

ПОНЯТИЕ О КОНСТАНТЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Т. А. Колевич, Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис

Необратимые и обратимые химические реакции. Химическое равновесие, условия его смещения

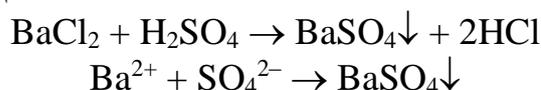
В соответствии с признаком обратимости химические реакции бывают **необратимыми** и **обратимыми**.

Необратимая химическая реакция – это реакция, которая идет только в одном направлении и завершается полным превращением исходных веществ в продукты реакции

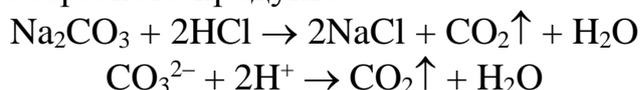
Необратимыми при обычных условиях являются реакции, протекающие с выделением большого количества теплоты, – это процессы окисления простых и сложных веществ (горение водорода, углеводородов, угля, серы, фосфора; окисление металлов и т.д.).

Многие реакции ионного обмена, протекающие в водных растворах, также являются практически необратимыми. Напомним условия необратимого протекания реакций ионного обмена:

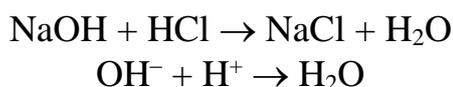
1. Образование осадка:



2. Выделение газообразного продукта:



3. Образование малодиссоциирующего вещества (слабого электролита):

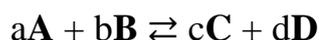


В то же время существуют химические реакции, которые не завершаются полным превращением исходных веществ в продукты. В ходе этих реакций одновременно с образованием продуктов идет их разложение до исходных веществ. Такие реакции называются обратимыми.

Обратимая химическая реакция – это реакция, которая при одних и тех же условиях протекает, как в прямом, так и в обратном направлении

Примеры обратимых реакций: синтез аммиака из азота и водорода; окисление SO_2 до SO_3 кислородом; реакция этерификации и многие другие.

Рассмотрим в общем случае обратимую одностадийную реакцию между веществами **A** и **B**, в результате которой образуются вещества **C** и **D** (a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты):



Для обратимой химической реакции можно ввести понятия скорости прямой и скорости обратной реакций.

Закон действующих масс для прямой реакции:

$$v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}} c_{\text{A}}^a c_{\text{B}}^b \quad (1)$$

где: $k_{\text{пр.}}$ – константа скорости прямой реакции;
 c_{A} и c_{B} – концентрации исходных веществ, *моль/дм³*.

Для обратной реакции зависимость скорости от концентраций имеет вид:

$$v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} c_{\text{C}}^c c_{\text{D}}^d \quad (2)$$

где: $k_{\text{обр.}}$ – константа скорости обратной реакции;
 c_{C} и c_{D} – концентрации веществ **C** и **D**, *моль/дм³*.

По мере протекания обратимой химической реакции скорость прямой реакции уменьшается (расходятся исходные вещества), а обратной растет (в системе накапливаются продукты реакции). В некоторый момент времени значения скорости прямой и обратной реакций становятся равными (рис.):

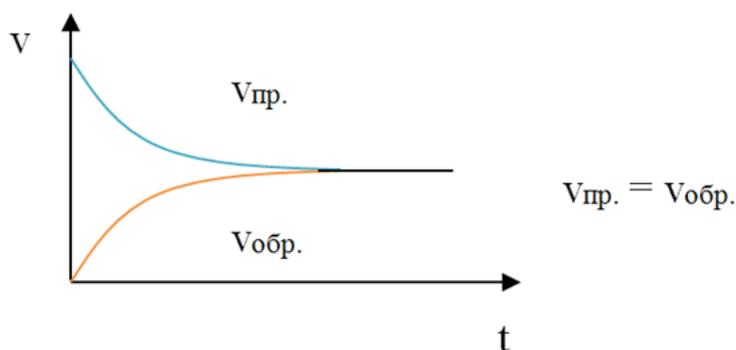


Рис. Изменение скорости прямой и обратной реакций во времени

В системе устанавливается *химическое равновесие*.

