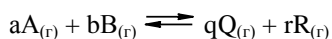


## 1. Обратимые и необратимые химические реакции. Константа равновесия химической реакции. Закон действующих масс.

Все химические реакции протекают одновременно в двух направлениях: в сторону образования продуктов реакции (прямая реакция) и в сторону превращения продуктов в исходные вещества (обратная реакция). Вследствие химической обратимости, реакции не доходят до конца, а доходят до состояния **химического равновесия**, которое характеризуется постоянством равновесных концентраций (или парциальных давлений) всех участников реакции при постоянстве внешних условий и минимальном значении энергии Гиббса или энергии Гельмгольца.

В 1867 г. математиком Гульдбергом и химиком Вааге был сформулирован **закон действующих масс**, который показывает связь между равновесными концентрациями веществ, участвующих в химической реакции. Для реакции:



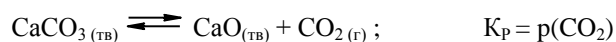
$$K_c = \frac{C_Q^q \cdot C_R^r}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad K_p = \frac{p_Q^q \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}, \quad \text{где } \Delta n = (q + r) - (a + b)$$

Отношение произведения равновесных концентраций (парциальных давлений) продуктов реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к такому же произведению концентраций исходных веществ при данной температуре есть величина постоянная, называемая константой химического равновесия.

Константы равновесия зависят от природы реагирующих веществ, температуры и не зависят от концентрации.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы химического равновесия входят парциальные давления (или концентрации) только газообразных участников реакции, например для реакции:



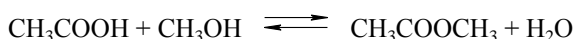
Константа химического равновесия позволяет рассчитать выход продуктов реакции и состав равновесной смеси.

## 2. Смещение равновесия. Принцип Ле-Шателье.

Влияние изменения условий на химическое равновесие определяется **принципом Ле Шателье**:

*Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать воздействие путем изменения концентрации реагентов, давления и температуры в системе, то равновесие всегда смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет это воздействие.*

**Влияние изменения концентрации реагентов.** В соответствии с принципом Ле Шателье введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает сдвиг равновесия в том направлении, при котором его концентрация уменьшается. Поэтому избыток исходного вещества (исходных веществ) вызывает смещение равновесия вправо, увеличивая степень превращения других реагентов; добавление продукта (продуктов) реакции вызывает смещение равновесия влево, т.е. уменьшение степени полноты ее протекания. Так, избыток кислорода увеличивает степень превращения  $SO_2$  в  $SO_3$  при контактном получении триоксида серы – возрастание концентрации молекул веществ ускоряет ту реакцию, которая их израсходует. В целях повышения выхода продуктов реакции, во многих случаях смещение равновесия в сторону продуктов взаимодействия можно осуществить и их удалением из реакционной зоны, связывая их в малодиссоциирующие, труднорастворимые или нелетучие вещества. Так, введение в равновесную систему:



водоотнимающих веществ (например,  $H_2SO_4$ ) позволяет сместить равновесие этой реакции вправо, т.е. в сторону образования продуктов реакции.

Т.о., при изменении в равновесной системе концентрации любого из реагентов, исходное соотношение концентраций реагентов и величина константы равновесия в состоянии последующего равновесия не изменятся, хотя положение равновесия сместится в ту или иную сторону.

**Влияние изменения давления в системе.** Давление не изменяет величины константы равновесия обратимой реакции, так как она зависит только от температуры и природы реагирующих веществ, следовательно, с давлением меняется  $\Delta G$  реакции.

Повышение давления в системе смещает химическое равновесие в направлении реакции, идущей с образованием меньшего числа молей газообразных веществ, т.е. в сторону уменьшения объема, а понижение давления в системе вызывает сдвиг равновесия в противоположную сторону. При равном числе молей газообразных исходных веществ и продуктов реакции изменение давления не смещает химическое равновесие. Влияние давления на химическое равновесие при  $T = \text{const}$  показано схемой, где в первом случае рассмотрена реакция, сопровождающаяся уменьшением объема; а во втором – реакция, сопровождающаяся увеличением объема (рис. 3.2).

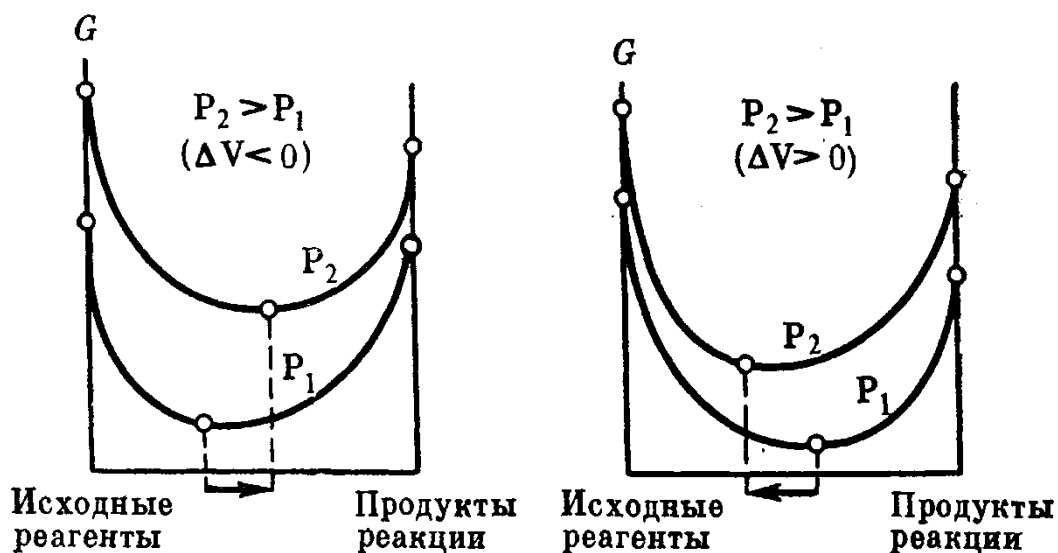


Рис. 3.2. Влияние давления на химическое равновесие при  $T = \text{const}$

Чем меньше абсолютное значение изменения объема в системе, тем меньше влияние давления на равновесие. Поэтому при небольших значениях давления оно не влияет на равновесие системы. В гетерогенных процессах объемом конденсированной фазы можно пренебречь, однако, при сверхвысоких давлениях объем газов становится соизмеримым с объемом твердых тел и жидкостей. Если рассматривать реакции, в которых среди реагентов нет газообразных продуктов, например, процесс модификационного превращения  $C_{(\text{графит})} \rightarrow C_{(\text{алмаз})}$ , так как в данном случае изменение объема ничтожно мало, то даже для незначительного сдвига равновесия вправо требуется весьма значительное изменение (повышение) давления.

Для точного учета влияния давления на равновесие реакций, особенно при высоких давлениях, следует принимать во внимание изменение величины объема с давлением; так, если по мере повышения давления абсолютное значение изменения объема уменьшается, то будет уменьшаться и эффект действия давления в системе.

**Влияние изменения температуры в системе.** В соответствии с принципом Ле Шателье нагревание вызывает смещение равновесия в сторону того из двух встречных процессов, протекание которого сопровождается поглощением теплоты, т.е. в сторону эндотермической реакции. Понижение температуры приводит к противоположному эффекту: равновесие смещается в сторону того процесса, протекание которого сопровождается выделением тепла, в сторону экзотермической реакции. Из этого следует, что для суждения о влиянии температуры необходимо знать тепловой эффект изучаемого процесса. Как уже говорилось ранее, тепловой эффект реакции может быть определен опытным путем или по закону Гесса. Направление смещения и его степень определяются знаком и величиной теплового эффекта; чем больше  $\Delta H$ , тем значительнее влияние температуры; наоборот, если  $\Delta H$  близко к нулю, то и температура практически не влияет на равновесие. На схеме отражено влияние температуры на химическое равновесие при  $p = \text{const}$ , где первая зависимость приведена для эндотермической реакции, вторая – для экзотермической реакции (рисунок 3.3).

