

### 3.2. Кинетика. Химическое равновесие

Законы химической термодинамики позволяют определить направление и предел протекания возможного при данных условиях химического процесса, а также его энергетический эффект. Однако термодинамика не может ответить на вопросы о том, как осуществляется данный процесс и с какой скоростью. Раздел химии, изучающий закономерности протекания химических реакций во времени, зависимости этих закономерностей от внешних условий, а также механизмы химических превращений называется химическая кинетика.

Одним из основных понятий кинетики является скорость – изменение какого-либо параметра в единицу времени.

*Скорость химической реакции есть число элементарных актов химической реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).*

Химическая реакция – это процесс превращения одного или нескольких исходных веществ (реагентов) в отличающиеся от них по химическому составу или строению вещества (продукты реакции). Записывая уравнение химической реакции, мы подразумеваем, что в реакцию вступает определенное количество молей вещества (то есть огромное число молекул). Элементарный химический акт – это взаимодействие одной молекулы с одной молекулой. О количестве таких взаимодействий можно судить по изменению какого-то параметра системы: давления (для газовой фазы), температуры (экзо- и эндотермические реакции), электропроводности, оптической плотности, диэлектрической проницаемости и другим, то есть по любому свойству, которое зависит от количества частиц реагентов или продуктов в системе. Однако наиболее часто в химии рассматривается зависимость концентрации реагентов от времени.

В случае односторонних (необратимых) химических реакций, очевидно, что концентрации исходных веществ во времени постоянно уменьшаются ( $\Delta C_{\text{исх}} < 0$ ), а концентрации продуктов реакции увеличиваются ( $\Delta C_{\text{прод}} > 0$ ). Скорость реакции считается положительной, поэтому математически определение средней скорости реакции в интервале времени  $\Delta t$  записывается следующим образом:

$$V_{\tilde{n}\delta} = \pm \frac{\Delta \tilde{N}}{\Delta t}.$$

*Скорость химической реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.*

Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени называется кинетическая кривая (рис. 32).

Скорость химической реакции зависит от множества факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, природы растворителя и т. д.

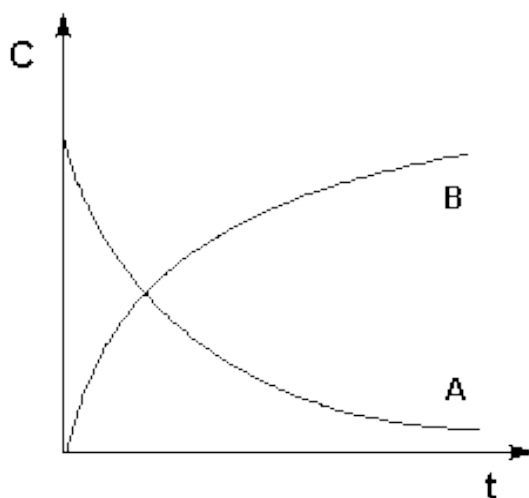


Рисунок 32 – Кинетические кривые для исходных веществ (A) и продуктов реакции (B)

*Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.*

Одной из задач, стоящих перед химической кинетикой, является определение состава реакционной смеси (то есть концентраций всех реагентов) в любой момент времени, для чего необходимо знать зависимость скорости реакции от концентраций. В общем случае, чем больше концентрации реагирующих веществ, тем больше скорость химической реакции.

*Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.*

Для реакции:



можно записать:

$$V = kC_A^a C_B^b C_D^d.$$

Коэффициент пропорциональности  $k$  есть *константа скорости химической реакции*.

Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяется экспериментально и называется *кинетическим уравнением* химической реакции. Для того, чтобы записать кинетическое уравнение, необходимо экспериментально определить величину константы скорости и показателей степени при концентрациях реагирующих веществ. Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции называется *частный порядок реакции* по данному компоненту. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции представляет собой *общий порядок реакции*. Только если химическая реакция протекает в одну стадию, то есть является простой реакцией, показатели степени при концентрациях могут совпадать со стехиометрическими коэффициентами.

В химической кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка реакции. Рассмотрим зависимость концентрации реагирующих веществ от времени для необратимых реакций нулевого, первого и второго порядков.

Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k_0.$$

Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ; это характерно для многих гетерогенных реакций в том случае, когда скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения.

