

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

- Обратимые реакции могут одновременно протекать в обоих направлениях – прямом и обратном. Если проводить обратимую реакцию в закрытой системе, то через некоторое время система придет в состояние химического равновесия – **концентрации всех реагирующих веществ перестанут изменяться во времени.**

- Химическое равновесие является **ПОДВИЖНЫМ** – всякое бесконечно малое внешнее воздействие на равновесную систему вызывает бесконечно малое изменение состояния системы; по прекращении внешнего воздействия система возвращается в исходное состояние.

Признаки истинного химического равновесия

- состояние системы остается неизменным во времени при отсутствии внешних воздействий;
- состояние системы изменяется под влиянием внешних воздействий, сколь малы бы они ни были;
- состояние системы не зависит от того, с какой стороны она подходит к равновесию.

- **Положение химического равновесия** – это достигнутое при равновесии соотношение концентраций реагирующих веществ, которое неизменно для данного состояния.
- Количественной характеристикой химического равновесия является **константа равновесия**, которая может быть выражена через **равновесные концентрации C** или **парциальные давления P** .

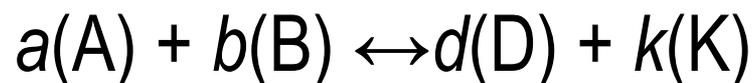
Закон действующих масс (ЗДМ)

- Состояние химического равновесия описывается ЗДМ (К. Гульдберг и П. Вааге, 1867 г.): *отношение произведения равновесных молярных концентраций (или парциальных давлений) продуктов реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных молярных концентраций (или парциальных давлений) исходных веществ при данной температуре есть величина постоянная и называется **константой химического равновесия.***

- Константа зависит только от природы реагирующих веществ и температуры. Константа, выраженная через равновесные концентрации C_i обозначается K_c , а выраженная через парциальные давления P_i – K_p

- Рассмотрим обратимую реакцию, в которой порядок реакции по каждому из веществ совпадает со стехиометрическими коэффициентами:

Рассмотрим гомогенный процесс, где все вещества находятся в газообразном состоянии:



$$K_c = \frac{C_D^d \cdot C_K^k}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{P_D^d \cdot P_K^k}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Равновесные молярные концентрации в литературе часто обозначаются с помощью квадратных скобок.

- Для гетерогенного процесса



- $K_c = \frac{C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$ или $K_p = \frac{P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$

- Концентрация вещества С в процессе взаимодействия не изменяется, поэтому не включается в выражение константы равновесия

- Выражение для K_c и K_p представляет собой математическое выражение закона действующих масс применительно к обратимым процессам.
- По значению константы химического равновесия можно судить о глубине протекания процесса к моменту достижения равновесия.
- Если $K \gg 1$, то числитель дроби в выражении константы равновесия во много раз превышает знаменатель, следовательно, в момент равновесия в системе преобладают продукты реакции, т.е. реакция в значительной мере протекает в прямом направлении.

- Если $K \ll 1$, то знаменатель во много раз превышает числитель, следовательно, в момент равновесия в системе преобладают исходные вещества, т.е. реакция лишь в незначительной степени протекает в прямом направлении.
- Если $K \approx 1$, то равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции сопоставимы; реакция в заметной степени протекает как в прямом, так и в обратном направлении

- Предельными значениями константы являются:

$$K = 0 \text{ (реакция не идет)}$$

$$K = \infty \text{ (реакция идет до конца)}$$

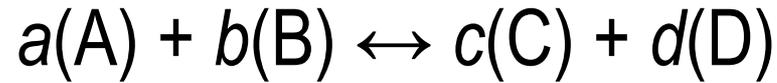
Рассмотренные условия равновесия справедливы для небольших концентраций ($\leq 0,1$ моль/л). Для высоких концентраций требуется внесение поправок.

- Подставляя в уравнение Клапейрона-Менделеева $PV = \frac{m}{M} \cdot RT$ или $PV = nRT$ выражение для концентрации $C = \frac{n}{V}$, можно установить зависимость между K_p и K_c :

$$P = CRT$$

$$P = CRT$$

- Для реакции



$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

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

Δn – разность между количеством молей образовавшихся газообразных продуктов реакции и количеством молей исходных газообразных веществ

Равновесными называют концентрации реагирующих веществ в состоянии химического равновесия (C), **начальными (исходными)** считают заданные до начала реакции концентрации веществ (C_0).

Равновесные концентрации **реагентов** (C) связаны с их начальной концентрацией (C_0) уравнением $C = C_0 - \Delta C$, где ΔC – количество исходного вещества, которое прореагировало до наступления состояния равновесия. Для **продуктов** реакции $C = C_0 + \Delta C$, где ΔC – количество продукта реакции, образовавшееся к наступлению состояния равновесия

Пример 1.

