

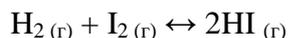
Лекция №10 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Основные понятия и законы: химическое равновесие, закон действующих масс; константа равновесия; уравнения изобары и изохоры химической реакции; комбинирование равновесий; обратимые и необратимые реакции; смещение равновесия, принцип Ле-Шателье.

Перечень умений: составлять выражения для констант равновесия гомогенных и гетерогенных реакций и вычислять их из экспериментальных данных; рассчитывать константу равновесия из термодинамических данных и методом комбинирования равновесий; рассчитывать равновесные концентрации реагентов и выход продукта реакции; определять направления смещения равновесий при различных воздействиях на реакцию систему.

Химическая реакция, как и все процессы в природе, протекает самопроизвольно до тех пор, пока реакция система не достигает состояния равновесия. При равновесии все термодинамические параметры не изменяются во времени и одинаковы (в отсутствие внешних полей) во всех точках объема каждой из фаз. Термодинамическим условием равновесия является минимум соответствующего термодинамического потенциала. Например, для реакции, которую проводят в изобарно-изотермических условиях, состоянию равновесия соответствует минимум энергии Гиббса: $dG = 0$, $d^2G > 0$; а для реакции в изохорно-изотермических условиях – минимум энергии Гельмгольца: $dF = 0$, $d^2F > 0$.

Химическое равновесие (как и всякое термодинамическое равновесие) является подвижным или динамическим. Это означает, что при равновесии элементарные акты прямой и обратной реакции не прекращаются, но их результаты точно «компенсируют» друг друга и макроскопических изменений в реакционной системе не происходит. Прямой считают реакцию, протекающую согласно записанному химическому уравнению слева направо, а обратной – реакцию, протекающую справа налево. Например, равновесие реакции



Наступает тогда, когда в единицу времени образуется по прямой реакции ровно столько же молекул йодоводорода, сколько их распадается по обратной реакции на йод и водород. Способность реакции протекать в противоположных направлениях называется кинетической обратимостью и обозначается двумя противоположными стрелками вместо знака равенства между левой и правой частями химического уравнения.

Контрольный вопрос. Как вы понимаете следующее утверждение: состояние химического равновесия может быть достигнуто с любой стороны – со стороны как прямой, так и обратной реакции?

Кинетическим условием химического равновесия является, таким образом, равенство скоростей прямой и обратной реакций. Для реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ скорости прямой (\vec{v}) и обратной (\overleftarrow{v}) реакций равны соответственно

$$\vec{v} = \vec{k}[A]^a[B]^b \quad \text{и} \quad \overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}[C]^c[D]^d$$

При равновесии $\vec{v} = \overleftarrow{v}$ и, следовательно,

$$\vec{k}[A]^a[B]^b = \overleftarrow{k}[C]^c[D]^d$$

Отсюда находим, что *отношение произведений равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных*

их стехиометрическим коэффициентам, есть постоянная величина K , равная отношению констант скорости прямой \vec{k} и обратной \overleftarrow{k} реакций

$$K = \vec{k} / \overleftarrow{k} = [C]^c [D]^d / ([A]^a [B]^b) \quad (1)$$

Константа K называется *константой равновесия*. Выражение (1) является математической записью *закона действующих масс* для химического равновесия.

Обратите внимание, что приведенный кинетический вывод выражения константы равновесия корректен только для одностадийных, т.е. элементарных реакций, для которых кинетические порядки совпадают со стехиометрическими коэффициентами. Тем не менее, выражение (1) полностью применимо и для сложных, многостадийных реакций. В отличие от кинетического уравнения, концентрации участвующих в реакции веществ всегда входят в выражение константы равновесия в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Это связано с тем, что состояние равновесия определяется термодинамическими свойствами исходных и конечных веществ и не зависит от пути его достижения, т.е. механизма прямой или обратной реакции.

Константа равновесия не зависит от концентраций веществ, участвующих в реакции, но зависит от температуры. Катализатор не влияет на величину константы равновесия, т.к. он в равной степени увеличивает скорость как прямой, так и обратной реакции.

Размерность константы равновесия равна размерности концентрации в степени, равной разности сумм стехиометрических коэффициентов продуктов реакции и исходных веществ: $(c + d) - (a + b)$. В частности, если $(c + d) - (a + b) = 0$, величина K – безразмерная.

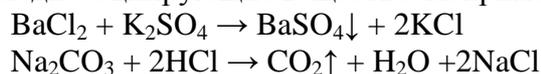
Для реакций в газовых смесях константу равновесия можно записывать как через концентрации (K_C), так и через парциальные давления (K_P). Например, для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$

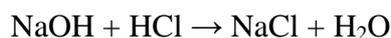
$$K_C = [\text{H}_2\text{O}]^2 / ([\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]) \quad \text{и} \quad K_P = P^2_{\text{H}_2\text{O}} / (P^2_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2})$$

В выражение для константы равновесия гетерогенных реакций не включают концентрации твердых и однокомпонентных (чистых, не образующих растворов) жидких фаз, т.к. они остаются постоянными при протекании реакции. Для реакций в растворах в выражение для константы равновесия обычно не включают концентрацию растворителя, которая практически не изменяется в ходе реакции. По этой же причине в константу равновесия окислительно-восстановительной системы или электродного процесса не включают концентрацию электронов, участвующих в процессе, - она ничтожно мала по сравнению с общей концентрацией электронов в металлическом электроде, которая остается практически постоянной.

Чем больше константа равновесия K_C или K_P по сравнению с единицей, тем сильнее равновесие реакции смещено вправо, в сторону продуктов реакции. Это означает, что концентрации продуктов в состоянии равновесия больше концентраций исходных веществ. Наоборот, чем меньше K по сравнению с единицей, тем сильнее равновесие смещено влево, в сторону исходных веществ (их концентрации больше концентраций продуктов реакции). Если в реакционной смеси после установления равновесия не обнаруживается хотя бы одно из исходных веществ (т.е. оно расходуется полностью), реакцию считают практически необратимой и говорят, что она протекает до конца. Если же в равновесной реакционной смеси не обнаруживается ни один из продуктов реакции, считают, что реакция практически не идет (необратимо протекает обратная реакция).

К практически необратимым относят обменные реакции между веществами в растворах, в результате которых образуются осадки и газы (покидающие сферу реакции – раствор), а также малодиссоциирующие вещества. Например:





Необратимость подчеркивается одной стрелкой в уравнении реакции, показывающей, в каком направлении реакция «идет до конца».

Обратите внимание, что различие между кинетически обратимыми и необратимыми реакциями носит условный характер. Оно определяется, например, чувствительностью имеющихся химических или инструментальных средств анализа малых количеств (следов) вещества. Фактически, необратимыми называют обратимые реакции с очень большими значениями констант равновесия ($K \gg 1$). Теоретически все гомогенные, а часто и гетерогенные реакции следует считать обратимыми. Например, реакции, обратные по отношению к приведенным выше «необратимым» реакциям, имеют важное значение в химии и рассматриваются в соответствующих ее разделах («Произведение растворимости», «Углекислотное равновесие», «Ионное произведение воды»).

Равновесие – центральное понятие термодинамики. Поэтому константа равновесия однозначно связана с соответствующими термодинамическими функциями. Такая связь выражается следующими уравнениями:

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K_P \quad \text{и} \quad \Delta F_T^0 = -RT \cdot \ln K_C \quad (2)$$

где ΔG_T^0 и ΔF_T^0 – стандартные изменения соответственно энергии Гиббса G и энергии Гельмгольца F реакции при температуре T .

Поскольку $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0$ и $\Delta F_T^0 = \Delta U_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0$, где ΔH_T^0 , ΔU_T^0 , ΔS_T^0 – стандартные изменения соответственно энтальпии, внутренней энергии и энтропии при протекании реакции, из уравнения (2) легко получить зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении ($P = \text{const}$), которая называется *уравнением изобары химической реакции*:

$$\ln K_P = -\Delta G_T^0 / (R \cdot T) = (-\Delta H_T^0 / R) \cdot (1/T) + \Delta S_T^0 / R \quad (3)$$

а также аналогичную зависимость при постоянном объеме ($V = \text{const}$) – *уравнение изохоры химической реакции*:

$$\ln K_C = -\Delta F_T^0 / (R \cdot T) = (-\Delta U_T^0 / R) \cdot (1/T) + \Delta S_T^0 / R \quad (4)$$

Величины ΔH_T^0 , ΔU_T^0 и ΔS_T^0 для большинства реакций слабо зависят от температуры, и во многих расчетах их можно с достаточной точностью считать

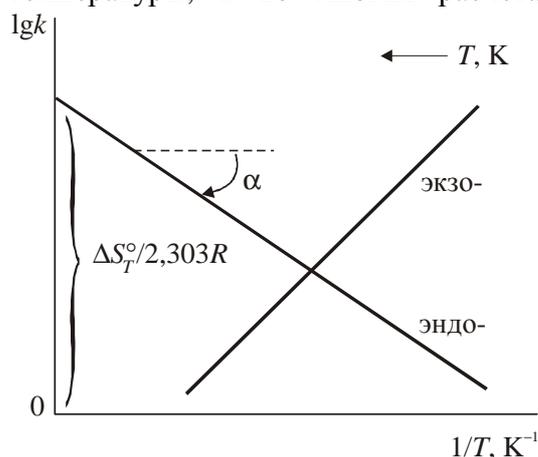


Рис.1. Зависимости константы равновесия от обратной температуры

постоянными в некотором интервале температур. В таком приближении зависимость константы равновесия от температуры в системе координат $\lg K - 1/T$ (рис. 1, сравните с аррениусовским графиком) изображается прямой линией с наклоном:

$$\text{tg} \alpha \cdot \xi = -\Delta H^0 / 2,303 R \quad (P = \text{const}) \quad (5)$$

или

$$\text{tg} \alpha \cdot \xi = -\Delta U^0 / 2,303 R \quad (V = \text{const}) \quad (6)$$

где 2,303 – модуль перехода к десятичным логарифмам, а ξ – отношение масштабов по осям ординат и абсцисс (обычно эти масштабы различны). Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат при $1/T = 0$, равен $\Delta S^0 / 2,303 R$.

Зависимости (3) используются для определения тепловых эффектов реакций по экспериментально найденным значениям констант равновесия в некотором интервале температур.

Как следует из формул (3, 4), если прямая реакция экзотермична ($\Delta H_T^0 < 0$ или $\Delta U_T^0 < 0$), константа равновесия K при повышении температуры (влево на графике!) уменьшается. Наоборот, если прямая реакция эндотермична ($\Delta H_T^0 > 0$ или $\Delta U_T^0 > 0$),

величина K при повышении температуры увеличивается. Таким образом, характер влияния температуры на равновесие химической реакции определяется знаком ее теплового эффекта ($Q_p = \Delta H$, $Q_v = \Delta U$).