Реакции первого порядка характеризуются кинетическим уравнением вида:

$$V = k_1 C_A.$$

Для реакций второго порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

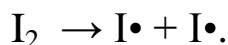
$$V = k_2 C_A^2,$$

либо

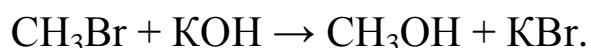
$$V = k_2 C_A C_B.$$

Элементарные (простые) реакции, идущие в одну стадию, классифицируют по *молекулярности* – числу частиц, которые, согласно экспериментально установленному механизму реакции, участвуют в элементарном акте химического взаимодействия.

*Мономолекулярные* – реакции, в которых происходит химическое превращение одной молекулы:



*Бимолекулярные* – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух частиц (одинаковых или различных):



*Тримолекулярные* – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении трех частиц:



Реакции с молекулярностью более трех неизвестны.

Для элементарных реакций, проводимых при близких концентрациях исходных веществ, величины молекулярности и порядка реакции совпадают.

### ***Влияние температуры на константу скорости реакции***

Повышение температуры увеличивает константу скорости реакции. Первая попытка учесть влияние температуры была сделана нидерландским ученым Я.Х. Вант-Гоффом, сформулировавшим следующее эмпирическое правило:

*При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реакции увеличивается в 2–4 раза.*

Величина, показывающая, во сколько раз увеличивается константа скорости при повышении температуры на 10 градусов, называется *температурный коэффициент константы скорости реакции*  $\gamma$ . Математически правило Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

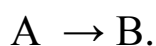
$$k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Однако правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, поскольку температурный коэффициент скорости реакции  $\gamma$  сам является функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах  $\gamma$  становится равным единице (то есть скорость химической реакции перестает зависеть от температуры).

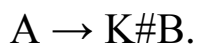
Очевидно, что взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях; однако число столкновений молекул очень велико и, если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию частиц, все реакции протекали бы практически мгновенно. Сванте Аррениус<sup>10</sup> постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (то есть будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации.

*Энергия активации – это минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.*

Рассмотрим путь некоторой элементарной реакции



Поскольку химическое взаимодействие частиц связано с разрывом старых химических связей и образованием новых, считается, что всякая элементарная реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, называемого активированным комплексом:



Образование активированного комплекса требует затраты энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и

---

<sup>10</sup>Сванте Август Аррениус (1859–1927) шведский физико-химик, член Шведской АН (1901), почетный член академий и обществ многих стран, в том числе АН СССР (1926), почетный доктор университетов в Кембридже, Оксфорде, Бирмингеме и других. Обладатель Нобелевской премии по химии (1903).

атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе и перераспределения электронной плотности. Таким образом, по пути из начального состояния в конечное система должна преодолеть своего рода энергетический барьер. Энергия активации реакции  $E_A$  приблизительно равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии реагентов (рис. 33).

Поскольку температура есть мера средней кинетической энергии частиц, повышение температуры приводит к увеличению доли частиц, энергия которых равна или больше энергии активации, что приводит к увеличению константы скорости реакции (рис. 34).

Уравнение Аррениуса в интегральной форме записывается:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT},$$

где  $A$  – постоянная интегрирования, физический смысл которого заключается в том, что он равен константе скорости реакции при температуре, стремящейся к бесконечности.

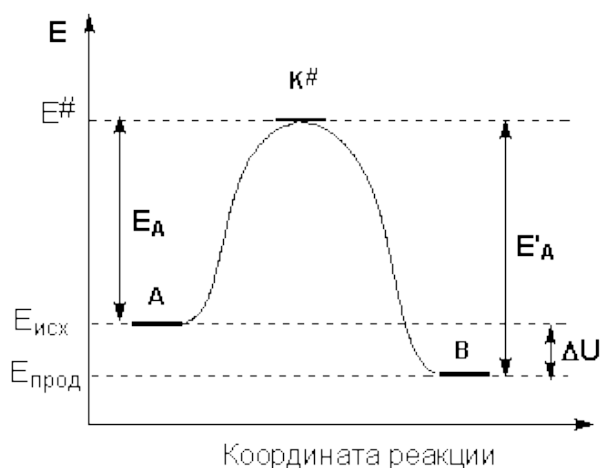


Рисунок 33 – Энергетическая диаграмма химической реакции:  $E_{исх}$  – средняя энергия частиц исходных веществ;  $E_{прод}$  – средняя энергия частиц продуктов

Как видно из уравнения Аррениуса, логарифм константы скорости линейно зависит от обратной температуры (рис. 35); величину энергии активации  $E_A$  и логарифм множителя  $A$  можно определить графически (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат).

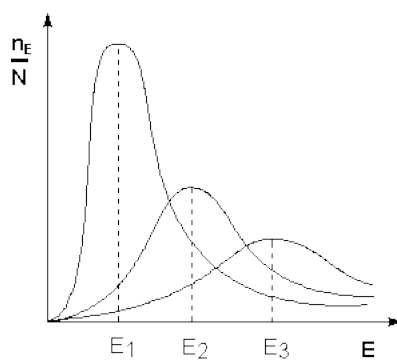


Рисунок 34 – Распределение частиц по энергии:  $n_E/N$  – доля частиц, обладающих энергией  $E$ ;  $E_i$  – средняя энергия частиц при температуре  $T_i$  ( $T_1 < T_2 < T_3$ )

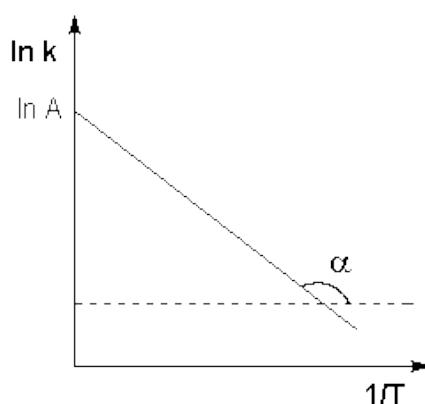


Рисунок 35 – Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры

### ***Кинетика гетерогенных химических реакций***

Когда реакция совершается между веществами, находящимися в разных фазах гетерогенной системы, основной постулат химической кинетики становится неприменимым. В гетерогенных реакциях роль промежуточных продуктов обычно играют молекулы, связанные химическими силами с поверхностью раздела фаз (химически адсорбированные на поверхности). Во всяком гетерогенном химическом процессе можно выделить следующие стадии:

1. *Диффузия* реагентов к реакционной зоне, находящейся на поверхности раздела фаз.
2. *Активированная адсорбция* частиц реагентов на поверхности.
3. *Химическое превращение* адсорбированных частиц.
4. *Десорбция* образовавшихся продуктов реакции.
5. *Диффузия* продуктов реакции из реакционной зоны.

Стадии 1 и 5 называются *диффузионными*, стадии 2, 3 и 4 – *кинетическими*. Универсального выражения для скорости гетерогенных химических реакций не существует, поскольку скорость каждой стадии разная. Та стадия, скорость которой наименьшая, называется лимитирующей. Как правило, при низких температурах скорость гетерогенной реакции определяют кинетические стадии (так называемая *кинетическая область* гетерогенного процесса; скорость реакции в этом случае сильно зависит от температуры и величины площади поверхности раздела фаз; порядок реакции при этом может быть любым). При высоких температурах скорость процесса будет определяться скоростью диффузии (*диффузионная область* гетерогенной реакции, характеризующаяся, как правило, первым порядком реакции и слабой зависимостью скорости процесса от температуры и площади поверхности раздела фаз).

### ***Каталитические процесс***

*Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными.*

Различают *положительный* и *отрицательный* катализ (соответственно увеличение и уменьшение скорости реакции), хотя часто под термином «катализ» подразумевают только положительный катализ; отрицательный катализ называют *ингибированием*.

Вещество, входящее в структуру активированного комплекса, но стехиометрически не являющееся реагентом, называется *катализатором*. Для всех катализаторов характерны такие общие свойства, как специфичность и селективность действия.

*Специфичность* катализатора заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т. д.

*Селективность* катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты

Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при протекании реакции через активированный комплекс с участием катализатора (рис. 36).