Химическое равновесие – это состояние системы, в котором скорости прямой и обратной химических реакций равны между собой

Концентрации веществ в состоянии равновесия называются *равновесными концентрациями*, их принято обозначать соответствующей

химической формулой, взятой в квадратные скобки. Поскольку в состоянии равновесия $v_{\text{пр}}=v_{\text{обр}}$, то можно записать:

$$k_{\text{пр.}}[A]^a[B]^b = k_{\text{обр.}}[C]^c[D]^d$$

Перенесем постоянные (константы скорости) в одну часть уравнения, переменные (концентрации) в другую:

$$\frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Отношение констант также является константой, обозначим ее **K**:

$$K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}}$$

Полученная константа **K** называется *константой равновесия* обратимой химической реакции.

Запишем выражение для константы равновесия через концентрации реагирующих веществ.

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что для обратимой химической реакции в состоянии равновесия отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная. Эта постоянная величина – константа равновесия данной реакции.

Уравнение (3) справедливо как для элементарных, так и для сложных реакций, так как в состоянии химического равновесия скорости прямой и обратной реакций будут одинаковыми для каждой элементарной стадии.

Константа равновесия зависит от температуры, но не зависит от концентраций реагирующих веществ.

Из выражения для константы равновесия следует, что она может принимать только положительные значения, поскольку является отношением концентраций.

Если значение константы равновесия больше единицы, в равновесной системе преобладают продукты реакции. Это происходит потому, что константа скорости прямой реакции в данном случае больше, чем обратной ($k_{\text{пр.}} > k_{\text{обр.}}$), в итоге равновесие устанавливается в тот момент, когда прямая реакция прошла в большей степени, чем обратная. При этом произведение концентраций продуктов реакции окажется больше, чем произведение

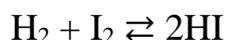
концентраций исходных веществ, то есть в равновесной системе будут преобладать продукты **C** и **D**. В таких случаях принято говорить, что *при $K > 1$ равновесие смещено в сторону образования продуктов реакции (вправо)*.

Если значение константы равновесия меньше единицы, в равновесной системе преобладают исходные вещества. Это происходит потому, что константа скорости обратной реакции больше, чем прямой, и исходные вещества, едва успев прореагировать, опять возвращаются в исходное состояние. То есть *при $K < 1$ равновесие смещено в сторону образования исходных веществ (влево)*.

Если константа равновесия равна единице, это значит, что в равновесной системе исходные вещества и продукты реакции присутствуют примерно в одинаковых количествах.

Пример

Обратимая реакция образования иодоводорода из иода и водорода:



Известно, что при длительном нагревании эквимолярной смеси иода и водорода в закрытом сосуде при 356 °С иодоводород образуется с выходом 80 %. Если в тех же условиях нагревать иодоводород, то в образовавшейся смеси будет присутствовать по 10 % (мольных либо объемных) иода и водорода.

Рассчитаем значения констант равновесия для процессов образования и разложения иодоводорода.

Образование иодоводорода. Пусть начальные количества иода и водорода равны по 1 моль, а объем реакционной смеси – 1 дм³, тогда исходные концентрации составят 1 моль/дм³. Поскольку образовалось 1,6 моль иодоводорода (выход 80 %, а при 100 % выходе его должно быть 2 моль), израсходовалось по 0,8 моль иода и водорода, осталось – по 0,2 моль.

Отсюда, равновесные концентрации компонентов:

$$[\text{H}_2] = 0,2 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{I}_2] = 0,2 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{HI}] = 1,6 \text{ моль/дм}^3.$$

Рассчитаем значение константы равновесия процесса образования иодоводорода:

$$K_{\text{обр. HI}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{1,6^2}{0,2 \cdot 0,2} = 64$$

Разложение иодоводорода. Пусть начальное количество HI равно один моль, а объем системы – 1 дм³. Тогда исходная концентрация HI составляет 1 моль/дм³. Поскольку в равновесной системе содержится по 10% иода и водорода, их концентрации равны по 0,1 моль/дм³, тогда равновесная концентрация иодоводорода составит 0,8 моль/дм³. Для процесса разложения иодоводорода константа равновесия равна:

$$K_{\text{разл. HI}} = \frac{[\text{I}_2][\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,8^2} = 0,0156 = \frac{1}{64}$$

Обратите внимание на то, что в уравнение для расчета константы равновесия следует подставлять равновесные, а не исходные концентрации веществ!

