



# КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ

## Факультет химии и химической технологии



## ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Лектор: к.х.н., старший  
преподаватель  
Василина Гулзира  
Кажмуратовна

## Лекция 5. Основные закономерности химико-технологических процессов. Понятие равновесия в технологических процессах. Константа равновесия и методы ее определения

**Стехиометрическое уравнение** показывает в каких соотношениях вещества вступают в химическое взаимодействие.



A, B, ... – исходные вещества; R, S, ... – продукты;  $v_A, v_B, v_R, v_S, \dots$  – стехиометрические коэффициенты.

$$(N_{A0} - N_A) / v_A = (N_{B0} - N_B) / v_B = (N_R - N_{R0}) / v_R = (N_S - N_{S0}) / v_S,$$

где  $N_{A0}, N_{B0}, N_{R0}, N_{S0}$  - исходное количество компонентов A, B, R, S;  $N_A, N_B, N_R, N_S$  – количество тех же компонентов после превращения;

$(N_{A0} - N_A), (N_{B0} - N_B)$  – количество превратившихся исходных веществ A и B;

$(N_R - N_{R0}), (N_S - N_{S0})$  – количество образовавшихся продуктов R и S.

# Химическое равновесие в технологических процессах. Равновесие в технологических расчетах

- **Простая реакция** описывается одним стехиометрическим уравнением, **сложная реакция** - несколькими.
- **Пример простой реакции – окисление диоксида серы:**
- $SO_2 + 0,5O_2 = SO_3,$
- **сложной – окисление метанола:**
- $2CH_3OH + O_2 = 2CH_2O + 2H_2O;$
- $2CH_3OH + 3O_2 = 2CO_2 + 4H_2O.$

## Процессы химической технологии, в зависимости от кинетических закономерностей, характеризующих их протекание

- **гидромеханические процессы**, скорость которых определяется только законами гидравлики;
- **тепловые процессы**, скорость которых определяется законами теплопередачи;
- **массообменные (диффузионные) процессы**, скорость которых определяется законами массопередачи;
- **механические процессы**;
- **химические процессы**, скорость которых определяется закономерностями химической кинетики (каталитические).

**Гидромеханические процессы:** осаждение, фильтрование, псевдооживление, перемешивание в жидкой фазе.

**Тепловые процессы:** нагревание, охлаждение, конденсация, испарение, выпаривание, теплообмен.

**Массообменные процессы:** адсорбция, абсорбция, ректификация, экстракция, сушка.

## Термодинамические расчеты

Наиболее важные понятия термодинамики – «теплота процесса» и «работа».