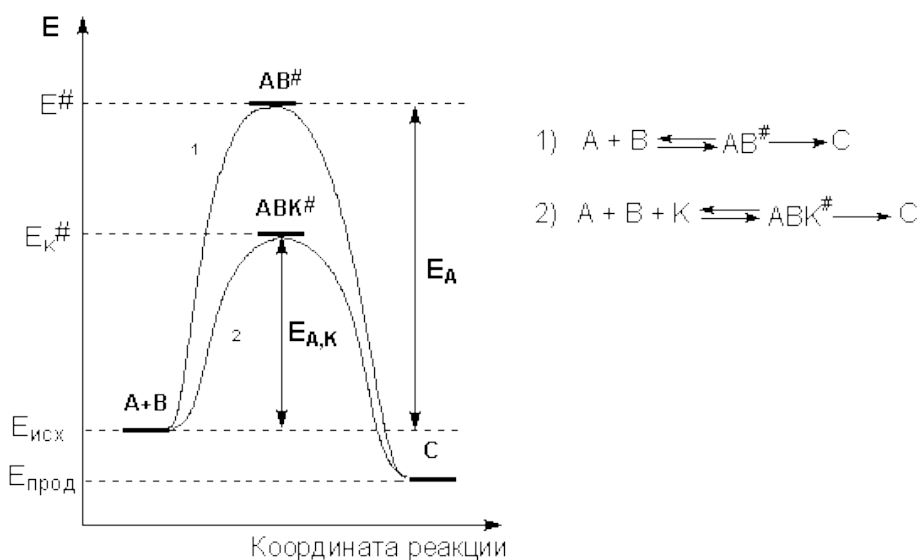


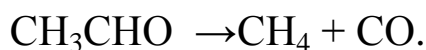
Рисунок 36 – Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2)

Наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала в результате процесса и, следовательно, никакой катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса. Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; влияние катализатора в этом случае заключается только в ускорении достижения равновесного состояния.

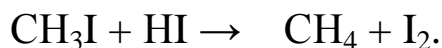
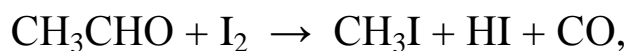
В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.

*Гомогенный катализ* – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. В случае гомогенно-каталитических процессов катализатор образует с реагентами промежуточные реакционноспособные продукты.

Примером такого процесса может служить реакция разложения ацетальдегида, энергия активации которой  $E_A = 190 \text{ кДж/моль}$ :



В присутствии паров йода этот процесс протекает в две стадии:



Уменьшение энергии активации этой реакции в присутствии катализатора составляет 54 кДж/моль; константа скорости реакции при этом увеличивается приблизительно в 105 раз.

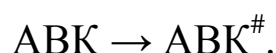
Наиболее распространенным типом гомогенного катализа является кислотный катализ, при котором в роли катализатора выступают ионы водорода  $H^+$ .

*Гетерогенный катализ* – каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Механизм гетерогенно-каталитических процессов значительно более сложен, чем в случае гомогенного катализа. В каждой гетерогенно-каталитической реакции можно выделить как минимум шесть стадий:

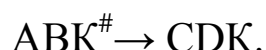
1. Диффузия исходных веществ к поверхности катализатора.
2. Адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием некоторого промежуточного соединения:



3. Активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса):



4. Распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции:



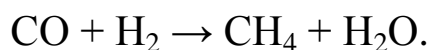
5. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора:



6. Диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

Специфической особенностью гетерокаталитических процессов является способность катализатора к промотированию и отравлению.

*Промотирование* – увеличение активности катализатора в присутствии веществ, которые сами не являются катализаторами данного процесса (промоторов). Например, для катализируемой металлическим никелем реакции:



Добавка к никелевому катализатору небольшой примеси церия приводит к резкому возрастанию активности катализатора.

*Отравление* – резкое снижение активности катализатора в присутствии некоторых веществ (каталитических ядов). Например, для реакции синтеза аммиака (катализатор – губчатое железо), присутствие в реакционной смеси соединений кислорода или серы вызывает резкое снижение активности железного катализатора; в то же время способность катализатора адсорбировать исходные вещества снижается очень незначительно.

*Ферментативный катализ* – каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет характерные особенности:

1. Высокая активность, на несколько порядков превышающая активность неорганических катализаторов, что объясняется очень значительным снижением энергии активации процесса ферментами. Так, константа скорости реакции разложения перекиси водорода, катализируемой ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , составляет  $56 \text{ с}^{-1}$ ; константа скорости этой же реакции, катализируемой ферментом каталазой, равна  $3.5 \cdot 10^7$ , т. е. реакция в присутствии фермента протекает в миллион раз быстрее (энергии активации процессов составляют соответственно 42 и 7.1 кДж/моль).

