

Задача 7. Принцип Ле Шателье

Решение

$$1) \Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{H}_2)^3 p(\text{N}_2)} \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = -8.314 \cdot 400 \cdot \ln \frac{0.499^2}{0.376^3 \cdot 0.125} = -12100 \text{ Дж/моль} = -12.1 \text{ кДж/моль.}$$

2) Для системы, отклонившейся от состояния равновесия, энергия Гиббса равна:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p'(\text{NH}_3)^2}{p'(\text{H}_2)^3 p'(\text{N}_2)} \quad (3)$$

Значок ' отмечает парциальные давления в неравновесном состоянии. Знак ΔG и определит возможное направление протекания химической реакции.

3), 4) Определим знак ΔG для случаев, описанных в задаче. Используя уравнения (2) и (3), получим:

$$\frac{\Delta G}{RT} = 2 \ln \frac{p'(\text{NH}_3)}{p(\text{NH}_3)} - 3 \ln \frac{p'(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2)} - \ln \frac{p'(\text{N}_2)}{p(\text{N}_2)} \quad (4)$$

Поскольку участники реакции – идеальные газы, можно применить закон Дальтона и от парциальных давлений перейти к мольным долям:

$$p(\text{NH}_3) = x_{\text{NH}_3} P, \quad p(\text{H}_2) = x_{\text{H}_2} P, \quad p(\text{N}_2) = x_{\text{N}_2} P \quad (5)$$
$$x_{\text{NH}_3} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{N}_2} = 1$$

P – общее давление в системе. Учитывая (5), соотношение (4) можно переписать в виде

$$\frac{\Delta G}{RT} = 2 \ln \frac{x'_{\text{NH}_3}}{x_{\text{NH}_3}} - 3 \ln \frac{x'_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} - \ln \frac{x'_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} - 2 \ln \frac{P'}{P} \quad (6)$$

В случае (а) в правой части уравнения (6) только последний член отличен от нуля. Поскольку система выводится из равновесия путем увеличения давления, то $P' > P$, поэтому правая часть уравнения (6) отрицательна, следовательно $\Delta G < 0$. При увеличении общего давления реакция всегда может идти только слева направо, в сторону образования аммиака.

В случае (б) в правой части уравнения (6) только последний член равен нулю. Остальные члены меняются за счет добавки в систему небольшого количества молей водорода. Мольная доля аммиака увеличивается, а водорода и азота – уменьшаются:

$$\ln \frac{x'_{\text{NH}_3}}{x_{\text{NH}_3}} > 0, \quad \ln \frac{x'_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} < 0, \quad \ln \frac{x'_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} < 0,$$

поэтому все слагаемые в правой части уравнения (6) становятся положительными и $\Delta G > 0$. При добавлении аммиака к равновесной системе реакция всегда идет справа налево.

в) Как и в случае (б), все мольные доли при добавлении водорода изменяются. Учитывая определение мольной доли, после простых преобразований можно переписать уравнение (6) в виде

$$\frac{\Delta G}{RT} = -3 \ln \frac{n'_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}} - 2 \ln \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}}{n'_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}}, \quad (7)$$

где n обозначает количество вещества в молях. В правой части уравнения (7) первое слагаемое отрицательно ($n'_{\text{H}_2} > n_{\text{H}_2}$), второе – положительно. Решим неравенство $\Delta G < 0$:

$$-2 \ln \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}}{n'_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}} < 3 \ln \frac{n'_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}} \quad (8)$$

Обозначим $n'_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} + \Delta_{\text{H}_2}$, где Δ_{H_2} – число молей водорода, добавленного в систему. По условию Δ_{H_2} мало, т.е. $\Delta_{\text{H}_2} \ll n_{\text{H}_2}$. Тогда неравенство (8) приобретает вид:

$$\left(1 + \frac{\Delta_{\text{H}_2}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}}\right)^2 < \left(1 + \frac{\Delta_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}}\right)^3.$$

Раскроем скобки и пренебрежем слагаемыми, содержащими Δ_{H_2} во второй и третьей степени (по условию, Δ_{H_2} мало):

$$\frac{2\Delta_{\text{H}_2}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}} < \frac{3\Delta_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}},$$

или

$$x_{\text{H}_2} < \frac{3}{2}$$

Последнее неравенство выполняется всегда. Следовательно, всегда выполняется и неравенство $\Delta G < 0$. Таким образом, при добавлении в систему небольшого количества водорода реакция может идти только слева направо, в сторону образования аммиака.

г) Казалось бы, азот и водород – равноправные участники реакции и для азота можно ожидать результата, аналогичного пункту (в). Однако, проделаем аналогичные выкладки:

$$\frac{\Delta G}{RT} = -\ln \frac{n'_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}} - 2 \ln \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{H}_2} + n'_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}}. \quad (9)$$

В правой части уравнения (9) первое слагаемое отрицательно ($n'_{\text{N}_2} > n_{\text{N}_2}$), второе – положительно. Решим неравенство $\Delta G < 0$:

$$-2 \ln \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{H}_2} + n'_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}} < \ln \frac{n'_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}} \quad (10)$$

$$n'_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} + \Delta_{\text{N}_2},$$

$$\left(1 + \frac{\Delta_{\text{N}_2}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}}\right)^2 < 1 + \frac{\Delta_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}}.$$

Раскроем скобки и пренебрежем квадратичным слагаемым (по условию, Δ_{N_2} мало):

$$\frac{2\Delta_{N_2}}{n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2}} < \frac{\Delta_{N_2}}{n_{N_2}},$$

или

$$x_{N_2} < \frac{1}{2}$$

Таким образом, если в начальной равновесной смеси мольная доля азота меньше 0.5 (вопрос (3)), добавление азота направляет реакцию в сторону образования аммиака, в противном случае (вопрос (4)) добавление азота заставляет аммиак диссоциировать, т.е. реакция может идти только справа налево.

Вопреки распространенной интерпретации принципа Ле Шателье, добавление реагента в некоторых случаях может приводить к разложению продукта!