

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКОЕ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ) РАВНОВЕСИЕ

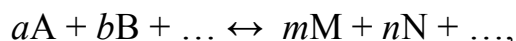
Учебное пособие

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2016

СОДЕРЖАНИЕ

1. Константа химического равновесия	4
2. Влияние на равновесие внешних воздействий. Принцип Ле Шателье	14
3. Свободная энергия химического процесса и константа равновесия.....	20
4. Упражнения	24
5. Библиографический список	28

В общем виде для реакции



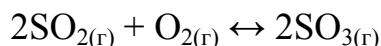
достигнувшей состояния равновесия, константа равновесия записывается следующим образом:

$$K_c = \frac{c_M^m \cdot c_N^n \dots}{c_A^a \cdot c_B^b \dots}, \quad \text{или} \quad K_c = \frac{[M]^m \cdot [N]^n \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \dots}, \quad (4)$$

где в числителе – произведение концентраций продуктов реакции в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам, а в знаменателе – аналогичное произведение концентраций исходных веществ*.

Следует подчеркнуть, что в выражении константы равновесия фигурируют *равновесные концентрации* реагирующих веществ, в то время как в кинетических уравнениях (2) записываются *неравновесные (переменные) концентрации* этих же веществ.

Представленная в формуле (4) константа K_c имеет размерность $(\text{моль/л})^{\Delta n}$, где $\Delta n = (m + n + \dots) - (a + b + \dots)$, то есть Δn равно изменению числа молей в результате реакции $aA + bB + \dots \leftrightarrow mM + nN + \dots$. Например, для реакции



константа K_c запишется в виде

$$K_c = \frac{c_{\text{SO}_3}^2}{c_{\text{SO}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}.$$

В этой реакции $\Delta n = 2 - 3 = -1$, и поэтому размерность K_c будет $(\text{моль/л})^{-1}$, или л/моль.

Вид уравнения (3) и его обобщенная форма (4) получены в предположении, что химическая реакция протекает в одну стадию. Однако из этого предположения вовсе не следует, будто бы закон действующих масс в виде (3) и (4) выполняется только для одностадийных реакций. Напротив, форма (3) и (4) остается в силе для реакций *с любым числом элементарных стадий*. Дело в том, что константа химического равновесия – термодинамическая величина. Следовательно, равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции определяют не механизм превращения, а общие условия термодинамического равновесия. Не зависит положение равнове-

* Для обозначения равновесных концентраций веществ, помимо символа c , используют квадратные скобки: $[M]$, $[N]$, Если обозначаются неравновесные концентрации, то берется символ c .

сия и от того, с какой стороны оно достигнуто, то есть было начальное состояние системы смесью исходных веществ или смесью продуктов реакции.

Для лучшего понимания вышесказанного уместно провести аналогию равновесия в химическом реакторе с равновесием в механике (рис. 1). Шарик в желобе обладает минимальной потенциальной энергией $U_{\text{равн}}$ при его координате $x_{\text{равн}}$. В любых других положениях он имеет большее значение U и скатывается в нижнюю точку желоба, причем вне зависимости от первоначальной координаты x . При движении реакции к положению равновесия ситуация аналогичная, только вместо механической координаты x нужно использовать степень завершенности реакции, а вместо потенциальной энергии U – энергию Гиббса G (если $p, T = \text{const}$).

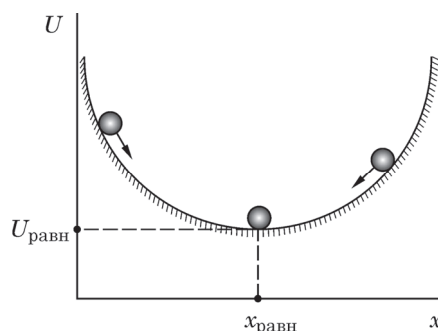


Рис. 1. Шарик в желобе – механическая аналогия химического равновесия

В качестве примера, поясняющего сказанное, приведем реакцию синтеза аммиака из простых веществ: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$. На рис. 2,а показано изменение концентраций реагентов в ходе химической реакции. В начальный момент молярные концентрации водорода и азота находятся в соотношении 3:1. С течением времени τ это соотношение, естественно, сохраняется, но концентрации водорода и азота уменьшаются (соответственно уменьшаются и их парциальные давления), а концентрация аммиака возрастает. Следует обратить внимание на наклон кинетических кривых: наклон кривой для водорода вдвое выше наклона кривой для азота в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции (на 1 моль азота расходуется 3 моль водорода).

