

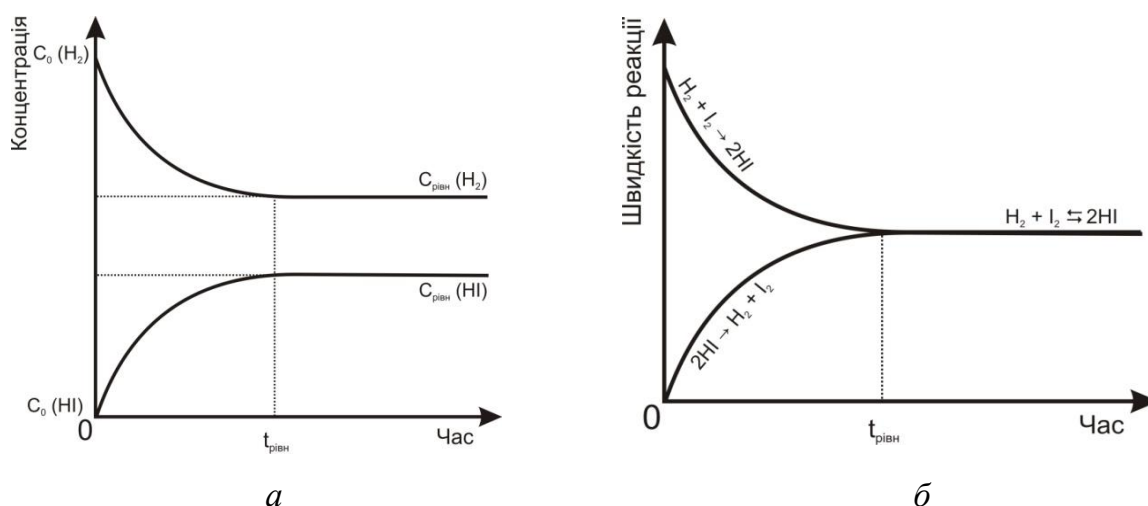
До § 19

Дізнайтеся більше

Стан хімічної рівноваги

Хімічна рівновага

Оборотні реакції ніколи не відбуваються до кінця. Розглянемо взаємодію водню з йодом з утворенням йодоводню. Припустимо, що в початковий момент часу в посудині перебувають лише реагенти — водень та йод — і їхні концентрації максимальні. Молекули H_2 і I_2 починають взаємодіяти одна з одною — відбувається реакція в прямому напрямку. Швидкість цієї реакції в початковий момент часу максимальна і зменшується у міру того, як початкові речовини витрачаються (мал.).



Малюнок. Зміна концентрацій реагентів і продуктів реакції (а) та швидкостей реакції (б) для оборотних реакцій під час встановлення стану хімічної рівноваги

І навпаки, у зворотному напрямку реакція в початковий момент часу взагалі не відбувається, а зі зростанням концентрації продукту реакції — йодоводню — її швидкість збільшується. Нарешті, у певний момент часу швидкості реакцій у прямому й зворотному напрямках стають однаковими, а концентрації реагентів і продукту реакції перестають змінюватися із часом (такі концентрації називають рівноважними). Настає *хімічна рівновага*.

Хімічна рівновага — стан, за якого кількості всіх речовин, що беруть участь в оборотній реакції, не змінюються із часом.

У стані рівноваги виникає помилкове враження, начебто в системі нічого не відбувається. Насправді і пряма, і зворотна реакції відбуваються одночасно і з однаковими швидкостями: скільки продуктів утворюється в одиницю часу в результаті прямої реакції, стільки ж і витрачається у зворотній. Хімічна рівновага має динамічний характер.

Динамічний характер рівноваги може проілюструвати простий приклад. Уявіть резервуар з водою, в який з одного боку вода вливається, а з іншого — виливається. Якщо швидкість, з якою вода вливається, дорівнює швидкості, з якою вона виливається, то рівень води в резервуарі не змінюється.

