

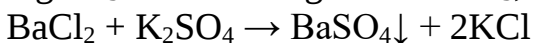
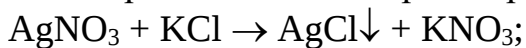
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПО НАПРАВЛЕНИЮ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

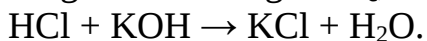
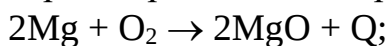
Все химические реакции можно разделить на 2 группы: необратимые и обратимые реакции.

Необратимые химические реакции – это реакции, которые протекают в одном направлении и протекают до конца, то есть до полного израсходования одного или несколько исходных реагирующих веществ. Так, например, химическая реакция $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ будет протекать практически до конца – до полного израсходования металлического цинка или соляной кислоты.

К практически необратимым реакциям относятся такие реакции, в результате которых один из продуктов реакции выводится из сферы реакции в виде газообразного или малорастворимого вещества:



К необратимым реакциям будут также относиться и такие реакции, в результате которых выделяется большое количество энергии или образуется очень слабый электролит, а исходные вещества являются сильными и хорошо растворимыми электролитами:



Необратимых реакций в химии немного. Большинство химических реакций протекает одновременно в двух взаимно противоположных направлениях, и они называются обратимыми химическими реакциями.

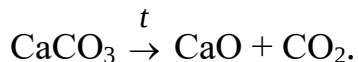
Обратимые по направлению химические реакции – это реакции, которые при данных внешних условиях могут одновременно и самопроизвольно протекать и в прямом, и в обратном направлениях.

Обратимые реакции протекают не до конца и ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью, так как наряду с расходом реагирующего вещества по прямой реакции будет одновременно происходить его образование по обратной реакции. Обратимая химическая реакция заканчивается в конечном итоге установлением химического равновесия между исходными веществами и продуктами реакции.

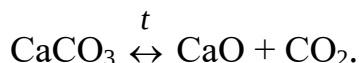
Обратимость и необратимость химической реакции зависят от условий её протекания и практически любую реакцию при изменении условий можно сделать обратимой. Так, например, при 1000°C и 101,3 кПа реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ протекает практически до конца, то есть является необратимой, так как реакция разложения воды в обратном направлении протекает в ничтожной степени. Повышение температуры может вызвать

протекание реакции в обратном направлении и реакция синтеза воды станет обратимой.

Или, например, если разложение CaCO_3 при высокой температуре вести в открытом сосуде, то углекислый газ будет улетучиваться и данная реакция протекает как необратимая:



Если эту же реакцию проводить в закрытом сосуде, то CO_2 не будет улетучиваться и реакция будет обратимой.



Изменение энергии Гиббса химической реакции может служить критерием обратимости или необратимости данной реакции. Если при протекании реакции в данных условиях изменение энергии Гиббса мало и по абсолютному значению не превышает $10 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, то есть

$|\Delta G_{\text{р-я}}| \leq 10 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, то химическая реакция обратима в данных условиях.

Если $|\Delta G_{\text{р-я}}| \geq 10 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, данная реакция необратима по направлению.

В соответствии с этим реакция окисления глюкозы кислородом при стандартных условиях будет необратимой ($\Delta G^\circ = -2880 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$), а реакция $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{т}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{г})$ при стандартных условиях обратимая ($\Delta G^\circ = +1,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$).

ПОНЯТИЕ О ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ.

КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Самопроизвольное протекание обратимой химической реакции происходит до установления в системе химического равновесия, при котором энергия Гиббса системы постоянна, а изменение энергии Гиббса реакции $\Delta G_{\text{р-я}} = 0$.

Рассмотрим обратимую химическую реакцию: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$.

На рис.2.1. показано изменение скоростей прямой реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ и обратной реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ с течением времени t .

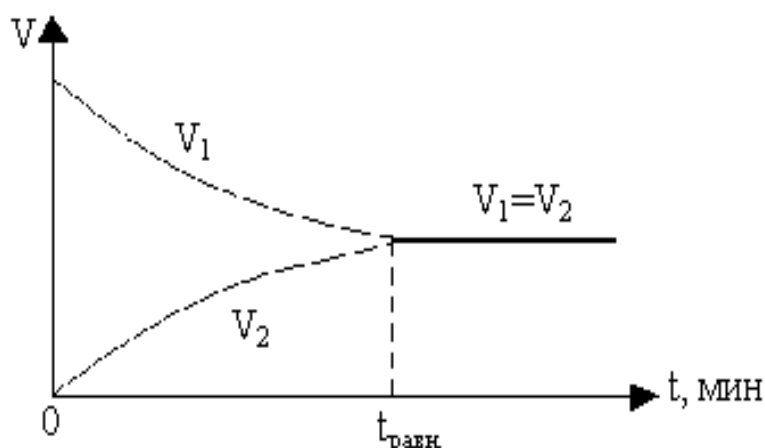


Рис. 2.1. Изменение скоростей прямой (V_1) и обратной (V_2) реакций с течением времени.

В начальный момент времени при смешении исходных веществ H_2 и I_2 , скорость прямой реакции определяется их начальными концентрациями и будет велика, а скорость обратной реакции равна нулю, так как концентрация продукта реакции HI в начальный момент времени равна нулю. По мере протекания реакции исходные вещества H_2 и I_2 расходуются и их концентрации уменьшаются, в результате этого уменьшается и скорость прямой реакции (V_1). Одновременно появляется продукт реакции HI , концентрация которого с течением времени увеличивается, поэтому и скорость обратной реакции (V_2) увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными, наступает химическое равновесие между водородом, йодом и йодоводородом. При наступлении химического равновесия количество образуемых молекул HI в результате протекания прямой реакции становится равным количеству расходуемых молекул HI по обратной реакции.

По закону действующих масс, скорости прямой V_1 и обратной реакции V_2 выражаются уравнениями:

$$V_1 = k_1 \cdot C(H_2) \cdot C(I_2), \quad (2.1)$$

$$V_2 = k_2 \cdot C^2(HI), \quad (2.2)$$

где $C(H_2)$, $C(I_2)$ и $C(HI)$ – молярные концентрации водорода, йода и йодоводорода, соответственно.

При наступлении химического равновесия $V_1 = V_2$, поэтому, приравнявая правые части уравнений (2.1.) и (2.2.), получаем:

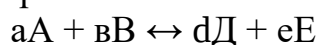
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C^2(HI)}{C(H_2) \cdot C(I_2)} \quad (2.3).$$

Так как константы скорости реакций k_1 и k_2 при данной температуре постоянны, то и их отношение $\frac{k_1}{k_2}$ тоже представляет собой постоянную величину. Она называется константой химического равновесия данной обратимой реакции и обозначается K .

$$\text{Таким образом, } K = \frac{k_1}{k_2} \text{ или } K = \frac{C^2(HI)}{C(H_2) \cdot C(I_2)} \quad (2.4).$$

В левой части этого уравнения стоит константа химического равновесия, а в правой части уравнения стоят концентрации веществ, которые устанавливаются при наступлении равновесия – равновесные концентрации.

В общем случае для обратимой гомогенной реакции вида



константа равновесия равна:

$$K = \frac{C^d(D) \cdot C^e(E)}{C^a(A) \cdot C^b(B)} \quad \text{или} \quad K = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2.5).$$

В уравнении (2.5.) буквы А, В, Д и Е обозначают химические формулы веществ, а буквы а, в, d и е – стехиометрические коэффициенты в уравнении обратимой реакции.

Уравнения (2.4.) и (2.5.) являются математическими выражениями закона действия масс (или закона химического равновесия) для гомогенных обратимых реакций.

Таким образом, константа химического равновесия обратимой химической реакции – это есть отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакций к произведению равновесных концентраций исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции).

Уравнения константы равновесия (2.4.) и (2.5.) показывают, что в условиях химического равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собой. Изменение концентрации любого из этих веществ влечет за собой изменения концентраций всех остальных веществ, в итоге устанавливаются новые равновесные концентрации, но соотношение между ними (то есть численное значение константы равновесия) остается без изменений. Например, если при химическом равновесии увеличить концентрацию водорода, то это вызовет смещение химического равновесия, приводящее к уменьшению концентрации водорода и йода и увеличению концентрации HI, но при этом отношение $\frac{C^2(HI)}{C(H_2) \cdot C(I_2)}$, то есть численное значение константы равновесия

K останется прежним, то есть константа равновесия не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Константа равновесия (K) характеризует степень протекания прямой и обратной реакций и выход продуктов реакции.

Если константа равновесия намного больше единицы ($K \gg 1$), то тенденция к протеканию у прямой реакции выражена гораздо сильнее, чем у обратимой реакции, поэтому химическое равновесие обратимой реакции сдвинуто вправо (в сторону продуктов реакции), поэтому выход продуктов реакции будет большим. Если же наоборот, $K \ll 1$ (то есть $k_1 \ll k_2$), то химическое равновесие обратной реакции сдвинуто влево (в сторону исходных веществ) и выход продуктов реакции будет небольшим.

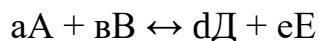
Константа химического равновесия K **зависит** от природы реагирующих веществ и от температуры и **не зависит** от концентрации реагирующих веществ. Присутствие катализатора в обратимой реакции не влияет на численное значение константы равновесия, так как катализатор ускоряет в равной степени скорость прямой реакции и скорость обратной реакции, поэтому катализатор не смещает химическое равновесие и не изменяет выход продуктов реакции. Под действием катализатора ускоряется наступление химического равновесия.

Необходимо отметить, что состояние химического равновесия – это не состояние покоя, а это динамическое (подвижное) равновесие. Этим подчеркивается, что при равновесии протекают и прямая, и обратная реакции, но их скорости одинаковы, поэтому изменений в системе нет. Динамический характер химического равновесия в обратимых реакциях четко показывает также уравнение $K = \frac{k_1}{k_2}$.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Константы химического равновесия можно выражать через концентрации взаимодействующих веществ (в этом случае константа равновесия обозначается K_c), через парциальные давления газов (обозначается K_p) и через активности веществ (обозначается K_a).

Например, в общем виде для гомогенной обратимой реакции



численное значение константы равновесия K_c , выраженное через равновесные концентрации веществ, будет рассчитываться по приведенному выше уравнению (2.5.).

Если протекает обратимая реакция между газообразными веществами, то концентрации газов пропорциональны их парциальным давлениям, поэтому константа химического равновесия, выраженная через равновесные парциальные давления газообразных участников реакции, имеет вид:

$$K_p = \frac{P^d(D) \cdot P^e(E)}{P^a(A) \cdot P^b(B)}, \quad (2.6.)$$

где $P(D)$, $P(E)$, $P(A)$ и $P(B)$ – равновесные парциальные давления газообразных веществ Д, Е, А и В, соответственно.

Численно K_c и K_p совпадают только для обратимых реакций, протекающих без изменения количества газообразных веществ, то есть когда $a + b = d + e$, например, $N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{t} 2NO$.

Уравнения (2.5.) и (2.6.) справедливы лишь для обратимых реакций, протекающих с участием идеальных газов или в очень разбавленных растворах. В случае реальных систем, когда концентрации реагирующих веществ значительны, вместо концентраций $C(D)$, $C(E)$, $C(A)$, $C(B)$ (или $[D]$, $[E]$, $[B]$, $[A]$) следует пользоваться активностями веществ. Тогда константа химического равновесия K_a определяется выражением:

$$K_a = \frac{a^d(D) \cdot a^e(E)}{a^a(A) \cdot a^b(B)}, \quad (2.7.)$$

где $a(D)$, $a(E)$, $a(A)$ и $a(B)$ – равновесные активности веществ Д, Е, А и В, соответственно.

Активность вещества или активная концентрация вещества – это эффективная, условная концентрация вещества, которая проявляется в данной среде. Активность связана с истинной концентрацией соотношением:

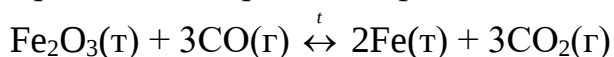
$$a = cf,$$

где c – истинная концентрация вещества,
 f – коэффициент активности.

Уравнения (2.5.) – (2.7.) выражают закон действующих масс для обратимых гомогенных реакций.

В случае **гетерогенных** обратимых реакций с участием твердых веществ в выражение константы равновесия входят концентрации (или парциальные давления газов) только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе, а концентрации твердых веществ не входят в выражение константы равновесия.

Например, для обратимой гетерогенной реакции



константа равновесия имеет вид:

$$K_c = \frac{[CO_2]^3}{[CO]^3}, \quad K_p = \frac{p^3(CO_2)}{p^3(CO)}.$$

СВЯЗЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ С ИЗМЕНЕНИЕМ СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА РЕАКЦИИ

Для обратимой химической реакции $aA + bB \leftrightarrow eE + dD$ выражение для константы химического равновесия записывается в виде уравнений (2.5.) и (2.6.).

Константа химического равновесия характеризует, как уже было сказано выше, степень протекания прямой и обратной реакции. По численному значению константы равновесия можно сказать, какая из реакций (прямая или обратная) обладает наибольшей тенденцией к протеканию, куда сдвинуто равновесие обратимой реакции, то есть указать преобладающее направление реакции.

О преобладающем направлении реакции можно судить и по изменению энергии Гиббса реакции. Поэтому ΔG° и, константа равновесия связаны уравнением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -2,3 RT \lg K_p, \quad (2.8.)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль•К);

K_p – константа химического равновесия;

ΔG° – стандартное изменение энергии Гиббса реакции, то есть изменение энергии Гиббса при стандартных условиях, когда концентрации реагентов и продуктов реакции равны 1 моль/л.

Уравнение (2.8), связывающее константу равновесия реакции со стандартным изменением энергии Гиббса реакции, называется уравнением изотермы химической реакции (при стандартных условиях). Приведенное уравнение (2.8.) позволяет по величине ΔG° реакции вычислить значение константы равновесия, а затем и равновесные концентрации (равновесные парциальные давления для газов) реагентов. Численные значения ΔG° и константы равновесия свидетельствуют о преимущественном направлении самопроизвольного протекания обратимой реакции при стандартных условиях, когда $C(A) = C(B) = C(E) = 1$ моль/л. Чем более отрицательное значение ΔG° (то есть $\Delta G^\circ \ll 0$), тем больше значение константы равновесия ($K > 1$), тем глубже идет процесс в прямом направлении, то есть при стандартных условиях будет преобладать прямая реакция и, следовательно, в равновесной смеси преобладают продукты обратимой реакции (вещества Д и Е). И, наоборот, при больших положительных значениях ΔG° ($\Delta G^\circ \gg 0$) значение $K_p \ll 1$, то есть при стандартных условиях будет преобладать обратная реакция и в равновесной смеси преобладают исходные вещества (вещества А и В). Например, для обратимой реакции $H_2 + I_2(г) \leftrightarrow 2HI$ $\Delta G^\circ = +1,6$ кДж/моль, а для реакции окисления глюкозы кислородом $\Delta G^\circ = -2880$ кДж/моль. Рассчитанные по уравнению (2.8) константы равновесия этих реакций при 298 К соответственно равны 0,52 и 10^{500} . Небольшое значение константы равновесия для реакции водорода с йодом позволяют сделать

вывод, что при стандартных условиях заметно протекает как прямая, так и обратная реакции. Очень большое значение константы равновесия для реакции окисления глюкозы указывает на практически необратимое протекание этой реакции в прямом направлении при стандартных условиях.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Константа химического равновесия обратимой реакции зависит, как уже сказано выше, от природы реагирующих веществ и от температуры. При постоянной температуре константа равновесия данной обратимой реакции тоже будет постоянной величиной. В то же время константа равновесия очень чувствительна к изменению температуры реакции. Уравнение, показывающее зависимость константы равновесия обратимой реакции от температуры, называется уравнением изобары химической реакции, которое в дифференциальной форме представляется в виде:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (2.9)$$

где $\frac{d \ln K_p}{dT}$ характеризует изменение $\ln K_p$ с изменением температуры,

ΔH – изменение энтальпии реакции или тепловой эффект реакции.

Таким образом, из уравнения (2.9) следует, что зависимость константы равновесия (K_p) обратимой реакции от температуры T определяется знаком и величиной ΔH реакции. Если обратимая реакция не сопровождается тепловым эффектом, то есть $\Delta H = 0$, то константа равновесия K_p не зависит от температуры. Для эндотермической обратимой реакции $\Delta H > 0$, тогда $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$ и отсюда следует, что с увеличением температуры будет увеличиваться константа равновесия реакции. Если же $\Delta H < 0$ (экзотермическая обратимая реакция), то $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ и в этом случае константа равновесия уменьшается при увеличении температуры.

Интегрируя уравнение (2.9) в интервале температур ($T_1 - T_2$) и, считая, что ΔH реакции в этом интервале температур постоянно, получим уравнение изобары химической реакции в интегральной форме:

$$\ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2}, \quad (2.10).$$

где $K_{p(T_1)}$ и $K_{p(T_2)}$ - константы равновесия реакции при температурах T_1 и T_2 , соответственно.

Уравнение (2.10) позволяет рассчитать константу равновесия при одной температуре (T_2), если известны тепловой эффект реакции ΔH и константа равновесия при другой температуре (T_1). Это уравнение позволяет рассчитать ΔH реакции, если известны константы равновесия при температурах T_1 и T_2 .

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ

Состояние химического равновесия сохраняется при данных неизменных внешних условиях любое время. При изменении же внешних условий состояние равновесия может нарушаться, так как при этом скорости прямой и обратной реакций изменяются в разной степени. Однако спустя некоторое время система снова приходит в состояние равновесия, но уже при новых внешних условиях.

Смещение химического равновесия в зависимости от изменения внешних условий в общем виде определяется принципом Ле-Шателье (или принципом подвижного равновесия):

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то равновесие смещается в таком направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия. Таким образом, на внешнее воздействие система смещением равновесия отвечает противодействием. Наибольшее значение имеют случаи нарушения химического равновесия вследствие изменения давления, температуры или концентрации веществ.

При увеличении температуры система отвечает тем, что поглощает тепло (то есть стремится уменьшить температуру), поэтому при повышении температуры химическое равновесие обратимой реакции смещается в направлении эндотермической реакции, а при понижении температуры – в направлении экзотермической реакции. Так, для обратимой реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 + 92 \text{ кДж}$ при повышении температуры выход аммиака уменьшается.

При увеличении давления система отвечает понижением давления (то есть противодействует). Поэтому при повышении давления равновесие сдвигается в сторону уменьшения количества (числа молей) газообразных веществ (то есть в сторону понижения давления) и наоборот. Для реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ химическое равновесие при повышении давления смещается вправо, а при понижении давления – влево.

При увеличении концентрации какого-либо вещества равновесие смещается в сторону расхода этого вещества; при уменьшении концентрации вещества равновесие смещается в сторону образования этого вещества. Так, для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ увеличение концентрации азота (или водорода) вызывает смещение равновесия вправо, а увеличение концентрации аммиака – влево.

Принцип Ле-Шателье распространяется не только на химическое равновесие. Смещение равновесия таких процессов, как кипение, кристаллизация, растворение тоже происходит в соответствии с принципом Ле-Шателье, который имеет большое практическое значение и применение.