Изменение концентраций (парциальных давлений) веществ системы происходит до определенного момента τ_0 . На рис. 2,а кривые в начале взаимодействия соответствуют неравновесным концентрациям. К моменту времени τ_0 достигается равновесие и концентрации всех трех веществ перестают изменяться (кривые переходят в прямые, параллельные оси времени). Данные концентрации называются *равновесными*, и именно их значения входят в выражение константы равновесия (4).

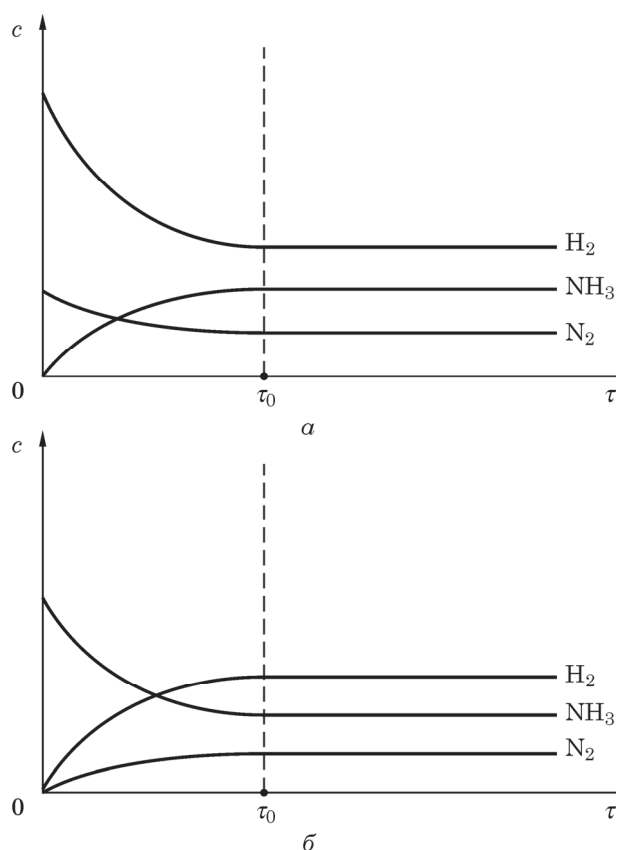


Рис. 2. Кинетические кривые процесса синтеза аммиака (а) и распада аммиака (б).
В случае (а) исходная система содержит смесь H_2 и N_2 в молярном отношении 3:1;
в случае (б) – исходная система состоит только из NH_3

На рис. 2,б приведены кинетические кривые разложения аммиака на водород и азот. Со временем система тоже приходит в равновесие с теми же равновесными концентрациями, как и на рис. 2,а. Таким образом, величины равновесных концентраций веществ не зависят от того, с какой стороны система пришла в состояние равновесия: от начального состояния смеси водорода и азота или от продукта их взаимодействия – аммиака.

Покажем независимость константы равновесия от механизма (пути реакции) на следующем примере. Допустим, реакция между реагентами А и В протекает в две стадии с образованием промежуточных веществ Е и F:

1. $A + B \leftrightarrow E + F$;
2. $E + F \leftrightarrow C + D$.

Если реакция в целом достигла состояния равновесия, то и каждая ее стадия пришла в состояние равновесия. Скорости прямой и обратной реакций для каждой стадии записываются в виде:

$$\begin{aligned}\vec{v}_1 &= \vec{k}_1 c_A c_B, \\ \vec{v}_2 &= \vec{k}_2 c_E c_F, \\ \vec{v}_3 &= \vec{k}_3 c_E c_F,\end{aligned}$$

$$\bar{v}_4 = \bar{k}_4 c_C c_D.$$

В состоянии равновесия первой стадии имеем

$$\bar{k}_1 c_A c_B = \bar{k}_2 c_E c_F,$$

откуда

$$\frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_2} = \frac{c_E c_F}{c_A c_B}. \quad (5)$$

Для состояния равновесия второй стадии

$$\bar{k}_3 c_E c_F = \bar{k}_4 c_C c_D,$$

откуда

$$\frac{\bar{k}_3}{\bar{k}_4} = \frac{c_C c_D}{c_E c_F}. \quad (6)$$

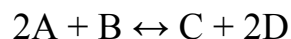
Умножая равенство (5) на равенство (6), получим

$$\frac{\bar{k}_1 \bar{k}_3}{\bar{k}_2 \bar{k}_4} = \frac{c_E c_F c_C c_D}{c_A c_B c_E c_F} = \frac{c_C c_D}{c_A c_B} = K.$$

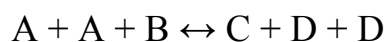
Следовательно, константа равновесия не зависит от пути реакции (стадийности процесса).

Из приведенного примера следует, что в состоянии равновесия промежуточные продукты Е и F могут быть исключены из рассмотрения. Это является характерным свойством любых равновесий.

Теперь покажем, каким образом стехиометрические коэффициенты химической реакции становятся показателями степени в уравнении константы равновесия. Запишем уравнение реакции



в развернутой форме



и напомним выражение константы равновесия для этого уравнения

$$K = \frac{c_C c_D c_D}{c_A c_A c_B} = \frac{c_C c_D^2}{c_A^2 c_B}.$$

Отсюда следует общий вид уравнения константы равновесия (4).

Величина константы равновесия не зависит от тех концентраций исходных веществ и продуктов реакции, которые устанавливаются в равновесной системе. Допустим, что константа равновесия реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ при некоторой температуре равна

$$K = \frac{c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{H}_2}^3 c_{\text{N}_2}} = 9 \text{ (моль/л)}^{-2}.$$

Допустим, что в равновесную систему добавили дополнительное количество водорода. Как реакционная система отреагирует на это изменение? Очевидно, произойдет дальнейшее взаимодействие водорода с азотом и образуется дополнительное количество аммиака. Но по достижении равновесия соотношение c_{H_2} , c_{N_2} и c_{NH_3} останется таким, что числитель и знаменатель изменятся в одно и то же число раз, и константа равновесия K останется прежней. Таким образом, при установлении равновесия в системе константа равновесия определяет соотношение между концентрациями всех веществ, но сама она остается постоянной.

Для гомогенных реакций в газовой фазе при небольших давлениях веществ, подчиняющихся законам идеальных газов, вместо концентраций удобнее пользоваться величинами соответствующих парциальных давлений. При использовании молярных концентраций константу равновесия обозначают символом K_c , а при пересчете на парциальные давления ее обозначают K_p . Связь между K_p и K_c находят, пользуясь уравнением состояния идеального газа $pV = nRT$:

$$p = \frac{n}{V} RT = cRT,$$

где $\frac{n}{V} = c$ – молярная концентрация газа. Найденное соотношение между давлением и молярной концентрацией газа позволяет установить связь между K_p и K_c :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad (7)$$

где Δn – изменение числа молей газа в ходе реакции, то есть разность между числом молей газообразных продуктов и числом молей газообразных реагентов. Например, константа равновесия K_c реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ при 700 К равна $2,70 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/м}^3)^{-2} = 0,270 \text{ (моль/л)}^{-2}$. В ходе реакции из 4 молей газообразных реагентов образуются 2 моля газообразных продуктов, то есть $\Delta n = 2 - 4 = -2$. Подставим в уравнение (7) значения $\Delta n = -2$, $R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ и $T = 700 \text{ К}$. В результате получим: