

## Пример 1.

Рассчитать  $K_p$  и  $K_c$  реакции  $C_{(к)} + CO_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)}$

при 298 К и 1000 К. Сделайте вывод о выходе продукта реакции и предскажите знак энтальпии реакции.

**Решение.**

$$K_p = \frac{P_{CO_{\text{РАВН}}}^2}{P_{CO_2_{\text{РАВН}}}}; \quad K_c = \frac{C_{CO_{\text{РАВН}}}^2}{C_{CO_2_{\text{РАВН}}}}$$

$$\Delta_r G^0_T = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = \exp(-\Delta_r G^0_T / RT)$$

$$\Delta_r G^0_{298} = 120,15 \text{ кДж}; \quad \Delta_r G^0_{1000} = -3,16 \text{ кДж}$$

$$K_{p298} = \exp(-120 \cdot 10^3 / 8,31 \cdot 298) = \exp(-48,5) = 8 \cdot 10^{-22};$$

$$K_{p1000} = \exp(+3160 / 8,31 \cdot 1000) = \exp(0,38) = 1,46.$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta v}} = \frac{1,46}{0,082 \times 1000} = 0,018 \quad \Delta v = 2 - 1 = 1$$

- При 298 К –  $K_p \rightarrow 0 \Rightarrow$  в равновесной смеси практически отсутствуют продукты и  $\Rightarrow$  смещение в сторону исходных веществ.
- При 1000 К –  $K_p > 1 \Rightarrow$  в равновесной смеси начинают преобладать продукты, их выход растет с увеличением  $T$ , т. к.  $\Delta_r H^0 > 0$

С увеличением температуры выход продуктов увеличивается

**С увеличением температуры выход продуктов увеличивается**

***Т. к. с увеличением температуры  $K_p$  увеличивается, то как следует из изобары Вант-Гоффа,***

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

***энтальпия реакции положительная величина.***

## Пример2.

Для реакции:  $A_{(г)} \rightleftharpoons 2B_{(г)}$  ( $P, T - \text{const}$ )  
при 400 К -  $K_p = 0,02$ , при 600 К -  $K_p = 4,00$   
Определить  $\Delta_r H^0_{298}$ ,  $\Delta_r S^0_{298}$  и  $K_p$  при 800 К.

**Решение.**

Пусть  $\Delta_r H^0$  и  $\Delta_r S^0$  не зависят от температуры.

Составим систему из 2-х уравнений при разных  $T$ :

$$\begin{cases} \Delta_r G^0_{T1} = \Delta_r H^0_{298} - T_1 \Delta_r S^0_{298} = -RT_1 \ln K_{p1} \\ \Delta_r G^0_{T2} = \Delta_r H^0_{298} - T_2 \Delta_r S^0_{298} = -RT_2 \ln K_{p2} \end{cases}$$

Пусть:  $\Delta_r H^0_{298} = x$   
 $\Delta_r S^0_{298} = y$

$$\begin{cases} x - 400y = -8,31 \cdot 400 \ln 0,022 \\ x - 600y = -8,31 \cdot 600 \ln 4 \end{cases}$$

$$x = \Delta_r H^0_{298} = 52833 \text{ Дж}$$

$$y = \Delta_r S^0_{298} = 99,575 \text{ Дж/К.}$$

$$\ln \frac{K_{800}}{K_{400}} = \ln \frac{K_{800}}{0,02} = \frac{52833}{8,31} \left( \frac{1}{400} - \frac{1}{800} \right) = 7,95;$$

$$K_{800} = 56,55$$

### Пример 3.

Определите равновесное давление  $\text{CO}_2$  при  $T = 990\text{K}$  в реакции  $\text{CaCO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$

**Решение.**

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

Считаем, что  $\Delta_r H^0$  и  $\Delta_r S^0$  от  $T$  не зависят:

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_{298} - T\Delta_r S^0_{298} = -RT \ln K_p$$

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298, \text{CaO}} + \Delta_f H^0_{298, \text{CO}_2} - \Delta_f H^0_{298, \text{CaCO}_3} = 178,1 \text{ кДж};$$

