

## *Розрахунок складу рівноважної суміші*

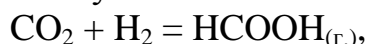
Визначити склад рівноважної суміші означає обчислити вміст всіх речовин у стані рівноваги в одиницях, пропорційних кількості речовини.

**Методи розрахунку складу рівноважної суміші не містять у собі яких-небудь специфічних ідей і полягають у складанні рівняння для константи рівноваги конкретної реакції через рівноважні концентрації реагуючих речовин. При цьому, використовуючи основні первинні закони хімічної взаємодії (закон збереження маси й закон кратних відносин), для того, щоб рівняння вирішувалося, необхідно виразити це рівняння через одну невідому величину.**

Деякі стандартні прийоми таких дій розглянемо на прикладах. Вибір того або іншого прийому залежить від чисельного значення константи рівноваги й рівняння хімічної реакції (кількості речовин, що беруть участь у ній)

### *Приклад 1.*

Визначити склад рівноважної суміші в системі



якщо в реакцію вступають по одному моллю  $\text{I}_2$  і  $\text{H}_2$ , а константа рівноваги реакції  $K^0 = 2,8 \cdot 10^{-28}$

### *Рішення.*

У цьому випадку рішення дуже просте.

Константа рівноваги цієї реакції має вигляд:

$$K^0 = \frac{\tilde{P}_{\text{HCOOH}}}{\tilde{P}_{\text{CO}_2} \cdot \tilde{P}_{\text{H}_2}} = 2,8 \cdot 10^{-28}.$$

Константа рівноваги ( $2,8 \cdot 10^{-28}$ ) дуже маленька. З цього витікає, що в рівновазі практично присутні тільки вихідні речовини в тій кількості, в якій вони взяті, тобто в співвідношенні 1:1 або по 50%.

### *Приклад 2.*

Реакція



протікає при  $T=825 \text{ K}$  та  $P=2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Константа рівноваги в цих умовах  $K^0 = 1$ .

Припускаючи, що речовини вступають у реакцію в стехіометричних кількостях, розрахувати склад рівноважної суміші.

### *Рішення.*

З огляду на агрегатні стани речовин, у заданій реакції (умовно, з урахуванням особливостей константи рівноваги гетерогенної реакції) беруть участь тільки дві речовини. Записуємо вираз для константи рівноваги:

$$K^0 = \frac{\tilde{P}_{\text{H}_2}^2}{\tilde{P}_{\text{CH}_4}}.$$

За умовою завдання загальний тиск у системі  $P=2,026 \cdot 10^5$  Па, що у відносних одиницях відповідає тиску:

$$\tilde{P}_{\text{заг}} = \frac{P}{P^0} = \frac{2,026 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 2.$$

Позначаючи  $\tilde{P}_{\text{H}_2} = x$  й з огляду на значення  $K^0$ , одержимо:  $\frac{x^2}{2-x} = 1$  або  $x = 1$ , тобто  $\tilde{P}_{\text{H}_2} = 1$  й  $\tilde{P}_{\text{CH}_4} = 1$ . Це відповідає вмісту в рівноважній суміші по 50%  $\text{H}_2$  і  $\text{CH}_4$ .

### Приклад 3.

Реакція



протікає при  $T=625$  К та  $P=1,013 \cdot 10^5$  Па. Константа рівноваги в цих умовах  $K^0 = 28,6$ .

Припускаючи, що речовини вступають у реакцію в стехіометричних кількостях, розрахувати склад рівноважної суміші.

#### Рішення.

У даній реакції з однієї речовини виходить дві. Такі реакції, не вдаючись глибоко в механізм їхнього протікання, можна віднести до реакцій дисоціації. У цьому випадку склад рівноважної суміші зручно виражати через ступінь дисоціації ( $\alpha$ ). Ступінь дисоціації ( $\alpha$ ) – це відношення кількості часток, що продисоціювали, до їх вихідної кількості.

З огляду на агрегатні стани речовин заданої реакції, записуємо вираз для константи рівноваги:

$$K^0 = \frac{\tilde{P}_{\text{PCl}_3} \cdot \tilde{P}_{\text{Cl}_2}}{\tilde{P}_{\text{PCl}_5}}.$$

За умовою завдання речовини вступають у реакцію в стехіометричних кількостях.