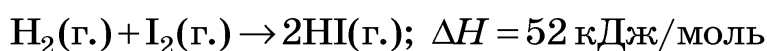
Склад рівноважної суміші може бути різним залежно від умов. Якщо в суміші більше продуктів, ніж реагентів, то говорять, що рівновага зміщена вправо — у бік продуктів реакції. Якщо ж у суміші переважають реагенти, то вважають, що рівновага зміщена вліво — у бік реагентів.

Стан рівноваги не залежить від того, з якого боку до нього «наближатися»: з боку реагентів чи з боку продуктів реакції. Наприклад, рівноважна суміш, отримана нагріванням йодоводню до 450 °С, містить 78 % йодоводню за об'ємом. Якщо ж до цієї температури нагріти суміш однакових кількостей водню і йоду, то в рівноважній суміші знову буде 78 % йодоводню. Тобто, за однакових умов співвідношення реагентів та продуктів буде сталим і не залежатиме від концентрацій речовин. Тільки якщо змінити температуру рівноважної суміші це співвідношення зміниться.

Вплив концентрації речовин на хімічну рівновагу

Багато промислово важливих реакції є оборотними. Щоб домагатися високого виходу продуктів, потрібно навчитися керувати рівновагою, зміщуючи її в той чи інший бік. Оскільки стан рівноваги визначається швидкостями прямої й зворотної реакцій, то воно залежить від тих самих чинників, що і швидкість, тобто від концентрації речовин і температури. Також на стан рівноваги в реакціях за участі газуватих речовин може впливати й тиск.

Розглянемо суміш, отриману нагріванням водню і випарів йоду до певної температури. За певних умов між воднем, йодом і йодоводнем устанавлюється рівновага:



У стані рівноваги швидкості прямої і зворотної реакцій однакові. Якщо в рівноважну суміш додати водень, то швидкість прямої реакції збільшиться, рівновага порушиться і зміститься в бік утворення продуктів реакції. При цьому кількість йодоводню буде збільшуватися доти, поки швидкість його розкладання знову не дорівнюватиме швидкості його утворення, тобто поки не буде досягнуто нового стану рівноваги. Іншими словами, додавання початкової речовини до рівноважної суміші зміщує рівновагу в бік продуктів реакції. Навпаки, додавання продукту прискорює зворотну реакцію і зміщує хімічну рівновагу в бік реагентів.

Правильним є також і протилежне твердження: видалення одного з продуктів реакції зі сфери реакції зміщує рівновагу в бік утворення продуктів, що в підсумку робить процес необоротним. Саме тому виділення речовин з розчину у вигляді осаду або газу є умовою необоротності реакцій йонного обміну.

Цей висновок є окремим випадком загального принципу зміщення рівноваги, що був сформульований французьким фізико-хіміком Анрі Ле Шательє:

зовнішній вплив на систему, що перебуває в стані хімічної рівноваги, призводить до зміщення рівноваги в тому напрямку, що послаблює ефект від цього зовнішнього впливу.

Зверніть увагу на те, що вираз «зміщення рівноваги в бік тієї або іншої реакції» означає збільшення концентрації продуктів цієї реакції порівняно з попереднім станом рівноваги.

Вплив температури середовища на хімічну рівновагу

Відповідно до принципу Ле Шательє підвищення температури зміщує рівновагу в бік охолодження, тобто посилює ту реакцію, за якої теплота поглинається. Якщо пряма реакція екзотермічна ($\Delta H < 0$), то під час нагрівання рівновага зміщується в бік реагентів, а якщо пряма реакція ендотермічна ($\Delta H > 0$), то рівновага зміщується в бік продуктів. Зниження температури зміщує рівновагу в бік нагрівання, тобто в напрямку екзотермічної реакції.

