

Лекция № 3

Химическое равновесие

Химическим равновесием называется такое состояние системы (при фиксированных естественных переменных), при котором её характеристические функции будут минимальны.

Другое часто встречающееся в учебно-методической литературе определение химического равновесия: химическим равновесием называется такое состояние обратимого процесса



при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Константа химического равновесия есть постоянная величина для химического процесса при заданных условиях протекания реакции (закон действующих масс).

Закон действующих масс для реакции, записанной в общем виде и протекающей в газовой фазе, при условиях, для которых применимы законы идеального газообразного состояния:

$$\frac{C_G^g C_R^r}{C_B^b C_D^d} = K_c, \quad (1)$$

где C_B^b , C_D^d , C_G^g , C_R^r – концентрации соответствующих веществ; K_c – константа равновесия.

Константу равновесия можно выразить и через равновесные парциальные давления системы:

$$\frac{P_G^g P_R^r}{P_B^b P_D^d} = K_p. \quad (2)$$

Константы равновесия K_p и K_c связаны между собой соотношением:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}. \quad (3)$$

Изменение $\Delta_r G$ или $\Delta_r F$ в химической реакции при заданных парциальных давлениях или концентрациях можно рассчитать по уравнению изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа):

$$\Delta_r G = RT \left(\ln \frac{P_G^g P_R^r}{P_B^b P_D^d} - \ln K_p \right) = \Delta_r G^\circ + RT \left(\ln \frac{P_G^g P_R^r}{P_B^b P_D^d} \right), \quad (4)$$

$$\Delta_r F = RT \left(\ln \frac{C_G^g C_R^r}{C_B^b C_D^d} - \ln K_c \right) = \Delta_r F^0 + RT \left(\ln \frac{C_G^g C_R^r}{C_B^b C_D^d} \right). \quad (5)$$

По величине ΔG судят о направлении процесса (если она отрицательная, то самопроизвольно идёт прямая реакция; если положительная, то обратная). С помощью этой величины рассчитывают равновесный состав смеси при стандартных условиях.

Уравнение изотермы реакции используют также при пересчёте стандартных состояний в биохимических системах. В физической химии за стандартное состояние компонентов обычно принимают состояние с единичной активностью. Такой уровень отсчёта не подходит для ионов водорода в большинстве биологических систем. Поэтому в биологии обычно выбирают иные, *биохимические стандартные* состояния.

Зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением изобары химической реакции (изобары Вант-Гоффа):

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_c = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (6)$$

и

изохоры химической реакции (изохоры Вант-Гоффа)

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_c = \frac{\Delta_r U^0}{RT^2}. \quad (7)$$

Интегрируя уравнение (4.6) в предположении, что $\Delta_r H$ реакции не зависит от температуры, получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + C, \quad (8)$$

где C – константа интегрирования.

Интегрируя уравнение (4.6) в пределах K_1, K_2 и T_1, T_2 , получим:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (9)$$

По этому уравнению, зная константы равновесия при двух разных температурах, можно рассчитать $\Delta_r H$ реакции.

Константа равновесия связана с $\Delta_r G$ химической реакции уравнением (4.10):

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p. \quad (10)$$

Согласно *принципу Ле Шателье*, если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия. Так, повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молей газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента. Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.