

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Лабораторная работа №4

Химическое равновесие.

1. Состояние **химического равновесия**

Обратимая реакция, протекающая в любой системе при постоянной температуре



характеризуется наступлением состояния **истинного** химического равновесия. В этом состоянии выполняется (по определению) условие неизменности во времени молярных концентраций реагентов и продуктов, называемы **равновесными концентрациями**.

В отличие от молярной концентрации некоторого вещества В (c_B) в любом неравновесном состоянии системы равновесная концентрация того же вещества обозначается квадратными скобками [В].

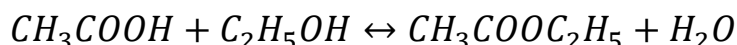
Для обратимой химической реакции, протекающей при некоторой температуре, устанавливаются любые, но **постоянные** равновесные концентрации [А], [В], [С], [D]. Они не зависят друг от друга, а **определяются только положением состояния равновесия**.

В соответствии с **законом действующих масс** состояние равновесной химической системы характеризуется **константой равновесия**:

$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \text{const} = f(T) \quad (5.2)$$

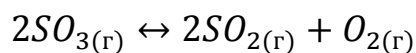
где $a=\nu_A$; $b=\nu_B$; $c=\nu_C$; $d=\nu_D$

Выражение (5.2) позволяет рассчитать K_C по известным равновесным концентрациям всех веществ **гомогенной газофазной** реакции (5.1), а также для **гомогенной реакции в растворе**, например



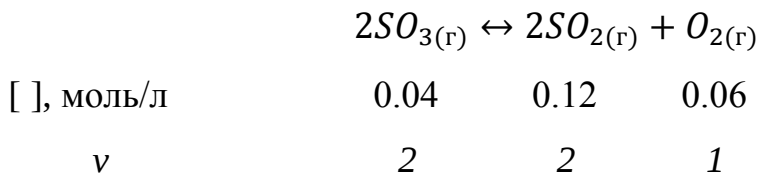
или концентрацию одного из веществ по известным равновесным концентрациям остальных веществ и K_C .

Пример 1. При некоторой температуре в системе



равновесные концентрации веществ равны соответственно 0,04, 0,12 и 0,06 моль/л. Рассчитать K_c реакции.

Решение



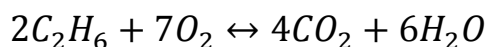
$$K_c = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{0.12^2 \cdot 0.06}{0.04^2} = 0.54$$

Ответ. Для данной реакции $K_c = 0,54$.

Если по условию задачи известна равновесная концентрация только одного продукта из нескольких, то перед расчетом K_c необходимо вычислить незаданные равновесные концентрации продуктов по выражению

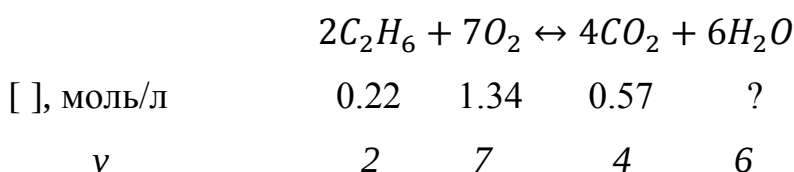
$$[C]/\nu_C = [D]/\nu_D$$

Пример 2. При некоторой температуре в системе



равновесные концентрации C_2H_6 , O_2 и CO_2 составили соответственно 0,22, 1,34 и 0,57 моль/л. Рассчитать K_c реакции.

Решение



$$K_c = \frac{[CO_2]^4 \cdot [H_2O]^6}{[C_2H_6]^3 \cdot [O_2]^7} = \frac{[CO_2]^4}{[C_2H_6]^3 \cdot [O_2]^7} \cdot \left(\frac{[CO_2] \cdot \nu[H_2O]}{\nu[CO_2]} \right)^6$$

$$= \frac{0.57^4}{0.22^2 \cdot 1.34^7} \cdot \left(\frac{0.57 \cdot 6}{4} \right)^6 = 0.11$$

Ответ. Для данной реакции $K_c = 0,11$.

Для гетерогенных реакций, в которых при данной температуре среди реагентов и продуктов присутствуют (помимо газов) отдельные фазы твердых и жидких веществ, равновесные концентрации твердых и жидких веществ в

выражение для константы равновесия не входят ввиду их постоянства во всей области существования данных агрегатных состояний этих веществ.

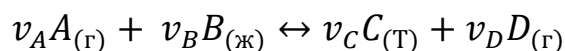
Действительно, равновесная концентрация некоторого жидкого вещества В или твердого вещества С есть отношение их плотности (ρ_B или ρ_C) к молярной массе (M_B или M_C):

$$[B_{(ж)}] = \frac{n_B}{V_B} = \frac{m_B/M_B}{m_B/\rho_B} = \frac{\rho_B}{M_B} = const$$

$$[C_{(ж)}] = \frac{n_C}{V_C} = \frac{m_C/M_C}{m_C/\rho_C} = \frac{\rho_C}{M_C} = const$$

поэтому концентрации $B_{(ж)}$ и $C_{(т)}$ **постоянны** и не зависят от присутствующего количества этих веществ в реакции.

Для некоторой гетерогенной обратимой реакции выражение для константы равновесия имеет вид



$$K_C = \frac{[D]^d}{[A]^a} = const = f(T)$$

Состояние истинного равновесия в химической системе (5.1) называют также динамическим, поскольку в ней протекает двусторонняя реакция в прямом направлении (А и В - реагенты, С и D - продукты) и обратном (А и В - продукты, С и D - реагенты). Кроме того, подход к состоянию равновесия при некоторой температуре может осуществляться как в прямом, так и в обратном направлении (рис. 5.1, поля 1 и 2). При этом кривые зависимости соотношения неравновесных концентраций веществ (составлено аналогично выражению 5.2) от времени сходятся в точке, отвечающей (по оси абсцисс) значению K_C для данной реакции.

