



Лекция 5. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье-Брауна.

1. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.
2. Влияние различных факторов на смещение равновесия: концентрации, температуры и давления.

Лектор: канд. пед. наук, доцент Григорьева
Марина Викторовна

1. Смещение хим. равновесия. Принцип Ле Шателье

Изменение состояния равновесия в результате изменения внешних условий называют **смещением или сдвигом положения равновесия.**

Смещение положения равновесия лежит в основе получения аммиака и полупроводников, очистки металлов, варки стали, приготовления лекарственных препаратов и т.д. Им определяются большинство биохимических процессов, таких как дыхание, формирование и рост костной ткани и др.

1. Смещение хим. равновесия. Принцип Ле Шателье

Различные факторы по-разному влияют на равновесие: одни ускоряют либо замедляют его наступление, другие смещают его положение. И то, и другое оказывается полезным в химической технологии: ускорение наступления состояния равновесия сокращает продолжительность технологического процесса (цикла), смещение положения равновесия в прямом направлении увеличивает выход продуктов и степень превращения реагентов.

1. Смещение хим. равновесия. Принцип Ле Шателье

Чаще всего приходится сталкиваться со смещением положения равновесия:

- а) *в результате изменения концентраций либо парциальных давлений;*
- б) *вследствие изменения температуры системы;*
- в) *в результате изменения общего давления в системе;*
- г) *за счет введения в газообразную равновесную систему инертного газа (газа, не участвующего в реакции), т.е. разбавления ее.*

1. Смещение хим. равновесия. Принцип Ле Шателье

- *Катализатор* не влияет на константу равновесия, поэтому не вызывает смещения его положения. Ускоряя в равной степени как прямую, так и обратную реакции, он способствует более быстрому установлению равновесия, т.е. сокращению времени, необходимого для его достижения .

1. Смещение хим. равновесия. Принцип Ле Шателье

Влияние изменения внешних условий на состояние равновесия устанавливается термодинамическим положением, впервые сформулированным А. Ле Шателье в общем виде в 1885 г. и затем в 1887 г. теоретически обоснованным К. Брауном, которое называют правилом смещения положения подвижного равновесия, или **принципом Ле Шателье—Брауна:**

1. Смещение хим. равновесия. Принцип Ле Шателье

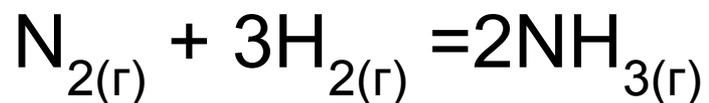
Если на систему, находящуюся в состоянии истинного химического равновесия, оказывать внешнее воздействие путем изменения какого-либо из условий (S , T , $P_{\text{общ}}$) определяющих положение равновесия, то в системе происходит изменение равновесного состава и смещение положения равновесия в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект (влияние) этого воздействия.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

I. При **изменении концентрации** направление смещения положения равновесия определяется тем, какой из компонентов вводится в равновесную систему, т.е. берется в избытке, а степень его смещения — стехиометрическими коэффициентами в уравнении.

Влияние этого фактора можно рассмотреть на примере обратимой гомогенной реакции синтеза аммиака NH_3 .

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.



$$K_p = \frac{P_{\text{равнNH}_3}^2}{P_{\text{равнN}_2} \cdot P_{\text{равнH}_2}^3}$$

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

$$K_x = \frac{X_{\text{равнNH}_3}^2}{X_{\text{равнN}_2} X_{\text{равнH}_2}^3}$$

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

При повышении концентрации реагентов возрастает скорость прямой реакции ($V_{пр} > V_{обр}$), по которой вводимое вещество расходуется. Равновесные выход и концентрации продуктов увеличиваются. Константа равновесия не изменяется. Изменяется равновесный состав смеси.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

При понижении концентрации реагентов
уменьшается скорость прямой реакции
($V_{пр} < V_{обр}$). Равновесные выход и
концентрации продуктов уменьшаются.
 $K_{равн}$ не изменяется. Изменяется
равновесный состав смеси.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

При повышении концентрации продуктов возрастает скорость обратной реакции ($V_{пр} < V_{обр}$). Равновесная степень превращения реагентов уменьшается, их равновесные концентрации увеличиваются. $K_{равн}$ не изменяется. Изменяется равновесный состав смеси.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

При понижении концентрации продуктов уменьшается скорость обратной реакции ($V_{\text{пр}} > V_{\text{обр}}$). Равновесная степень превращения реагентов увеличивается, их равновесные концентрации уменьшаются. $K_{\text{равн}}$ не изменяется. Изменяется равновесный состав смеси.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

Таким образом, *изменение в равновесной системе концентрации любого из компонентов или концентраций всех компонентов: не влияет на константу равновесия K_c ; смещает положение равновесия в ту или иную сторону, изменяя тем самым равновесные состав реакционной смеси, концентрации компонентов, выход продуктов реакции, степень превращения исходных веществ.*