Складаємо **таблицю матеріального балансу**, виражаючи рівноважні кількості речовин через вихідне число молів і ступінь дисоціації ( $\alpha$ )  $\text{PCl}_5$ . При цьому як концентрацію зручно використовувати мольну частку ( $N_i = n_i / \sum n_i$ ), а для вираження парціального тиску через загальний – закон Дальтона ( $P_i = P_{\text{заг}} \cdot N_i$ ):

Речовина	Число молів, $n_i$		Мольна частка, $N_i$	Парціальний тиск, $\tilde{P}_i$
	вихідне	рівноважне		
$\text{PCl}_5$	1	$1-\alpha$	$(1-\alpha)/(1+\alpha)$	$\tilde{P}_{\text{заг}} \cdot (1-\alpha)/(1+\alpha)$
$\text{PCl}_3$	0	$\alpha$	$\alpha/(1+\alpha)$	$\tilde{P}_{\text{заг}} \cdot \alpha/(1+\alpha)$
$\text{Cl}_2$	0	$\alpha$	$\alpha/(1+\alpha)$	$\tilde{P}_{\text{заг}} \cdot \alpha/(1+\alpha)$
$\sum n_i$		$1+\alpha$		

Отримані вирази підставляємо в закон дії мас:

$$K^0 = \frac{\tilde{P}_{\text{заг}} \cdot (\alpha / (1 - \alpha)) \cdot \tilde{P}_{\text{заг}} \cdot (\alpha / (1 - \alpha))}{\tilde{P}_{\text{заг}} \cdot (1 - \alpha / (1 - \alpha))} = \frac{\tilde{P}_{\text{заг}} \alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

За умовою завдання загальний тиск у системі  $P=1,013 \cdot 10^5$  Па, що у відносних одиницях відповідає тиску

$$\tilde{P}_{\text{заг}} = \frac{P}{P^0} = \frac{1,013 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 1.$$

З обліком цього, а також значення константи рівноваги, одержимо:

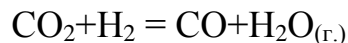
$$\frac{\tilde{P}_{\text{заг}} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = 28,6.$$

Вирішивши рівняння, знаходимо, що  $\alpha = 0,98$ . Підставляючи це значення у вирази для мольних часток у відповідному стовпчику таблиці, одержимо склад рівноважної суміші в мольних частках:

$$N_{\text{PCl}_5} = \frac{1 - 0,98}{1 + 0,98} = 0,010 = 1,0\%, \quad N_{\text{PCl}_3} = N_{\text{Cl}_2} = \frac{0,98}{1 + 0,98} = 0,495 = 49,5\%.$$

#### **Приклад 4.**

Реакція



протікає при  $T=1050$  К та  $P=5,065 \cdot 10^5$  Па. Константа рівноваги в цих умовах  $K^0 = 1,0$ .

Припускаючи, що речовини вступають у реакцію в стехіометричних кількостях, розрахувати склад рівноважної суміші.

#### **Рішення.**

Особливістю таких реакцій є те, що вони протікають без зміни числа молей газів ( $\Delta v = 0$ ). Це означає, що чисельне значення константи рівноваги не залежить від способу вираження концентрації (всі константи рівні між собою). Тому рівноважні концентрації речовин можна виражати в будь-яких одиницях, у тому числі й прямо в кількості молів.

З огляду на агрегатні стани речовин даної реакції, запишемо вираз для константи рівноваги:

$$K^0 = \frac{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{H}_2}}.$$

За умовою завдання загальний тиск у системі  $P=5,065 \cdot 10^5$  Па, однак, у цьому випадку це не істотно, тому що тиск не входить у вираз константи.

Якщо позначити  $n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = x$ , то з огляду на вихідні кількості газів, рівноважні кількості речовини будуть  $n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = 1 - x$ . Після підстановки до виразу  $K^0$ , одержимо:  $\frac{x^2}{(1-x)^2} = 1,0$ , або  $x = 0,5$ . Це відповідає вмісту в рівноважній суміші всіх газів по 25%.