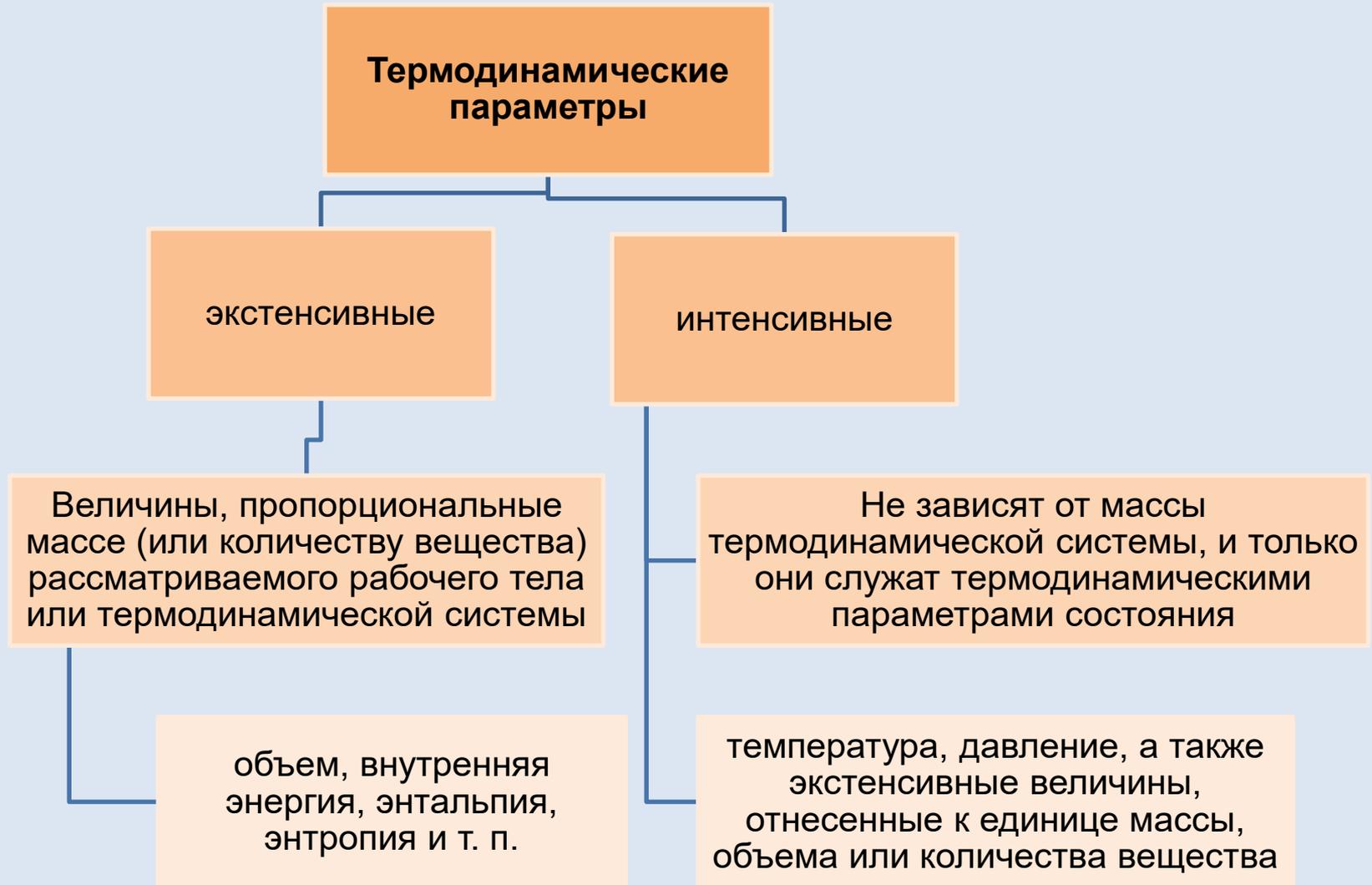
**Термодинамическая система** называется однородной, если во всех частях системы свойства одинаковы.

Совокупность физических свойств рабочего тела (или термодинамической системы) в рассматриваемых условиях называется **состоянием тела** (или системы).

Величины, характеризующие состояние термодинамической системы, называют **термодинамическими параметрами**.

К ним относят температуру, давление, удельный объем, плотность, молярный объем, удельную внутреннюю энергию и др.

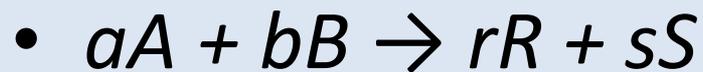
# Термодинамика



# Равновесие химических реакций

- Под воздействием подвода или отвода энергии в форме теплоты или работы происходит изменение состояния термодинамической системы (значений термодинамических параметров), называемое **термодинамическим процессом**.
- Процессы, представляющие собой непрерывный ряд равновесных состояний, называют **равновесными**.
- *Устойчивое равновесие характеризуется следующими общими условиями:*
  - 1) неизменностью равновесного состояния системы во времени при постоянных внешних условиях;
  - 2) подвижностью равновесия (самопроизвольным восстановлением состояния равновесия после снятия внешнего воздействия, вызвавшего отклонение системы от положения равновесия);
  - 3) динамическим характером равновесия, т. е. установлением и сохранением равновесия вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов;
  - 4) возможностью подхода к состоянию равновесия с двух противоположных сторон;
  - 5) минимальным значением энергии Гиббса  $G$  в изобарно-изотермических и энергии Гельмгольца  $F$  в изохорно-изотермических процессах ( $dG = 0$ ,  $d^2G > 0$ ,  $dF = 0$ ,  $d^2F > 0$ ).

