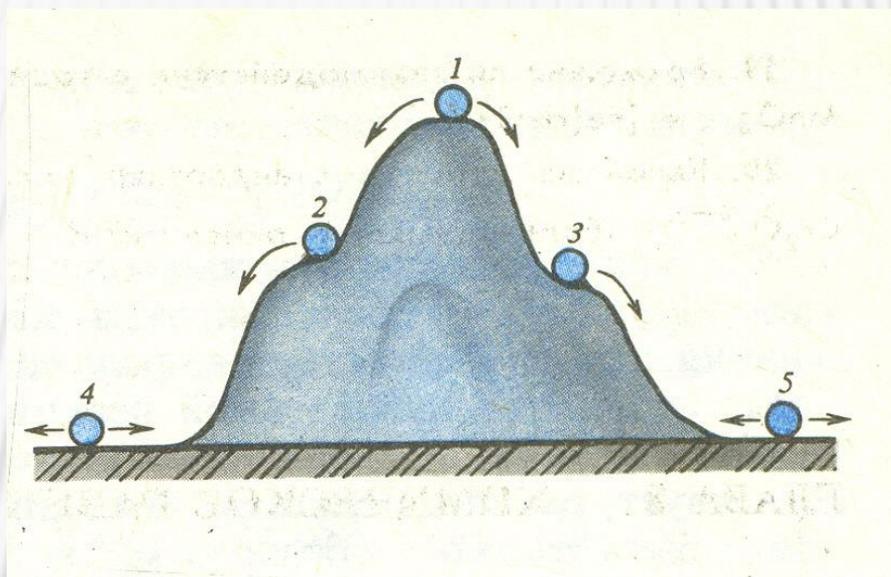


ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

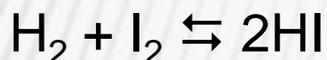


ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции

↙ ↘

обратимые



↙ ↘

необратимые

- 1) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$
- 2) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CO}_2\uparrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях, называются **обратимыми**.

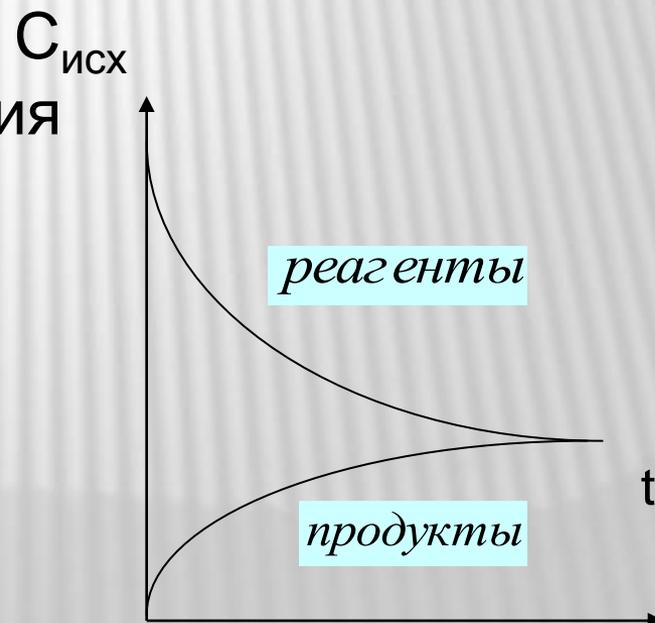
Равновесным называется состояние системы, которое при постоянных внешних условиях не изменяется во времени.

ВИДЫ РАВНОВЕСИЙ

Истинное равновесие – это равновесие, которое характеризуется тремя признаками:

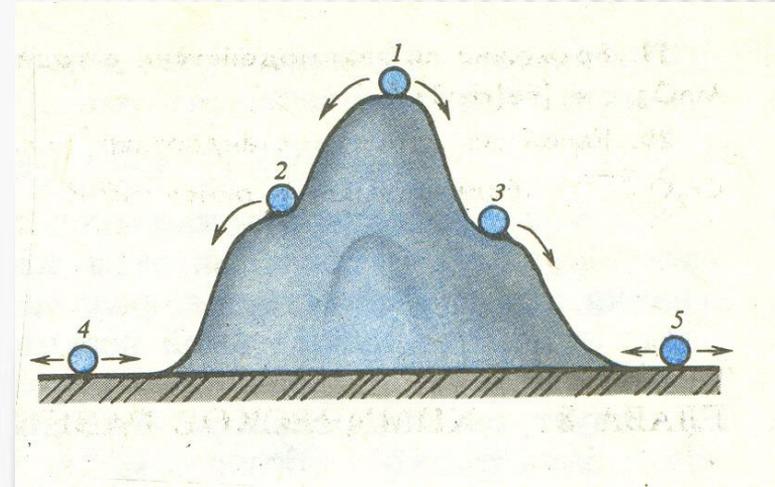
- при отсутствии внешних воздействий оно остается постоянным по времени;
- при изменении внешних воздействий (P, T, c ...) состояние системы изменяется, но при восстановлении исходных условий оно восстанавливается;

➤ к состоянию истинного равновесия можно подойти с двух сторон (со стороны продуктов реакции и со стороны исходных веществ).



ВИДЫ РАВНОВЕСИЙ

Метастабильное
(кажущееся) равновесие – это равновесие, которое возникает, если не выполняется какое-либо из трёх условий истинного равновесия.



ВИДЫ РАВНОВЕСИЙ

Заторможенное (ложное) равновесие – это неизменное во времени состояние системы, которое при изменении внешних условий начинает необратимо изменяться.

Например: взаимодействие железа с кислородом.

