

Химично равновесие

Реакционно отношение.

Равновесна константа.

Връзка между равновесните константи K_c , K_p , K_x .

Изчисляване на равновесна константа, степен на превръщане, равновесни концентрации, парциални налягания и състави.

Реакционна изобара.

Реакционно отношение

Реакционното отношение (Q) се изчислява като произведението от активностите на реагентите и продуктите, повдигнати на степени техните стехиометрични коефициенти, които за реагентите са отрицателни, а за продуктите - положителни.

Активност a_i – безразмерна величина;

За чисти течности и твърди вещества е равна на 1.

За хомогенната реакционна система:

$$2A + 3B \rightarrow C + 2D \quad Q = a_A^{-2} a_B^{-3} a_C a_D^2 = \frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3}$$

Реакционно отношение

Ако компонентът i от реакционната смес е газ, активността се интерпретира като фугитивност (летливост):

$$a_i = \frac{f_i}{p^\circ} = \Phi_i \frac{p_i}{p^\circ} \quad p^\circ - \text{стандартно налягане } 1 \text{ bar}$$

За разтвори:

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\circ} \quad c^\circ - \text{стандартна концентрация } 1 \text{ mol/dm}^3$$

За идеални разтвори:

$$\begin{aligned} \gamma_i &= 1 \\ a_i &= \frac{c_i}{c^\circ} \end{aligned}$$

За идеални газове:

$$\begin{aligned} \Phi_i &= 1 \\ a_i &= \frac{p_i}{p^\circ} \end{aligned}$$

Реакционно отношение

Ако:

- $Q_c = K_c$

- $Q_c < K_c$

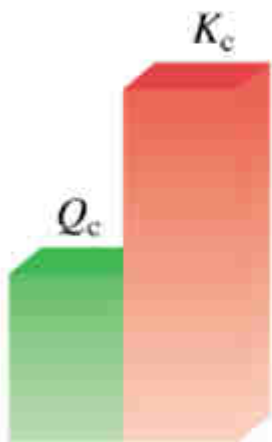
- $Q_c > K_c$

То:

системата е в равновесие

протича правата реакция
до достигане на равновесие

протича обратната реакция
до достигане на равновесие

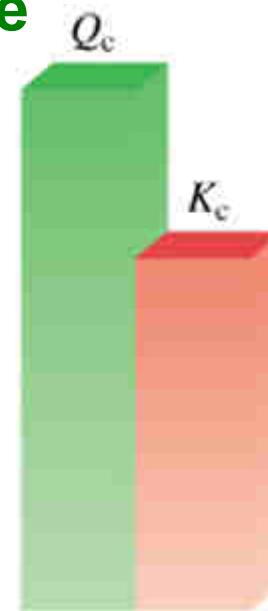


Реактанти → Продукти



Без видими промени

Химично равновесие



Реактанти ← Продукти

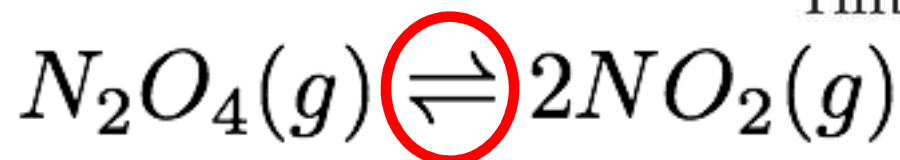
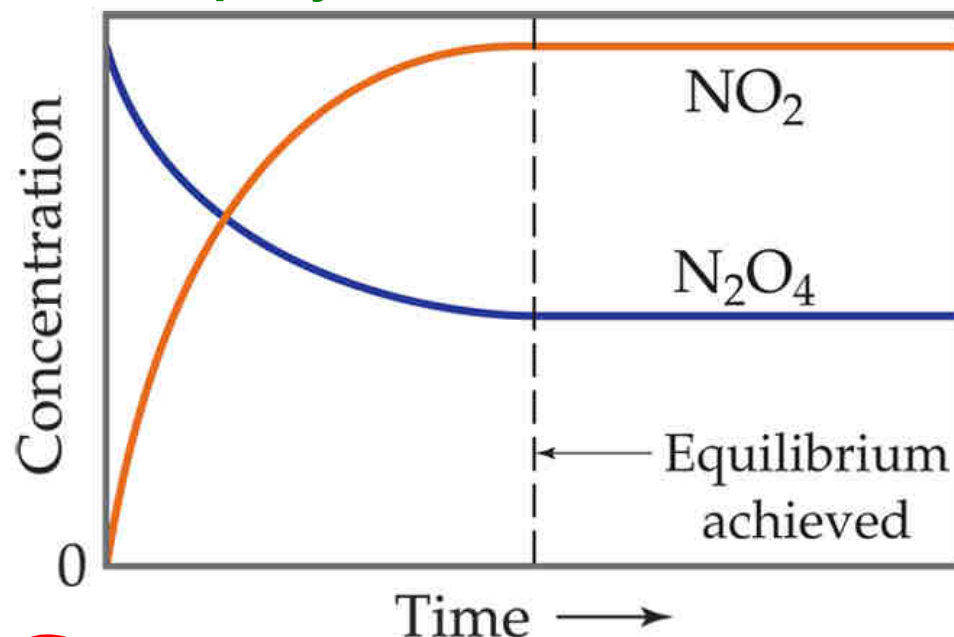
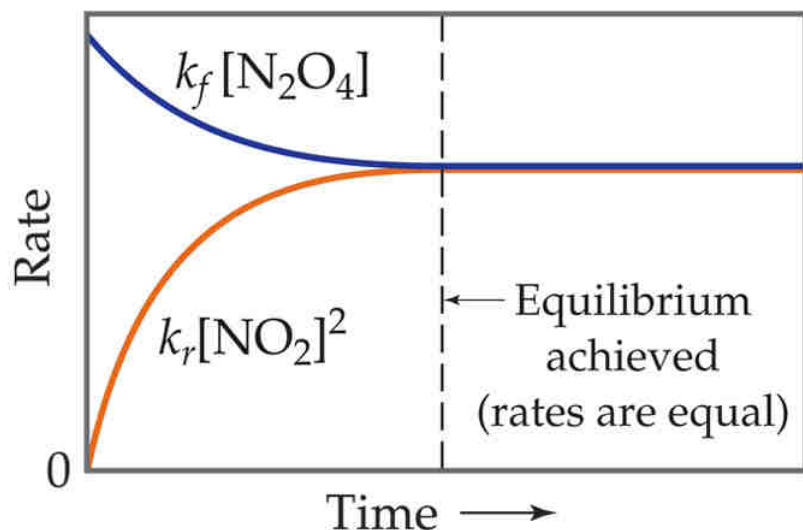
Система в равновесие

Равновесието е състояние, при които няма видими промени с течение на времето.

Химично равновесие се достига когато:

Скоростите на правата и обратната реакция са равни

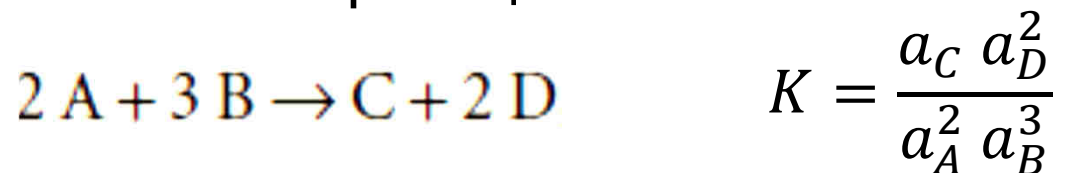
Концентрациите на реагенти и продукти остават постоянни



Химично равновесие

Система в равновесие

За хомогенната реакционна система:



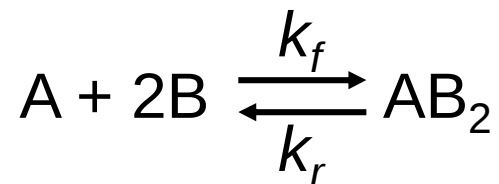
За хетерогенната реакционна система:



$$K = a_{\text{CaCO}_{3(s)}}^{-1} \cdot a_{\text{CaO}_{(s)}} \cdot a_{\text{CO}_{2(g)}} = \frac{\overbrace{a_{\text{CaO}_{(s)}} \cdot a_{\text{CO}_{2(g)}}}^1}{\underbrace{a_{\text{CaCO}_{3(s)}}}_1} = a_{\text{CO}_2}$$

За идеално газово поведение: $K \approx \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$

Равновесна константа – кинетичен извод



Кинетични уравнения:

Права реакция:

$$\text{скорост}_f = k_f [A][B]^2$$

Обратна реакция:

$$\text{скорост}_r = k_r [AB_2]$$

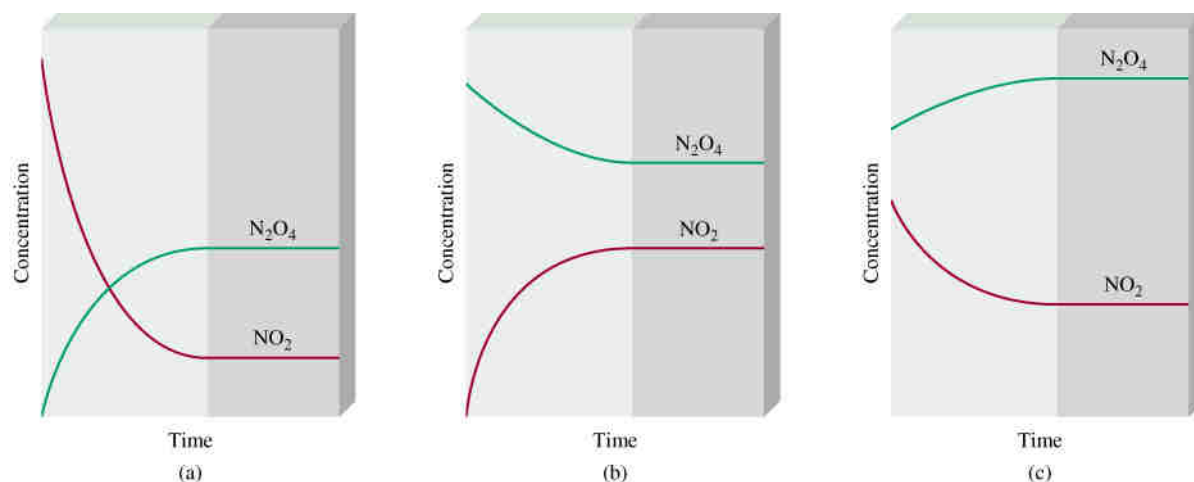
При равновесие:

$$\text{скорост}_f = \text{скорост}_r$$

$$k_f [A][B]^2 = k_r [AB_2]$$

Равновесна константа:

$$\frac{k_f}{k_r} = K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$



ПОСТОЯННО

Системата $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ при 25°C

Initial Concentrations (M)		Equilibrium Concentrations (M)		Ratio of Concentrations at Equilibrium	
$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

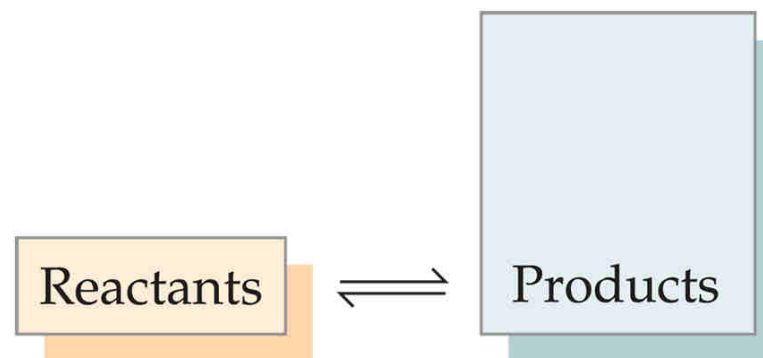


$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

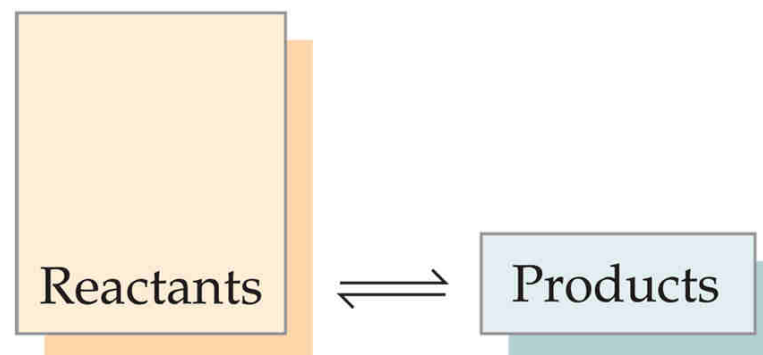
*Този израз е валиден,
дори ако не знаем
механизма на реакцията.*

- Ако $K \ll 1$, реагентите доминират в равновесната система.

- Ако $K \gg 1$, продуктите доминират в равновесната система.