## Закон действующих масс



Скорость прямой реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов  $A$  и  $B$ :

$$\bar{w} = k_1 c_A^a c_B^b,$$

скорость обратной реакции – произведению концентраций продуктов  $R$  и  $S$ :

$$\bar{w} = k_2 c_R^r c_S^s.$$

## Константа равновесия

$$k_1 c_{A,e}^a c_{B,e}^b = k_2 c_{R,e}^r c_{S,e}^s$$

Из условия равенства скоростей прямой и обратной реакции в момент химического равновесия:

$$K_c \leftarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{R,e}^r c_{S,e}^s}{c_{A,e}^a c_{B,e}^b}$$

$c_{A,e}, c_{B,e}, c_{R,e}, c_{S,e}$  – равновесные концентрации

## Константа равновесия

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{R,e}^r c_{S,e}^s}{c_{A,e}^a c_{B,e}^b}$$

При анализе реакций, протекающих в газовой фазе, константу равновесия выражают через парциальные давления:

$$K_p = \frac{P_{R,e}^r P_{S,e}^s}{P_{A,e}^a P_{B,e}^b}$$

Константу равновесия выражают через отношение молярных долей участников реакции:

$$K_N = \frac{N_{R,e}^r N_{S,e}^s}{N_{A,e}^a N_{B,e}^b}$$

через их количество  $n_j$  (моль):

$$K_n = \frac{n_{R,e}^r n_{S,e}^s}{n_{A,e}^a n_{B,e}^b}$$

## Константа равновесия

Для реальных систем константу равновесия выражают через летучести  $f$  или активности  $a$ :

$$K_f = \frac{f_{R,e}^r f_{S,e}^s}{f_{A,e}^a f_{B,e}^b}; \quad K_a = \frac{a_{R,e}^r a_{S,e}^s}{a_{A,e}^a a_{B,e}^b}.$$

## Тепловой эффект реакции

Изменение химического состава реагирующей смеси приводит к изменению его теплосодержания  $\Delta H_T$ , которое можно рассчитать через энтальпии образования компонентов:

$$\Delta H_T = \sum \nu_i (\Delta H_T)_{обр.i}$$

Если энтальпия образования продуктов меньше, чем энтальпия образования исходных веществ, ( $\Delta H_T < 0$ ), то выделяется теплота  $Q_p = -\Delta H_T$ , называемая **теплотой реакции**.

Если при химическом превращении теплосодержание смеси увеличивается ( $\Delta H_T > 0$ ), то происходит поглощение теплоты.

В зависимости от знака  $\Delta H$  (или  $Q_p$ ) реакции бывают **экзотермические** ( $\Delta H < 0$ ,  $Q_p > 0$ ) и **эндотермические** ( $\Delta H > 0$ ,  $Q_p < 0$ ).

## Тепловой эффект реакции



Количество выделившейся или поглощенной теплоты  $q_p$  зависит от количества превращенного вещества  $\Delta N$  в ходе процесса:

$$q_p = Q_p \cdot \Delta N_A / \nu_A.$$

Знак  $Q_p$  показывает будет ли в ходе протекания процесса выделяться или поглощаться теплота.

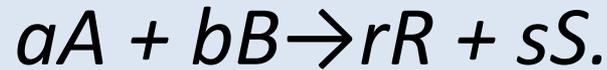
*при  $\Delta G_{T,P} < 0$  – реакция возможна;*

*при  $\Delta G_{T,P} > 0$  – реакция невозможна;*

*при  $\Delta G_{T,P} = 0$  – система находится в термодинамическом равновесии.*

$\Delta G_{T,P}$  – это изменение энергии Гиббса при превращении исходных веществ в продукты при температуре  $T$  и давлении  $P$ .

## Константа равновесия и энергия Гиббса. Уравнение изотермы Вант-Гоффа



$$\Delta G = r\mu_R + s\mu_S - a\mu_A - b\mu_B.$$

Поскольку все участники реакции – идеальные газы, то при постоянной температуре:

$$\mu_J = \mu_J^{\circ} + RT \cdot \ln p_J$$

$\mu_J^{\circ}$  – стандартный химический потенциал вещества J (индекс  $^{\circ}$  означает стандартное состояние). Для идеальных газов за стандартное принято их состояние, при давлении 0,098 МПа и температуре 298 К.

$$\Delta G = (r\mu_R^{\circ} + s\mu_S^{\circ} - a\mu_A^{\circ} - b\mu_B^{\circ}) + RT(r \ln p_R + s \ln p_S - a \ln p_A + b \ln p_B).$$

$\Delta G^{\circ}$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_R^r p_S^s}{p_A^a p_B^b}.$$

В условиях химического равновесия  $\Delta G = 0$  и, следовательно:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{p_{R,e}^r p_{S,e}^s}{p_{A,e}^a p_{B,e}^b} \longrightarrow K_p$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \text{ уравнение изотермы Вант-Гоффа}$$

Изменение энергии Гиббса в реакции можно рассчитать по уравнению:

$$\bullet \Delta G^0_{298} = \sum_i \nu_i (\Delta G^0_{298})_{обр.i}$$

В случае отсутствия табличных значений  $\Delta G^0$  их рассчитывают, используя уравнение

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

где  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  – стандартные изменения энтальпии и энтропии. Значения этих стандартных термодинамических величин также приводятся в литературе.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_R^r p_S^s}{p_A^a p_B^b}$$

Если  $\Delta G^0 \ll 0$ , равновесие сдвинуто вправо, выход продукта велик, а константа равновесия имеет большое числовое значение.

Если  $\Delta G^0 \gg 0$ , равновесие сдвинуто влево, выход продукта мал,  $K_p \ll 1$ .

Для протекания реакции слева направо благоприятны большие отрицательные значения  $\Delta H^0$  (т. е. значительный тепловой эффект) и большие положительные значения  $\Delta S^0$  (возрастание энтропии).

В условиях равновесия при любой температуре  $\Delta H^0 = T\Delta S^0$ , т. е. влияние энергетического и энтропийного факторов одинаково.

Для оценки состояния равновесия в реакторе используют равновесную степень превращения (равновесный выход продукта). **Равновесной степенью превращения  $X^*$  называется степень превращения исходных веществ в продукты реакции, отвечающая состоянию устойчивого равновесия системы.**

Для реакции 1-го порядка



$$K_p = \frac{X_p^*}{1 - X_p^*} \text{ или } X_p^* = \frac{K_p}{1 + K_p},$$

Для реакции 2-го порядка



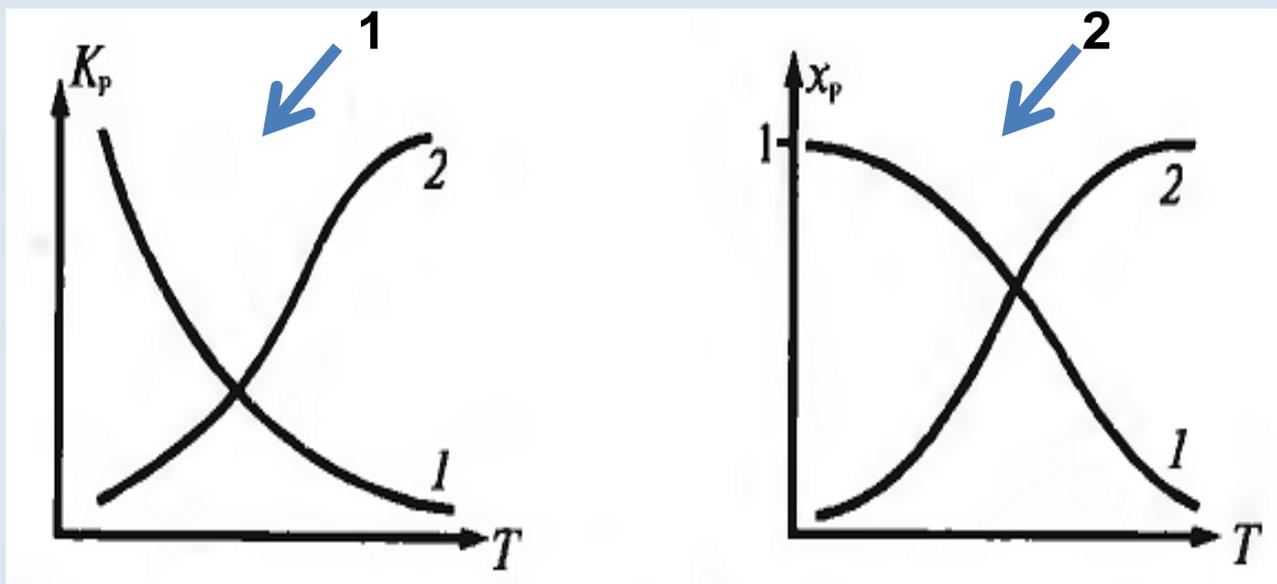
$$K_p = \frac{4 X_p^*}{(1 - X_p^*)^2 P}$$

## Способы смещения равновесия

**Принцип Ле Шателье – Брауна:** При воздействии на равновесную систему, любого внешнего фактора, равновесие в системе смещается в таком направлении, чтобы уменьшить воздействие этого фактора.

