

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.

Необратимые и обратимые
реакции.

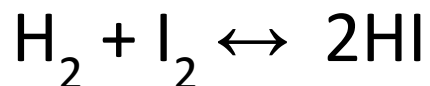


Как и многие другие понятия в химии, понятие обратимости во многом условно. Обычно необратимой считают реакцию, после завершения которой концентрации исходных веществ настолько малы, что их не удастся обнаружить (конечно, это зависит от чувствительности методов анализа). При изменении внешних условий (прежде всего температуры и давления) необратимая реакция может стать обратимой и наоборот. Так, при атмосферном давлении и температурах ниже 1000°C реакцию $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ еще можно считать необратимой, тогда как при температуре 2500°C и выше вода диссоциирует на водород и кислород примерно на 4%, а при температуре 3000°C – уже на 20%.

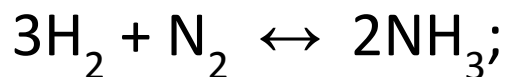
Следовательно, все химические реакции, в принципе, обратимы.

Это означает, что в реакционной смеси протекает как взаимодействие реагентов, так и взаимодействие продуктов. В этом смысле различие между реагентами и продуктами условное. Направление протекания химической реакции определяется условиями ее проведения (температурой, давлением, концентрацией веществ).

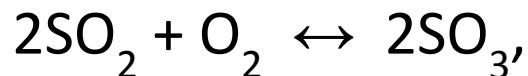
В конце 19 в. немецкий физхимик Макс Боденштейн (1871–1942) детально изучил процессы образования и термической диссоциации иодоводорода:



Изменяя температуру, он мог добиться преимущественного протекания только прямой или только обратной реакции, но в общем случае обе реакции шли одновременно в противоположных направлениях. Подобных примеров множество. Один из самых известных – реакция синтеза аммиака:



обратимы и многие другие реакции, например, окисление диоксида серы:



реакции органических кислот со спиртами и т.д.

Во всех обратимых реакциях скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции возрастает до тех пор, пока обе скорости не станут равными и не установится состояние равновесия.

Химическим равновесием называется такое состояние химической системы, при котором количества исходных веществ и продуктов не меняются со временем.

В состоянии химического равновесия количественное соотношение между реагирующими веществами и продуктами реакции остается постоянным: сколько молекул продукта реакции в единицу времени образуется, столько их и разлагается. Однако состояние химического равновесия сохраняется до тех пор, пока остаются неизменными условия реакции: концентрация,

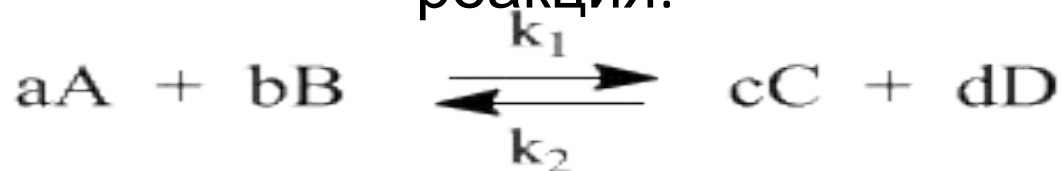
Количественно состояние химического равновесия описывается **законом действующих масс.**

При равновесии отношение произведения концентраций продуктов реакции (в степенях их стехиометрических коэффициентов) к произведению концентраций реагентов (тоже в степенях их стехиометрических коэффициентов) есть величина постоянная, не зависящая от исходных концентраций веществ в реакционной смеси.

Эта постоянная величина называется *константой равновесия* - k

С помощью кинетических уравнений прямой и обратной реакций можно вывести закон

Если происходит обратимая гомогенная реакция:



Здесь a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты перед веществами в химических уравнениях прямой и обратной реакций. В этом случае можно записать кинетические уравнения:

$$v_{\text{пр}} = k_1 [A]^a [B]^b; \quad v_{\text{обр}} = k_2 [C]^c [D]^d$$

При наступлении равновесия скорости прямой и обратной реакции становятся равны ($v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$) и можно записать:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

Из этого соотношения можно получить *константу равновесия* K_p , которая равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2}$$

В предыдущем уравнении достаточно перенести в левую часть k_2

$$\frac{k_1}{k_2} [A]^a[B]^b = [C]^c[D]^d$$

а из полученного уравнения уже легко получается выражение для константы равновесия K_p :

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Это не что иное, как математическая запись *закона действующих масс для химического равновесия*.

Например, для реакции:



константа равновесия выражается так:

$$K_p = k_1/k_2 = [\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2][\text{H}_2]^3$$

Константа равновесия определяется экспериментально. **Численное значение K_p характеризует положение равновесия при данной температуре и не меняется с изменением концентраций реагирующих веществ.** Чем больше константа равновесия (K), тем больше концентрация продуктов реакции, которая устанавливается при равновесии.

