



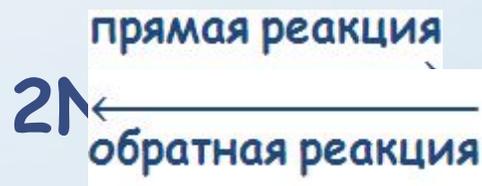
# Химическое равновесие

# Химическое равновесие

**Химическое равновесие** — состояние химической системы, в котором обратимо протекает одна или несколько химических реакций, причём скорости прямой и обратной реакций равны между собой. Для системы, находящейся в химическом равновесии, концентрации реагирующих веществ, температура и другие параметры системы не изменяются со временем.



**Константа равновесия ( $K_c$ )** — величина, определяющая для данной химической реакции соотношение между концентрациями исходных веществ и продуктов реакции в состоянии химического равновесия (в соответствии с законом действующих масс). Зная константу равновесия реакции, можно рассчитать равновесный состав реагирующей смеси, предельный выход продуктов, определить направление протекания реакции.



# Условия равновесия

Термодинамические

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta H = T \cdot \Delta S$$

Кинетические

$$v_1 = v_2$$

Константа равновесия ( $K_c$ )



$$K_c = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Концентрационная  
константа равновесия.

$$K_p = \frac{P_D^d \cdot P_E^e}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Для газов вместо равновесных  
концентраций используют  
равновесные парциальные давления  
( $P$ ) реагентов.

Значения  $K$  находят путем **вычисления** или на основании **экспериментальных** данных.

$K_{\text{равн.}}$  – важная характеристика реакций (можно судить о направлении процесса, максимально возможном выходе продукта реакции при разных условиях).

$K_{\text{равн.}}$  зависит от природы реагентов и температуры.

Влияние температуры зависит от знака теплового эффекта реакции. При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, при понижении температуры — в направлении экзотермической реакции. В общем же случае при изменении температуры химическое равновесие смещается в сторону процесса, знак изменения энтропии в котором совпадает со знаком изменения температуры.

Уравнение изотермы Вант – Гоффа позволяет по величине  $\Delta G$  вычислить  $K$ , а затем и равновесные концентрации (парциальные давления) реагентов.

$$\Delta G^\circ = -\ln K \cdot RT$$

$$\Delta G \ll 0, K \gg 1$$

Большим отрицательным значениям  $\Delta G$  отвечают большие значения  $K$ , т.е. в равновесной смеси преобладают **продукты** взаимодействия.

$$\Delta G \gg 0, K \ll 1$$

В равновесной смеси преобладают **исходные вещества**.

Константа равновесия связана с изменением стандартной энергией Гиббса химической реакции уравнением:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad K = e^{-\Delta G^{\circ}/RT}$$

Уравнение показывает зависимость константы равновесия от энтальпийного и энтропийного факторов (влияние природных реагентов).

$$\ln K = - \frac{\Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}}{RT}$$
$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} \quad K = e^{-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta S^{\circ}}{R}}$$

### Зависимость от температуры.

Для эндотермических процессов повышение температуры приводит к увеличению  $K$  ( $T \uparrow, \uparrow K$ )

Для экзотермических процессов – её уменьшению.  $d \ln K = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$

В узком интервале температур  $T_2$  и  $T_1$   $\Delta S^\circ$  и  $\Delta H^\circ$  остаются постоянными.

Интегральная форма уравнения Вант – Гоффа  
 $K_2$  и  $K_1$  - константы равновесия при температурах  $T_2$  и  $T_1$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

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

## Изобара Вант - Гоффа

Уравнение определяет зависимость константы химического равновесия от температуры при  $P = \text{const}$

Если  $\Delta H > 0$ , то  $K_2 > K_1$ , и наоборот

**Вывод:**  $\Delta H^\circ_{\text{х.р.}}$ ,  $\Delta G^\circ_{\text{х.р.}}$  можно рассчитать, следовательно можно вычислить  $K_{\text{равн.}}$ . При стандартных условиях и далее по уравнению изобары реакции вычислить  $K_{\text{равн.}}$  при любой температуре.

## Смещение химического равновесия.

**Принцип Ле Шателье — Брауна (1884 г.)** — если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия (температура, давление, концентрация, внешнее электромагнитное поле), то в системе усиливаются процессы, направленные на компенсацию внешнего воздействия.

Положение химического равновесия зависит от следующих параметров реакции: температуры, давления и концентрации. Влияние **температуры** зависит от знака теплового эффекта реакции. При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, при понижении температуры — в направлении экзотермической реакции. При изменении температуры химическое равновесие смещается в сторону процесса, знак изменения энтропии в котором совпадает со знаком изменения температуры.

Давление существенно влияет на положение равновесия в реакциях с участием газообразных веществ, сопровождающихся изменением объёма за счёт изменения количества вещества при переходе от исходных веществ к продуктам.

Влияние концентрации на состояние равновесия подчиняется следующим правилам:

-при повышении концентрации одного из исходных веществ равновесие сдвигается в направлении образования продуктов реакции;

-при повышении концентрации одного из продуктов реакции равновесие сдвигается в направлении образования исходных веществ.