Равновесие реакции $2(\text{NO}) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{NO}_2)$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ:

$C(\text{NO}_2) = 0,01$ моль/л; $C(\text{O}_2) = 0,01$ моль/л; $C(\text{NO}) = 0,02$ моль/л. $C_0(\text{NO}_2) = 0$. Вычислить константу равновесия и начальные концентрации NO и O_2 .

•**Решение.** Для расчета константы химического равновесия подставим значения равновесных концентраций всех реагирующих веществ в выражение K_c :

$$K_c = \frac{C_{\text{NO}_2}^2}{C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}} = \frac{0,01^2}{0,02^2 \cdot 0,01} = 25$$

Для определения начальных концентраций каждого из веществ нужно вычислить значения ΔC .

Из 2 молей NO в результате реакции образуются 2 моля NO₂, следовательно, на образование 0,01 моля NO₂ к моменту установления равновесия расходовалось 0,01 моля NO.

Равновесная концентрация NO составляет 0,02 моль/л, значит, $C_{o(NO)} = 0,02 + 0,01 = 0,03$ моль/л.

Рассуждая аналогично, получим значение $\Delta C(O_2) = 0,005$ моль/л, так как по уравнению реакции 1 моль O₂ расходуется при образовании 2 молей NO₂.

$$C_o(O_2) = 0,01 + 0,005 = 0,015 \text{ моль/л}$$

Табличный метод

	2NO_g	$+ \text{O}_{2g} \rightleftharpoons$	2NO_{2g}
Начальная C_o	$0,02 + 2x$	$0,01 + x$	0
Изменение ΔC	$-2x$	$-x$	$+2x$
Равновесная C	$0,02$	$0,01$	$0,01$

	$2\text{NO}_{\text{г}}$	$+ \text{O}_{2\text{г}} \rightleftharpoons$	$2\text{NO}_{2\text{г}}$
Начальная C_0	0,03	0,015	0
Изменение ΔC	-0,01	-0,005	+0,01
Равновесная C	0,02	0,01	0,01

Начальные концентрации оксида углерода (IV) и водорода равны соответственно 6 моль/дм³ и 4 моль/дм³, начальные концентрации продуктов = 0. Константа равновесия процесса $\text{CO}_{2\text{г}} + \text{H}_{2\text{г}} \rightleftharpoons \text{CO}_{\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$ равна 0,5. Вычислить равновесные концентрации всех веществ.

	$\text{CO}_{2\text{г}}$	$+ \text{H}_{2\text{г}} \rightleftharpoons$	$\text{CO}_{\text{г}}$	$+ \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$
Начальная C_0	6	4	0	0
Изменение ΔC	-x	-x	+x	+x
Равновесная C	6 - x	4 - x	x	x

- $K_c = \frac{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}}$

- $0,5 = \frac{x^2}{(6-x)(4-x)}$, откуда $x = 2$ моль/дм³

	$\text{CO}_{2\text{г}}$	$+ \text{H}_{2\text{г}} \rightleftharpoons$	$\text{CO}_{\text{г}}$	$+ \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$
Начальная C_0	6	4	0	0
Изменение ΔC	-2	-2	+2	+2
Равновесная C	4	2	2	2

Пример 3. Начальная концентрация вещества А в системе $A_{г} \rightleftharpoons 2B_{г}$ составляет 2 моль/л, начальная концентрация вещества В = 0. Равновесие установилось, когда прореагировало 20% вещества А. Вычислить константу равновесия процесса.

	$A_{г}$	\rightleftharpoons	$2B_{г}$
Начальная C_0	2		0
Изменение ΔC	-x		+2x
Равновесная C	2 - x		2x

- Из условия задачи следует, что количество прореагировавшего вещества А составляет 20% от исходного количества, т. е. $\Delta C_A = 0,2 \cdot 2 = 0,4$ моль/дм³.
- Равновесная концентрация вещества А определяется как разность $C_{o(A)} - \Delta C_A = 2 - 0,4 = 1,6$ моль/дм³.
- Из 1 моль А образуются 2 моль В. Следовательно, если к моменту установления равновесия расходуется 0,4 моль/дм³ вещества А, то образовалось 0,8 моль/дм³ вещества В.
- Тогда $C_B = 0,8$ моль/дм³

	A_r	\rightleftharpoons	$2B_r$
Начальная C_0	2		0
Изменение ΔC	-0,4		+0,8
Равновесная C	1,6		0,8

- $K_c = \frac{C_B^2}{C_A} ;$

$$K_c = \frac{0,8^2}{1,6} = 0,4$$