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

Изменение парциальных давлений газообразных компонентов действует на смещение положения равновесия аналогично изменению их концентраций.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

II. Чтобы предсказать направление смещения положения равновесия **при изменении температуры**, необходимо знать знак теплового эффекта реакции. Большинство химических реакций сопровождаются либо поглощением энергии в виде теплоты (эндотермические реакции, $\Delta H > 0$), либо ее выделением (экзотермические реакции, $\Delta H < 0$). При этом если прямая реакция эндотермическая, то обратная экзотермическая и наоборот. Для прямой и обратной реакций ΔH , а также ΔS , ΔG равны по абсолютной величине и противоположны по знаку.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

Влияние температуры на эндотермические и экзотермические реакции, а следовательно, на состояние и положение химического равновесия различно.

При повышении температуры положение равновесия всегда смещается в направлении протекания эндотермической реакции, при понижении — в направлении протекания экзотермической реакции.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

Для реакций, не сопровождающихся тепловыми эффектами ($\Delta H=0$) - изменение температуры не нарушает равновесия. Этот вывод Вант-Гоффа является частным случаем принципа Ле Шателье—Брауна. Он применим ко всем химическим системам вне зависимости от агрегатного состояния реагентов и продуктов в них.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

При изменении температуры прежде всего изменяются константы скоростей прямой и обратной реакций, причем в различной степени. Следовательно, изменяется значение константы равновесия и равновесный состав реакционной смеси.

Более строгое рассмотрение вопроса о смещении положения равновесия при изменении температуры решается путем анализа дифференциального уравнения изобары или изохоры химической реакции.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.



ΔH прямой реакции >0 , соответственно ΔH обратной реакции <0

При повышении температуры возрастает скорость прямой (эндотермической) реакции. Равновесные концентрации реагентов уменьшаются, а продуктов увеличиваются. Кравн, равновесные степень превращения реагентов и выход продуктов увеличиваются. Изменяется равновесный состав смеси.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

При понижении температуры скорость прямой реакции понижается.

Равновесные концентрации реагентов увеличиваются, а продуктов

уменьшаются. Кравн, равновесные степень превращения реагентов и выход продуктов уменьшаются.

Изменяется равновесный состав смеси.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

III. Влияние изменения давления на смещение положения равновесия, а следовательно, и на значение равновесных концентраций компонентов проявляется только при наличии в системе газов. Количественно это определяется уравнением Планка-Ван Лаара:

$$\frac{\Delta n}{P_{общ}} = \frac{\Delta V}{RT}$$

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

Анализируя его, можно сделать следующие выводы:

- 1) чем меньше изменение числа молей газообразных веществ в обратимой химической реакции, т.е. чем меньше изменение объема системы, тем менее значительно общее давление влияет на смещение положения химического равновесия;

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

2) если обратимая реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ, т.е. если объем системы не меняется, то константа равновесия K_x не зависит от давления, изменение его практически не влияет на смещение положения химического равновесия и его количественные характеристики. Например, ни увеличение, ни уменьшение общего давления не сказывается на равновесном выходе HI в реакции



2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

3) для реакций, сопровождающихся увеличением числа молей газообразных веществ, т.е. увеличением объема системы ($\Delta n > 0$, $\Delta V > 0$), при повышении общего давления, положение равновесия смещается в сторону исходных веществ, т.е. обратной реакции, идущей с уменьшением объема, или числа молей газов;

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

4) для реакций, протекающих с уменьшением числа молей газообразных веществ, т.е. уменьшением объема системы ($\Delta n < 0$, $\Delta V < 0$), при повышении общего давления, положение равновесия смещается в сторону прямой реакции, т.е. продуктов.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

Эти выводы согласуются с принципом Ле Шателье—Брауна, в соответствии с которым при увеличении давления равновесие смещается в сторону той (прямой или обратной) реакции, которая сопровождается уменьшением объема (газообразных продуктов или реагентов соответственно), а при уменьшении давления — в противоположную сторону.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

Равновесные концентрации реагентов и продуктов, константа равновесия K_x , равновесные степень превращения реагентов и выход продуктов при этом изменяются. Изменяется и равновесный состав смеси.

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

Разбавление равновесной газовой смеси путем накачивания в нее инертного газа, например аргона, можно осуществлять:

- в изобарно-изотермических условиях ($P_{\text{общ}} = \text{const}$, $T = \text{const}$);
- в изохорно-изотермических условиях ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$).

2. Влияние различных факторов на смещение хим.равн.

В первом случае объем системы увеличивается. Создается эффект уменьшения (понижения) давления в системе, ведущий к смещению положения равновесия в соответствующем направлении. Во втором случае при накачивании инертного газа в автоклав общее давление в равновесной газовой смеси возрастает пропорционально увеличению количества вводимого инертного газа.