

Смещение химического равновесия

При изменении внешних параметров химической системы:

- концентрации реагентов;**
- давления;**
- температуры,**

*скорость прямой и обратной реакций могут меняться
неодинаково.*

*Это приводит к изменению равновесных концентраций при
сохранении величины константы равновесия.*

*Изменение равновесных концентраций –
смещение химического равновесия
(вправо – в сторону прямой реакции, или
влево – в сторону обратной реакции)*

Принцип Ле-Шателье – Брауна



Анри Луи Ле-Шателье

1850 -1936 гг.

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия оказать внешнее воздействие, то равновесие смещается таким образом, чтобы уменьшить это воздействие.

Влияние концентраций веществ на состояние равновесия:

Для гомогенной реакции в растворе:



$$K_p = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3] \cdot [\text{KCl}]^3}{[\text{FeCl}_3] \cdot [\text{KSCN}]^3}$$

$[\text{KSCN}] \uparrow$ *равновесие* \rightarrow ,

$[\text{Fe}(\text{SCN})_3] \uparrow$, $[\text{KCl}] \uparrow$, $[\text{FeCl}_3] \downarrow$

«Добавили – расходуется, убавили – восполняется»

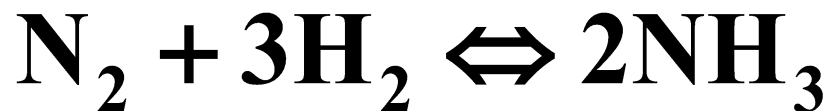


Влияние давления – объёма газовой системы

(твёрдые, жидкие – не меняют объём)

*Повышение давления (уменьшение объёма) – в сторону уменьшения числа молекул газов,
понижение давления (увеличение объёма) – в сторону увеличения числа молекул газов.*

Для гомогенной реакции:



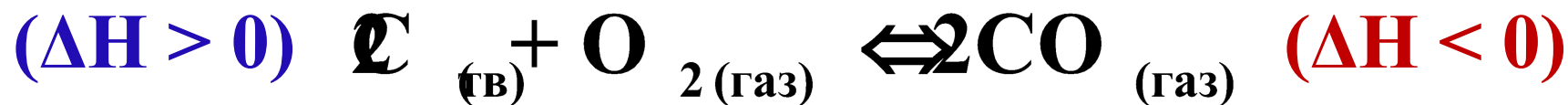
P ↑ (V ↓) равновесие →

P ↓ (V ↑) равновесие ←

Влияние температуры

При повышении температуры – в сторону эндотермической реакции ($-Q$, $\Delta H > 0$)

При понижении – в сторону экзотермической ($+Q$, $\Delta H < 0$)



$T \uparrow$ *равновесие* \leftarrow

$T \downarrow$ *равновесие* \rightarrow

Тепловой эффект процесса (1)

Тепловой эффект процесса – теплота, выделенная или поглощенная термодинамической системой при протекании в ней процесса при условии, что данная система не совершает никакой работы, кроме работы расширения, а температура остается постоянной.

При постоянном объеме тепловой эффект равен изменению внутренней энергии системы ΔU , при постоянном давлении – изменению энтальпии ΔH .

Тепловой эффект ΔH положительный для эндотермических процессов (рис. 2, а) и отрицательный для экзотермических (рис. 2, б).

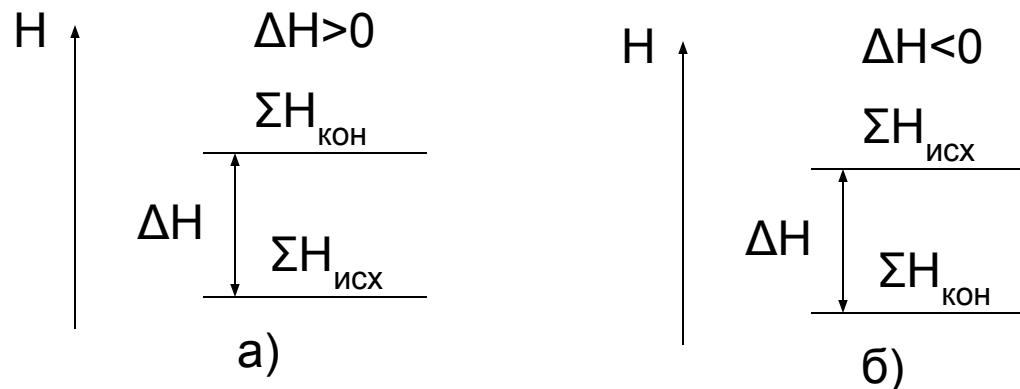


Рис. 2. Энтальпийная диаграмма для эндотермического (а) и экзотермического (б) процессов¹

¹ Индексы *кон* и *исх* относятся соответственно к продуктам реакции и к исходным веществам.

Тепловой эффект процесса (2)

В термодинамике тепловой эффект принято записывать в виде изменения энтальпии рядом с уравнением реакции:



Химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции при постоянных давлении и температуре (ΔH процесса), называют *термохимическими*.

В термохимических уравнениях допускаются дробные коэффициенты:

