Пример 1.

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

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

Решение.

$$K_p = \frac{P^2_{CO_{РАВН}}}{P_{CO_{2РАВН}}}; \qquad K_c = \frac{C^2_{CO_{РАВН}}}{C_{CO_{2РАВН}}}$$

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

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

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

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

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

$\Delta\nu = 2 - 1 = 1$

- При 298 К – $K_p \rightarrow 0$ ⇒ в равновесной смеси практически отсутствуют продукты и ⇒ смещение в сторону исходных веществ.

- При 1000 К – $K_p > 1$ ⇒ 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 – 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: $\Delta_r H^0_{298} = x$

$\Delta_r S^0_{298} = y$

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

$x = \Delta_r H^0_{298} = 52833$ Дж

$y = \Delta_r S^0_{298} = 99{,}575$ 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 CO_2 при T = 990К в реакции $CaCO_3(к) \square CaO(к) + CO_2(г)$

Решение.

$$K_p = p_{CO2},$$

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

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_{298} - T\Delta_r S_0^{298} = -RT \ln K_p$$

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298,\,CaO} + \Delta_f H^0_{298,\,CO2} - \Delta_f H^0_{298,CaCO3} = 178{,}1 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r S^0_{298} = S^0_{298,CaO} + S^0_{298,CO2} - S^0_{298,CaCO3} = 160{,}5 \text{ Дж/К}$$

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

$$K_p = p_{CO2} / 10^5 = 0{,}1 \quad \Rightarrow \quad p_{CO2} = 10^4 \text{ Па}$$

Пример 4.

Определить равновесный состав системы

$$C(к) + CO_2(г) \rightleftarrows 2CO(г)$$

при Т = 1000 К , $P_{общ}$ = 2 атм, $n_{исх\ CO2}$ = 5 моль

Решение.

Рассчитаем константу равновесия при 1000К:

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

Энергию Гиббса при 1000К

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

Составим таблицу материального баланса:

Компонент	C	CO_2	2CO
$C_{исх}$, моль	-	5	0
ΔC, моль	-	x	$2x$
$C_{равн}$, моль	-	$5 - x$	$0 + 2x$

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

$x = 1,7$ моль

при равновесии: $n(CO_2) = 5 - x = 5 - 1,7 = 3,3$ моль

$n(CO) = 2x = 2 \cdot 1,7 = 3,4$ моль

Пример 5.

Определить $C_{равновесные}$ CO_2 и CO для реакции

$$C(к) + CO_2(г) \square 2CO(г)$$

при T = 1000 К . $V_{сосуда}$ = 2л, $m_{исходная}$ (CO_2) = 44г,

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

Решение.

$$C_{CO_2} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{44}{44 \cdot 2} = 0{,}5 \text{ моль/л}; \qquad K_C^{1000} = 0{,}018$$

(из примера

Таблица материального баланса:

Компонент	C	CO_2	2CO
$C_{исх}$, моль/л	–	0,5	0
ΔC, моль/л	–	x	$2x$
$C_{равн}$, моль/л	–	$0{,}5 - x$	$2x$

$$K_c = C_{co} / C_{co2}$$

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

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

$$C_{\text{CO2равн}} = 0,5 - 0,0387 = 0,4613 \text{ моль/л}$$

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

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

Пример 6.

Как увеличить выход продуктов реакции

$$C(к) + CO_2(г) \square 2CO(г)?$$

Решение.

Повысить выход продукта CO ⇒ равновесие сместить вправо:

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

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

в) ↑ P_{CO_2} и ↓ P_{CO} (выводить из сферы реакции).