(a) $K \gg 1$

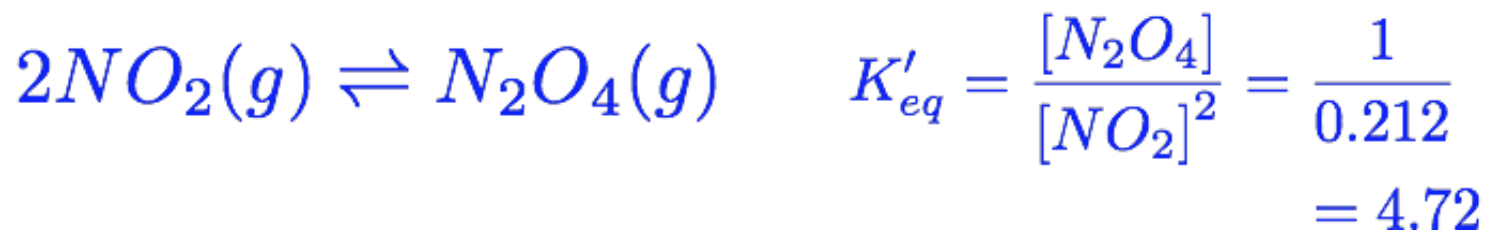
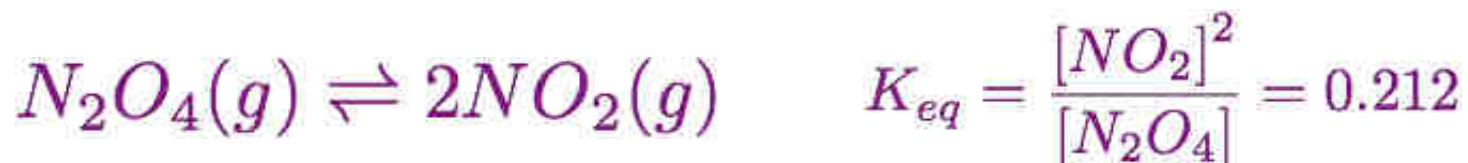


(b) $K \ll 1$

Равновесни константи - 1



Равновесната константа на реакция в обратната посока е **реципрочната стойност** на равновесната константа на реакцията в правата посока.



Равновесни константи -2



Равновесната константа на реакция, която е почленно умножена с някакво число, е равновесната константа на първоначалната реакция, **повдигната на степен**, равна на това число.

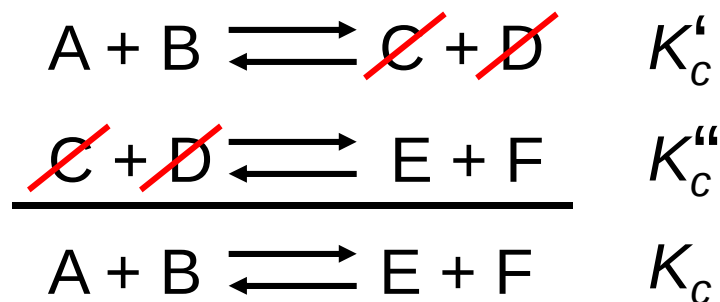


$$K_{eq} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 0.212$$



$$K'_{eq} = \frac{[NO_2]^4}{[N_2O_4]^2} = (0.212)^2$$

Равновесни константи -3



$$K'_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad K''_c = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

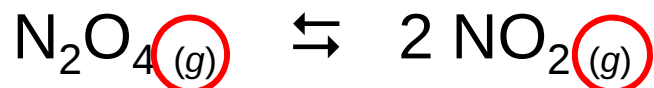
$$K_c = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

$$K_c = K'_c \times K''_c$$



Ако реакцията може да се изрази като сума на две или повече реакции, равновесната константа за общата реакция е **произведение** от равновесните константи на отделните реакции.

Хомогенно равновесие – отношение между K_c и K_p



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

В повечето случаи

$$K_c \neq K_p$$

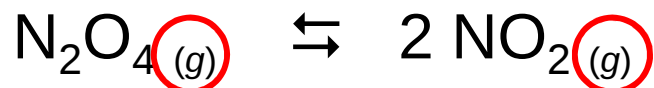


$$p_A = \frac{n_A}{V} RT = [A] RT$$

$$K_p = \frac{p^c(\text{C}) \cdot p^d(\text{D})}{p^a(\text{A}) \cdot p^b(\text{B})} = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d \cdot (RT)^{c+d}}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b \cdot (RT)^{a+b}} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

$$\begin{aligned} \Delta n &= \text{общ брой } n \text{ на газообр. продукти} - \text{общ брой } n \text{ на газообр. реагенти} \\ &= (c + d) - (a + b) \end{aligned}$$

Хомогенно равновесие – отношение между K_p и K_x



$$K_x = \frac{x^2(\text{NO}_2)}{x(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

В повечето случаи

$$K_x \neq K_p$$

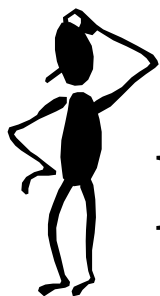


$$x(\text{A}) = \frac{p(\text{A})}{P}$$

$$K_x = \frac{x^c(\text{C}) \cdot x^d(\text{D})}{x^a(\text{A}) \cdot x^b(\text{B})} = \frac{p^c(\text{C}) \cdot p^d(\text{D}) \cdot P^{a+b}}{p^a(\text{A}) \cdot p^b(\text{B}) \cdot P^{c+d}} = K_p \cdot P^{-\Delta n}$$

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta n} \qquad K_x = K_p \cdot \left(\frac{RT}{P} \right)^{\Delta n}$$

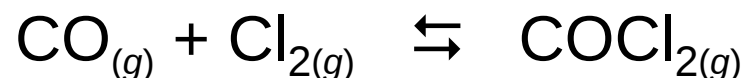
Химично равновесие



Изчисляване на равновесни концентрации

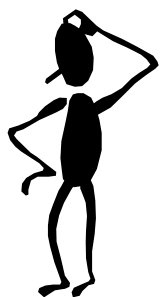
Задача

Равновесните концентрации за реакцията между
CO и Cl₂ ,

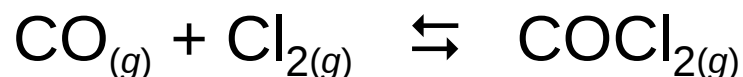


при която се получава COCl_{2(g)} при 74 °C са:
[CO] = 0,012 M, [Cl₂] = 0,054 M, [COCl₂] = 0,14 M.

Изчислете равновесните константи K_c и K_p .



Решение



$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{0,14}{0,012 \cdot 0,054} = 220$$

Забележете: $[\text{COCl}_2] \equiv \frac{c(\text{COCl}_2)}{c^\circ}$ $p(\text{COCl}_2) \equiv \frac{p(\text{COCl}_2)}{p^\circ}$

c° - стандартна концентрация – 1 mol/L.

p° - стандартно налягане – сега 1 bar (преди 1 atm)

Следователно: K_c и K_p – нямат мерни единици.

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = 1 - 2 = -1$$

$$R = 0,08205 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$R = 0,08314 \text{ dm}^3 \text{ bar K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad T = 273,15 + 74 = 347,15 \text{ K}$$

$$K_p = 220 \cdot (0,08314 \cdot 347,15)^{-1} = 7,62$$



Задача

Равновесната константа K_p за реакцията



е 158 при 1000 K.

Изчислете равновесното налягане на O_2 ,
ако $p_{\text{NO}_2} = 0,400 \text{ bar}$ и $p_{\text{NO}} = 0,270 \text{ bar}$.

Забележка: Стандартно налягане 1 bar

Решение

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2}$$

$$p_{\text{O}_2} = K_p \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{NO}}^2}$$

$$p_{\text{O}_2} = 158 \cdot (0,400)^2 / (0,270)^2 = 347 \text{ bar}$$



Задача

Разгледайте следната равновесна система при 295 K:



Парциалното налягане на всеки от газовете е 0,265 bar.

Изчислете K_p и K_c за тази реакция?

Решение

$$K_p = P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,265 \times 0,265 = \underline{\hspace{2cm}}$$

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

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$$

$$\Delta n = 2 - 0 = 2 \quad T = 295 \text{ K}$$

$$K_c = 0,0702 \times (0,08314 \times 295)^{-2} = \underline{\hspace{2cm}}$$



Задача

При 1280 °C равновесната константа K_c за реакцията



е $1,1 \times 10^{-3}$. Ако началните концентрации са

$[\text{Br}_2] = 0,063 \text{ M}$ и $[\text{Br}] = 0,012 \text{ M}$,

изчислете равновесните им концентрации.

Решение

Нека **x** е промяната в концентрацията на Br_2

	$\text{Br}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{Br}_{(g)}$
Начална (M)	0,063		0,012
Промяна (M)	-x		+2x
Равновесна (M)	0,063 - x		0,012 + 2x

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} \quad K_c = \frac{(0,012 + 2x)^2}{0,063 - x} = 1,1 \times 10^{-3} \quad \text{Да се реши за } x!$$

$$K_c = \frac{(0.012 + 2x)^2}{0.063 - x} = 1.1 \times 10^{-3}$$

$$4x^2 + 0,048x + 0,000144 = 0,0000693 - 0,0011x$$

$$4x^2 + 0,0491x + 0,0000747 = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

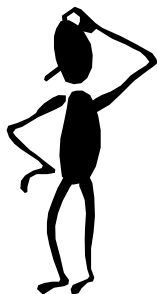
$$x = -0,0105$$

$$x = -0,00178$$

	$\text{Br}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ Br}_{(g)}$
Начална (M)	0.063		0.012
Промяна (M)	-x		+2x
Равновесна (M)	$0.063 - x$		$0.012 + 2x$

При равновесие, $[\text{Br}] = 0.012 + 2x = -0.009 \text{ M}$ или 0.00844 M

При равновесие, $[\text{Br}_2] = 0.062 - x = 0.0638 \text{ M}$

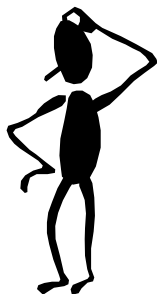


Задача

Равновесна система $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$

има равновесна константа $K = 0,15$ при 295 K.

Изведете израз и изчислете степента на дисоциация (α) на $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ при стандартно налягане.



Решение



Количество вещество
при равновесие

$$(1 - \alpha)n \quad 2\alpha n$$

Молни части

$$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

Парциални налягания

$$\frac{(1 - \alpha)p}{1 + \alpha} \quad \frac{2\alpha p}{1 + \alpha}$$

За идеални газове

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$$

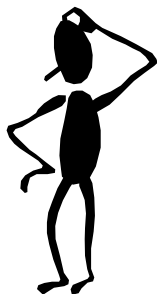


Решение

$$K = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\circ}\right)^2}{\frac{p_{\text{NO}}}{p^\circ}} = \frac{\left(\frac{2\alpha p}{1+\alpha}\right)^2}{p^\circ \frac{(1-\alpha)p}{1+\alpha}} = \frac{4\alpha^2 p}{(1-\alpha)(1+\alpha)p^\circ} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha^2)} \frac{p}{p^\circ}$$

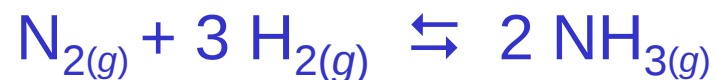
$$\text{при } p = p^\circ \quad K = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \alpha = \left(\frac{1}{1 + \frac{4}{K} \frac{p}{p^\circ}} \right)^{1/2}$$

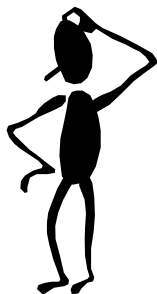
$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{4}{0,15}}} = 0,19$$



Задача

Да се прогнозира ефекта на увеличаване на налягането върху състава на равновесната смес при синтез на амоняк въз основа на израза на равновесната константа.



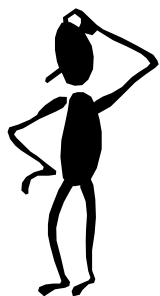


Решение

$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3}$$

$$K = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p^{\circ 2}}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 p^2 p^{\circ 2}}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 p^4} = K_x \frac{p^{\circ 2}}{p^2}$$

Ако p нарасне 10 пъти, то K_x трябва да нарасне 100 пъти, за да се запази постоянна K .



Реакционна изобара

За $p = \text{const}$

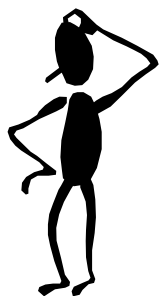
$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = + \frac{Q_p}{R} \qquad d \ln K = + \frac{Q_p}{R} d(1/T)$$

Задача

За реакцията $\text{Ag}_2\text{CO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$
са получени следните данни за температурната
зависимост на равновесната константа:

T, K	350	400	450	500
K	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-1}$	1,48

Изчислете топлинния ефект на реакцията Q_p .