В реакции (5.1), протекающей в прямом направлении, значения $[C]$ и $[D]$ будут максимальными концентрациями продуктов, а $[A]$ и $[B]$ минимальными остаточными концентрациями реагентов. Следовательно, K_C фактически

определяет равновесный (максимально возможный в данных условиях) выход каждого продукта.

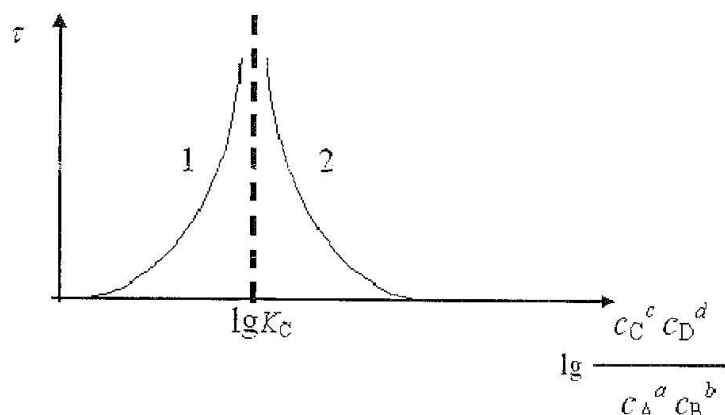


Рис. 5.1. Подход к состоянию равновесия для реакции
 $\nu_A A_{(г)} + \nu_B B_{(г)} \rightleftharpoons \nu_C C_{(г)} + \nu_D D_{(г)}; K_c$
 при $T = \text{const}$ в прямом (поле 1) и обратном (поле 2) направлениях

Равновесный выход продукта отношение количества продукта в состоянии равновесия обратимой реакции ($\eta_{\text{равн}}$) к стехиометрическому количеству этого продукта в той же, но необратимой реакции ($\eta_{\text{стех}}$) или отношение соответствующих концентраций. Так, для реакции (5.1) имеем:

$$\eta_C = \frac{\eta_{\text{равн.}C}}{\eta_{\text{стех.}C}} = \frac{[C]}{C_{\text{стех.}C}} \text{ и } \eta_C = \frac{\eta_{\text{равн.}C}}{\eta_{\text{стех.}D}} = \frac{[D]}{C_{\text{стех.}D}}$$

Если значение K_c велико, то произведение $[C]^c \cdot [D]^d$ много больше произведения $[A]^a \cdot [B]^b$, т. е. в системе преобладает прямое направление реакции и равновесные концентрации продуктов намного больше, чем равновесные концентрации реагентов, а потому выход продуктов С и D велик.

Аналогично при очень малом значении K_c преобладает обратное направление реакции и выход продуктов С и D прямой реакции незначителен.

При $K_c \sim 1$ преобладание прямого и обратного направления реакции отсутствует.

В расчетных задачах этого раздела предполагается, что подход к состоянию равновесия обратимой реакции осуществляется за счет ее прямого направления. В начальный момент реакции, протекающей по реакции (5.1), концентрации газообразных реагентов имеют некоторые (любые заданные) значения C_{0A} и C_{0B} , а концентрации газообразных продуктов равны нулю (C_{0C}

$= c_{OD} = 0$).

Если в реакции участвуют жидкие и твердые вещества, то считается, что они полностью нелетучие и потому не имеют никакой концентрации в газовой фазе.

При протекании реакции в прямом направлении до состояния равновесия происходит уменьшение концентраций газообразных реагентов и увеличение концентраций газообразных продуктов, определяемые по закону сохранения выражениями:

для реагентов $\Delta c_A = c_{0A} - [A]$, $\Delta c_B = c_{0B} - [B]$

для продуктов $\Delta c_C = c_{0C} - [C] = 0 + [C] = [C]$

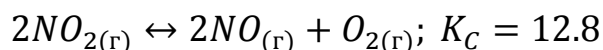
$\Delta c_D = c_{0D} - [D] = 0 + [D] = [D]$

В соответствии со стехиометрией реакции (5.1) имеем:

$$\Delta c_A / \nu_A = \Delta c_B / \nu_B = \Delta c_C / \nu_C = \Delta c_D / \nu_D = \text{const} = f(T)$$

Эти выражения позволяют рассчитать равновесные концентрации веществ по начальным концентрациям реагентов при известном значении K_c (и наоборот).

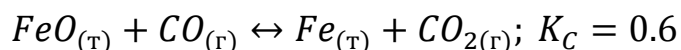
Задача №1. При некоторой температуре в системе



равновесная концентрация O_2 составила 0,2 моль/л. Определите начальную концентрацию реагента.

Ответ. Начальная концентрация NO_2 была равна 0,45 моль/л.

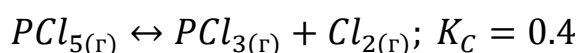
Задача №2. При $T = \text{const}$ рассчитайте равновесные концентрации газообразных веществ в системе



если начальная концентрация CO составляла 0,16 моль/л.

Ответ. Равновесные концентрации CO и CO_2 равны соответственно 0.1 и 0,06 моль/л.

Задача №3. При $T = \text{const}$ рассчитайте равновесные концентрации реагента и продуктов в системе



если начальное количество PCl_5 было 6 моль, а объем реактора составляет 5 л.

Ответ. Равновесные концентрации Cl_2 , PCl_5 и PCl_3 составляют 0,2, 1,0 и 0,2 моль л соответственно.