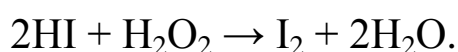
2. Высокая специфичность.

3. Высокая чувствительность активности ферментов к внешним условиям – pH среды и температуре.

### *Сложные реакции*

Сложными называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию.

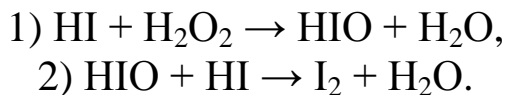
Например, реакция взаимодействия йодоводорода с пероксидом водорода, кинетика и механизм этой реакции хорошо изучены:



Данная реакция является реакцией второго порядка; ее кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = kC_{H_2O_2}C_{HI}.$$

Изучение механизма реакции показало, что она является двухстадийной:

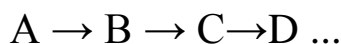


Скорость первой стадии  $V_1$  много больше скорости второй стадии  $V_2$  и общая скорость реакции определяется скоростью лимитирующей второй стадии.

Сделать вывод о том, является реакция элементарной или сложной, можно на основании результатов изучения ее кинетики. Реакция является сложной, если экспериментально определенные частные порядки реакции не совпадают с коэффициентами при исходных веществах в стехиометрическом уравнении реакции; частные порядки сложной реакции могут быть дробными либо отрицательными, в кинетическое уравнение сложной реакции могут входить концентрации не только исходных веществ, но и продуктов реакции.

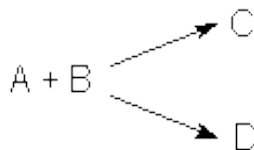
Сложные реакции классифицируются на следующие типы:

*Последовательные реакции.* Последовательными называются сложные реакции, протекающие таким образом, что вещества, образующиеся в результате одной стадии, являются исходными веществами для другой стадии. Схематически последовательную реакцию можно изобразить следующим образом:



Число стадий и веществ, принимающих участие в каждой из стадий, может быть различным.

*Параллельные реакции.* Параллельными называют химические реакции, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции:



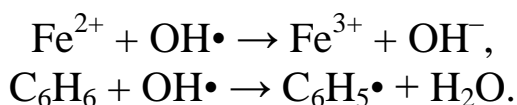
*Сопряженные реакции.* Сопряженными принято называть сложные реакции, протекающие следующим образом:



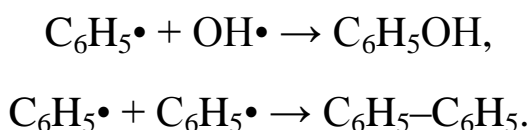
причем одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой. Вещество А, общее для обеих реакций, носит название *актор*, вещество В – *индуктор*, вещество D, взаимодействующее с А только при наличии первой реакции – *акцептор*. Например, бензол в водном растворе не окисляется пероксидом водорода, но при добавлении солей Fe(II) происходит превращение его в фенол и дифенил. Механизм реакции следующий. На первой стадии образуются свободные радикалы:



которые реагируют с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и бензолом:



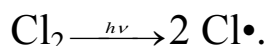
Происходит также рекомбинация радикалов:



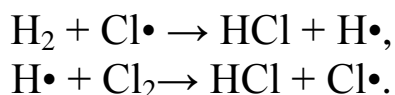
Таким образом, обе реакции протекают с участием общего промежуточного свободного радикала  $\text{OH}\cdot$ .

*Цепные реакции.* Цепными называют реакции, состоящие из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии. Как правило, цепные реакции протекают с участием свободных радикалов. Для всех цепных реакций характерны три типичные стадии, которые мы рассмотрим на примере фотохимической реакции образования хлороводорода.

1. Зарождение цепи (инициация):

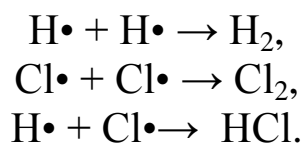


2. Развитие цепи:



Стадия развития цепи характеризуется числом молекул продукта реакции, приходящихся на одну активную частицу – длиной цепи.

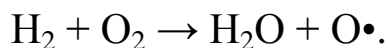
3. Обрыв цепи (рекомбинация):



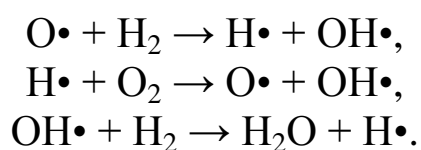
Обрыв цепи возможен также при взаимодействии активных частиц с материалом стенки сосуда, в котором проводится реакция, поэтому скорость цепных реакций может зависеть от материала и даже от формы реакционного сосуда.

Реакция образования хлороводорода является примером неразветвленной цепной реакции – реакции, в которой на одну прореагировавшую активную частицу приходится не более одной вновь возникающей. Разветвленными называют цепные реакции, в которых на каждую прореагировавшую активную частицу приходится более одной вновь возникающей, т. е. число активных частиц в ходе реакции постоянно возрастает. Примером разветвленной цепной реакции является реакция взаимодействия водорода с кислородом.

1. Инициация:



2. Развитие цепи:



*Обратимые реакции.* Химические реакции часто являются обратимыми, то есть могут протекать при данных условиях в двух противоположных направлениях. Рассмотрим элементарную двустороннюю реакцию:



Скорость уменьшения концентрации вещества А при протекании прямой реакции определяется уравнением:

$$V_1 = k_1 C_A C_B,$$

а скорость возрастания концентрации вещества А в результате протекания обратной реакции – уравнением:

$$V_2 = k_2 C_D C_E.$$

Общая скорость обратимой реакции в любой момент времени равна разности скоростей прямой и обратной реакции:

$$V = V_1 - V_2 = k_1 C_A C_B - k_2 C_D C_E.$$

По мере протекания реакции скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции – увеличивается; в некоторый момент времени скорости прямой и обратной реакции становятся равными и концентрации реагентов перестают изменяться. Таким образом, в результате протекания в закрытой системе обратимой реакции система достигает состояния химического равновесия; при этом константа равновесия будет равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}.$$

Как было показано выше, протекание самопроизвольного процесса в термодинамической системе сопровождается уменьшением свободной энергии системы ( $\Delta G < 0$ ). Очевидно, что рано или поздно система достигнет минимума свободной энергии.

*Условием термодинамического равновесия в закрытой системе является минимальное значение соответствующего термодинамического потенциала:*

Изобарно-изотермические ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ):

$$\Delta G = 0.$$

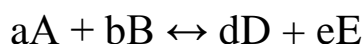
Изохорно-изотермические ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ):

$$\Delta F = 0.$$

*Термодинамическим равновесием называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.*

Как известно, многие химические реакции являются обратимыми, т. е. могут одновременно протекать в обоих направлениях – прямом и обратном. Если проводить обратимую реакцию в закрытой системе, то через некоторое время система придет в состояние химического равновесия – концентрации всех реагирующих веществ перестанут изменяться во времени. Достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса; химическое равновесие является *динамическим*, то есть соответствует одновременному протеканию процесса в противоположных направлениях с одинаковой скоростью. Химическое равновесие является *подвижным* – всякое бесконечно малое внешнее воздействие на равновесную систему вызывает бесконечно малое изменение состояния системы; по прекращении внешнего воздействия система возвращается в исходное состояние. Еще одним важным свойством химического равновесия является то, что система может самопроизвольно прийти в состояние равновесия с двух противоположных сторон.

Количественной характеристикой химического равновесия является **константа равновесия**, которая может быть выражена через равновесные концентрации  $C$ , парциальные давления  $P$  или мольные доли  $X$  реагирующих веществ. Для некоторой реакции



соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_c = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}, \quad K_p = \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}, \quad K_x = \frac{X_D^d X_E^e}{X_A^a X_B^b}.$$

Часто равновесные концентрации веществ (концентрации в момент наступления равновесия) обозначают символом вещества в квадратных скобках, тогда:

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



Величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

Уравнение:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

показывает связь константы равновесия со стандартным изменением свободной энергии в ходе реакции.

Уравнение изотермы химической реакции

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b} = RT \ln \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b} - RT \ln K_c$$

связывает величины реальных концентраций (давлений) реагентов в системе, стандартного изменения термодинамического потенциала в ходе реакции и изменения термодинамического потенциала при переходе из данного состояния системы в равновесное.

Уравнение изотермы химической реакции позволяет рассчитать величину  $\Delta G$  при переходе из любого состояния системы в равновесное, то есть ответить на вопрос, будет ли химическая реакция протекать самопроизвольно при данных концентрациях  $C_i$  (давлениях  $P_i$ ) реагентов.

При постоянстве внешних условий система может находиться в состоянии равновесия сколь угодно долго. Если изменить эти условия, равновесие нарушается; в системе возникает самопроизвольный процесс, который продолжается до тех пор, пока система опять не достигнет состояния равновесия уже при новых условиях.

*Влияние концентрации на смещение равновесия.* Константа равновесия реакции постоянна при постоянной температуре, изменение концентрации или давления одного из компонентов реакции приведет к изменению концентрации остальных. Так, если в систему добавлено исходное вещество, возникнет самопроизвольный химический процесс, направленный в сторону расходования исходных веществ и образования продуктов реакции (химическое равновесие смещается вправо). Если в систему добавлен продукт реакции, химическое равновесие будет смещено влево (в сторону расходования продуктов реакции и образования исходных веществ).

*Влияние изменения общего давления (для реакций в газовой фазе) на смещение равновесия.*

Парциальные давления всех компонентов  $p_i$  в этом случае изменяются в одинаковой степени; направление смещения равновесия будет определяться суммой стехиометрических коэффициентов  $\Delta n$ . Если  $\Delta n > 0$  (реакция идет с увеличением числа молей газообразных веществ), то равновесие смещается влево. Если реакция идет с уменьшением числа молей газообразных веществ ( $\Delta n < 0$ ), то равновесие смещается вправо. Иначе говоря, **увеличение общего давления смещает равновесие в сторону процесса, идущего с уменьшением числа молей газообразных веществ**. Уменьшение общего давления газов в смеси ( $p_2 < p_1$ ) будет смещать равновесие в сторону реакции, идущей с увеличением числа молей газообразных веществ.

*Влияние температуры на положение равновесия.* Повышение, либо понижение температуры, означает приобретение, либо потерю системой энергии и, следовательно, должно изменять величину константы равновесия. Действительно,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

или

$$\Delta H - T \Delta S = -RT \ln K.$$

Чем больше по абсолютной величине тепловой эффект химической реакции, тем сильнее влияет температура на величину константы равновесия. Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то константа равновесия не зависит от температуры.

**Экзотермические реакции:**  $\Delta H^\circ < 0$ . В этом случае, температурный коэффициент логарифма константы равновесия отрицателен. Повышение температуры уменьшает величину константы равновесия, то есть смещает равновесие влево.

**Эндотермические реакции:**  $\Delta H^\circ > 0$ . В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия положителен; повышение температуры увеличивает величину константы равновесия (смещает равновесие вправо).

Действие различных факторов среды на систему, находящуюся в состоянии равновесия, обобщает принцип смещения равновесия, называемый также **принципом Ле Шателье-Брауна**:

*Если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то равновесие в системе смещается в сторону процесса, компенсирующего данное воздействие.*

## Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию «скорость химической реакции».
2. Как объяснить, что в уравнении  $V_{cp} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$  стоит знак  $\pm$ ?
3. Напишите выражения для скоростей следующих реакций:
  - a.  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ ,
  - b.  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ .
4. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
5. Сформулируйте правило Вант-Гоффа.
6. Что означает температурный коэффициент константы скорости?
7. Что такое энергия активации?
8. Дайте определение понятию катализ.
9. Какие свойства характерны для катализаторов?
10. Какие реакции называются обратимыми?
11. Как концентрации веществ влияют на смещение равновесия?
12. Как изменение давления газообразных веществ влияет на равновесие обратимой реакции?
13. Запишите выражение для константы следующих равновесий:
  - a.  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ ,
  - b.  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ ,
  - c.  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ ,
  - d.  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ .
14. Охарактеризуйте влияние температуры на положение равновесия.
15. Сформулируйте принцип Ле Шателье – Брауна.
16. В какую сторону смещается равновесие при увеличении температуры экзотермической реакции?
17. В какую сторону смещается равновесие при увеличении температуры эндотермической реакции?