ДВА ПОДХОДА К СОСТОЯНИЮ РАВНОВЕСИЯ

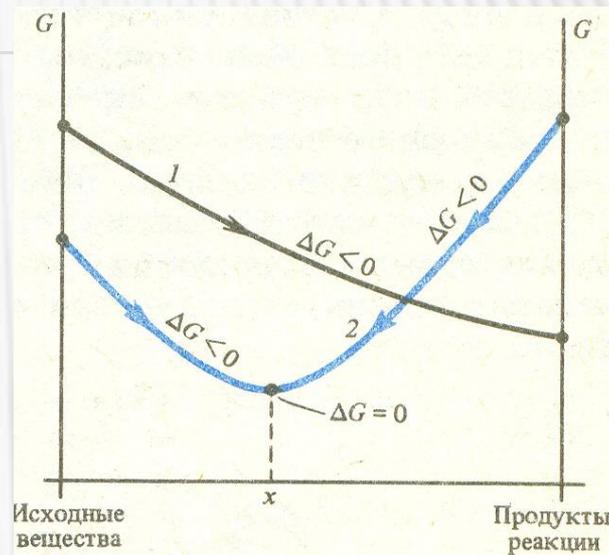
Термодинамический подход.

С точки зрения термодинамики

Состояние равновесия – это предел
убыли энергии Гиббса.

В состоянии истинного химического
равновесия:

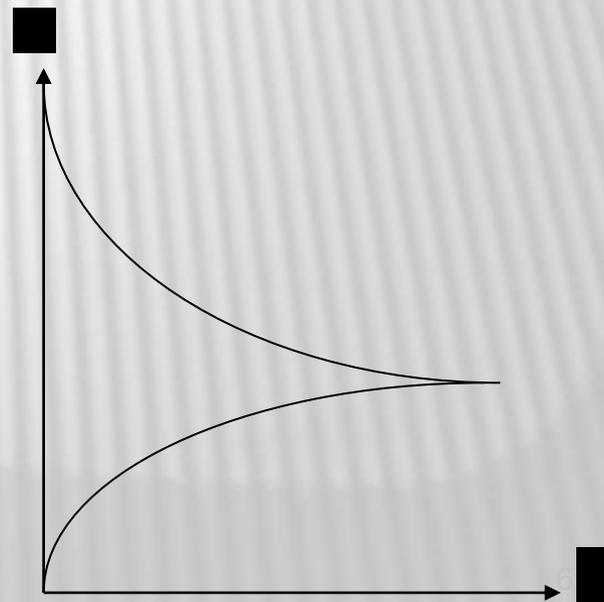
$$\Delta G_T = 0$$



Кинетический подход.

С точки зрения кинетики равновесие –
это такое состояние, в котором
скорости прямой и обратной реакций
равны:

$$\vec{v} = \vec{v}$$



ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

В 1867 году норвежские учёные **Гульдберг и Вааге** сформулировали **закон действующих масс (ЗДМ)**:

при постоянной температуре и давлении отношение произведения концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ в соответствующих степенях, является постоянной величиной, называемой **константой равновесия**.

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ



Применим к реакции ЗДМ и запишем выражение константы равновесия:

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

Если вещества – газы, то константа равновесия имеет вид:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

p – парциальное давление газа.

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Связь между K_c и K_p можно выразить соотношением:

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

где Δn – изменение числа молей газов в результате реакции.

Например, при протекании реакции:



$$\Delta n = 1,$$

следовательно, $K_p = K_c \cdot RT$.

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентраций реагирующих веществ.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят концентрации веществ в газообразном и жидком состояниях.

Например, для реакции $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ константа равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

Константа равновесия характеризует полноту протекания обратимой реакции.

Если $K \ll 1$, то прямая реакция практически не протекает.

Если $K \gg 1$, то равновесие смещено вправо.

ИЗОТЕРМА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.

Для любого химического превращения связь между энергией Гиббса при стандартных условиях (ΔG°_T) и энергией Гиббса при любых других условиях (ΔG_T) определяется уравнением:

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \ln \Pi$$

где Π – это отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в неравновесных условиях, так называемая **кажущаяся константа равновесия**.

В состоянии равновесия $\Delta G_T = 0$ и кажущаяся константа равновесия становится равной истинной константе равновесия (K). Преобразованное уравнение имеет следующий вид:

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K$$

уравнение изотермы

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Из уравнения изотермы следует:

$$RT \ln K = -\Delta H^\circ_T + T \cdot \Delta S^\circ_T \text{ или}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ_T}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_T}{R}$$

Интегральная форма уравнения Вант-Гоффа показывает зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении.

Т.к. $\Delta S^\circ_T/R$ – величина постоянная при небольших изменениях температуры, то

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ_T}{RT} + \text{const.}$$

Из уравнения следует, что константа равновесия увеличивается с повышением температуры для эндотермического процесса, и уменьшается – для экзо...

ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

В 1884 г. Ле Шателье сформулировал общий принцип смещения равновесия:

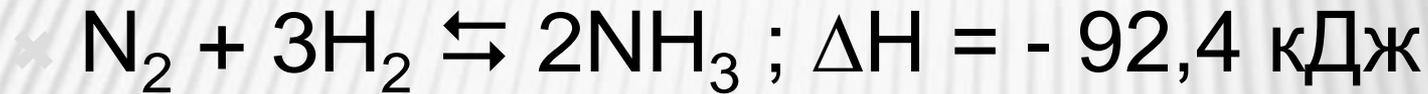
если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, подействовать извне, то равновесие смещается в сторону уменьшения произведённого воздействия.

Из принципа следует, что:

1. увеличение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермического процесса;
2. увеличение давления (для газофазных реакций) смещает равновесие в сторону меньшего объема;
3. увеличение концентрации одного из исходных веществ смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции и наоборот.

✖ *Пример:*

✖ Как сместится равновесие реакции:



✖ а) при нагревании, б) при сжатии ?