Этот пример показывает, что константы равновесия применительно к прямому и обратному процессам являются обратными величинами ($1/64 = 0,0156$).

Кроме того, значение константы равновесия для процесса образования HI больше единицы, и мы видим, что в равновесной системе преобладает иодоводород.

Химическое равновесие является *динамическим*, поскольку, несмотря на то, что состав реакционной смеси после достижения химического равновесия во времени не изменяется, в системе продолжают протекать прямая и обратная реакции. Положение химического равновесия определяется как природой реагирующих компонентов, так и условиями протекания данной обратимой реакции. Это значит, что для некоторых реакций равновесие устанавливается при малых степенях превращения исходных веществ в продукты, а для других – наоборот, когда исходные вещества прореагировали почти полностью.

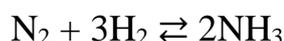
Таким образом, в состоянии равновесия в реакционной смеси присутствуют как исходные вещества, так и продукты реакции.

Пример

Обратимая реакция взаимодействия азота и водорода

В состоянии равновесия реакции образования аммиака из азота и водорода концентрации участвующих в ней веществ составили: $[\text{N}_2]=0,02$ моль/дм³; $[\text{H}_2]=4,00$ моль/дм³; $[\text{NH}_3]=0,08$ моль/дм³. Объем системы в ходе реакции не изменяется. Определите исходные концентрации азота и водорода.

Уравнение реакции образования аммиака:



Пусть объем смеси равен 1 дм³. Согласно уравнению реакции, на образование 0,08 моль аммиака расходуется 0,04 моль азота и 0,12 моль водорода. Отсюда, начальные концентрации реагирующих веществ равны:

$$c_0(\text{N}_2) = 0,02 + 0,04 = 0,06 \text{ моль/дм}^3,$$

$$c_0(\text{H}_2) = 4,00 + 0,12 = 4,12 \text{ моль/дм}^3.$$

Для решения задач подобного типа удобно воспользоваться следующим методом. В первую очередь записываем уравнение реакции. Над формулами реагирующих компонентов указываем их количества в молях либо объемах (для газов), участвующих в реакции. Под уравнением реакции составляем

небольшую таблицу, в которой записываем количества либо объемы (для газов) реагирующих веществ в начальной и равновесной системах. В столбцах таблицы указывается количество либо объем определенного компонента. При необходимости, наряду с известными величинами, вводят переменные. Подобная запись делает решение более наглядным и удобным. Проиллюстрируем использование данного метода для решения конкретной задачи.

Пример

В результате пропускания газовой смеси, содержащей 14 дм³ водорода и 6 дм³ азота над катализатором, ее объем уменьшился на 20 %. Вычислите состав образовавшейся смеси в объемных долях. Все объемы измерены при одинаковых условиях.

Решение

Записываем уравнение реакции. Очевидно, что газы прореагировали не полностью. Над формулами реагирующих веществ в уравнении реакции напишем объемы газов, вступивших в реакцию. Объем азота обозначим V (тогда объем вступившего в реакцию водорода составит $3V$, а объем аммиака – $2V$). Под уравнением реакции в двух строчках выпишем объемы газов в начальной и конечной смесях:

	V N_2	+	$3V$ $3H_2$	\rightleftharpoons	$2V$ $2NH_3$
Объемы газов в начальной смеси, дм ³	6		14		–
Объемы газов в конечной смеси, дм ³	$6 - V$		$14 - 3V$		$2V$

В соответствии с условиями задачи конечный объем реакционной смеси составляет 80 % от первоначального объема, т. е. 16 дм³. С другой стороны, его можно выразить, просуммировав объемы газов в конечной смеси, получим уравнение:

$$6 - V + 14 - 3V + 2V = 16,$$

отсюда $V = 2$ (дм³).

