

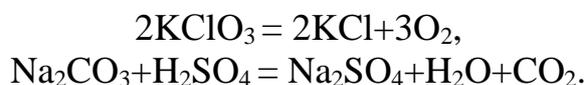
Тема 7 Химическое равновесие

План лекции:

1. Истинное и кажущееся равновесия. Константа химического равновесия.
2. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье. Влияние температуры, давления и концентрации на химическое равновесие
3. Равновесие в гомогенных и гетерогенных системах.

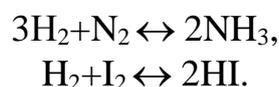
1 Константа химического равновесия

Химические реакции бывают обратимыми и необратимыми. Необратимые реакции протекают только в одном направлении. Этим реакций не так много. Примером необратимой реакции может служить реакции



Необратимые реакции протекают до конца, т.е. до полного израсходования одного из реагирующих веществ.

Большинство реакций являются обратимыми, т.е. они протекают в противоположных направлениях и не идут до конца, так как продукты реакции, взаимодействуя между собой, вновь дают исходные вещества. Таковы, например, реакции



Обратимость реакции отмечается знаком \leftrightarrow .

В принципе для любого химического процесса можно подобрать такие условия, при которых он становится обратимым. Рассмотрим, как протекают обратимые реакции. В качестве примера возьмем реакцию образования йодистого водорода из водорода и йода в форме гомогенной газовой реакции



Данные анализа смеси показывают, что при температуре около 448°C в закрытом сосуде лишь 78% исходных веществ превращаются в йодистый водород. Если при тех же условиях взять йодистый водород, то только 22% его распадается на водород и йод:



И в первом, и во втором случае устанавливается такое состояние, для которого характерно определенное соотношение исходных и образующихся

веществ. В этом случае устанавливается подвижное химическое равновесие; скорости прямого процесса и обратного становятся равными.

Состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, называется химическим равновесием.

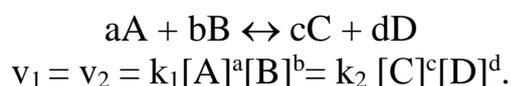
Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными концентрациями. Обычно их обозначают при помощи квадратных скобок: $[H_2]$, $[I_2]$, $[HI]$, в отличие от неравновесных концентраций, обозначаемых C_{H_2} , C_{I_2} , C_{HI} .

При установившемся равновесии

$$v_1 = v_2,$$

где v_1 – скорость прямой реакции, v_2 – скорость обратной реакции.

Следовательно, для обратимого процесса



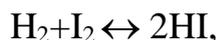
Откуда

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = k_1/k_2 = K,$$

где K – константа химического равновесия. Она не зависит от начальной концентрации реагирующих веществ и изменяется при изменении температуры. Чем больше K , тем больше концентрация конечных продуктов в момент равновесия. Она показывает, во сколько раз прямая реакция идет быстрее обратной при одинаковой температуре и концентрациях, равных единице. Это и есть выражение закона действующих масс для обратимых реакций. Его формулировка такова: **при обратимых реакциях равновесие наступает тогда, когда произведение концентраций образующихся веществ, деленное на произведение концентраций веществ, вступающих в реакцию, становится равным некоторой постоянной для данной реакции величине при данной температуре.**

Зная равновесные концентрации, легко вычислить константу равновесия и исходные концентрации реагирующих веществ.

Пример: равновесие реакции, протекающей по уравнению



установилось при следующих концентрациях участвующих в ней веществ: $[H_2]=0,004$ моль/л, $[I_2]=0,025$ моль/л, $[HI]=0,08$ моль/л. Определить константу равновесия и исходные концентрации водорода и йода.

Решение: находим значение константы равновесия для реакции по уравнению

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Подставив значения концентраций веществ при равновесии, находим

$$K = 0,08^2 / (0,004 * 0,025) = 64.$$

Уравнение реакции показывает, что из одной молекулы H_2 и одной молекулы I_2 образуется две молекулы HI . Следовательно, для образования 0,08 моль HI требуется 0,04 моль H_2 и 0,04 моль I_2 . Таким образом, исходные концентрации реагирующих веществ равны

$$\begin{aligned} [H_2] &= 0,004 + 0,04 = 0,044 \text{ моль/л,} \\ [I_2] &= 0,025 + 0,04 = 0,065 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Твердые веществ не входят в выражение константы равновесия по той же причине, что и при рассмотрении скорости реакции.

Например, для реакции



выражение для константы равновесия выглядит следующим образом

$$K = [H_2]^4 / [H_2O]^4.$$

2 Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье. Влияние температуры, давления и концентрации на химическое равновесие

Изменяя условия (концентрацию, температуру, давление), можно перевести систему из одного равновесного состояния в другое, отвечающее новым условиям.

Химическое равновесие смещается, потому что изменение условий не одинаково влияет на скорости прямой и обратной реакции. Через некоторое время эти скорости вновь сравниваются, и наступает состояние равновесия, отвечающее новым условиям. **Изменение равновесных концентраций реагирующих веществ, вызванное изменением какого-либо условия, называется смещением равновесия.**

Если при изменении условий увеличилась концентрация образующихся веществ, т.е. веществ, формулы которых находятся в правой части уравнения, то говорят о смещении равновесия вправо. Если изменение влечет увеличение концентраций исходных веществ, формулы которых стоят в левой части уравнения, то это рассматривают как смещение влево.

Смещение химического равновесия с изменением условий подчиняется правилу, которое называется **принципом Ле Шателье:**

изменение одного из условий, при котором система находится в состоянии химического равновесия, вызывает смещение равновесия в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению.

Наращение противодействия, т.е. образование продуктов реакции, накапливающихся вследствие вызванного смещения равновесия, продолжается до того момента, пока система не достигнет нового равновесия, соответствующего новым условиям.

Влияние изменения температуры

При повышении температуры ускоряются оба противоположных процесса, но эндотермические сильнее, чем экзотермические. При понижении температуры из двух реакций быстрее протекает экзотермическая. Следовательно, для суждения о влиянии температуры на химическое равновесие необходимо знать тепловой эффект процесса. Таким образом, направление смещения равновесия при изменении температуры определяется знаком теплового эффекта. Чем он больше, тем значительнее влияние температуры. Если же он близок к нулю, то изменение температуры практически не влияет на равновесие.

Согласно принципу Ле Шателье при повышении температуры происходит смещение равновесия в сторону эндотермической реакции, идущей с поглощением тепла. При понижении температуры равновесие смещается в направлении экзотермической реакции, идущей с выделением тепла.

Пример: в случае обратимого процесса



повышение температуры смещает равновесие вправо, т.е. способствует разложению N_2O_4 ; понижение температуры смещает равновесие влево – в сторону образования N_2O_4 .

Влияние изменения концентрации

Введение в равновесную систему дополнительных количеств любого из реагирующих веществ ускоряет ту реакцию, при которой оно расходуется. Таким образом, увеличение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции. Увеличение концентрации продуктов реакции смещает равновесие в сторону образования исходных веществ. Степень смещения равновесия при данном количестве реагента находится в зависимости от стехиометрических коэффициентов.

Например, в случае равновесной системы

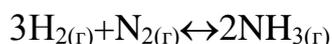


равновесие может быть смещено вправо увеличением концентрации CO или H₂O; уменьшение концентрации CO₂ или H₂ также приводит к смещению равновесия вправо. При увеличении концентрации CO₂ или H₂, а также при уменьшении концентрации CO или H₂O равновесие смещается влево.

Влияние изменения давления

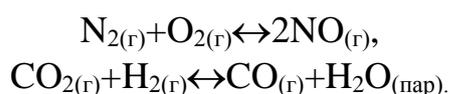
В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение давления смещает равновесие в сторону той реакции, которая приводит к уменьшению общего числа молекул в газовой смеси, а, следовательно, к уменьшению давления в системе. Наоборот, при уменьшении давления равновесие смещается в сторону реакции, сопровождающейся увеличением общего числа молекул газа, что влечет за собой увеличение давления в системе.

Например, уравнение обратимого процесса



показывает, что из одной молекулы азота и трех молекул водорода образуются две молекулы аммиака. Из-за уменьшения числа молекул повышение давления вызывает смещение равновесия реакции вправо – в сторону образования аммиака, что сопровождается понижением давления в системе. Наоборот, понижение давления приводит к смещению равновесия влево – в сторону разложения аммиака, что влечет за собой повышение давления в системе.

В тех случаях, когда в результате реакции число молекул газообразных веществ остается постоянным, при изменении давления одинаково изменяются скорость прямой и обратной реакции, и поэтому равновесие не смещается. К таким реакциям относятся, например, реакции



Принцип Ле Шателье имеет большое практическое значение. Он дает возможность находить такие условия для протекания химического процесса, которые обеспечивают максимальный выход желаемого вещества.

3 Равновесие в гомогенных и гетерогенных системах

В гетерогенных системах (газ, жидкость, твердое) концентрации насыщенных паров жидких и твердых веществ в газовой фазе при данной температуре – величины постоянные. Вследствие этого их концентрации можно включить в константу равновесия, а выражение закона действующих масс упростить: $K_C = [\text{CO}_2]$ или $K_P = P_{\text{CO}_2}$.