Для гетерогенной реакции вида:



Таким образом, концентрация твердого вещества (всегда), жидкого (в реакциях с газами) не входит в выражения константы равновесия.

Знание константы равновесия позволяет судить о практической возможности протекания реакции, а также о глубине её протекания, т.е. о степени превращения вещества:

- Если $K_{\text{равн}} > 1$, то рассматриваемый процесс протекает со значительным выходом продуктов реакции;
- Если $K_{\text{равн}} < 1$, то выход продуктов незначителен, и такая реакция считается нерентабельной для технологического применения
- В технологической практике реакции с $K_{\text{равн}} > 10^4$ принято считать необратимыми, а реакции с $K_{\text{равн}} < 10^{-4}$ практически невозможными
- Практически обратимыми считают реакции, для которых $10^{-4} < K_{\text{равн}} < 10^4$

- Для синтеза аммиака при комнатной температуре $K=3,5 \cdot 10^8$. Это довольно большое число, свидетельствующее о том, что химическое равновесие наступит когда концентрация аммиака будет намного больше оставшихся исходных веществ.

При реальном производстве аммиака задача технолога состоит в том, чтобы получить как можно больший коэффициент равновесия, т.е., чтобы прямая реакция прошла до конца. Каким образом этого можно добиться?

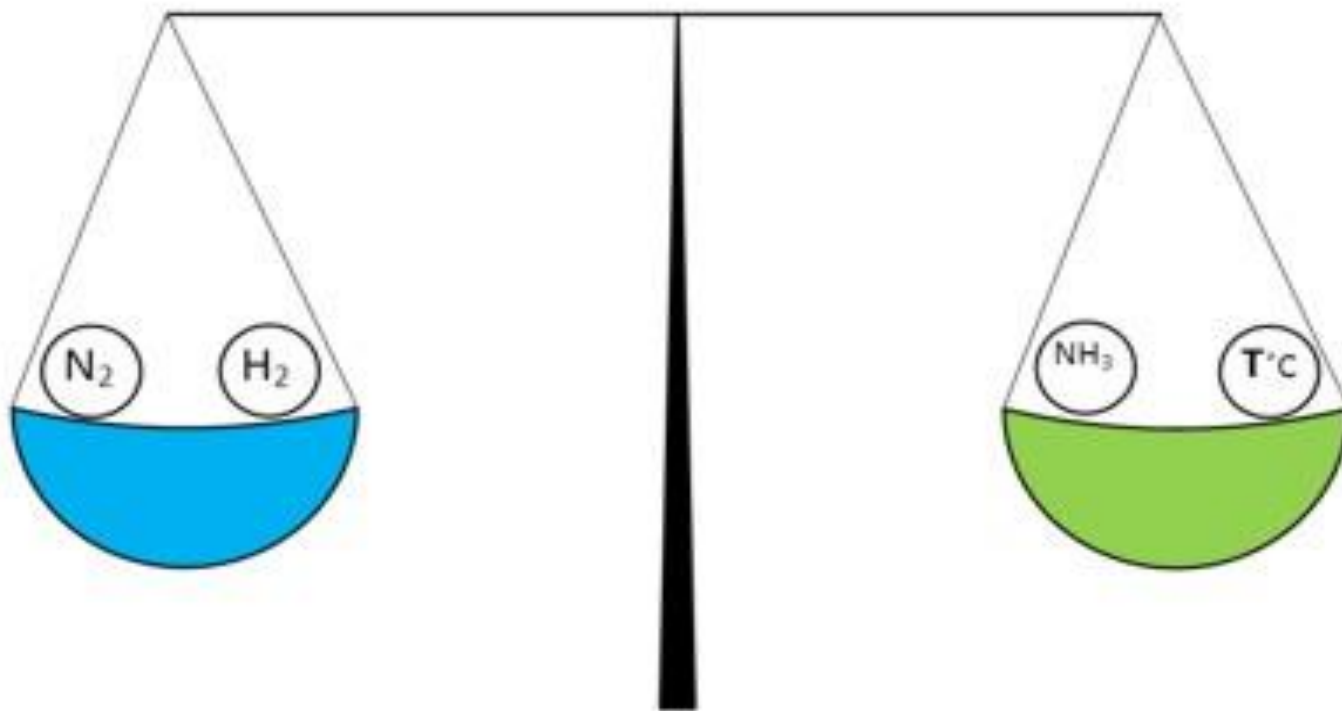
Перевод равновесной химической системы из одного состояния равновесия в другое называется **смещением (сдвигом) химического равновесия**, которое осуществляется изменением термодинамических параметров системы - температуры, концентрации, давления. При смещении равновесия в прямом направлении достигается увеличение выхода продуктов, а при смещении в обратном направлении - уменьшение степени превращения реагента. И то, и другое может оказаться полезным в химической технологии.

ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

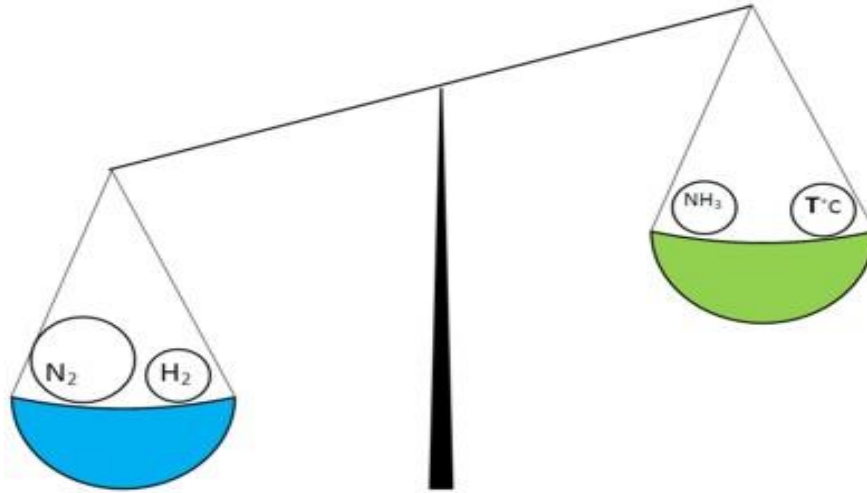
Положение химического равновесия зависит от следующих параметров реакции: температуры, давления и концентрации. Влияние, которое оказывают эти факторы на химическую реакцию, подчиняются закономерности, которая была высказана в общем виде в 1884 году французским ученым [Ле-](#)

[Шателье](#). Современная формулировка принципа Ле-Шателье **Если на равновесную систему воздействовать извне, изменяя какой-нибудь из факторов, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то направление процесса, которое ослабляет это воздействие.**

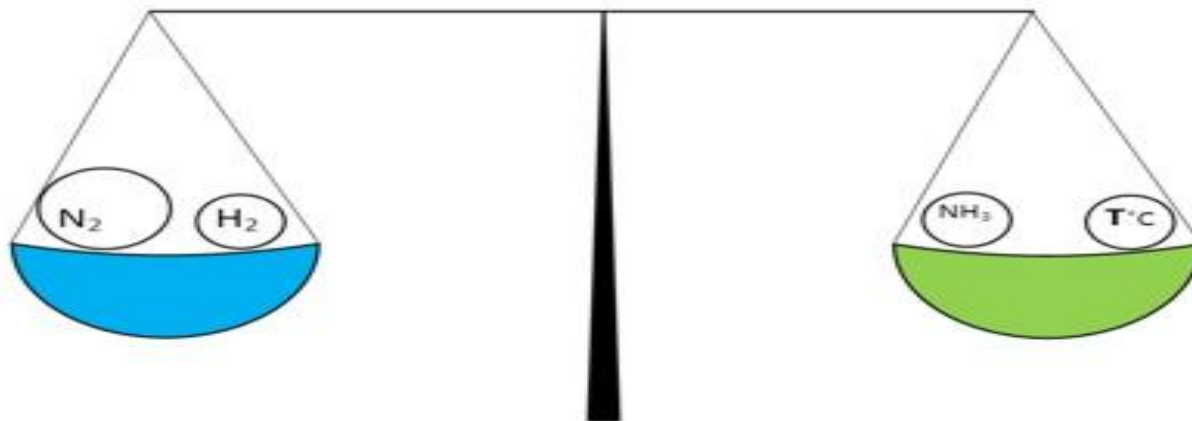
Когда реакция синтеза аммиака находится в равновесии, то это можно изобразить так (реакция экзотермическая):



Введем дополнительное количество азота в сбалансированную систему. При этом баланс нарушится:



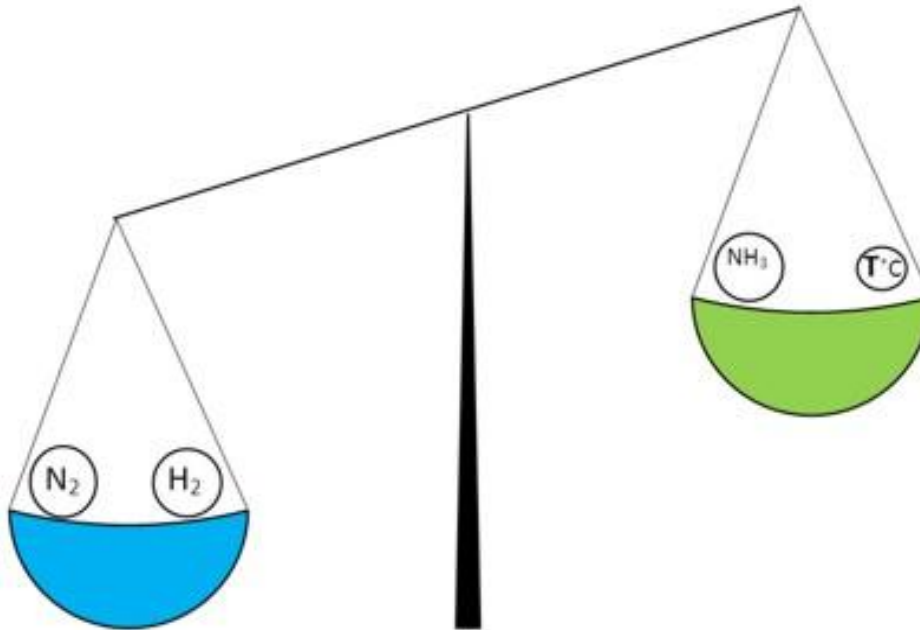
Прямая реакция начнет протекать быстрее, поскольку количество азота увеличилось и он вступает в реакцию в большем количестве. Через некоторое время снова наступит химическое равновесие, но при этом концентрация азота будет больше, чем концентрация водорода.



Но, осуществить "перекос" системы в левую часть можно и другим способом - "облегчив" правую часть, например, отводить аммиак из системы по мере его образования. Т. о., снова будет преобладать прямая реакция образования аммиака.

Меняем температуру

- Правую сторону наших "весов" можно изменять путем изменения температуры. Для того, чтобы левая часть "перевесила", необходимо "облегчить" правую часть - уменьшить температуру:



Меняем давление

Нарушить равновесие в системе при помощи давления можно только в реакциях с газами. Увеличить давление можно двумя способами:

уменьшением объема системы;

введением инертного газа.

При увеличении давления количество столкновений молекул возрастает. При этом повышается концентрация газов в системе и изменяются скорости прямой и обратной реакций - равновесие нарушается. Чтобы восстановить равновесие система "пытается" уменьшить давление.

Во время синтеза аммиака из 4-х молекул азота и водорода образуется две молекулы аммиака. В итоге количество молекул газов уменьшается - давление падает. Как следствие, чтобы прийти к равновесию после увеличения давления, скорость прямой реакции

Изменение давления практически не сказывается на объёме твердых и жидких веществ, т.е. не изменяет их концентрацию. Следовательно, равновесие реакций, в которых газы не участвуют, практически не зависит от давления.

Подведем итог. Согласно принципу Ле Шателье увеличить производство аммиака можно:

увеличивая концентрацию реагентов;

уменьшая концентрацию продуктов реакции;

уменьшая температуру реакции;

увеличивая давление при котором происходит реакция.

Принцип Ле Шателье распространяется не только на химические, но и на различные физико-химические равновесия. Смещение равновесия при изменении условий таких процессов, как кипение, кристаллизация, растворение, происходит в соответствии с принципом Ле Шателье.

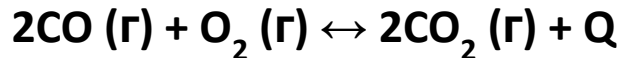
Примеры решения задач

Укажите, как повлияет:

а) повышение давления;

б) повышение температуры;

в) увеличение концентрации кислорода на равновесие системы:

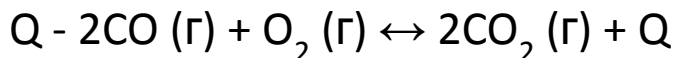


Решение:

а) Изменение давления смещает равновесие реакций с участием газообразных веществ (г). Определим объёмы газообразных веществ до и после реакции по стехиометрическим коэффициентам:

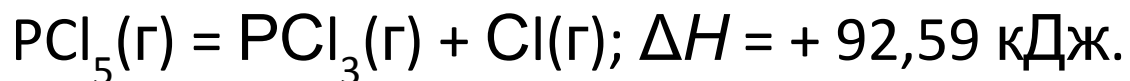
По принципу Ле Шателье, **при увеличении давления, равновесие смещается** в сторону образования веществ, занимающих меньший объём, следовательно равновесие сместится вправо, т.е. в сторону образования CO_2 , в сторону прямой реакции (\rightarrow).

б) По принципу Ле Шателье, **при повышении температуры, равновесие смещается** в сторону эндотермической реакции ($-Q$), т.е. в сторону обратной реакции – реакции разложения CO_2 (\leftarrow), т.к. по закону сохранения энергии:



в) **При увеличении концентрации кислорода равновесие системы смещается** в сторону получения CO_2 (\rightarrow) т.к. *увеличение концентрации реагентов (жидких или газообразных) смещает в сторону продуктов, т. е. в сторону прямой реакции.*

Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению:



Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – разложения PCl_5 ?

Решение. Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле Шателье: а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$) то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .