



## Лекция 4

# ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ



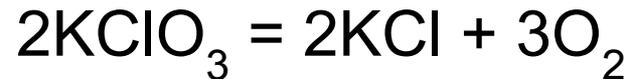
# Содержание

- Основные понятия
- Закон действующих масс
- Влияние температуры на константу химического равновесия
- Влияние различных факторов на состояние химического равновесия. Принцип Ле Шателье
  - Влияние концентраций (парциальных давлений) компонентов системы
  - Влияние давления
  - Влияние температуры
  - Влияние катализатора
  - Выбор оптимального технологического режима.

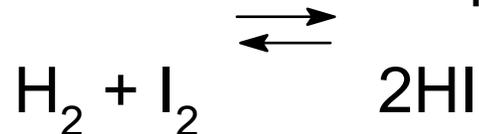


# Необратимые и обратимые реакции

- **Необратимые реакции** – реакции, проходящие только в одном направлении – до конца, т.е. до полного превращения одного или всех исходных веществ в продукты реакции



- **Обратимые реакции** – реакции, идущие в противоположных направлениях, не проходят до конца, исходные вещества полностью не расходуются





# Химическое равновесие -

состояние системы, характеризующееся равными скоростями прямой и обратной реакций

Система  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  при  $T = \text{const}$

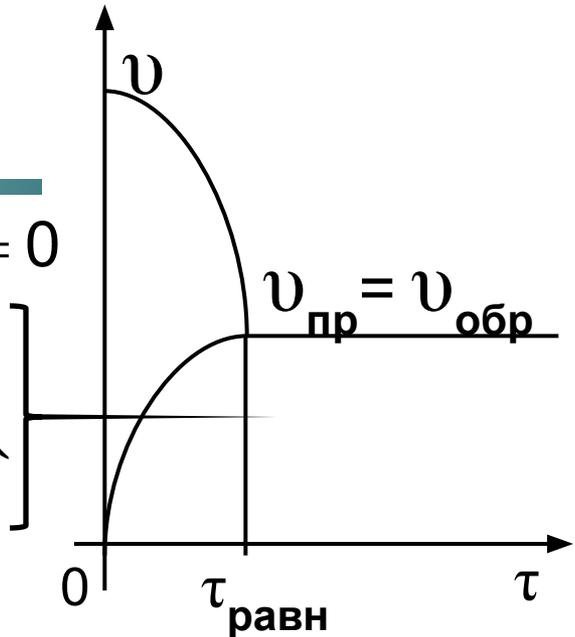
$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2} \quad v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} C_{\text{HI}}^2$$

■  $\tau = 0$ :  $C_{\text{HI}} = 0 \Rightarrow v_{\text{обр}} = 0$

■  $0 < \tau < \tau_{\text{равн}}$ :  $C_{\text{H}_2}, C_{\text{I}_2} \downarrow \Rightarrow v_{\text{пр}} \downarrow$

$C_{\text{HI}} \uparrow \Rightarrow v_{\text{обр}} \uparrow$

■  $\tau = \tau_{\text{равн}}$ :  $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$



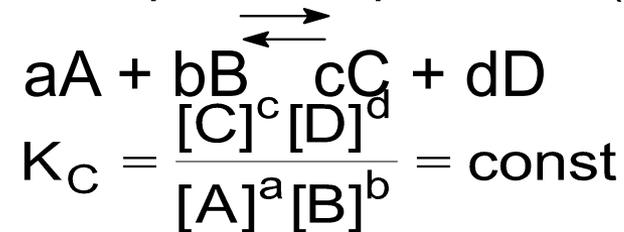
$$k_{\text{пр}} [\text{H}_2] [\text{I}_2] = k_{\text{обр}} [\text{HI}]^2 \Rightarrow \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]} = \text{const} = K$$

$[\text{H}_2], [\text{I}_2], [\text{HI}]$  - равновесные концентрации, моль/л



# закон действующих масс

- В закрытой системе в состоянии равновесия при постоянных температуре и давлении отношение произведений концентраций продуктов реакции и исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, является постоянной величиной
- В закрытой системе для обратимой реакции ( $T, p = \text{const}$ )



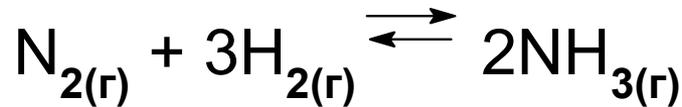
- Для реакции с участием газообразных веществ  $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ ,  
 $K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \text{const}$   
 $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ .

$p_A, p_B, p_C, p_D$  – равновесные парциальные давления



# Константы равновесий в гомогенных и гетерогенных системах

## ■ Гомогенная система



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

$$K_p = K_c (RT)^{-2} = \frac{K_c}{R^2 T^2}$$

## ■ Гетерогенная система



$$K_c = [\text{CO}_2]$$

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

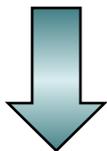
концентрации твердых веществ считают неизменными и в выражение константы равновесия не включают



# Константа равновесия - мера глубины прохождения реакции

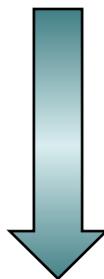
Константа равновесия зависит от природы веществ, образующих систему и от температуры, но не зависит от концентрации веществ

Равновесие  
смещено в  
сторону  
обратной  
реакции



$$K < 1$$

Отсутствие  
взаимодействия



$$K \rightarrow 0$$

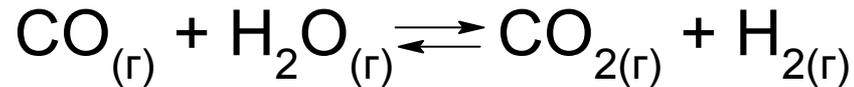
Равновесие  
смещено в  
сторону  
прямой  
реакции



$$K > 1$$



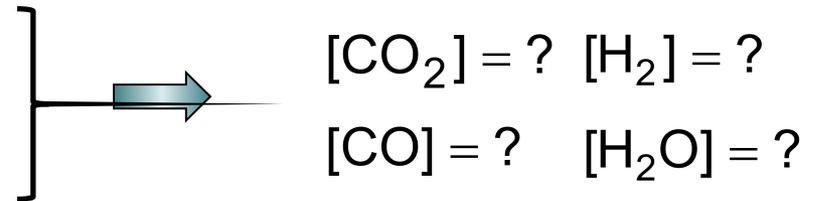
# Расчет равновесных концентраций реагентов по известным исходным концентрациям



$K_C = 1$  при  $T=1023$  К,

Исходные концентрации веществ

$$C_{\text{CO}} = C_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ моль / л}$$



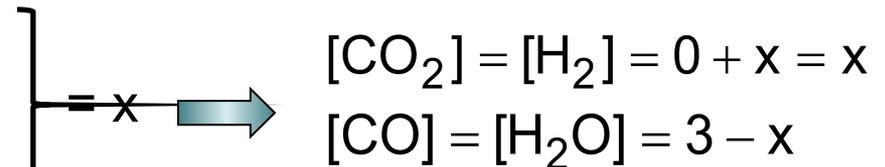
В начальный момент времени  $C_{\text{CO}_2} = C_{\text{H}_2} = 0$ .

Обозначаем  $x$  (моль/л) увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  в ходе реакции

увеличение концентрации  $\text{H}_2$

уменьшение концентрации  $\text{CO}$

уменьшение концентрации  $\text{H}_2\text{O}$

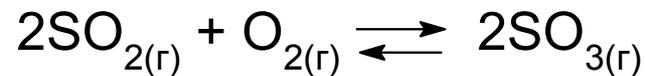


$$K_C = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} \longrightarrow \frac{x \cdot x}{(3-x)(3-x)} = 1 \longrightarrow 9 - 6x + x^2 = x^2 \longrightarrow x = 1,5$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 1,5 \text{ моль / л} \quad [\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 3 - 1,5 = 1,5 \text{ моль / л}$$



## Определение возможного направления реакции при известном значении константы равновесия



При  $T = 950 \text{ К}$  значение  $K_c = 83,88$

Исходные концентрации

$$C_{\text{SO}_2} = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{O}_2} = 0,4 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{SO}_3} = 1 \text{ моль/л}$$

Определить направление  
возможной реакции  
при данном составе системы

В исходной газовой смеси

$$\frac{C_{\text{SO}_3}^2}{C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2}} = \frac{1^2}{0,5^2 \cdot 0,4} = 10$$

В состоянии равновесия

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = 83,88 \gg 10$$



при данном составе системы возможна прямая реакция



# Влияние температуры на константу химического равновесия

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K \qquad K = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} \qquad \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

$$K = e^{-\frac{\Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}} = e^{-\frac{\Delta H_T^0}{RT}} e^{\frac{\Delta S_T^0}{R}}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}$$

зависимость  $\ln K = f(T)$  близка к линейной

При увеличении температуры  
для экзотермических реакций

$K \downarrow$

При увеличении температуры  
для эндотермических реакций

$K \uparrow$



# Расчет $\Delta H^0$ и $\Delta S^0$ реакции



Вещество	$\text{NO}_{(г)}$	$\text{N}_2\text{O}_{(г)}$	$\text{O}_{2(г)}$
$\Delta H_{\text{обр}}^0$ , кДж/моль	90,4	81,6	0
$S^0$ , Дж/(моль·К)	210,6	220,0	205,0

$\Delta H^0 < 0 \longrightarrow$  реакция экзотермическая

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \sum n_{\text{прод}} \Delta H_{\text{обр.прод}}^0 - \sum n_{\text{исх}} \Delta H_{\text{обр.исх}}^0 = \\ &= 2\Delta H_{\text{N}_2\text{O}}^0 + \Delta H_{\text{O}_2}^0 - 4\Delta H_{\text{NO}}^0 = 2 \cdot 82,0 - 4 \cdot 90,4 = -197,6 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$\Delta S^0 < 0 \longrightarrow$  в ходе реакции система переходит в более упорядоченное состояние

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= \sum n_{\text{прод}} S_{\text{прод}}^0 - \sum n_{\text{исх}} S_{\text{исх}}^0 = 2S_{\text{N}_2\text{O}}^0 + S_{\text{O}_2}^0 - 4S_{\text{NO}}^0 = \\ &= 2 \cdot 220,0 + 205,0 - 4 \cdot 210,6 = -197,4 \text{ Дж/К} = -197,4 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К} \end{aligned}$$



# Расчет $\Delta G_{298}^0$ и $K_{298}$ реакции



Стандартная энергия Гиббса реакции

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -197,6 - 298 \cdot (-197,4 \cdot 10^{-3}) = -138,8 \text{ кДж}$$

$\Delta G_{298}^0 \ll 0$  – при  $T = 298 \text{ К}$  возможна самопроизвольная прямая реакция

Константа равновесия

$$\lg K_{298} = -\frac{\Delta G_{298}^0}{2,3RT} = -\frac{-138,8}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298} = 24,4$$

$$K_{298} \approx 10^{24}$$



# Расчет $\Delta G_{1500}^0$ и $K_{1500}$ реакции

$$4\text{NO}_{(г)} \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$$

Энергия Гиббса реакции при температуре 1500 К

$$\Delta G_{1500}^0 \approx \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -197,6 - 1500 \cdot (-197,4 \cdot 10^{-3}) = 98,5 \text{ кДж}$$

$\Delta G_{1500}^0 \gg 0$  – при  $T = 1500$  К возможна самопроизвольная обратная реакция

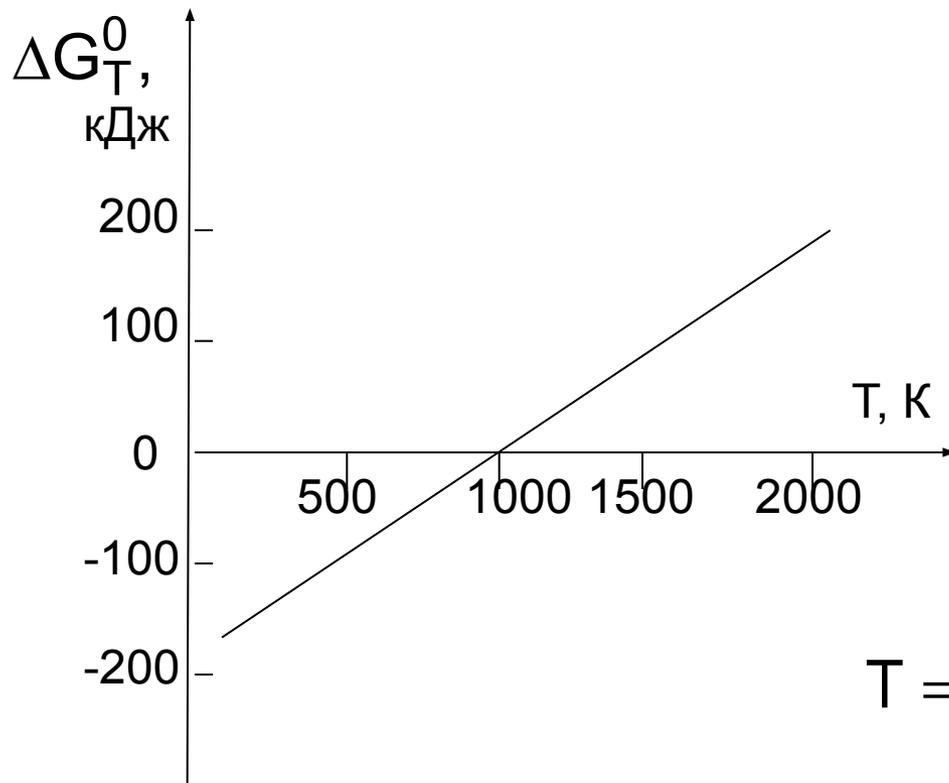
Константа равновесия при температуре 1500 К

$$\lg K_{1500} = -\frac{\Delta G_{1500}^0}{2,3RT} = -\frac{98,5}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 1500} = -3,44 \approx -3$$

$$K_{1500} = 10^{-3}$$



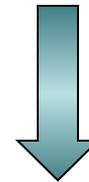
График зависимости  $\Delta G_T^0 = f(T)$   
 для реакции  $4\text{NO}_{(г)} \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$



Температура, при которой

$$\Delta G_T^0 = 0 \quad (K = 1)$$

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 0$$



$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{-197,6}{-197,4 \cdot 10^{-3}} \approx 1000 \text{ K}$$



# Температурная зависимость константы равновесия реакции $4\text{NO}_{(г)} \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$

T, K	298	1000	1500
$\Delta G_T^0$ , кДж/моль	-138,8	0	98,5
K	$10^{24}$	0	$10^{-3}$

298 K  $\Rightarrow$   $K \gg 1$   $\Rightarrow$  в системе преобладают продукты реакции

1500 K  $\Rightarrow$   $K \ll 1$   $\Rightarrow$  в системе преобладают исходные вещества, реакция практически не идет

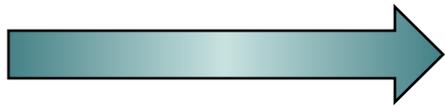
1000 K  $\Rightarrow$  равновероятны оба направления реакции

При повышении температуры равновесие смещается в сторону обратной (эндотермической) реакции

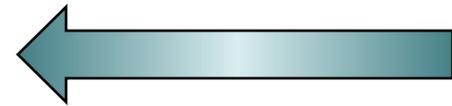


# Влияние различных факторов на состояние химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, равновесие сместится в направлении, ослабляющем это воздействие



смещение равновесия в сторону **прямой** реакции означает увеличение равновесных концентраций продуктов реакции



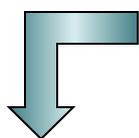
смещение равновесия в сторону **обратной** реакции означает увеличение равновесных концентраций исходных веществ



# Влияние концентраций (парциальных давлений) компонентов системы

Изменение концентраций

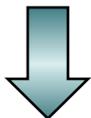
(парциальных давлений) веществ



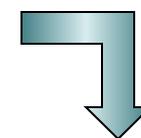
увеличение концентрации  
продуктов реакции

или

уменьшение концентрации  
исходных веществ



смещение равновесия  
в сторону прямой реакции



увеличение концентрации  
исходных веществ

или

уменьшение концентрации  
продуктов реакции



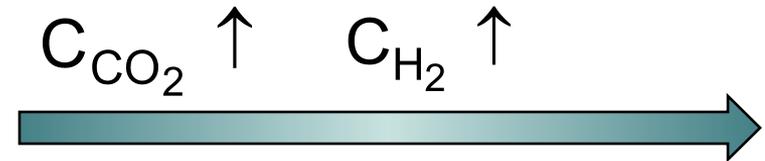
смещение равновесия  
в сторону обратной реакции



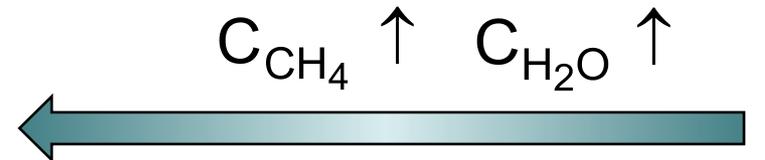
## Влияние концентраций веществ на состояние равновесия системы



