Согласно уравнению (9.18.б),

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) =$$

$$= \ln (6.0 \cdot 10^5) + \frac{-92200 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{8.314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{298 \text{ К}} - \frac{1}{500 \text{ К}}\right) = -1.73,$$

откуда $K_2 = 0.18$.

Отметим, что константа равновесия экзотермической реакции уменьшается с ростом температуры, что согласуется с принципом Ле Шателье.

Все константы равновесия – величины безразмерные. Введение размерности K_c в некоторых учебных пособиях связано с необходимостью указания концентрационной шкалы, выбранной за уровень отсчета свойств раствора (например, моль·л$^{-1}$ или моль·м$^{-3}$).

Выбор стандартного состояния компонентов раствора имеет свою специфику и при расчетах химических равновесий в биохимических системах. В физической химии за стандартное состояние компонентов обычно принимают состояние с единичной активностью. В биологии выбирают иные, *биохимические стандартные состояния*, которым соответствуют:

- pH = 7 (активность ионов водорода 10^{-7}, нейтральный раствор), активности остальных участников реакции в стандартном состоянии равны 1;
- pH = 7; активности всех участников реакции, кроме H_2O, равны 0.01, у воды

$$a = 1; \qquad a_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{p^\circ} = 0.2, \qquad a_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{p^\circ} = 0.05.$$

Иногда стандартизуют и активности ионов кальция и магния, но широкого распространения такая система стандартов не получила.

Константы равновесия определяются большей частью из значения функции Гиббса

$$\Delta G^0 = - RT \ln K^0_P.$$

Задачу расчета химического равновесия целесообразно разбить на две части: 1) расчет функции Гиббса при стандартных условиях; 2) пересчет полученного значения на интересующие нас условия.

Другой путь определения констант равновесия – через уравнение изобары

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

В данном случае необходимо знать константу хотя бы при одной температуре, например, определить ее по справочнику при 298 К через

$$K^0_{P,298} = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}.$$

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

а) Прямой расчет

ΔG^0 реакции при стандартных условиях для реакции

$$nN + mM = kK + dD$$

можно рассчитать по табличным данным о величинах $\Delta_f G^0$:

$$\Delta_r G^0 = \sum_{\text{прод.}} \nu_i \Delta_f G^0{}_i - \sum_{\text{исх.}} \nu_j \Delta_f G^0{}_j$$

Если этих данных нет (и для поверки) величину $\Delta_r G^0$ можно рассчитать через $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - 298\Delta_r S^0.$$

б) Косвенный расчет

Когда $\Delta_f G^0$ каких-либо компонентов интересующей реакции неизвестны, то расчет можно вести, если известны $\Delta_r G^0$ или константы равновесия каких-либо подходящих реакций:

Например, для реакции

$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (1)

$\Delta_r G^0_x$ можно рассчитать по значениям $\Delta_r G^0_1$ и $\Delta_r G^0_2$ для реакций

$2CO + O_2 = 2CO_2$ (2)

и

$2\,H_2 + O_2 = 2H_2O$ (3)

Первое уравнение равно половине разности между вторым и третьим. То же справедливо и для $\Delta_r G^0$ этих реакций:

$$\Delta_r G^0_1 = ½\,(\Delta_r G^0_2 - \Delta_r G^0_3).$$

Подставляя вместо $\Delta_r G^0$ их выражения через константы равновесия, получим:

$$RT\ln K^\circ_{P1} = ½(\,RT\ln K_{P2} - RT\ln K_{P3}),$$

$$K^\circ_{P1} = \sqrt{K^\circ_{P2}/K^\circ_{P3}}\,.$$

$$Ca(CO)_{3(тв.)} = CaO_{(тв.)} + CO_2,$$

константа равновесия которой, как было показано выше, выражается только через давление CO_2:

$$K_p^* = \tilde{P}_{CO_2}.$$

Давления насыщенных паров твердых $Ca(CO)_3$ и CaO невелики и близки друг другу, они взаимно сокращаются.

При температуре 298 К константа K_p^* может быть рассчитана по справочным данным, используя уравнение (1.139), из которого

$$K_p^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}},$$

$$\Delta_r G^o = \Delta_f G^o{}_{CO2} + \Delta_f G^o{}_{CaO} - \Delta_f G^o{}_{Ca(CO)3} =$$

$$= -394{,}37 + (-603{,}46) - (-1128{,}35) = 130{,}52 \text{ кДж}.$$

$$K_P^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = e^{-\frac{13052}{8,314 \cdot 298}} = 0,005.$$

Следовательно, равновесное приведенное давление CO_2 равно $\tilde{P}_{CO_2} = 0,005$ атм.