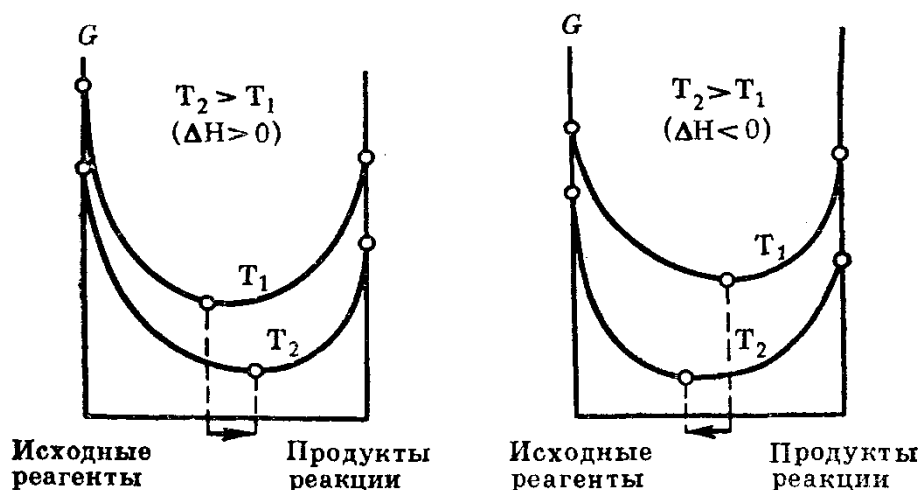


Рис. 3.3. Влияние температуры на химическое равновесие при  $p = \text{const}$

Законы наступления, сохранения и смещения динамического равновесия справедливы не только для химических и физико-химических процессов, но и имеют аналоги в живой природе. Соблюдение этого принципа в живых системах позволяет им поддерживать состояние гомеостаза. Основу гомеостаза составляет стационарное состояние системы, причем далекое от равновесия, из-за чего живые системы способны к эволюции.

### 3. Уравнение изотермы химической реакции, его применение.

Константа равновесия связана с энергией Гиббса и Гельмгольца уравнениями изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T = RT \left( \frac{p_Q^q \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p \right) \quad p, T = \text{const}$$

$p_i$  – парциальные давления веществ в исходном состоянии.

$$\Delta F_T = RT \left( \frac{C_Q^q \cdot C_R^r}{C_A^a \cdot C_B^b} - \ln K_C \right) \quad V, T = \text{const}$$

Приведенные уравнения называются уравнениями изотермы химической реакции при нестандартных условиях.

Различные химические реакции можно сопоставить по их способности к самопроизвольному протеканию. Такое сопоставление принято проводить для условий, когда все вещества, участвующие в реакции, находятся в **стандартных состояниях**, т.е. когда активности каждого из них равны 1 или парциальное давление каждого компонента равно 1 атм.

$$\frac{p_Q^q \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b} = 1, \quad \frac{C_Q^q \cdot C_R^r}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad \text{тогда} \quad \Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad \Delta F_T^0 = -RT \ln K_C$$

Если парциальные давления выражать в системе СИ ( $\text{Н/м}^2$ ), то

$$\Delta G_T^0 = \Delta n RT \cdot \ln 1,013 \cdot 10^5 - RT \ln K_p,$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газообразных конечных и исходных веществ. Уравнение можно записать в конечном виде

$$\Delta G_T^0 = 95832 \Delta n T - RT \ln K_p$$

### 4. Зависимость константы химического равновесия от температуры, (уравнения изохоры, изобары).

Химическое равновесие может смещаться при изменении внешних условий, т.е. является динамическим, что выражается в изменении константы равновесия. Уравнения, характеризующие

зависимость константы равновесия от температуры, называется уравнениями **изобары** (1.11) и **изохоры** (1.12)

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.11) \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (1.12)$$

Эти уравнения в количественной форме выражают вывод, вытекающий из принципа Ле-Шателье о том, что повышение температуры всегда смещает равновесие в направлении эндотермического процесса.

Используя уравнения в интегральной форме, можно определить константу равновесия при любой температуре  $T_2$ , если известна  $K_p$  при какой-нибудь другой температуре ( $T_1$ )

$$\ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = \frac{\Delta H}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$