

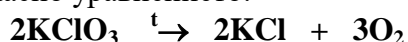
ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ

ОБРАТИМИ И НЕОБРАТИМИ ХИМИЧНИ РЕАКЦИИ

В една химическа система протича реакция тогава, когато се наблюдава изменение на състава ѝ с течение на времето. При положение че в хода на реакцията концентрациите на изходните вещества непрекъснато намаляват, а тези на продуктите непрекъснато растат, то реакцията се определя като **необратима**. Времето за протичане на една необратима реакция, т.е. за протичането ѝ “до край”, е различно за различните реакции и се определя преди всичко от природата на реагиращите вещества, а също така и от условията - температура, концентрация, налягане, катализатори и др.

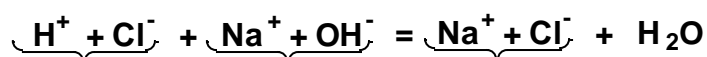
Поради тази причина като практически необратими реакции се определят тези, за които не могат да се намерят условия за взаимодействие на продуктите в обратна посока, до получаване на изходните вещества.

Например ако се загрее **Бертолетова сол** - KClO_3 , тя се разлага до калиев хлорид KCl и кислород O_2 , съгласно уравнението:

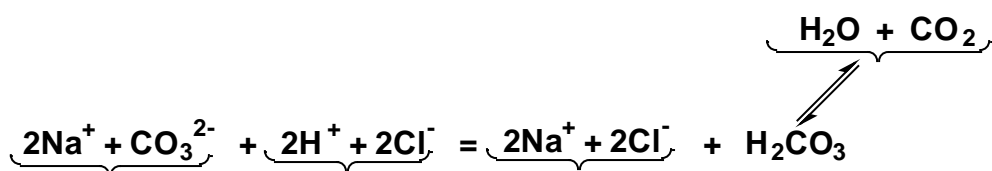
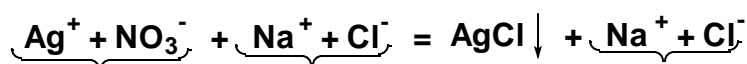


Тази реакция е необратима, защото не може да се създадат условия при които от солта KCl и кислород O_2 да се получи обратно Бертолетова сол. Обикновено **реакциите с подчертан екзотермичен ефект, окислително-редукционните реакции**, при които потенциалната разлика между окислителя и редутора е голяма, **йонните реакции** при които продуктите са утайка, газ или слаб електролит, **са практически необратими при обикновени условия.**

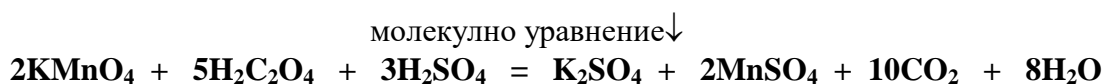
Например при смесване на равни обеми, с еквимоларни концентрации от разтвори на солна киселина HCl и натриева основа NaOH , протича пълна неутрализация и се получава сол NaCl и вода (слаб електролит). Тази реакция е необратима, защото смесването на солта с вода само дава солена вода, а не обратно солна киселина и натриева основа.

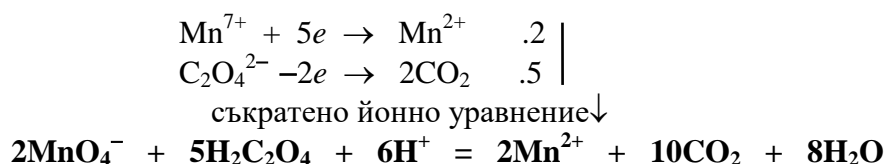


Аналогични са разсъжденията и при реакциите на утаяване - например на AgCl , или при разлагането на натриев карбонат със солна киселина, само че в първия случай се получава малко разтворимо съединение $\text{AgCl} \downarrow$, а във втория се отделя газ $\text{CO}_2 \uparrow$:



Като пример за необратим окислително редукционен процес може да се даде окислението на оксалова киселина $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ от калиев перманганат KMnO_4 в сяронокисела среда:





Ако се смесят получените вещества, то няма да се появи виолетовия цвят на калиевия перманганат **KMnO₄**, което показва, че реакцията е необратима.