Реакция идет с выделением газа, $\Delta\nu = 1$. Если повысить давление в системе, то равновесие сместится в сторону обратного процесса, т.е. скорость прямого процесса понизится и одновременно увеличится скорость реакции

$$CaO_{(тв.)} + CO_2 \rightarrow Ca(CO)_{3(тв.)}.$$

Преимущественное протекание этой реакции будет сопровождаться понижением давления. Процесс будет идти до тех пор, пока не установится новое равновесное состояние, и давление вновь окажется равным 0,005 атм.

Если в реакции не происходит изменения числа молей газообразных веществ $\Delta\nu = 0$, то давление не оказывает влияния на положение равновесия и при изменении давления смещения равновесия не происходит.

Расчет ΔG

т

прямой

Приближенно

Считая $\Delta_r S$ постоянной величиной, не зависящей от температуры.

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_{298} - \Delta_r S_{298}(T - 298).$$

Точнее

Считая $\Delta_r S$ зависящей от температуры, но пренебрегая зависимостью теплоемкости от температуры (в расчете используют средние теплоемкости веществ). Необходимо вывести уравнение зависимости $\Delta_r S = f(T)$. Для этого используют формулу

$$\Delta_r S = \Delta_r S_{T1} + \int_{T_1}^{T} \frac{\Delta C_P}{T} dT.$$

Интегрирование ведут в пределах от некоторой T_1 (например, T_1 = 298 К) до переменной T

$$\Delta_r S = \Delta_r S_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_P}{T} dT,$$

$$\Delta_r S = \Delta_r S_{298} + \Delta C_P(\ln T - \ln 298).$$

Подставляют полученное уравнение в формулу для расчета функции Гиббса и интегрируют

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r G^0_{298} + (\Delta C_P - \Delta_r S_{298})(T - 298) - \Delta C_P\, T \cdot \ln\frac{T}{298}.$$

Расчет ΔG

T

точно

Через значения $\Delta_r S$ и $\Delta_r H$ при температуре T

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0,$$

где

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_P dT,$$

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_P}{T} dT.$$

Приближенно

Пренебрегая зависимостью теплоемкости от температуры (в расчете используют средние теплоемкости веществ)

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta C_P (T - 298),$$

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta C_P \ln \frac{T}{298}.$$

Точно

Учитывая зависимость теплоемкости от температуры

$$\Delta_r H_T = \Delta H_{r\,298}^0 + \int_{298}^{T} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2) dT = \Delta_r H_{298}^0 +$$

$$+ \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c'(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}).$$

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2}{T} dT = \Delta_r S_{298}^0 +$$

$$+ \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2}(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}).$$

Через уравнение изохоры

Используя уравнение изобары

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

$$\ln K_{P,T_2}^0 = \ln K_{P,T_1}^0 + \int_{T1}^{T2} \frac{\Delta_r H}{RT^2} dT.$$

Приближенно

Считая $\Delta_r H$ постоянной величиной, не зависящей от температуры

$$\ln K_{P,T_2}^0 = \ln K_{P,T_1}^0 + \frac{\Delta_r H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Необходимо знать константу хотя бы при одной температуре, например, 298 К

$$\ln K_{P,T}^0 = \ln K_{P,298}^0 + \frac{\Delta_r H}{R}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)$$

или

$$\ln K_{P,T}^0 = \frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta_r H}{R}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right).$$

Через уравнение изохоры

Точнее

Считая $\Delta_r H$ зависящей от температуры, но пренебрегая зависимостью теплоемкости от температуры (в расчете используют средние теплоемкости веществ). Необходимо вывести уравнение зависимости $\Delta_r H = f(T)$. Для этого используют формулу

$$\Delta_r H = \Delta_r H_{T1} + \int_{T1}^{T} \Delta C_p dT .$$

Интегрирование ведут в пределах от некоторой T_1 (например, T_1 = 298 К) до переменной T

$$\Delta_r H = \Delta_r H_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT ,$$

$$\Delta_r H = \Delta_r H_{298} + \Delta C_p T - \Delta C_p 298 .$$

Подставляют полученное уравнение в формулу для расчета логарифма константы и интегрируют

$$\ln K^0_{P,T_2} = \ln K^0_{P,T_1} + \int_{T1}^{T2} \frac{\Delta_r H_{298} + \Delta C_p T - \Delta C_p 298}{RT^2} dT .$$