В итоге, вычислим состав конечной газовой смеси:

Газ:	N_2	H_2	NH_3
Объем (дм ³)	4	8	4
Объемная доля (об. %)	25	50	25.

Ответ: $\varphi(N_2) = 25 \%$
 $\varphi(H_2) = 50 \%$
 $\varphi(NH_3) = 25 \%$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите примеры необратимых и обратимых химических реакций.
2. Что такое константа равновесия? Как значение константы равновесия характеризует соотношение веществ в равновесной системе?
3. При некоторой, достаточно высокой температуре в системе постоянного объема, в которой протекает реакция $PCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons PCl_5$, установилось равновесие. При этом концентрации всех веществ оказались равными 1 моль/дм³. Определите концентрации исходных веществ.
4. В системе, в которой протекает химическая реакция $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, установилось равновесие. Количества N_2 и H_2 в исходной смеси составляли 2 и 9 моль, соответственно. Рассчитайте равновесные количества веществ в смеси к моменту, когда прореагировало: а) 45 % азота; б) 25 % водорода.
5. В системе постоянного объема, в которой протекает химическая реакция $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$, установилось равновесие. Известно, что исходные концентрации CO и O_2 составляли 0,4 моль/дм³ и 0,3 моль/дм³, соответственно, а равновесная концентрация кислорода – 0,14 моль/дм³. Рассчитайте относительную плотность по водороду исходной и равновесной смеси. Во сколько раз изменилось давление в сосуде к моменту установления равновесия? Температура в ходе эксперимента оставалась постоянной.

Ответы:

3: $c_0(PCl_3) = c_0(Cl_2) = 2$ моль/дм³;

4: а) $n(N_2) = 1,1$ моль, $n(H_2) = 6,3$ моль, $n(NH_3) = 1,8$ моль;

б) $n(N_2) = 1,25$ моль, $n(H_2) = 6,75$ моль, $n(NH_3) = 1,5$ моль;

5: $D_{\text{вод.}}(\text{исх.}) = 14,86$; $D_{\text{вод.}}(\text{равн.}) = 19,26$; давление уменьшилось в 1,3 раза)

Принцип Ле Шателье

В равновесной системе устанавливаются определенные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции, которые, если на систему не оказывать внешнее воздействие, с течением времени не изменяются. Давайте представим, что произойдет, если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать внешнее воздействие, которое приведет к изменению концентрации одного из реагирующих веществ, либо к изменению температуры. Этим воздействием может быть добавление компонента, либо вывод его из зоны реакции; изменение общего давления для реакции с участием газов; нагревание или охлаждение. Эти воздействия приведут к нарушению химического равновесия. Через некоторое время в системе снова установится состояние равновесия, но концентрации веществ в этом новом

состоянии равновесия будут отличаться от прежних равновесных концентраций.

Если в новом состоянии равновесия количества продуктов будут больше, чем их прежние равновесные количества, то говорят, что равновесие сместилось в сторону образования продуктов (вправо). Наоборот, если увеличиваются количества исходных веществ, то говорят, что равновесие сместилось в сторону образования исходных веществ (влево). Направление смещения равновесия определяется *принципом Ле Шателье*.

Принцип Ле Шателье – если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать внешнее воздействие, то равновесие в системе смещается в направлении **ослабления** оказанного воздействия

Рассмотрим смещение химического равновесия под действием различных внешних факторов.