**1. Влияние температуры:** Зависимость  $K_p$  от  $T$  – уравнение Вант–Гоффа

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$



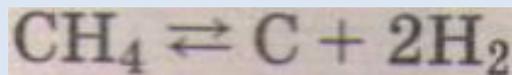
**Рис. 1** Изменение константы равновесия  $K_p$  с температурой  $T$  для экзотермической (1) и эндотермической (2) реакций

**Рис. 2** Изменение равновесной степени превращения  $x_p$  с температурой  $T$  для обратимых экзотермической (1) и эндотермической (2) реакций

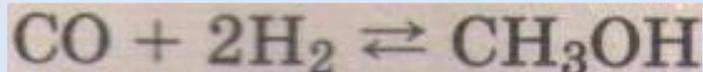
2. Влияние давления: влияет на равновесие тогда, когда в реакции участвуют газообразные вещества и если  $\Delta n \neq 0$ .

Если  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ , то  $V\Delta P = \Delta nRT$ .

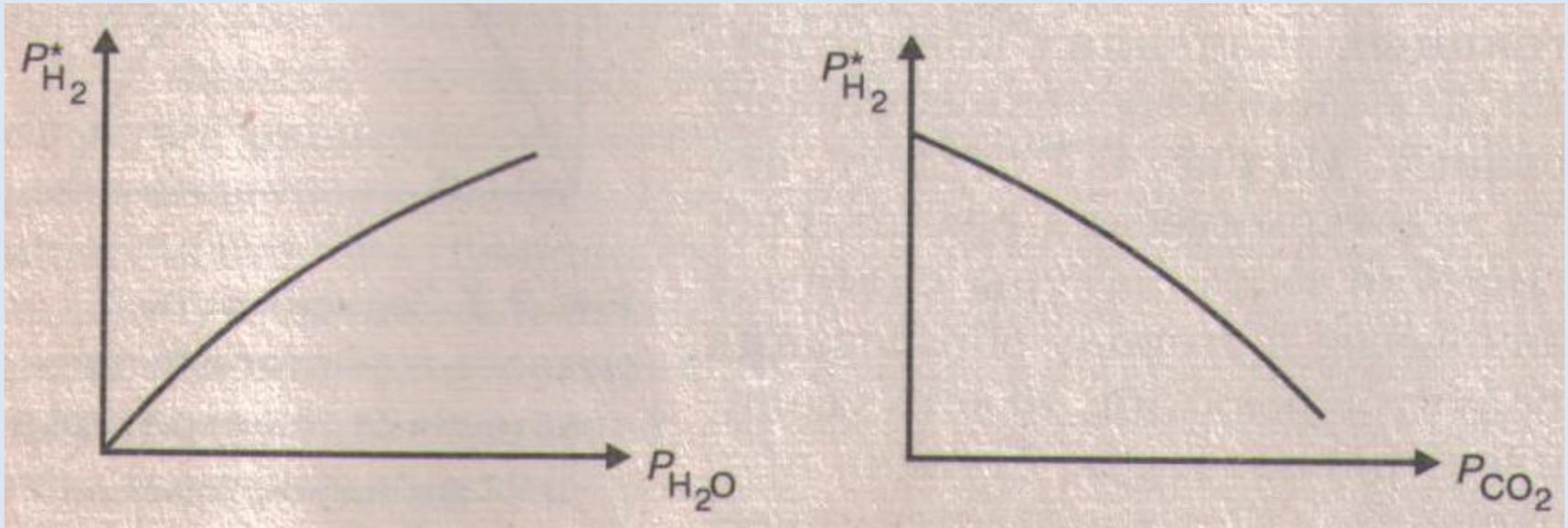
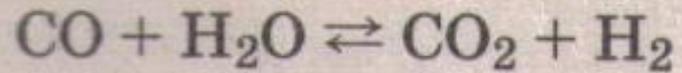
А) Если  $\Delta n > 0$ , то повышение  $P$  смещает равновесие в сторону исходных веществ,  $X^*$  основного исходного вещества понижается:



Б) Если  $\Delta n < 0$ , то повышение  $P$  ведет к увеличению  $X^*$ :



3. **Влияние концентрации:** повышение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции и повышает  $X^*$



Зависимость равновесного давления водорода от парциального давления паров воды и диоксида углерода (IV)

**СПАСИБО  
ЗА ВНИМАНИЕ!!!**