Реакція розкладання кальцій карбонату є ендотермічною реакцією:

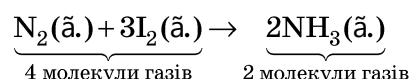


Добування кальцій оксиду (негашеного вапна) з вапняку є поширеною реакцією в промисловості, бо негашене вапно є важливою сировиною для виготовлення будівельних матеріалів. Оскільки теплота в результаті цієї реакції поглинається, то для зміщення рівноваги в бік продуктів необхідно температуру підвищувати. Тому розкладання вапняку проводять за високої температури.

Вплив тиску на хімічну рівновагу

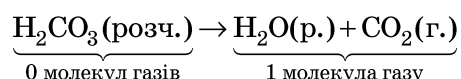
Тиск зміщує рівновагу тільки в реакціях за участі газуватих речовин і в результаті яких змінюється загальне число молекул газуватих речовин. Підвищення тиску зміщує рівновагу в бік зменшення числа молекул газів, а підвищення тиску зміщує рівновагу в бік збільшення числа молекул газів.

Наприклад, у реакції синтезу амоніаку число молекул газуватих речовин зменшується (з 4 до 2), тобто в прямій реакції знижується і тиск у системі:



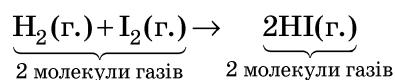
Підвищення тиску зміщує рівновагу в бік зменшення числа молекул газів, тож під час підвищення тиску рівновага зміщується в бік продукту реакції — амоніаку, тому синтез цієї речовини проводять за дуже високого тиску.

Розкладання карбонатної кислоти, навпаки, відбувається зі збільшенням числа молекул газуватих речовин:



Саме тому під час відкривання пляшки з газованою водою (розчином карбонатної кислоти) тиск усередині пляшки знижується і це сприяє прямій реакції, у ході якої тиск має підвищитися завдяки виділенню вуглекислого газу. Для приготування газованої води, тобто для отримання розчину карбонатної кислоти, необхідно спрямувати реакцію в зворотний бік. У цій реакції зміщення рівноваги в бік карбонатної кислоти відбувається за підвищення тиску.

У реакції синтезу йодоводню з простих речовин число молекул газуватих речовин не змінюється (до і після реакції по 2):

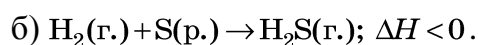
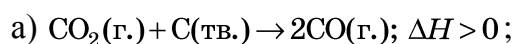


На стан рівноваги таких реакцій зміна тиску не впливає.

Вплив каталізаторів на хімічну рівновагу

У разі додавання каталізатора до суміші, що перебуває в стані рівноваги, прискорюються як пряма, так і зворотна реакція, причому швидкості обох реакцій збільшуються в однакове число раз. Рівновага при цьому зберігається. Отже, каталізатор не зміщує рівновагу, а тільки прискорює її встановлення.

Приклад. Визначимо, як впливає підвищення температури й тиску на вихід продуктів у таких реакціях:



Пряма реакція (а) відбувається з поглинанням теплоти, тому нагрівання сприяє зміщенню рівноваги в бік продуктів, тобто вихід чадного газу СО збільшується. У ході прямої реакції загальне число молекул газів збільшується: 1 моль CO_2 перетворюється на 2 моль СО (вуглець перебуває у твердому стані, тому його не враховують). Отже, підвищення тиску сприяє протіканню зворотної реакції, рівновага зміщується в бік реагентів, і вихід чадного газу зменшується.

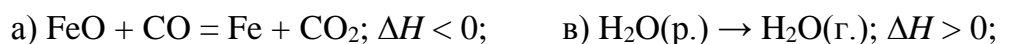
Пряма реакція (б) відбувається з виділенням теплоти, тому нагрівання сприяє протіканню зворотної реакції, рівновага зміщується в бік реагентів, і вихід гідроген сульфід зменшується. У даній системі число молекул газів не змінюється: 1 моль $\text{H}_2 \rightarrow 1$ моль H_2S (сірка перебуває в рідкому стані і не враховується). Отже, тиск не впливає на стан рівноваги і вихід продукту.

Завдання для засвоєння матеріалу

1. Як впливає підвищення температури на стан рівноваги і вихід продуктів таких процесів:



2. Як впливає на стан рівноваги і вихід продуктів зниження температури і підвищення тиску:



3. Які чинники сприяють збільшенню виходу продуктів таких промислово важливих реакцій:

а) $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$; $\Delta H < 0$; в) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$; $\Delta H > 0$;

б) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$; $\Delta H < 0$; г) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$; $\Delta H < 0$?

4. Суміш, що містить по 2 моль сульфур(IV) оксиду і кисню, нагріли з каталізатором: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$. Після встановлення рівноваги в суміші виявлено 1 моль SO_3 . Обчисліть кількості вихідних речовин у рівноважній суміші.

5. Випал вапняку — оборотна хімічна реакція: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$; $\Delta H > 0$. Поясніть, з якою метою через вапняк під час випалу пропускають повітря.

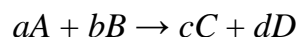


Анрі Луї Ле Шательє
(1850–1936)

Відомий французький фізик і хімік. Народився в Парижі. Після здобуття вищої освіти працював гірничим інженером в Алжирі. У 27 років стає професором Паризької гірничої школи та Коледж де Франс, а згодом і Паризького університету. Більшість його робіт присвячені прикладним проблемам у металургії. Він сконструював пірометр — прибор для вимірювання температури розпечених тіл за їхнім кольором та металографічний мікроскоп, за допомогою якого можна вивчати будову непрозорих об'єктів. Найважливіші наукові дослідження Ле Шательє пов'язані з впливом тиску й температури на зміщення хімічної рівноваги, які 1884 року він сформулював у «Загальний закон зміщення хімічної рівноваги», який сьогодні називають «принцип Ле Шательє» (цей закон незалежно від нього також був сформульований Брауном трьома роками пізніше, тому його ще називають «принцип Ле Шательє-Брауна»). Нажаль йому не було присуджено Нобелівської премії, оскільки найважливіші роботи Ле Шательє були виконані задовго до початку присудження премії.

Закон діючих мас для хімічної рівноваги. Обчислення рівноважних концентрацій і констант рівноваги

Для кожного оборотного хімічного процесу справедливий *закон діючих мас*: відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакцій до добутку концентрацій реагентів у степені їх стехіометричних коефіцієнтів є сталим і не залежить від концентрації речовин:



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

де квадратними дужками позначені рівноважні концентрації відповідних речовин.

Це відношення називають *константою хімічної рівноваги*. Так, наприклад, для рівноваги синтезу йодоводню математичний вираз для константи рівноваги буде таким:

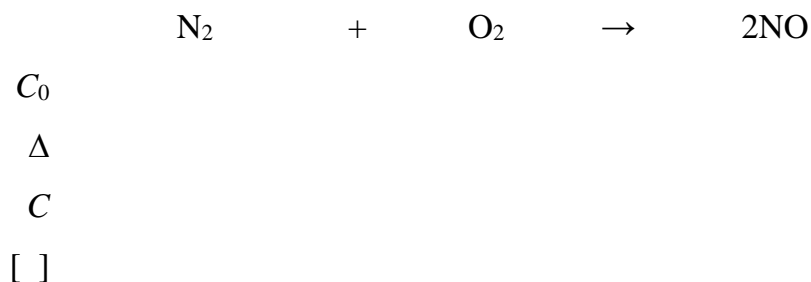
$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Під час обчислення рівноважних концентрацій, тобто концентрацій у системі, в якій встановилася хімічна рівновага, зручно користуватися так званою схемою Комаря. Вона названа на честь відомого хіміка-аналітика, засновника хімічної метрології (одного з напрямків аналітичної хімії), він довгі роки працював у Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна.

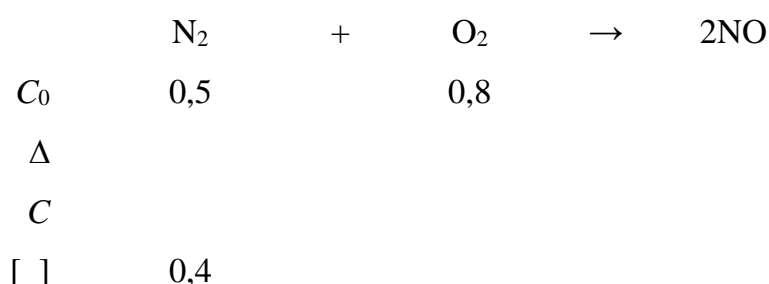
Під час складання цієї схеми під рівнянням реакції записують три рядки концентрацій. Перший — C_0 — початкова концентрація речовин. Під нею розуміють концентрацію речовин, яка утворюється в момент змішування реагентів. Другий рядок — ΔC — зміна концентрації речовин, що відбувається після досягнення стану хімічної рівноваги. І третій рядок позначають квадратними дужками [], що означає рівноважні концентрації, тобто концентрації у стані хімічної рівноваги.

Задача 1. Початкові концентрації азоту й кисню становлять 0,5 та 0,8 моль/л відповідно. Установіть рівноважні концентрації кисню й нітроген(II) оксиду, якщо рівноважна концентрація азоту стала і дорівнює 0,4 моль/л.

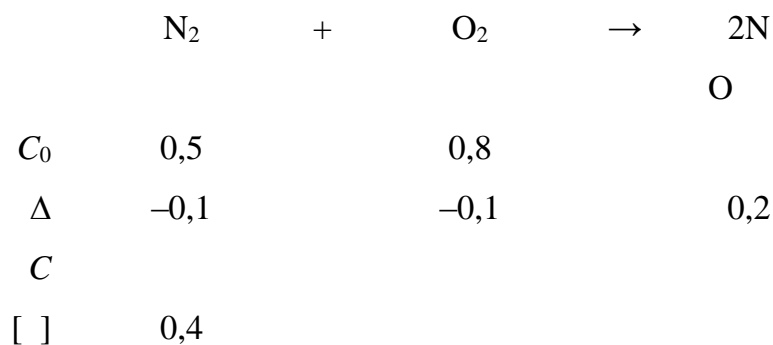
Розв'язання. Складемо спочатку схему Комаря для цієї реакції:



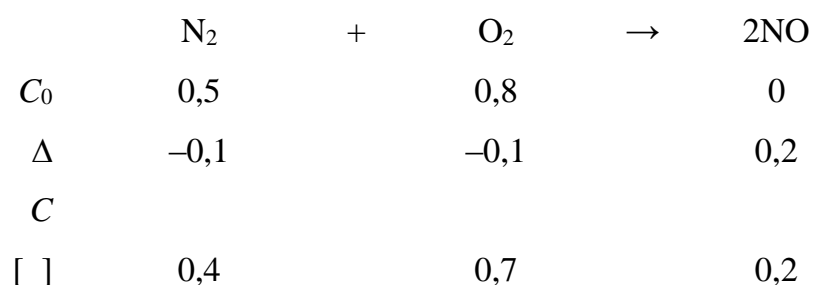
Підпишемо в ній усі відомі дані, тобто концентрації реагентів та рівноважну концентрацію азоту (розмірності не вказуємо, щоб не нагромаджувати зайві символи):



Концентрація азоту при встановленні рівноваги зменшилася з 0,5 до 0,4 моль/л. Це означає, що в реакцію вступило 0,1 моль/л азоту ($\Delta C_{\text{азоту}}$). За рівнянням реакції, якщо в реакцію вступило 0,1 моль/л азоту, то й кисню також мало вступити 0,1 моль/л. При цьому нітроген(II) оксиду має утворитися вдвічі більше. Отже:



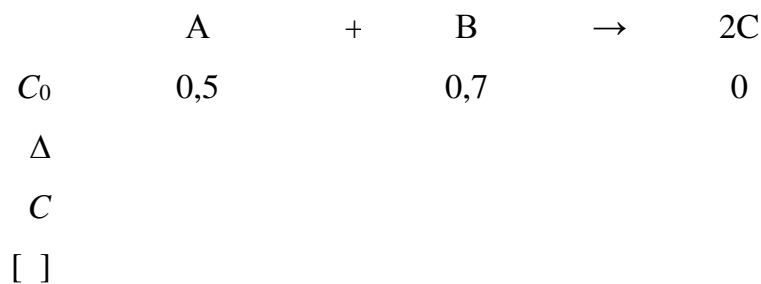
Знаючи, що нітроген(II) оксиду спочатку не було, то можемо обчислити рівноважні концентрації всіх речовин:



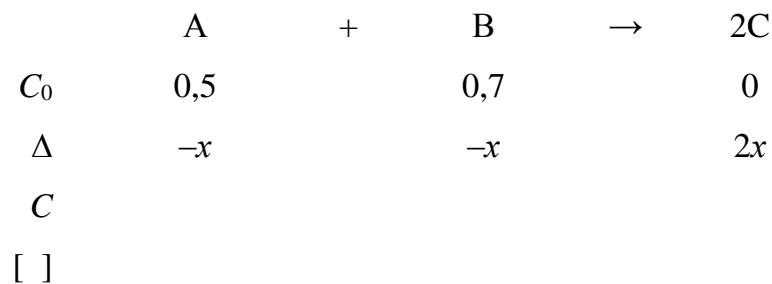
Відповідь: рівноважні концентрації кисню й нітроген(II) оксиду становлять відповідно 0,7 та 0,2 моль/л.

Задача 2. Реакція відбувається за рівнянням $A + B \rightarrow 2C$. Визначте рівноважні концентрації всіх речовин у системі, якщо початкові концентрації A і B дорівнюють відповідно 0,5 і 0,7 моль/л, а константа рівноваги дорівнює 50.

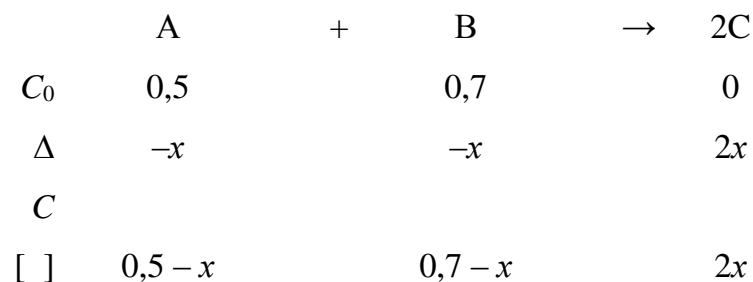
Розв'язання. Складемо схему Комаря для реакції:



Скільки речовин витратилося при встановленні рівноваги не відомо, але ми можемо прийняти зміну концентрації за x . Речовин A і B витрачається однаково (згідно рівнянню реакції), тобто по x моль/л, а речовини C при цьому утворюється у 2 рази більше, тобто $2x$ моль/л. Отже



У цьому разі рівноважні концентрації для всіх речовин ми можемо виразити через величину x :



Використовуючи рівноважні концентрації складемо вираз для константи хімічної рівноваги згідно із законом діючих мас:

$$K = \frac{[C]^2}{[A][B]} = \frac{(2x)^2}{(0,5-x)(0,7-x)} = 50$$

Розкриваємо дужки і розв'язуємо квадратне рівняння. Отримуємо два кореня: $x_1 = 0,86$, $x_2 = 0,44$. Умові завдання відповідає тільки друге значення, оскільки якщо б провзаємодіяло 0,86 моль/л речовини А або В, то їхня рівноважна концентрація мала б бути від'ємною. Отже використовуючи значення x отримуємо рівноважні концентрації всіх компонентів:

	А	+	В	→	2С
C ₀	0,5		0,7		0
Δ	-0,44		-0,44		2 · 0,44
С					
[]	0,06		0,26		0,88

Відповідь: [А] = 0,06 моль/л; [В] = 0,26 моль/л; [С] = 0,88 моль/л.

Задача 3. Хімічна рівновага реакції $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ встановилася за таких рівноважних концентрацій (моль/л): $[\text{CO}_2] = 7$, $[\text{H}_2] = 5$, $[\text{CO}] = 10$, $[\text{H}_2\text{O}] = 14$. Рівновагу було порушено за рахунок зменшення концентрації води до 11 моль/л. Обчисліть рівноважні концентрації речовин після зміщення рівноваги.

Розв'язання. Спочатку визначимо значення константи рівноваги для зазначеної реакції:

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{10 \cdot 14}{7 \cdot 5} = 4$$

За умовами задачі видно, що при зменшенні концентрації води рівновага має зміститися в бік продуктів реакції, тобто рівноважні концентрації реагентів зменшуються, а продуктів мають збільшитися. Після зміни концентрації води попередні рівноважні концентрації можна вважати початковими, а води — 11 моль/л:

	CO ₂	+	H ₂	→	CO	+	H ₂ O
C ₀	7		5		10		11
Δ	-x		-x		x		x
C							
[]	7 - x		5 - x		10 + x		11 + x

Підставляємо ці значення до рівняння для константи рівноваги:

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{(10+x)(11+x)}{(7-x)(5-x)} = 4$$

Розв'язуємо це рівняння і отримуємо, що $x_1 = 22,56$, $x_2 = 0,44$. Перше значення відкидаємо, оскільки зменшення концентрацій не може бути більшим, ніж початкові концентрації, отже $x = 0,44$ моль/л. Підставляємо це значення і отримуємо рівноважні концентрації:

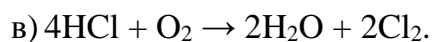
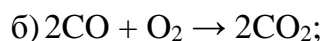
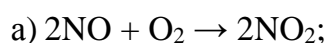
	CO ₂	+	H ₂	→	CO	+	H ₂ O
C ₀	7		5		10		11
Δ	-0,44		-0,44		0,44		0,44
C							
[]	6,56		4,56		10,44		11,44

Відповідь: [CO₂] = 6,56; [H₂] = 4,56; [CO] = 10,44; [H₂O] = 11,44.

Додаткові завдання

1. Суміш, що містить по 2 моль сульфур(IV) оксиду і кисню, нагріли з каталізатором: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$. Після встановлення рівноваги в суміші виявлено 1 моль SO₃. Обчисліть кількості реагентів у рівноважній суміші.

2. Запишіть вирази для константи хімічної рівноваги для таких оборотних хімічних реакцій:



3. Початкові концентрації карбон(II) оксиду і водяної пари дорівнюють відповідно 0,08 та 0,1 моль/л. Визначте рівноважні концентрації всіх речовин у

системі $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, якщо рівноважна концентрація вуглекислого газу дорівнює 0,05 моль/л.

10. Константа рівноваги синтезу амоніаку з азоту й водню дорівнює 0,1. Рівноважні концентрації водню й амоніаку становлять 0,6 і 0,18 моль/л відповідно. Визначте вихідну та рівноважну концентрації азоту.

11. Реакція відбувається за рівнянням $2\text{A} \rightarrow \text{B}$. Початкова концентрація А дорівнює 0,2 моль/л. Константа рівноваги для цієї реакції дорівнює 0,5. Обчисліть рівноважні концентрації речовин А та В.

12. Хімічна рівновага реакції $\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$ встановилася за таких рівноважних концентрацій (моль/л): $[\text{A}] = 18$, $[\text{B}] = 16$, $[\text{C}] = 12$, $[\text{D}] = 24$. Речовину С видалили повністю з рівноважної системи. Обчисліть рівноважні концентрації речовин після зміщення рівноваги.