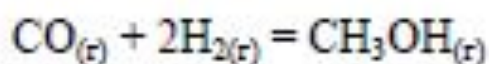


Пример 9-1. Рассчитайте константу равновесия для реакции



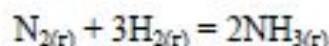
при 500 К. $\Delta_f G^\circ$ для $\text{CO}_{(г)}$ и $\text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$ при 500 К равны -155.41 кДж·моль $^{-1}$ и -134.20 кДж·моль $^{-1}$ соответственно.

Решение. ΔG° реакции:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}) = -134.20 - (-155.41) = 1.21 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

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

Пример 9-2. Константа равновесия реакции



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

	$\text{N}_{2(g)}$	$+ 3\text{H}_{2(g)}$	$= 2\text{NH}_{3(g)}$
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,

$$K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3} = \frac{4\alpha^2 (2 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha) \cdot (1 - 3\alpha)^3}$$

и

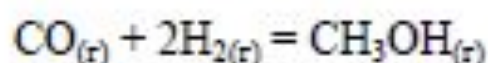
$$K_p = K_x p^{-2} = \frac{4\alpha^2 (2 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha) \cdot (1 - 3\alpha)^3 p^2}$$

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



при 500 К равна $K_p = 6.09 \cdot 10^{-3}$. Реакционная смесь, состоящая из 1 моль CO, 2 моль H₂ и 1 моль инертного газа (N₂) нагрета до 500 К и общего давления 100 бар. Рассчитайте состав равновесной смеси.

Решение. Пусть прореагировало α моль CO. Тогда

	$\text{CO}_{(г)}$	$+ 2\text{H}_{2(г)}$	$= \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$
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,

$$K_x = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2}^2} = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (2-2\alpha)^2},$$

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

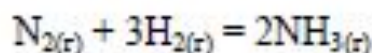
Таким образом,

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

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

$$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.288, \quad x_{\text{CO}} = 0.106, \quad x_{\text{H}_2} = 0.212 \quad \text{и} \quad x_{\text{N}_2} = 0.394.$$

Пример 9-4. Для реакции



при 298 К $K_p = 6.0 \cdot 10^5$, а $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -46.1$ кДж·моль⁻¹. Оцените значения константы равновесия при 500 К.

Решение. Стандартная мольная энтальпия реакции равна

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -92.2 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Согласно уравнению (9.18.6),

$$\begin{aligned} \ln K_2 &= \ln K_1 + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \\ &= \ln (6.0 \cdot 10^5) + \frac{-92200 \text{ Дж·моль}^{-1}}{8.314 \text{ Дж·К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{298 \text{ К}} - \frac{1}{500 \text{ К}} \right) = -1.73, \end{aligned}$$

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:

- рН = 7 (активность ионов водорода 10^{-7} , нейтральный раствор), активности остальных участников реакции в стандартном состоянии равны 1;
- рН = 7; активности всех участников реакции, кроме H₂O, равны 0.01, у воды

$$a = 1; \quad a_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} = 0.2, \quad a_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} = 0.05.$$

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

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p^0$$

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

$$K_{p, 298}^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \ln \frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = \frac{\Delta_r U^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

а) Прямой расчет

ΔG^0 реакции при стандартных условиях для реакции
 $nN + mM = kK + dD$

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

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

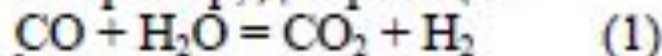
Если этих данных нет (и для проверки) величину $\Delta_r G^0$ можно рассчитать через $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$:

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

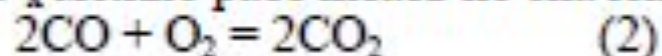
б) Косвенный расчет

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

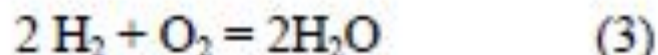
Например, для реакции



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



и



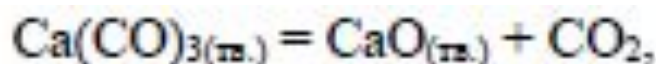
Первое уравнение равно половине разности между вторым и третьим. То же справедливо и для $\Delta_r G^0$ этих реакций:

$$\Delta_r G^0_1 = \frac{1}{2} (\Delta_r G^0_2 - \Delta_r G^0_3).$$

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

$$RT \ln K^0_{p1} = \frac{1}{2} (RT \ln K_{p2} - RT \ln K_{p3}),$$

$$K^0_{p1} = \sqrt{K_{p2} / K_{p3}}.$$



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

$$K_p^* = \tilde{P}_{\text{CO}_2}.$$

Давления насыщенных паров твердых $\text{Ca}(\text{CO})_3$ 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

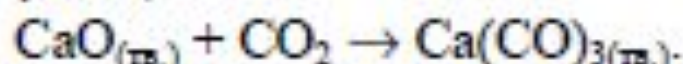
$$K_p^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}},$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \Delta_f G^0_{\text{CO}_2} + \Delta_f G^0_{\text{CaO}} - \Delta_f G^0_{\text{Ca}(\text{CO})_3} = \\ &= -394,37 + (-603,46) - (-1128,35) = 130,52 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

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

Следовательно, равновесное приведенное давление CO_2 равно $\tilde{P}_{\text{CO}_2} = 0,005$ 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



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

T

прямой

Приблизженно

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

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

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

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r G_{298}^0 + (\Delta C_p - \Delta_r S_{298})(T - 298) - \Delta C_p T \cdot \ln \frac{T}{298}.$$

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

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' / T^2) dT = \Delta_r H_{298}^0 +$$
$$+ \Delta a (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' / T^2}{T} dT = \Delta_r S_{298}^0 +$$
$$+ \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b (T - 298) + \frac{\Delta c}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right).$$

Через уравнение
изохоры

Используя уравнение изобары

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

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

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

$$\Delta_r H = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT .$$

Интегрирование ведут в пределах от некоторой T_1 (например, $T_1 = 298 \text{ K}$) 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

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