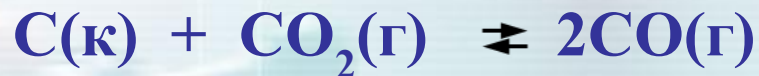
$$\Delta_r S^0_{298} = S^0_{298, \text{CaO}} + S^0_{298, \text{CO}_2} - S^0_{298, \text{CaCO}_3} = 160,5 \text{ Дж/К}$$

$$178,1 \cdot 10^3 - 990 \cdot 160,5 = -8,31 \cdot 990 \ln K_p \Rightarrow K_p = 0,1$$

$$K_p = p_{\text{CO}_2} / 10^5 = 0,1 \Rightarrow p_{\text{CO}_2} = 10^4 \text{ Па}$$

## Пример 4.

Определить равновесный состав системы



при  $T = 1000 \text{ К}$ ,  $P_{\text{общ}} = 2 \text{ атм}$ ,  $n_{\text{исх CO}_2} = 5 \text{ моль}$

**Решение.**

Рассчитаем константу равновесия при 1000К:

$$K_p = \exp(-\Delta G_T^0 / RT)$$

Энергию Гиббса при 1000К

$$K_{p1000} = \exp(+3160 / 8,31 \cdot 1000) = \exp(0,38) = 1,46$$



Составим таблицу материального баланса:

Компонент	C	CO <sub>2</sub>	2CO
C <sub>исх</sub> , моль	-	5	0
ΔC, моль	-	x	2x
C <sub>равн</sub> , моль	-	5 - x	0 + 2x

$$K_p = \frac{n_{CO}^2}{n_{CO_2}} \cdot \frac{p}{n_{CO} + n_{CO_2}} = \frac{(2x)^2}{5-x} \cdot \frac{2}{5-x+2x} = 1,46$$

$$x = 1,7 \text{ моль}$$

при равновесии:  $n(\text{CO}_2) = 5 - x = 5 - 1,7 = 3,3$  моль  
 $n(\text{CO}) = 2x = 2 \cdot 1,7 = 3,4$  моль

## Пример 5.

Определить  $C_{\text{равновесные}}$   $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  для реакции



при  $T = 1000 \text{ К}$ .  $V_{\text{сосуда}} = 2 \text{ л}$ ,  $m_{\text{исходная}}(\text{CO}_2) = 44 \text{ г}$ ,

На сколько изменится давление в системе при равновесии по сравнению с исходным.

**Решение.**

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{44}{44 \cdot 2} = 0,5 \text{ моль/л}; \quad K_C^{1000} = 0,018$$

( из примера

Таблица материального баланса:

Компонент	C	$\text{CO}_2$	2CO
$C_{\text{исх}}$ , моль/л	–	0,5	0
$\Delta C$ , моль/л	–	$x$	$2x$
$C_{\text{равн}}$ , моль/л	–	$0,5 - x$	$2x$

$$K_c = C_{CO} / C_{CO_2}$$

$$K_c = \frac{(2x)^2}{0,5 - x} = 0,018. \quad x = 0,0387 \text{ моль/л}$$

$$C_{CO \text{ равн}} = 2 \cdot 0,0387 = 0,0774 \text{ моль/л}$$

$$C_{CO_2 \text{ равн}} = 0,5 - 0,0387 = 0,4613 \text{ моль/л}$$

$$P_0 = cRT = 0,5 \cdot 0,082 \cdot 1000 = 41 \text{ атм}$$

$$P_{\text{равн}} = (0,5 - x + 2x)RT = 44,173 \text{ атм} \Rightarrow \Delta P = 3,173 \text{ атм}$$

## Пример 6.

Как увеличить выход продуктов реакции



**Решение.**

Повысить выход продукта CO  $\Rightarrow$  равновесие сместить вправо:

а)  $\uparrow T_{\text{системы}}$ , т. к.  $\Delta_r H^0_{298} > 0$ ;

б)  $\downarrow P_{\text{системы}}$ , т. к. прямая реакция идет с увеличением числа молей газообразных веществ;

в)  $\uparrow P_{\text{CO}_2}$  и  $\downarrow P_{\text{CO}}$  (выводить из сферы реакции).