Влияние изменения концентраций реагирующих веществ. Пусть в системе объемом 1 дм³ протекает обратимая химическая реакция $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ (см. пример из предыдущего параграфа). Равновесные концентрации компонентов:

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,2 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{HI}] = 1,6 \text{ моль/дм}^3$$

Константа равновесия равна:

$$K = \frac{(1,6)^2}{(0,2)^2} = 64$$

Добавим в систему 0,2 моль водорода. В этот момент времени концентрации веществ в системе станут равны:

$$c_{\text{H}_2} = 0,4 \text{ моль/дм}^3;$$

$$c_{\text{I}_2} = 0,2 \text{ моль/дм}^3;$$

$$c_{\text{HI}} = 1,6 \text{ моль/дм}^3.$$

Эти концентрации не являются равновесными, их соотношение в данный момент времени не равно константе равновесия:

$$\frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} = \frac{(1,6)^2}{0,4 \cdot 0,2} = 32 < K$$

Через некоторое время в системе установится новое химическое равновесие, и соотношение концентраций снова будет равно константе равновесия ($K=64$). Очевидно, что для этого иод и водород должны

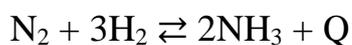
прореагировать между собой с образованием иодоводорода. Следовательно, после достижения нового состояния равновесия количество иода в системе уменьшится по сравнению с прежним равновесным количеством, а количество иодоводорода – увеличится (равновесие сместится вправо).

Мы установили, как влияет изменение концентраций реагирующих веществ на смещение химического равновесия. При добавлении исходных веществ в систему, в которой установилось химическое равновесие, равновесие смещается вправо, при добавлении продуктов – влево. Нетрудно заметить, что смещение равновесия происходит в соответствии с принципом Ле Шателье – при увеличении концентрации вещества в системе, находящейся в состоянии равновесия, равновесие смещается в сторону той реакции, в которой это вещество расходуется.

Влияние изменения общего давления путем изменения объема системы для реакций, в которых участвуют газы. При увеличении внешнего давления, равновесие смещается в сторону той реакции, протекание которой ведет к уменьшению давления. Это реакция, в которой уменьшается число молей газообразных продуктов.

Влияние изменения температуры. При нагревании системы равновесие смещается так, чтобы тепло поглощалось, поэтому при увеличении температуры равновесие смещается в сторону протекания эндотермической реакции.

Наглядный **пример**, иллюстрирующий влияние всех перечисленных факторов, – обратимая экзотермическая реакция синтеза аммиака из азота и водорода:



В сторону образования аммиака равновесие данной реакции смещают следующие воздействия:

- а) повышение давления путем уменьшения объема системы (прямая реакция компенсирует данное воздействие, так как из четырех молей исходных веществ образуются только два моля продукта);
- б) удаление аммиака из зоны реакции;
- в) проведение реакции при минимально возможной температуре.

Эти принципы лежат в основе промышленного синтеза аммиака из азота и водорода. Процесс ведут при высоком давлении (25 – 30 мПа) и температуре не выше 500 °С (при более низких температурах скорость реакции очень мала), осуществляют рециркуляцию (удаление аммиака из реакционной смеси и дальнейшее участие в процессе непрореагировавших азота и водорода), используют катализатор (железо, активированное оксидами алюминия и калия).

Еще раз напомним, что *катализатор не влияет на положение равновесия*, он только сокращает время его достижения.

Как видно, знание общих закономерностей протекания химических реакций позволяет выбрать оптимальные условия для их осуществления.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
2. В какую сторону сместится равновесие реакции образования аммиака из азота и водорода в результате следующих внешних воздействий:
 - а) повышение давления путем уменьшения объема системы;
 - б) увеличение температуры;
 - в) введение катализатора;
 - г) выведение аммиака из реакционной смеси?

Как повлияют указанные воздействия на скорость прямой реакции?

3. В реакции каталитического окисления оксида серы(IV) до оксида серы(VI) при некоторой температуре и давлении равновесие устанавливается при следующих концентрациях веществ: $[SO_2] = [O_2] = 1,2$ моль/дм³, $[SO_3] = 2,5$ моль/дм³. Рассчитайте константу равновесия при данных условиях. Температуру в данной системе повысили на 50 °С (при этом давление оставалось постоянным). Как изменятся концентрации веществ (по сравнению с приведенными выше) в новой равновесной смеси после повышения температуры? Реакция синтеза SO_3 из SO_2 и O_2 является экзотермической.

Ответ:

3: $K = 3,62$; $[SO_2]$ и $[O_2]$ увеличатся, $[SO_3]$ уменьшится.