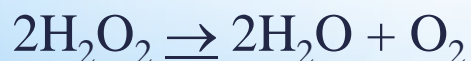
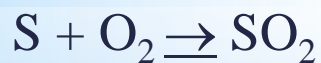


* **Физическая химия в школе:
химическое равновесие**

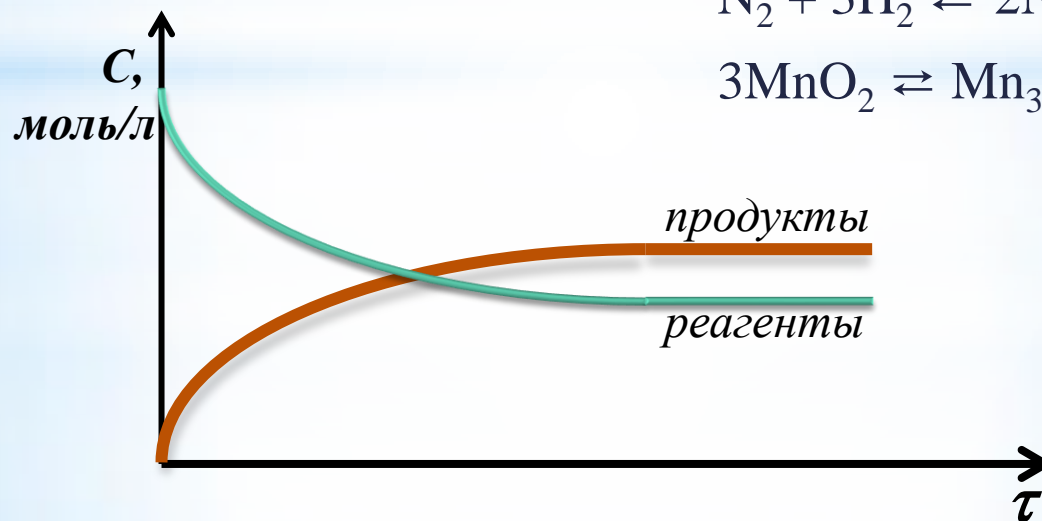
**к.х.н., доцент химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
Карпова Елена Владимировна**

Обратимые и необратимые химические реакции

Необратимые



Обратимые



Химическое равновесие

Начальный момент времени $\tau = 0$ $C_{\text{реаг}} = C_0$ (максимальное значение) $v_{\text{пр}} \text{ max}$

$$C_{\text{прод}} = 0$$

$$v_{\text{обр}} = 0$$

В промежуточный момент времени $C_{\text{реаг}} = C_p$ ($C_p < C_0$)

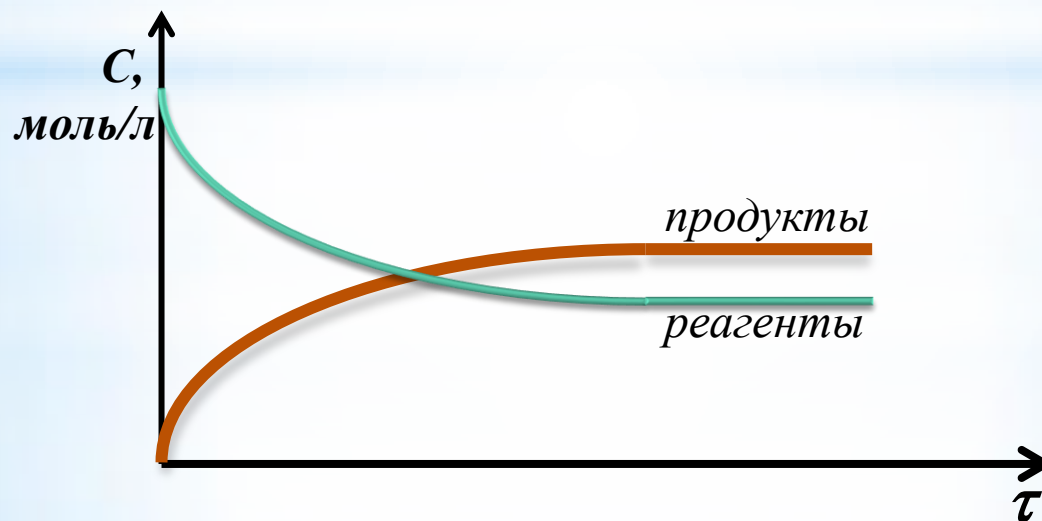
$$C_{\text{прод}} > 0$$

$$v_{\text{пр}} < v_{\text{пр}0}$$

$$v_{\text{обр}} > 0$$

Химическое равновесие

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$$



Химическое равновесие

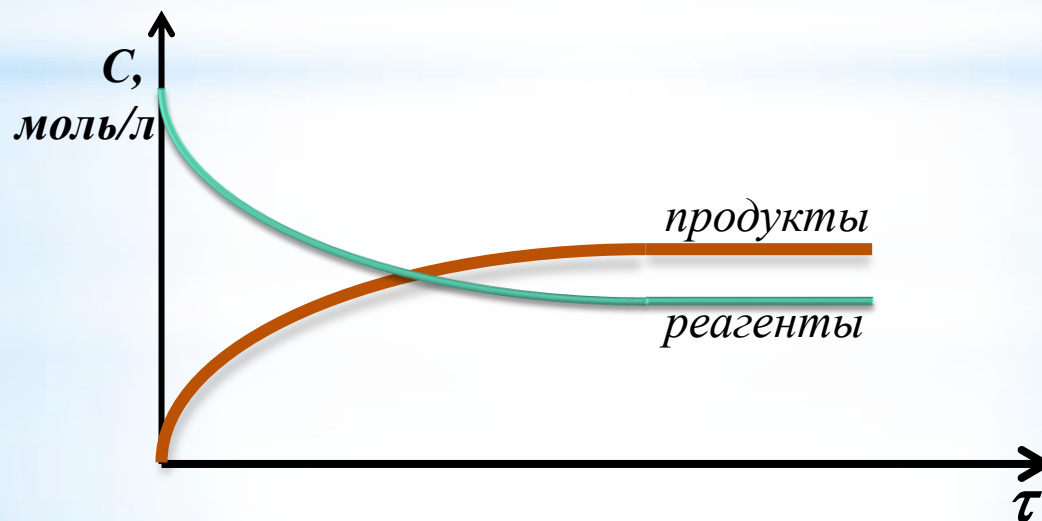


Химическое равновесие

$$v_{np} = v_{обр}$$

$$v_{np} = k_{np} \cdot c(A)^a \cdot c(B)^b \quad k_{np} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_{обр} \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad v_{обр} = k_{обр} \cdot c(C)^c \cdot c(D)^d$$

$$\frac{k_{np}}{k_{обр}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



Химическое равновесие



Химическое равновесие

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$$

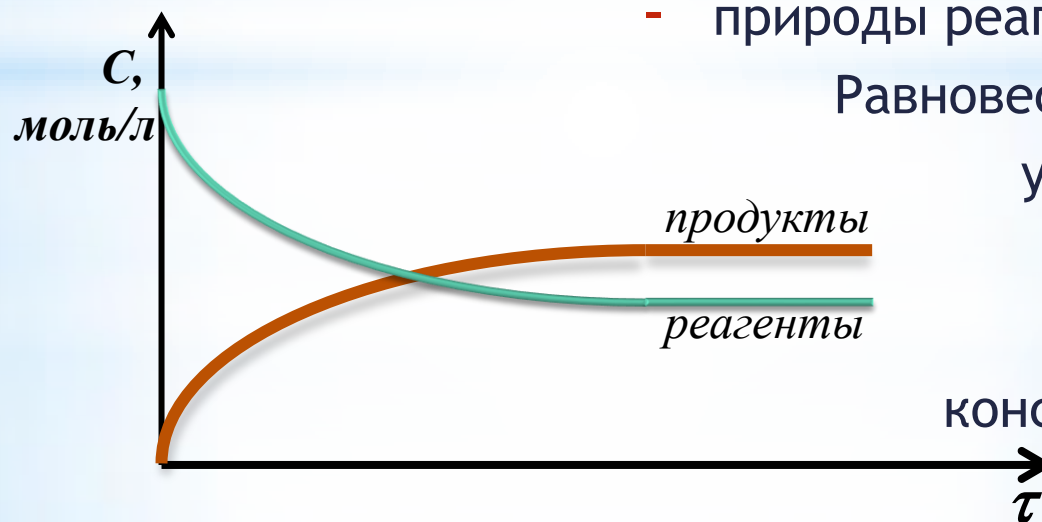
Константа равновесия $K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

Константа равновесия зависит от

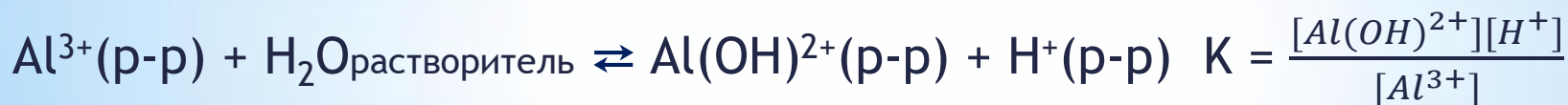
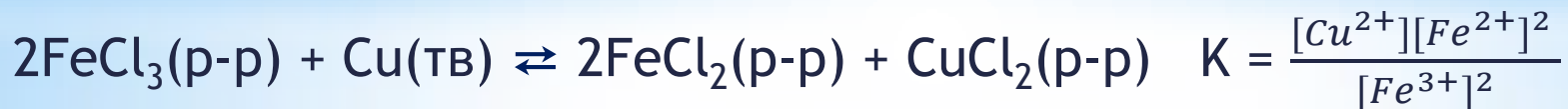
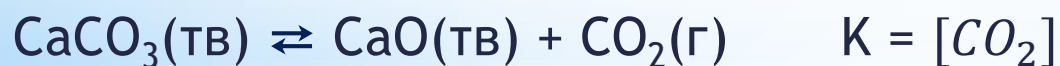
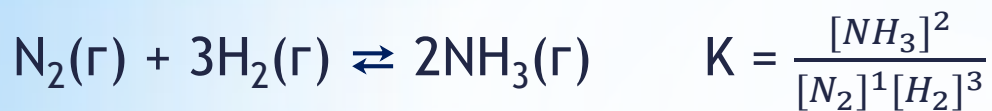
- температуры
- природы реагирующих веществ.

Равновесные концентрации участников реакции определяются значением

константы равновесия, а не наоборот!



Константа равновесия



K	$2.6 \cdot 10^5$	146.6	$2.5 \cdot 10^{-4}$
t, C	25	100	400

Константа равновесия



при $t = 2300^\circ\text{C}$ $K = \frac{[O_2]^3}{[O_3]^2} = 2.54 \cdot 10^{12}$

если $[O_2] = 0.500 \text{ M}$, то $[O_3] = \sqrt{\frac{0.5^3}{2.54 \cdot 10^{12}}} = 2.22 \cdot 10^{-7} \text{ M}$



при $t = 25^\circ\text{C}$ $K = \frac{[Cl]^2}{[Cl_2]} = 1.4 \cdot 10^{-38}$

если $[Cl_2] = 0.500 \text{ M}$, то $[Cl] = \sqrt{0.5 \cdot 1.4 \cdot 10^{-38}} = 8.37 \cdot 10^{-20} \text{ M}$



при $t = 830^\circ\text{C}$ $K = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} = 5.10$

если $[CO] = 0.200$, $[H_2O] = 0.400$, $[H_2] = 0.300 \text{ M}$,

то $[CO_2] = \frac{0.200 \cdot 0.400}{0.300} \cdot 5.10 = 1.36 \text{ M}$

Направление протекания реакции



$$K = 54.3 \text{ при } t=430^\circ\text{C}$$

$n(\text{H}_2) = 0.243$, $n(\text{I}_2) = 0.146$, $n(\text{HI}) = 1.98$ моль; $V_{\text{конт}} = 1$ л

Определить направление протекания реакции.

1. $c(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{V_{\text{реакт}}} = \frac{0.243}{1} = 0.243 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; $c(\text{I}_2) = 0.146 \text{ М}$; $c(\text{HI}) = 1.98 \text{ М}$

2.

	$\text{H}_2(\text{г})$	+	$\text{I}_2(\text{г})$	\rightleftharpoons	$2\text{HI}(\text{г})$		$\text{H}_2(\text{г})$	+	$\text{I}_2(\text{г})$	\rightleftharpoons	$2\text{HI}(\text{г})$
$c_0, \text{ М}$	0.243		0.146		1.98		0.243		0.146		1.98
$\Delta c, \text{ М}$	-a		-a		+2a		+b		+b		-2b
$[c], \text{ М}$	0.243-a		0.146-a		1.98+2a		0.243+b		0.146+b		1.98-2b

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(1.98+2a)^2}{(0.243-a) \cdot (0.146-a)} = 54.3$$

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(1.98-2b)^2}{(0.243+b) \cdot (0.146+b)} = 54.3$$

Направление протекания реакции

	$H_2(г)$	+	$I_2(г)$	\rightleftharpoons	$2HI(г)$		$H_2(г)$	+	$I_2(г)$	\rightleftharpoons	$2HI(г)$
2. c_0, \mathcal{M}	0.243		0.146		1.98		0.243		0.146		1.98
$\Delta c, \mathcal{M}$	-a		-a		+2a		+b		+b		-2b
$[c], \mathcal{M}$	0.243-a		0.146-a		1.98+2a		0.243+b		0.146+b		1.98-2b

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(1.98+2a)^2}{(0.243-a) \cdot (0.146-a)} = 54.3$$

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(1.98-2b)^2}{(0.243+b) \cdot (0.146+b)} = 54.3$$

$$50.3a^2 - 29.0427a - 1.9939 = 0$$

$$a_1 = 0.64 \text{ M}$$

$$a_2 = -0.062 \text{ M}$$

$$(a < 0.243, a < 0.146, a > -1.98/2 \Rightarrow$$

$$-0.99 < a < 0.146)$$

$$a = -0.062 \text{ M}$$

$$50.3b^2 + 29.0427b - 1.9939 = 0$$

$$b_1 = 0.062 \text{ M}$$

$$b_2 = -0.64 \text{ M}$$

$$(b > -0.243, b > -0.146, b < 1.98/2 \Rightarrow$$

$$-0.146 < b < 0.99)$$

$$b = 0.062 \text{ M}$$

Направление протекания реакции

	$H_2(г)$	$+ I_2(г)$	\rightleftharpoons	$2HI(г)$	$H_2(г)$	$+ I_2(г)$	\rightleftharpoons	$2HI(г)$
2. c_0, \mathcal{M}	0.243	0.146		1.98	0.243	0.146		1.98
$\Delta c, \mathcal{M}$	-a	-a		+2a	+b	+b		-2b
$[c], \mathcal{M}$	0.243-a	0.146-a		1.98+2a	0.243+b	0.146+b		1.98-2b

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(1.98+2a)^2}{(0.243-a) \cdot (0.146-a)} = 54.3$$

$$a = -0.062 \text{ M}$$

$$[H_2] = 0.243 - (-0.062) = 0.305 \text{ M}$$

$$[I_2] = 0.146 - (-0.062) = 0.208 \text{ M}$$

$$[HI] = 1.98 + 2(-0.062) = 1.856 \text{ M}$$

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(1.98-2b)^2}{(0.243+b) \cdot (0.146+b)} = 54.3$$

$$b = 0.062 \text{ M}$$

$$[H_2] = 0.243 + 0.062 = 0.305 \text{ M}$$

$$[I_2] = 0.146 + 0.062 = 0.208 \text{ M}$$

$$[HI] = 1.98 - 2 \cdot 0.062 = 1.856 \text{ M}$$

Будет преобладать обратная реакция до химического равновесия

$$\frac{1.856^2}{0.305 \cdot 0.208} = 54.29912 \approx 54.3 \text{ (проверка)}$$

Направление протекания реакции



$$K = 54.3 \text{ при } t=430^\circ\text{C}$$

$n(\text{H}_2) = 0.243$, $n(\text{I}_2) = 0.146$, $n(\text{HI}) = 1.98$ моль; $V_{\text{конт}} = 1$ л

Определить направление протекания реакции.

$$1. \ c(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{V_{\text{реакт}}} = \frac{0.243}{1} = 0.243 \frac{\text{моль}}{\text{л}}; \ c(\text{I}_2) = 0.146 \text{ М}; \ c(\text{HI}) = 1.98 \text{ М}$$

$$2. \quad K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = 54.3$$

$$\frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} = \frac{1.98^2}{0.243 \cdot 0.146} = 110.5$$

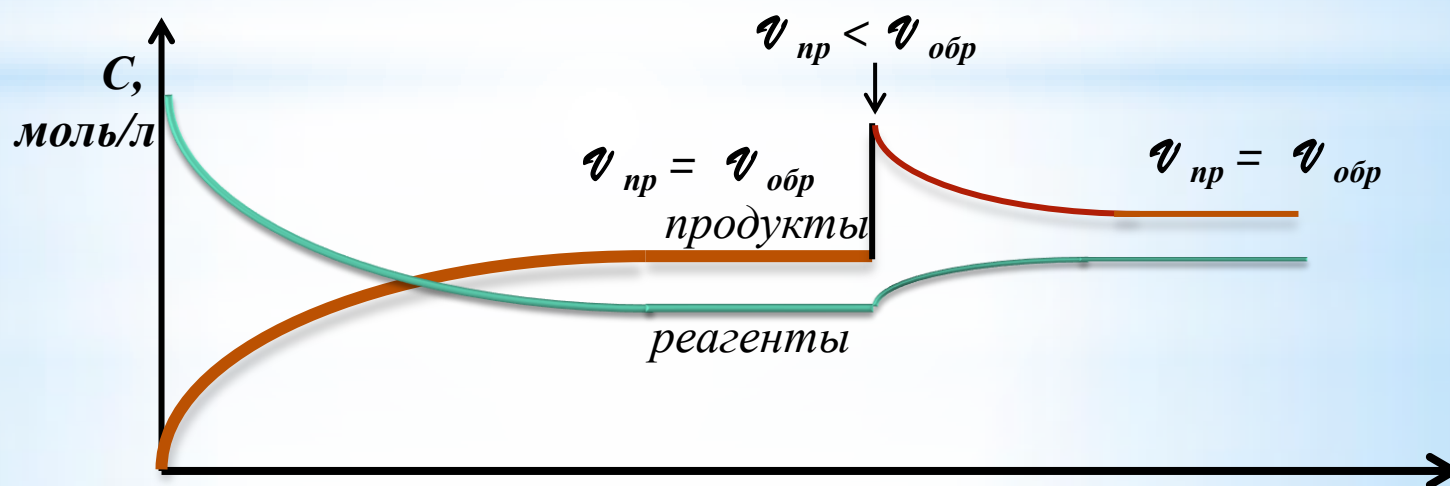
$110.5 > 54.3 \Rightarrow$ будет протекать обратный процесс

Смещение химического равновесия



Принцип Ле Шателье

Если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, то равновесие смещается в направлении, уменьшающим это воздействие.



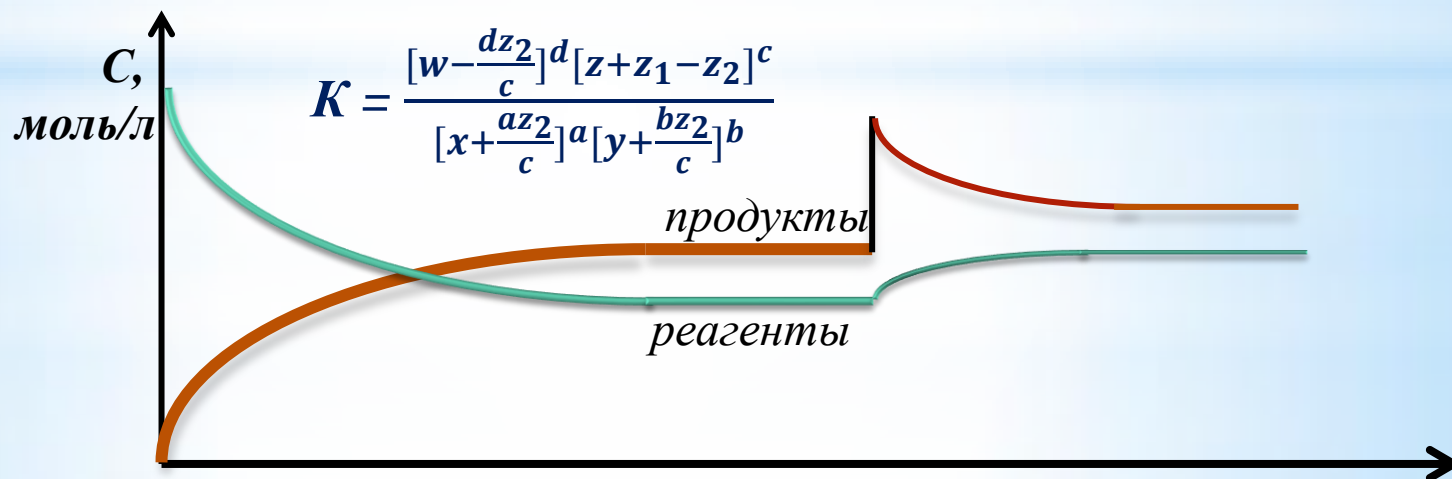
Смещение химического равновесия



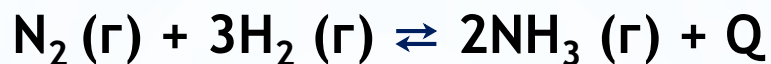
$$[c1], \text{ M} \quad x \quad y \quad z \quad w \quad K = \frac{z^c \cdot w^d}{x^a \cdot y^b}$$

$$C, \text{ M} \quad x \quad y \quad z+z_1 \quad w \quad K \neq \frac{(z+z_1)^c \cdot w^d}{x^a \cdot y^b}$$

$$[c2], \text{ M} \quad \left(x + \frac{az_2}{c}\right) \quad \left(y + \frac{bz_2}{c}\right) \quad (z+z_1-z_2) \quad \left(w - \frac{dz_2}{c}\right)$$



Смещение химического равновесия



⇐ Изменение параметров, которые приводят к смещению равновесия влево, в сторону реагентов, в сторону исходных веществ, в сторону обратной реакции = до наступления нового состояния химического равновесия $v_{\text{обр}} > v_{\text{пр}}$

↑с(продукта NH_3), ↑р(продукта NH_3), ↓с(реагентов H_2 , N_2 , H_2+N_2),
↓р(реагентов H_2 , N_2 , H_2+N_2), ↓р(общего) (поршень), ↑Т

⇒ Изменение параметров, которые приводят к смещению равновесия вправо, в сторону продуктов реакции, в сторону прямой реакции = до наступления нового состояния химического равновесия

$v_{\text{пр}} > v_{\text{обр}}$

↓с(продукта NH_3), ↓р(продукта NH_3), ↑с(реагентов H_2 , N_2 , H_2+N_2),
↑р(реагентов H_2 , N_2 , H_2+N_2), ↑р(общего) (поршень), ↓Т

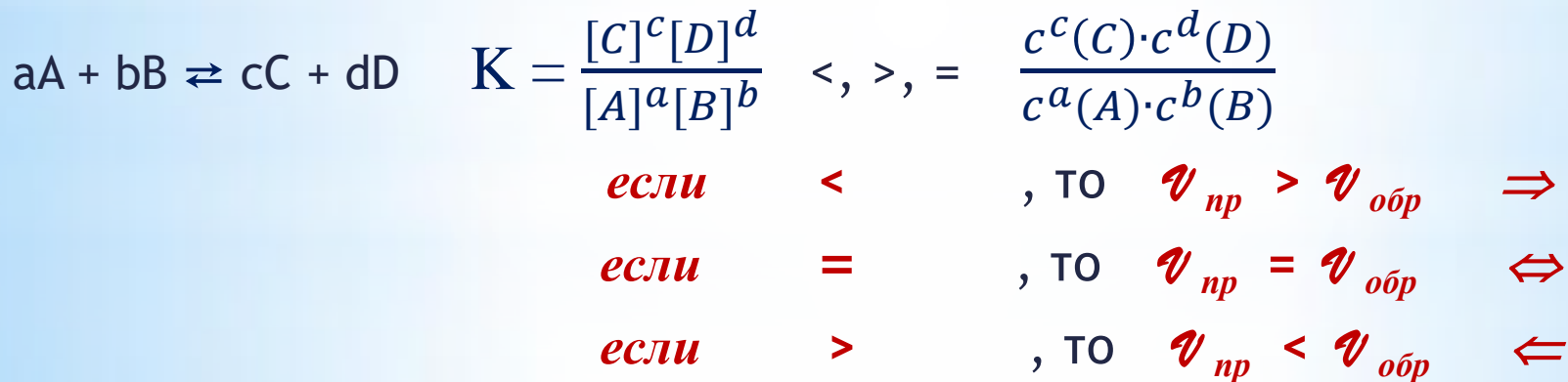
Катализатор не влияет на положение равновесия, а лишь ускоряет достижение состояния химического равновесия.

Типы расчетных задач

1. Соотношения концентраций при равновесии и константы равновесия



2. Определение направления протекания реакции (смещение равновесия) до состояния химического равновесия (скорость прямой или обратной реакции будет больше до наступления химического равновесия)



Типы расчетных задач

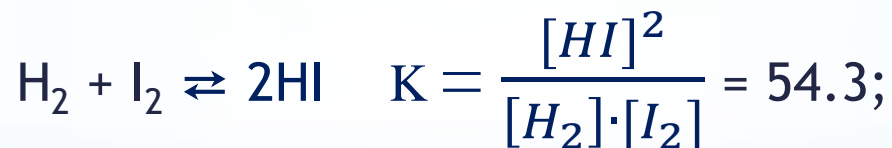
3. Соотношения концентраций при равновесии, константы равновесия и начальных концентраций.



	aA +	bB	\rightleftharpoons	cC +	dD
c_0, M	A_0	B_0		C_0	D_0
$\Delta c, M$	-x	$-bx/a$		$+cx/a$	$+dx/a$
[c], M	$A_0 - x$	$B_0 - bx/a$		$C_0 + cx/a$	$D_0 + dx/a$

Расчетная задача

В реактор загрузили 0.5 моль водорода и 0.6 моль иода. Объем реактора 0.8 л. Рассчитайте равновесные концентрации веществ в системе при 430°C, если константа равновесия реакции образования иодоводорода при этой температуре равна 54.3. Все вещества находятся в газообразном состоянии. Рассчитайте степень превращения водорода.



$$C_0(\text{H}_2) = 0.5/0.8 = 0.625 \text{ M}; \quad C_0(\text{I}_2) = 0.6/0.8 = 0.75 \text{ M}$$

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
$c_0, \text{ M}$	0.625		0.75		0
$\Delta c, \text{ M}$	-x		-x		+2x
$[c], \text{ M}$	0.625-x		0.75-x		2x

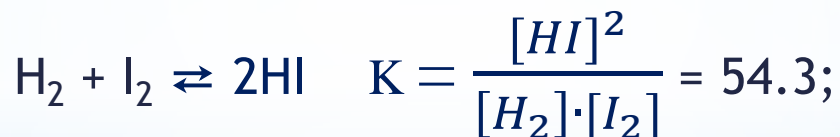
$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(0.625-x) \cdot (0.75-x)} = 54.3 \quad x = \del{0.9538}; 0.5305 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 0.625 - 0.5305 = 0.0945 \text{ M}, \quad [\text{I}_2] = 0.75 - 0.5305 = 0.2195 \text{ M}, \quad [\text{HI}] = 2 \cdot 0.5305 = 1.061 \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{n_{\text{прореаг}}}{n_{\text{нач}}} = \frac{\Delta c}{c_0} = \frac{0.5305}{0.625} = 0.8488 \text{ (84.88\%)}$$

Расчетная задача

Рассчитайте, какие были исходные количества реагентов загружены в реактор объемом 0.8 л для синтеза иодоводорода, если при температуре 430°C равновесные концентрации водорода, иода и иодоводорода равны 0.0945, 0.2195 и 1.061 М соответственно. Рассчитайте константу равновесия при этой температуре. Все вещества находятся в газообразном состоянии.



	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
c_0, M	$0.0945+x$		$0.2195+x$		0
$\Delta c, \text{M}$	-x		-x		+2x
$[c], \text{M}$	0.0945		0.2195		1.061

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{1.061^2}{0.0945 \cdot 0.2195} = 54.27$$

$$X = 1.061:2 = 0.5305 \text{ M}$$

$$C_0(\text{H}_2) = 0.0945 + 0.5305 = 0.625 \text{ M}, \quad C_0(\text{I}_2) = 0.2195 + 0.5305 = 0.75 \text{ M}$$

$$n_0(\text{H}_2) = C_0 V = 0.625 \cdot 0.8 = 0.5 \text{ моль}, \quad n_0(\text{I}_2) = C_0 V = 0.75 \cdot 0.8 = 0.6 \text{ моль}$$

Разнообразные равновесия в химии

- Кислотно-основные равновесия



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ при } 22^\circ\text{C}$$



$$K_{\text{дисс(НА)}} = K_{\text{а(НА)}} = K_{\text{к(НА)}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



$$K_{\text{дисс(МОН)}} = K_{\text{б(МОН)}} = K_{\text{осн(МОН)}} = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{МОН}]}$$



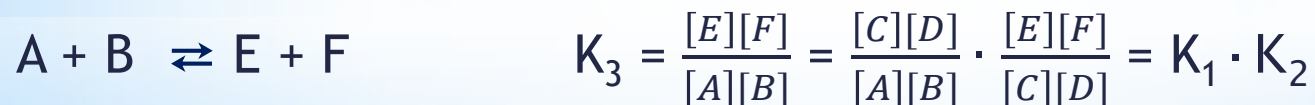
$$K_{\text{гидр(А-)}} = K_{\text{б(А-)}} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{а(НА)}}$$



$$K_{\text{гидр(А-)}} = K_{\text{а(М+)}} = \frac{[\text{МОН}][\text{H}^+]}{[\text{M}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{б(МОН)}}$$

Разнообразные равновесия в химии

- Несколько равновесий



- Комплексообразование



- Плохорастворимые соединения. Растворение и образование осадков.

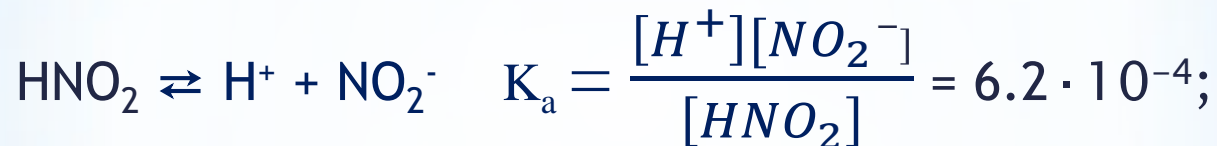


- Окислительно-восстановительные процессы



Расчетная задача

Рассчитайте концентрацию ионов водорода, pH и степень диссоциации в 0.01 М растворе азотистой кислоты, $K_a(\text{HNO}_2) = 6.2 \cdot 10^{-4}$.



	HNO_2	\rightleftharpoons	H^+	+	NO_2^-
c_0, M	0.01		0		0
$\Delta c, \text{M}$	-x		+x		+x
$[c], \text{M}$	0.01-x		x		x

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_0 - [\text{H}^+]} = \frac{x^2}{0.01 - x} = 6.2 \cdot 10^{-4}$$

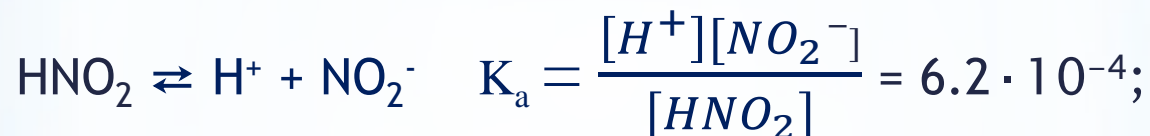
$$x^2 + 6.2 \cdot 10^{-4}x - 6.2 \cdot 10^{-6} = 0; \quad x = 2.2 \cdot 10^{-3}, \quad \text{~~2.8} \cdot 10^{-3}~~$$

$$[\text{H}^+] = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(2.2 \cdot 10^{-3}) = 2.66$$

$$\alpha = \frac{c_{\text{продисс}}}{c_{\text{начал}}} = \frac{[\text{H}^+]}{c_0} = \frac{2.2 \cdot 10^{-3}}{0.01} = 0.22 \text{ (22\%)}$$

Расчетная задача

Рассчитайте концентрацию ионов водорода и pH в растворе, концентрация азотистой кислоты в котором 0.01 М и нитрита натрия 0.001М, $K_a(\text{HNO}_2) = 6.2 \cdot 10^{-4}$.



	HNO_2	\rightleftharpoons	H^+	+	NO_2^-
c_0, M	0.01		0		0.001
$\Delta c, \text{M}$	-x		+x		+x
$[c], \text{M}$	0.01-x		x		0.001+x

$$K = \frac{x \cdot (0.001 + x)}{(0.01 - x)} = 6.2 \cdot 10^{-4}$$

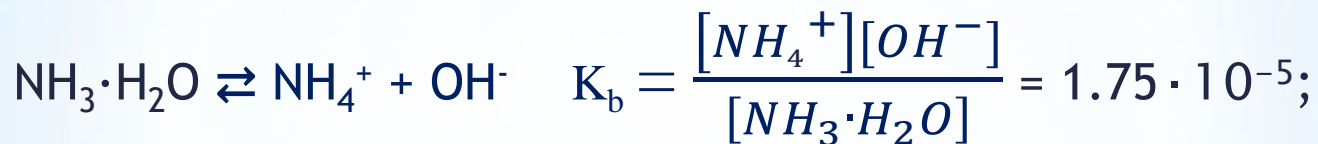
$$x^2 + 1.62 \cdot 10^{-3}x - 6.2 \cdot 10^{-6} = 0,$$

$$x = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{M},$$

$$\text{pH} = -\lg x = 2.74$$

Расчетная задача

Рассчитайте концентрацию ионов водорода, pH и степень диссоциации в 0.01 М растворе аммиака $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.75 \cdot 10^{-5}$.



	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
c_0, M	0.01		0		0
$\Delta c, \text{M}$	-x		+x		+x
$[c], \text{M}$	0.01-x		x		x

$$K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0 - [\text{OH}^-]} = \frac{x^2}{0.01 - x} = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

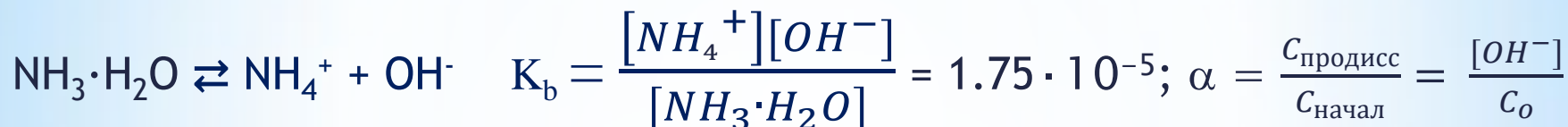
$$x^2 + 1.75 \cdot 10^{-5}x - 1.75 \cdot 10^{-7} = 0; \quad x = 4.1 \cdot 10^{-4}, \quad \text{~~4.3} \cdot 10^{-4}~~$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{4.1 \cdot 10^{-4}} = 2.44 \cdot 10^{-11} \text{M}, \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(2.44 \cdot 10^{-11}) = 10.6$$

$$\alpha = \frac{c_{\text{продисс}}}{c_{\text{начал}}} = \frac{[\text{OH}^-]}{c_0} = \frac{4.1 \cdot 10^{-4}}{0.01} = 0.041 \text{ (4.1\%)}$$

Расчетная задача

Рассчитайте концентрацию ионов водорода, pH и степень диссоциации в 0.01 М растворе аммиака $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.75 \cdot 10^{-5}$.



	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
c_0, M	C_0		0		0
$\Delta c, \text{M}$	$-\alpha \cdot C_0$		$+\alpha \cdot C_0$		$+\alpha \cdot C_0$
$[c], \text{M}$	$C_0 - \alpha \cdot C_0 = C_0(1 - \alpha)$		$+\alpha \cdot C_0$		$+\alpha \cdot C_0$

$$K = \frac{C_0 \alpha^2}{(1 - \alpha)} = \frac{0.01 \alpha^2}{(1 - \alpha)} = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

$$0.01 \alpha^2 + 1.75 \cdot 10^{-5} \alpha - 1.75 \cdot 10^{-5} = 0, \quad \alpha = 0.041 \text{ (4.1\%)}$$

Закон разведения Оствальда (применимость!)

$$\text{При } \alpha \rightarrow 0, (1 - \alpha) \rightarrow 1 \text{ и тогда } \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C_0}} = 0.042 \text{ (4.2\%)}$$

Расчетная задача

Рассчитайте концентрацию катионов меди(II) в растворе, полученном при растворении 0.1 моль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 л 2М раствора аммиака. Изменением объема раствора при растворении пренебречь, $K_{\text{уст}}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]) = 10^{12}$.



C_0, M	0.1	2.0	0
$\Delta C, \text{M}$	~ -0.1	-0.4	+0.1
$[C], \text{M}$	x	1.6	0.1

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4} = \frac{0.1}{x \cdot 1.6^4} = 10^{12}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = x = 1.53 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

Расчетная задача

Рассчитайте концентрацию фторида бария в насыщенном растворе в моль/л и г/л. $ПР(\text{BaF}_2) = 1.7 \cdot 10^{-6}$.



$$ПР = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 1.7 \cdot 10^{-6}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1.7 \cdot 10^{-6}}{4}} = 7.5 \cdot 10^{-3}$$

$$C(\text{BaF}_2) = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{[\text{F}^-]}{2} = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$S(\text{BaF}_2) = C(\text{BaF}_2) \cdot M(\text{BaF}_2) = 7.5 \cdot 10^{-3} \cdot 175 = 1.3125 \text{ г/л}$$

 **Спасибо за внимание!**