

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.

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

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

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

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

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

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

- 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 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:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_0^{298} = -RT \ln K_p$$

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

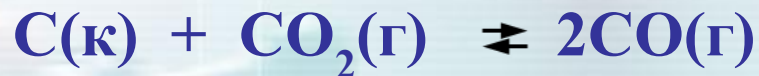
$$\Delta_r S^0_{298} = S^0_{298, \text{CaO}} + S^0_{298, \text{CO}_2} - S^0_{298, \text{CaCO}_3} = 160,5 \text{ Дж/К}$$

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

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

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 ₂	2CO
C_{исх} , моль	-	5	0
ΔC , моль	-	<i>x</i>	2 <i>x</i>
C_{равн} , моль	-	5 - <i>x</i>	0 + 2 <i>x</i>

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

$$x = 1,7 \text{ моль}$$

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 $C_{\text{равновесные}}$ CO_2 и 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	CO ₂	2CO
$C_{\text{исх}}$, моль/л	–	0,5	0
ΔC , моль/л	–	x	$2x$
$C_{\text{равн}}$, моль/л	–	$0,5 - x$	$2x$

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

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

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

$$C_{CO2 \text{ равн}} = 0,5 - 0,0387 = 0,4613 \text{ моль/л}$$

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

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

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).