

# Цифровое моделирование физико-химических систем

## Раздел 4. Химическое и фазовое равновесие

### Лекция 4.2. Химическое равновесие

Лектор: доцент кафедры  
информационных компьютерных технологий,  
к.т.н. Митричев Иван Игоревич  
Москва  
2024

# Термодинамическое описание химической реакции

Вспомним лекцию 1.2 (последний слайд)

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi \leq 0$$

Стехиометрический коэффициент для исходных веществ берется со знаком «минус»

Поделив обе части на  $d\xi$ , имеем для химической реакции с глубиной протекания  $\Delta\xi$

$$\Delta_r G_{T,p} = \sum \nu_i \mu_i$$

По определению (лекция 2.1)

$$\mu_i(p_i, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

С учетом этого, получаем

$$\Delta_r G_{T,p} = \sum \nu_i \mu_i^{\circ} + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}.$$

или

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r$$

# Изотерма Вант-Гоффа. Произведение текущих активностей

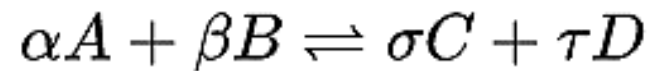
В любой момент реакции

$$\Delta G_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}.$$

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r$$

**Изотерма Вант-Гоффа**

Для реакции



$$Q_r = \frac{a(C)^\sigma a(D)^\tau}{a(A)^\alpha a(B)^\beta}$$

Произведение текущих активностей веществ-участников реакции в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам “reaction quotient”

Так как стехиометрические коэффициенты реагентов – отрицательные, то все реагенты попадают в знаменатель, а продукты реакции – в числитель.

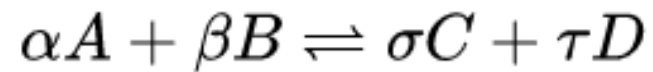
# Константа равновесия

При бесконечном времени протекания реакции устанавливается химическое равновесие. Достигнутые значения концентраций (активностей) называют равновесными.

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r$$

Произведение равновесных активностей есть константа равновесия (по активностям)

$$Q_r^{\text{равн}} = K_{eq}$$



$$K_{eq} = \frac{a_{\text{равн}}(C)^\sigma a_{\text{равн}}(D)^\tau}{a_{\text{равн}}(A)^\alpha a_{\text{равн}}(B)^\beta}$$

Произведение равновесных активностей веществ-участников реакции в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам – константа равновесия

# Связь стандартного изменения энергии Гиббса реакции и константы равновесия

В состоянии равновесия изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) равен 0, т.е.

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^0 + RT \ln K_{eq}$$

Отсюда получим важнейшую формулу

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_{eq}.$$

**Константа равновесия связана со стандартным значением изменения энергии Гиббса!**

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

# Определение направления протекания реакции

Перепишем изотерму Вант-Гоффа в виде

$$\Delta_r G_{T,p}$$

является критерием  
направленности реакции

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln Q_r - RT \ln K_{eq}$$

Если  $Q > K_{eq}$ , то есть произведение текущих активностей больше равновесного - то  $\Delta_r G_{T,p} > 0$ , и протекает обратная реакция для которой  $\Delta G = - \Delta_r G_{T,p} < 0$ .

Если  $Q < K_{eq}$ , то  $\Delta_r G_{T,p} < 0$ , и протекает прямая реакция.

$$\Delta_r G_T^\circ$$

НЕ является критерием  
направленности реакции

Если  $Q = K_{eq}$ , достигнуты равновесные активности, и прямая и обратная реакция уравнились друг друга и идут с одинаковой скоростью. Достигнуто **химическое равновесие**.

Отметим, что убыль энергии Гиббса есть максимальная полезная работа в изобарно-изотермическом процессе

$$A_{max} = - \Delta_r G_{T,p}$$

# Изотерма Вант-Гоффа для идеальных смесей

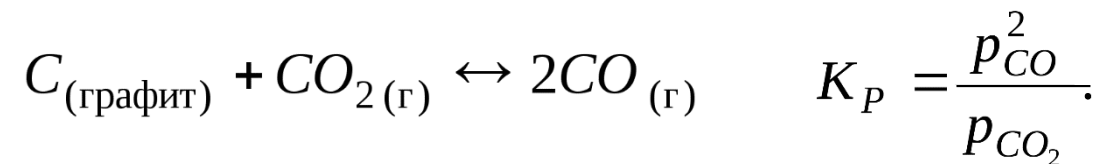
Для идеальной газовой смеси вместо  $a_i$  используют  $p_i$

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \prod_i p_i^{v_i}$$

где

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_T^\circ}{RT}\right) = \left(\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}\right)_{\text{равн}} = \prod_i (p_i^{v_i})_{\text{равн}}$$

В гетерогенной системе, индивидуальные твердые или жидкие вещества, которые не образуют растворов (их активность равна мольной доле = 1), исключаются из константы равновесия



Для  $V, T = \text{const}$  изотерма может быть выведена аналогично

$$\Delta_r A_{V,T} = \Delta_r A_{V,T}^\circ + RT \ln \prod_i c_i^{v_i}$$

# Различные виды константы равновесия

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_{eq}.$$

$$K_{eq} = K_a = \prod a_i^{\nu_i}$$

*Для реальных газов -  
фугитивности вместо  
давлений*

Экспериментально для газов удобно определять

Для идеальных газов  $K_{eq} = K_p$

$$K_p = \prod p_i^{\nu_i}$$

Используя определение парциального мольного давления, имеем

$$K_p = K_x P^{\Delta \nu_i}, \quad K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta \nu_i}$$

где  $\Delta \nu_i$  изменение числа молей веществ в ходе реакции, или разность стехиометрических коэффициентов (считается по уравнению реакции без учета твердых в-в, не образующих растворов, см. слайд 7).

Для идеального раствора  $K_{eq} = K_a = K_x$

При этом для идеального раствора  $K_c = \prod c_i^{\nu_i}$ .

$$K_n = K_x \left( \sum_i n_i \right)^{\Delta \nu_i}$$



# Задача [1]

Известно, что термодинамическая константа реакции



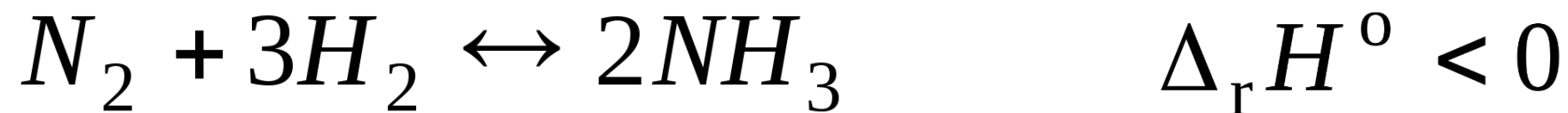
составляет 21,4 при 1000 К. Требуется определить в какую сторону будет направлен процесс, если при общем давлении, равном 2 атм, смесь, содержащая 1 моль фосгена, 3 моля хлора и 1 моль СО, будет нагрета до указанной температуры.

$$\begin{aligned} \prod_i a_i^{\nu_i} &= \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} = \frac{x_{\text{CO}} P_{\text{общ.}} x_{\text{Cl}_2} P_{\text{общ.}}}{x_{\text{COCl}_2} P_{\text{общ.}}} = \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{Cl}_2} P_{\text{общ.}}}{x_{\text{COCl}_2}} = \frac{n_{\text{CO}} n_{\text{Cl}_2} P_{\text{общ.}}}{n_{\text{COCl}_2} \sum n_i} = \\ &= \frac{3 \cdot 1}{1} \cdot \frac{2}{5} = 1,2 \end{aligned}$$

# Принцип Ле-Шателье

Согласно принципу Ле Шателье, если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону уменьшения эффекта внешнего воздействия.

1. Повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул (объема) газа.
2. Добавление реагента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента (в сторону продуктов).
3. Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в направление реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.



**Вопрос: при каких условиях (Р, Т - ?) лучше вести синтез аммиака?**

# Влияние температуры на химическое равновесие

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$\frac{\partial \left( \frac{\Delta_r G_T^\circ}{T} \right)_p}{\partial T} = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

Отсюда получаем изобару Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_a^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

В эндотермических реакциях константа равновесия растет с ростом температуры.

В экзотермических реакциях константа равновесия снижается с ростом температуры.

Для  $V = const$  - изохора Вант-Гоффа

$$\left( \frac{d \ln K_c}{dT} \right)_V = \frac{\Delta_r U}{RT^2}$$

# Влияние температуры на химическое равновесие (2)

Изменение энергии Гиббса при ф.п. I рода  $= 0$ , поэтому разрыва на кривых нет.

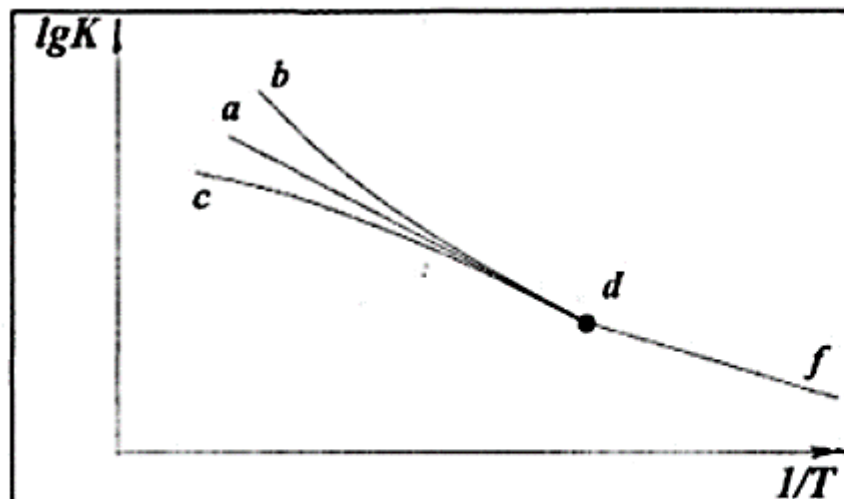


Рис. 24 .Температурная зависимость константы равновесия эндотермической реакции:

a-d, d-f:  $\Delta_r H_T^\circ \cong \text{const}$  ;  
 b-d:  $\Delta_r H_T^\circ$  возрастает с повышением температуры:  $\Delta_r C_p^\circ > 0$  ;  
 c-d:  $\Delta_r H_T^\circ$  уменьшается с повышением температуры:  $\Delta_r C_p^\circ < 0$  ;  
 d - фазовый переход в одном из продуктов.

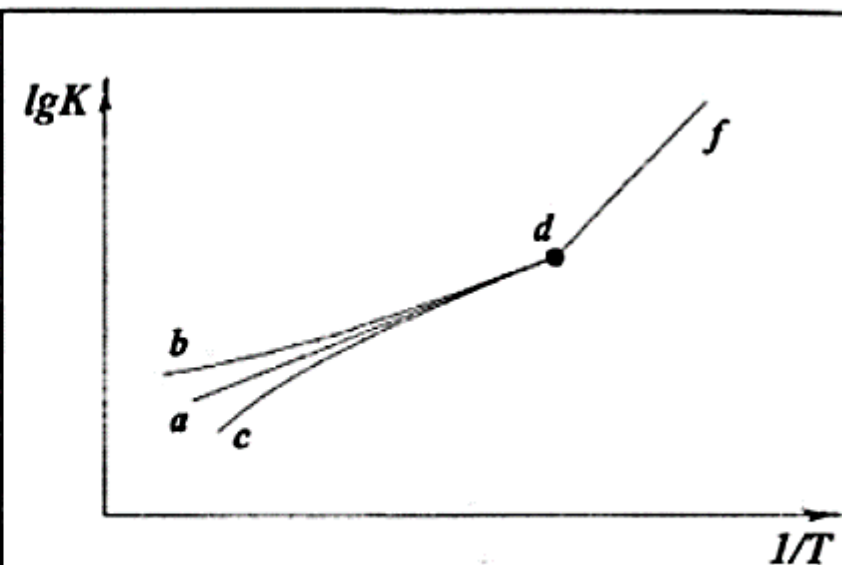


Рис. 25 .Температурная зависимость константы равновесия экзотермической реакции:

a-d, d-f:  $\Delta_r H_T^\circ \cong \text{const}$  ;  
 b-d:  $\Delta_r H_T^\circ$  возрастает (с учётом знака) с повышением температуры:  $\Delta_r C_p^\circ > 0$  ;  
 c-d:  $\Delta_r H_T^\circ$  уменьшается (с учётом знака) с повышением температуры:  $\Delta_r C_p^\circ < 0$  ;  
 d - фазовый переход в одном из продуктов.

# Влияние температуры на химическое равновесие - интегральный вид

$$(\ln K_a)_T = (\ln K_a)_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

Подставив конкретный вид энтальпии от температуры в уравнение и взяв (например) аналитически интеграл, получаем константу равновесия при заданной температуре.

# Расчет константы равновесия

1) Через стандартное значение изменения энергии Гиббса реакции

$$K_a^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

которая вычислена, например, как

$$\Delta_r G_T^0 = \sum (v_i \Delta_f G_i^0)_T$$

2) Через константы реакций образования всех веществ участников реакции (применив следствие закона Гесса)

$$\lg K_a^0(T) = \sum v_i \lg K_f$$

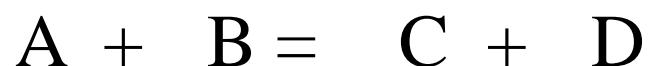
# Расчет равновесного состава смеси по константе равновесия

- 1) Может быть дана константа равновесия или изменение энергии Гиббса реакции

$$K_a^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

- 2) Решают уравнение для равновесных концентраций веществ, входящих в состав константы равновесия.

Реакция в жидкой фазе



Начальные концентрации

$$A_0, \quad B_0, \quad 0, \quad 0$$

В состоянии равновесия

$$A_0-y, \quad B_0-y, \quad y, \quad y$$

$$K_n = K_x \left( \sum_i n_i \right)^{\Delta v_i}$$

прореагировало  $y$  моль

Здесь  $K_n = K_x = K_a = y^2 / ((A_0-y)(B_0-y))$

$$(K-1) y^2 - Ky(A_0+B_0) + KA_0B_0 = 0$$

$$y_{1,2} = (K(A_0+B_0) \pm \sqrt{D}) / 2(K-1), \text{ где } D = K^2(A_0+B_0)^2 - 4(K-1)KA_0B_0$$

# Расчет конверсии реагента по константе равновесия

Реакция в жидкой фазе	$A + B = C + D$	
Начальные концентрации	$A_0, B_0, 0, 0$	
В состоянии равновесия	$A_0 - y, B_0 - y, y, y$	прореагировало $y$ моль

Здесь  $K_n = K_x = K_a = y^2 / ((A_0 - y)(B_0 - y))$

$$(K - 1) y^2 - K y (A_0 + B_0) + K A_0 B_0 = 0$$

$$y_{1,2} = (K (A_0 + B_0) \pm \sqrt{D}) / 2(K - 1), \text{ где } D = K^2 (A_0 + B_0)^2 - 4 (K - 1) K A_0 B_0$$

Обычно только один из корней ( $y$ ) будет положительным и не превышающим  $A_0$  (то есть, будет иметь физический смысл)

Конверсия вещества есть его доля, прореагировавшая в ходе реакции, выраженная в процентах

$$X(A) = (y / A_0) \cdot 100 \%$$



# Расчет равновесного состава смеси в случае протекания нескольких реакций

- 1) Может быть дана константа равновесия или изменение энергии Гиббса реакции  $K_a^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$
- 2) Решают уравнение для равновесных концентраций веществ, входящих в состав константы равновесия.

Реакция 1 в жидкой фазе

Начальные концентрации

Реакция 2 в жидкой фазе

Начальные концентрации

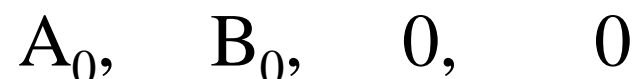
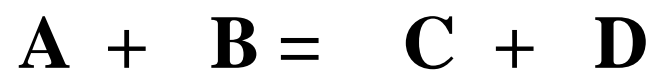
В состоянии равновесия

В состоянии равновесия

Здесь  $K_{a1} = K_{x1} = K_{n1} (\sum n_i)^{-0} = y^2 / ((A_0 - y - x)(B_0 - y))$

$K_{a2} = K_{x2} = K_{n2} (\sum n_i)^{-(-1)} = x (A_0 + B_0 + E_0 - x) / ((A_0 - y - x)(E_0 - x))$

$y_{1,2}, x_{1,2}$  – СНАУ, численным методом (например, методом простой итерации)



$$K_n = K_x \left( \sum_i n_i \right)^{\Delta v_i}$$

$$\sum n_i = A_0 - y - x + B_0 - y + y + y + E_0 - x + x = A_0 + B_0 + E_0 - x$$