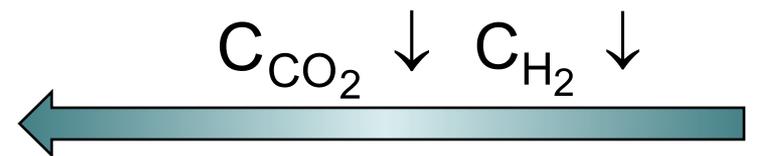
Увеличение концентрации  $\text{CH}_4$  или  $\text{H}_2\text{O}$



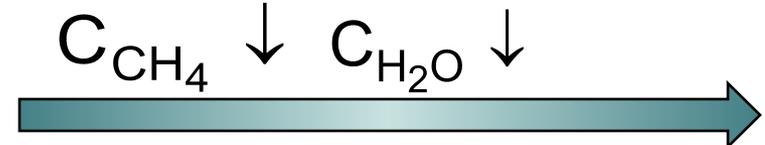
Увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2$



Уменьшение концентрации  $\text{CH}_4$  или  $\text{H}_2\text{O}$



Уменьшение концентрации  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2$

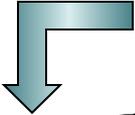


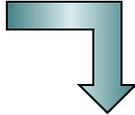


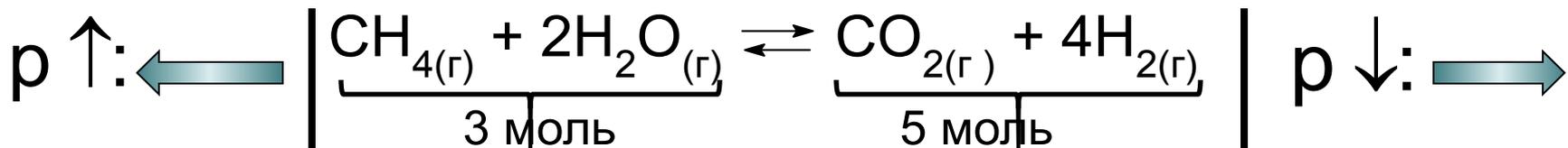
# Влияние общего давления в системе

Давление оказывает влияние на равновесие реакций, сопровождающихся изменением количества газообразных

веществ

  
 увеличение общего давления  
  
 смещение равновесия в сторону уменьшения количества газообразных веществ

  
 понижение общего давления  
  
 смещение равновесия в сторону увеличения количества газообразных веществ





# Влияние температуры на состояние равновесия

Нагревание

Охлаждение

смещение равновесия в  
сторону эндотермических  
реакций

смещение равновесия в  
сторону экзотермических  
реакций



прямая реакция эндотермическая  
обратная реакция экзотермическая

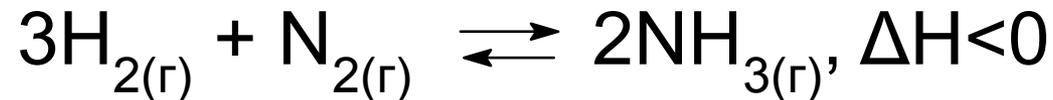
нагревание

охлаждение





# Выбор оптимального режима синтеза аммиака



Температура, °С	Объемное содержание аммиака (%) при давлении, МПа		
	0,1	10	30
400	0,40	25,37	48,18
450	0,21	16,10	35,87
500	0,12	14,87	25,80
550	0,07	6,82	18,23
600	0,05	4,53	12,84

$p = 30-80$  МПа

$T = 450-550$ °С

катализатор –  $\text{Fe}_{(\text{к})}$



# Заключение

- Все самопроизвольные реакции можно разделить на необратимые (идущие в одном направлении) и обратимые (идущие в противоположных направлениях)
- В ходе обратимых реакций наступает состояние химического равновесия, характеризующееся равными скоростями прямой и обратной реакций
- Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия ( $K_C$  или  $K_p$ ), величина которой зависит от природы реагирующих веществ и от температуры
- Константа равновесия экзотермических реакций уменьшается с повышением температуры; эндотермических - увеличивается.
- Химическое равновесие при изменении внешних условий ( $p$ ,  $T$ ,  $C$ ) может смещаться. Согласно принципу Ле Шателье при внешнем воздействии на систему равновесие смещается в направлении,



# Рекомендуемая литература

- Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия. - СПб: Химиздат, 2001
- Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 1994
- Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 2000
- Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 2007
- Неорганическая химия. В 3 т. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. Под ред. Ю. Д. Третьякова. - М.: Академия, 2004
- Гаршин А.П. Неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, формулах, химических реакциях. - СПб.: Лань, 2000