Реакционна изобара

Решение

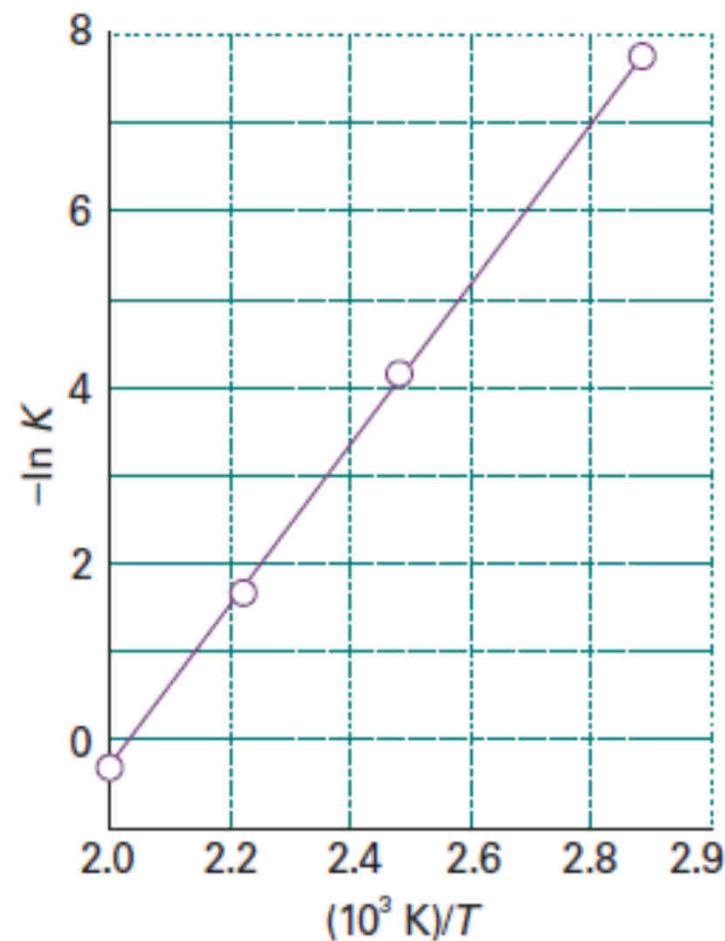
Записваме данните в таблицата

$1000/T, \text{K}^{-1}$	2,86	2,50	2,22	2,00
$-\ln K$	7,83	4,26	1,68	-0,39

Построява се графика на зависимостта на $-\ln K$ от $1/T$.

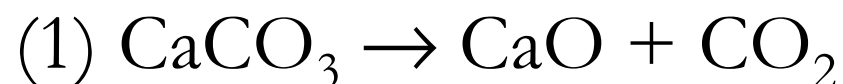
Топлинният ефект се определя от наклона **$9,6 \cdot 10^3$**

$$Q_p = -(9,6 \cdot 10^3 \text{ K}) \cdot R = 80 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Задача 2, НОХООС, 2011 г.

В стоманен резервоар, при $p = 1 \text{ atm}$ и $t = 27 \text{ }^{\circ}\text{C}$, се намира калциев карбонат и въздух. При тази температура процесът



не протича. Резервоарът се нагрява до $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и процесът (1) достига до равновесие, като равновесното налягане на газовата смес е $3,82 \text{ atm}$.

- Изчислете равновесната константа K_p на процеса при температура $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0 \text{ }^{\circ}\text{C} = 273 \text{ K}$).

Задача 2, НОХООС, 2013 г.

Разтворимостта, S , на йод във вода е $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ при 20°C . Тя може да се повиши като към суспензия на йод във вода се прибави калиев йодид. Установява се равновесието:



В получения разтвор е доказано присъствие на трийодиден йон $\text{I}_3^-_{(aq)}$. Равновесната константа на процеса на неговото образуване (стабилитетна константа), има стойност $7 \cdot 10^2$ при 20°C и се дефинира с изрази:

1. Изразете равновесната константа K_c на процеса (1) и изчислете стойността ѝ при 20°C .
2. Изчислете равновесните концентрации на всички йодсъдържащи частици в разтвора, който се получава, ако йод се постави в разтвор на калиев йодид с концентрация $0,10 \text{ mol/L}$.
3. Колко е разтворимостта, S^* , (в mol/L) на йод в разтвора на калиев йодид от т. 2 при 20°C .