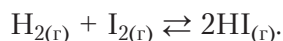


## § 22. Химическое равновесие

Химические свойства веществ вы в большинстве случаев изучали на примере *необратимых реакций*, то есть превращений, протекающих в *определённых условиях* только в одном направлении. Такие реакции заканчиваются, когда хотя бы один из реагентов полностью превращается в продукт. Если реагенты взяты в стехиометрическом соотношении, то реакция заканчивается при полном превращении всех исходных веществ.

Изучив материал § 18, вы узнали, что существует множество *обратимых реакций*, которые в определённых условиях проведения протекают как в прямом, так и в обратном направлениях *одновременно*. В результате реакции протекают не «до конца», а до *состояния равновесия*. При изменении условий протекания обратимой реакции её обычно можно провести преимущественно в прямом или обратном направлении.

В качестве примера рассмотрим *обратимую реакцию* синтеза йодоводорода из газообразных простых веществ при температуре 450 °С:



В начале реакции в сосуде находятся только водород  $\text{H}_2$  и йод  $\text{I}_2$ .

В ходе реакции их количество постепенно уменьшается. Вследствие этого скорость прямой реакции образования HI также уменьшается (рис. 49).

Одновременно увеличивается количество йодоводорода, вследствие чего скорость обратной реакции (разложения HI) постепенно увеличивает-

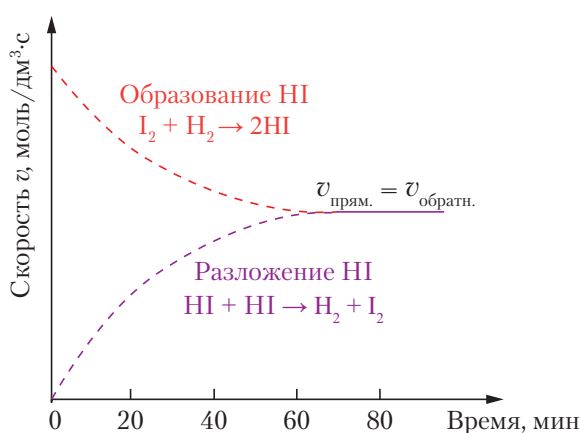


Рис. 49. Изменение со временем скоростей прямой и обратной реакции в ходе синтеза HI

ся. Через некоторое время скорости и прямой, и обратной реакций становятся одинаковыми и более не изменяются:  $v_{\text{прям.}} = v_{\text{обратн.}}$

Такое состояние называется *подвижным химическим равновесием*, или просто *химическим равновесием*.

**Химическое равновесие** — это устойчивое состояние реакционной смеси, при котором прямая и обратная реакции протекают с одинаковой скоростью. В состоянии химического

равновесия концентрации реагентов и продуктов реакции не изменяются со временем и называются *равновесными*.

Химическое равновесие устанавливается независимо от того, как осуществляется процесс — слева направо или справа налево. Если в реактор поместить йодоводород вместо смеси  $H_2$  и  $I_2$  и нагреть его до  $450\text{ }^{\circ}C$ , то через некоторое время скорость реакции разложения  $HI$  сравняется со скоростью реакции синтеза  $HI$ . Получится равновесная смесь с таким же соотношением количеств  $H_2$ ,  $I_2$  и  $HI$ , как в случае, если бы в качестве исходных веществ реагентов была взята смесь  $H_2$  и  $I_2$ .

### *Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье*

Итак, в равновесном состоянии соотношение количеств реагентов и продуктов для данной реакции и в заданных условиях вполне определённо и может сохраняться бесконечно долго. Для изменения этого соотношения, например с целью повышения выхода продукта, необходимо создать новые условия обратимой реакции.

Смещение химического равновесия — это процесс установления нового состояния равновесия обратимой реакции при изменении условий её протекания.

*Если после изменения условий проведения обратимой реакции скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции, то равновесие смещается вправо: равновесные концентрации продуктов реакции увеличиваются, а исходных веществ — уменьшаются.*

*Если после изменения условий с большей скоростью начинает протекать обратная реакция, то равновесие обратимой реакции смещается влево: равновесные концентрации исходных веществ увеличиваются, а продуктов реакции — уменьшаются.*

Достижение реакционной смесью нового состояния равновесия занимает некоторое время. Новое химическое равновесие характеризуется уже другими *равновесными концентрациями* участников реакции.

Направление смещения химического равновесия при изменении условий протекания реакции определяется **принципом Ле Шателье**, установленным французским учёным А. Л. Ле Шателье в 1884 году.

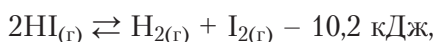
*Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие (изменить температуру, давление или концентрацию), то равновесие смещается в направлении той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет оказанное воздействие.*



Независимо от А. Л. Ле Шателье принцип химического равновесия в обратимых реакциях в 1887 году сформулировал и теоретически обосновал немецкий физик К. Ф. Браун. Этот принцип применим к обратимым реакциям в газах, а также к реакциям в растворах или к гетерогенным реакциям с участием твёрдых и газообразных веществ.

### Влияние температуры

Из термохимических уравнений, записанных в виде:



следует, что прямая реакция синтеза HI идёт с выделением теплоты, а обратная — с поглощением такого же количества теплоты.

При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении **эндотермической** реакции, при понижении — в направлении **экзотермической**.

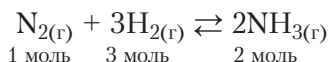
При повышении температуры в равновесной системе в большей степени увеличивается скорость реакции распада HI с *поглощением теплоты*. Так ослабляется нагревание и уменьшается количество подведённой теплоты (табл. 15).

Таблица 15. Равновесное содержание HI<sub>(г)</sub> в смеси с исходными количествами H<sub>2(г)</sub> и I<sub>2(г)</sub>

| Температура, °C  | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Содержание HI, % | 90  | 86  | 83  | 81  | 79  | 76  | 73  |

### Влияние давления в системе

При постоянных температуре и объёме давление в системе прямо пропорционально общему количеству газов в смеси. Если *в ходе химической реакции* количество (моль) газов в системе увеличивается, то давление возрастает. На примере *обратимой реакции* синтеза аммиака:



рассмотрим изменение количества газов в ходе химического превращения. Из уравнения реакции следует, что:

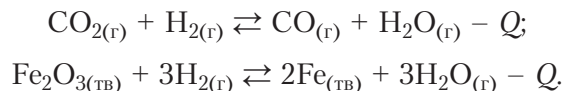
а) в результате прямой *реакции синтеза* аммиака общее количество газов уменьшается с 4 до 2 моль, вследствие чего давление в системе понижается;

б) в результате обратной *реакции разложения* аммиака общее количество газов увеличивается с 2 до 4 моль, вследствие чего давление в системе возрастает.

Если увеличить давление в системе, равновесие сместится в сторону его понижения, то есть уменьшения количества газов при протекании реакции в прямом направлении. Наоборот, при уменьшении давления равновесие сместится в обратном направлении для увеличения количества газов за счёт разложения аммиака.

Если объём системы можно изменить, то увеличение давления путём сжатия газов вызовет уменьшение их объёма и смещение равновесия в сторону протекания прямой реакции — взаимодействия азота и водорода.

Известно достаточно много обратимых реакций, в ходе которых общее количество газов не изменяется. Например:



Очевидно, что в таких случаях изменение объёма системы или *общего давления газообразных реагентов и продуктов реакции* в ней не влияет на положение химического равновесия.

### **Влияние концентрации веществ**

Химическое равновесие можно сместить, изменяя *концентрацию* веществ, участвующих в реакции. В системе постоянного объёма увеличение концентрации *одного* из веществ равносильно его добавлению в реакционную смесь, а уменьшение концентрации вещества равносильно его удалению из реакционной смеси.

Рассмотрим влияние изменения концентрации на состояние равновесия реакции:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ .

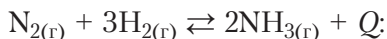
При увеличении концентрации одного или обоих исходных веществ А и В скорость прямой реакции увеличивается. Это приводит к смещению равновесия вправо и накоплению продуктов реакции (С и D).

При увеличении концентрации одного или обоих продуктов реакции С и D скорость обратной реакции возрастает, что приводит к смещению равновесия влево и накоплению исходных веществ А и В.

*При увеличении концентрации исходных веществ химическое равновесие смещается вправо, а при их уменьшении — влево.*

*При увеличении концентрации продуктов реакции химическое равновесие смещается влево, а при их уменьшении — вправо.*

**Пример 1.** Определите, в какую сторону сместится химическое равновесие реакции



а) при увеличении концентрации азота; б) при уменьшении концентрации водорода; в) при уменьшении концентрации аммиака. Объём системы постоянный.

**Решение.** Так как азот — исходное вещество, то при увеличении его концентрации возрастёт скорость прямой реакции, равновесие сместится вправо, в сторону образования  $\text{NH}_3$ .

Поскольку водород — исходное вещество, то при уменьшении его концентрации скорость прямой реакции понизится, равновесие сместится влево.

Поскольку аммиак — это продукт реакции, то при уменьшении его концентрации скорость обратной реакции уменьшится, равновесие сместится вправо, в сторону его образования.

### Влияние катализатора

Зачем в равновесных реакциях используются катализаторы?

*Катализаторы* одновременно увеличивают скорости прямой и обратной реакций, то есть *ускоряют время наступления равновесия*.

Катализаторы *не влияют на положение химического равновесия*, так как в равной степени *ускоряют как прямую, так и обратную реакции*.

Так, из рисунка 49 на с. 120 видно, что без катализатора состояние равновесия при  $450^\circ\text{C}$  для реакции синтеза  $\text{HI}$  достигается в течение часа. При использовании катализатора равновесие в этой реакции достигается за секунды даже при температуре около  $350^\circ\text{C}$ .

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие (изменить температуру, давление или концентрацию одного из веществ), то равновесие смещается в направлении той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет оказанное воздействие.

Катализаторы ускоряют достижение химического равновесия, но не влияют на его положение.

### Вопросы, задания, задачи

1. Напишите уравнения трёх обратимых реакций.
2. Какое состояние реакционной смеси называется химическим равновесием?
3. Какой процесс называют смещением химического равновесия?

4. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
5. Объясните смысл выражения: «Химическое равновесие сместилось в сторону прямой реакции (вправо)». Как при этом изменились концентрации реагирующих веществ?
6. Как влияет изменение температуры на положение равновесия, если в прямом направлении протекает а) эндотермическая, б) экзотермическая химическая реакция?
7. Как влияет уменьшение объёма системы на положение равновесия реакций, при протекании которых общее количество (моль) газообразных продуктов возрастает?
8. В какую сторону сместится химическое равновесие  $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{г})} + Q$ : а) при охлаждении реакционной смеси; б) при увеличении концентрации кислорода; в) при использовании катализатора; г) при увеличении давления?
9. В какую сторону сместится химическое равновесие в системе  $\text{C}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})} - Q$ : а) при увеличении температуры; б) при увеличении объёма системы (уменьшении в ней давления); в) при увеличении концентрации угарного газа?
10. В замкнутый сосуд поместили смесь  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  с концентрацией 0,04 и 0,03 моль/дм<sup>3</sup> соответственно. После установления равновесия в реакционной смеси  $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{г})}$  в сосуде образовался  $\text{SO}_3$ , концентрация которого — 0,025 моль/дм<sup>3</sup>. Определите равновесные концентрации  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ .



### Практическая работа 1. Химические реакции

**Реактивы:** цинк, железо, медь и уголь; кислоты серная и хлороводородная; гидроксиды натрия и кальция; соли калия — хлорид, сульфат и карбонат; соли меди(II) — сульфат и хлорид; фенолфталеин.

Проведите химические реакции согласно заданиям 1–4, составьте уравнения реакций и охарактеризуйте каждую из них по признакам: 1) соотношение числа и состава исходных веществ и продуктов реакции; 2) изменение степени окисления атомов; 3) выделение или поглощение теплоты; 4) направление протекания реакции; 5) участие катализатора; 6) наличие границы раздела фаз (см. § 18).

В уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте коэффициенты. Укажите окислители и восстановители.

**Задание 1.** Раскалите в пламени спиртовки уголёк, воспользовавшись пинцетом. Положите уголёк в фарфоровую чашку. Через некоторое время поднесите к нему ладонь, ощутите выделение теплоты. Отметьте признаки реакции.

**Задание 2.** Раствор щёлочи с 1–2 каплями индикатора нейтрализуйте кислотой.

**Задание 3.** Проведите реакцию соли меди(II) с имеющимся металлом.

**Задание 4.** Проведите любые две реакции между имеющимися у вас сложными веществами.