Необратимите реакции намират голямо приложение в химическия анализ, където **обектът на определението трябва да реагира количествено, т.е. ≥ 99%**. Редица реакции като неутрализацията, някои утаечни реакции, окислително-редукционни реакции, реакции на комплексообразуване и др., са в основата на цели раздели от т.нар. **количествен обемен анализ**.

В по-началния период от развитието на химията се е смятало, че всички химични реакции са необратими. По-късно били открити реакции, при които съществува възможност продуктите да реагират помежду си и да се получат изходните вещества. Например ако реагират водород и сяра, то се получава сяроводород:



Обаче съществува възможност сяроводородът да се разложи на водород и сяра:

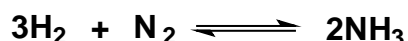


Подобна възможност съществува при окислението на серен диоксид до серен триоксид от кислород:



Такива химични реакции, при които изходните вещества не се превръщат изцяло в продукти на реакцията поради взаимодействие на продуктите, при което се образуват обратно изходните вещества, се наричат **обратими реакции**.

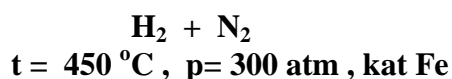
При записването на обратимите реакции е прието да се използва символа - две обратно насочени стрелки “ \rightleftharpoons ”. Например:



По-дълбокото изследване на химичните процеси и условията за тяхното протичане, води до извода, че **обратимите реакции не са изключение, а по-скоро правило**. Това ще рече, че по принцип всяка реакция може да се извършва в две противоположни посоки и теоретично всички химични процеси са обратими.

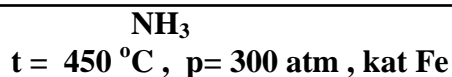
Въвеждането на понятието **необратим процес** е свързано с **практическата невъзможност** за реализиране на една от посоките на химичното взаимодействие.

Нека да се изследва обратимата реакция, при която от водород и азот се синтезира амоняк (вж. уравнението по-горе). За целта в един затворен съд се поставя смес от азот и водород при определени условия:



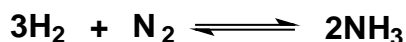
Изчаква се достатъчно дълго време, след което се установява, че **65%** от азото-водородната смес е останала нереагирала, а **35%** е реагирала до получаването на амоняк.

В друг затворен съд се поставя амоняк при същите условия:



Изчаква се достатъчно дълго време, след което се установява, че **65%** от амоняка се е разложил до азотоводородна смес, а **35%** е останал нереагирал.

Очевидно в първия и втория съд се е извършила обратимата химична реакция:



Въз основа на този експеримент могат да се направят следните изводи, които са принципна характеристика на обратимите реакции:

1. При дадени условия обратимите реакции винаги протичат в две посоки - **права и обратна**, като означението за права и обратна реакция е условно и обикновено се имат предвид изходните вещества.
2. В затворени системи обратимите реакции не протичат докрай. Винаги **съществува конкуренция между правата и обратната реакция**. Тази конкуренция довежда системата до точно определен състав, който е постоянен за дадени условия - т.нар. **“равновесен състав”**.

Това особено състояние на обратимите реакции, при което концентрациите на всички участващи вещества остават постоянни неопределено дълго време при дадени условия, се нарича химично равновесие.

Основни белези на химичното равновесие са:

1. **Обратимост на химичната реакция.**
2. **Постоянство на състава на системата при дадени условия.**

Ако в една система е налице само вторият белег - постоянството на състава на системата при дадени условия, то не винаги тази система е равновесна. Например смес от благородни газове има строго определен и постоянен състав. Съставът на системата е постоянен не само при дадени условия, но и при всякакви други условия. Тази система обаче **не е равновесна**, а е **инертна**, като причината за инертността ѝ е природата на веществата.

В друг случай - например сместа от водород и кислород образуват система със строго определен състав при обикновени условия. Ако се повиши температурата, то е възможно частично получаване на вода, но при понижаване обратно на температурата до изходната, получената вода не се разпада обратно на водород и кислород. Такава система също не е равновесна, а се намира в т.нар. **привидно** или **“лъжливо” равновесие**.

Истинско химично равновесие има тогава, когато при дадени условия системата има строго определен качествен и количествен състав. Ако се променят условията, в

системата може да протече реакция в права или обратна посока, в зависимост от посоката на изменение на условията. **При възстановяване на първоначалните условия системата се връща в изходното състояние.**

Състоянието на химично равновесие коренно се различава от състоянието на привидно (“лъжливо”) химично равновесие. Законът за действие на масите (ЗДМ) важи само за равновесни системи и не е валиден за неравновесни системи. Изчисляването на равновесния добив по теоретичен или опитен път е възможно само при равновесни системи. Ето защо разпознаването на химичното равновесие е от изключително значение за химичната теория и практика.

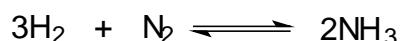
ОСОБЕНОСТИ НА ХИМИЧНОТО РАВНОВЕСИЕ

Съчетанието на двата основни белега - обратимост и постоянство на състава, логически води до заключението, че химичното равновесие е **динамично**. Това ще рече, че **когато една система е в състояние на равновесие, то в нея непрекъснато се извършват правата и обратната реакция, но с еднаква скорост**. Това може да се докаже експериментално по следния начин:

Ако в една равновесна система – например: $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$

по някакъв начин се “бележи” един атом фосфор P^* , то може да се установи, че в даден момент този “белязан” атом е под формата на P^*Cl_3 , а в друг - под формата на P^*Cl_5 , като при това общо съставът на системата остава постоянен.

Разгледаният по-горе пример за обратимата реакция:



показва, че **химичното равновесие не зависи от пътя по който се достига до него**. В дадения случай няма значение дали ще се излезе от азотоводородна смес или от амоняк, тъй като и в двата случая се достига до един и същи равновесен състав на системата. Съществени обаче са условията, при които се намира системата - и то преди всичко факторът температура. При промяна на условията равновесието се измества в една или друга посока. Това показва едно друго важно свойство на химичното равновесие - **неговата подвижност**.

Нека за илюстрация се разгледа следната равновесна реакция:



При обикновени условия това хетерогенно равновесие е изтеглено напълно наляво. Тъй като правата реакция е ендотермична, то тя се благоприятства от повишаването на температурата, като при температури по-високи от 800°C , равновесието е изтеглено напълно надясно. Следователно в температурния интервал $20^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ системата е равновесна. Ако от този интервал се изберат две стойности - например $t_1 = 200^\circ\text{C}$ и $t_2 = 300^\circ\text{C}$, то и при двете температури системата се намира в равновесие, само че равновесният състав е различен, като при $t_2 = 300^\circ\text{C}$ процентното съдържание на продуктите $\text{CaO}_{(\text{тв})}$ и $\text{CO}_{2(\text{г})}$ е по-голямо. Освен това ясно е, че **за всяка равновесна система могат да се намерят такива условия, които да отговарят на практически необратима реакция**.

За отчитане в качествен аспект влиянието на външните фактори върху химичното равновесие се използва принципът на Льо Шателие-Браун.

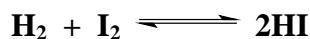
Той гласи:

Ако върху една равновесна система се упражни външно въздействие, то в нея настъпват промени, като равновесието се измества в такава посока, в която става намаление на ефекта от външното въздействие - т.е. в системата спонтанно протичат такива промени, които имат за цел да компенсират (да консумират) външното въздействие.

РАВНОВЕСНА КОНСТАНТА ЗА ХОМОГЕННИ И ХЕТЕРОГЕННИ СИСТЕМИ

Равновесната константа е количествена характеристика на дадена равновесна система. С нейна помощ могат точно да се изчислят промените в равновесното състояние, които настъпват след изменение на някои външни фактори - температура, концентрация, налягане и пр.

Изразът за равновесната константа се извежда въз основа на закона за действие за масите (ЗДМ), приложен за правата и обратната реакция. Нека да се разгледа равновесната система:

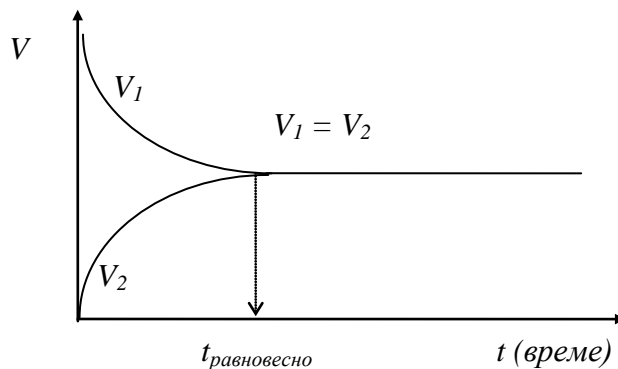


като се приеме, че $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$ е правата реакция, а $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ е обратната реакция. Прилага се законът за действие на масите за правата и обратната реакция:

$$V_1 = k_1 \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2} \quad \text{- за правата реакция}$$

$$\text{и} \quad V_2 = k_2 \cdot C_{\text{HI}}^2 \quad \text{- за обратната реакция.}$$

Ако се представи графично изменението на скоростите на правата и обратната реакции с течение на времето, то се получава следната зависимост:



В началото на процеса скоростта на правата реакция V_1 е голяма, защото по условие концентрациите на изходните вещества C_{H_2} и C_{I_2} са големи. Това продължава до даден момент, който се означава като $t_{\text{равновесно}}$, след който V_1 остава постоянна. В началото на процеса скоростта на обратната реакция V_2 е нула, защото концентрацията на продукта $C_{\text{HI}} = 0$. С течение на времето V_2 нараства, защото нараства концентрацията на C_{HI} . Това продължава до момента $t_{\text{равновесно}}$, след който V_2 остава постоянна и най-важното равна на V_1 . За всеки момент след $t_{\text{равновесно}}$ е валидно равенството $V_1 = V_2$.

Ако за състоянието на равновесие, в равенството за скоростта на правата и обратната реакции се оставят съответните изрази от ЗДМ, то се получава:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \cdot C_{I_2}}$$

Отношението на двете скоростни константи също е постоянна величина за дадена температура, бележи се с главна буква K и се нарича равновесна константа на реакцията.

За химическа реакция от най общ тип:



изразът за равновесната константа има видът:

$$K = \frac{C_{B_1}^{m_1} \cdot C_{B_2}^{m_2} \dots}{C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \dots}$$

Следователно: **равновесната константа е равна на отношението от произведението от концентрациите на продуктите на реакцията и произведението от концентрациите на изходните вещества, повдигнати на степен, равна на съответния брой на моловете, с които те участват в реакцията.**

Тъй като в израза за равновесната константа се използват концентрациите на участващите вещества, то тя се нарича още **концентрационна равновесна константа** и се бележи с индекс - K_c .

По начина по който е дефинирана, **равновесната константа зависи от природата на реагиращите вещества**, изразена чрез вида на атомите в техните молекули и природата на химичната връзка между тях, както и от температурата.

Равновесната константа не зависи от концентрациите на участващите вещества, налягането или от присъствието на катализатори.

Тогаво когато равновесието се извършва с участие на газове, то по удобно е вместо концентрация да се използва налягане, което при газовете по-лесно се измерва. Тази замяна на концентрацията с налягането е възможна, тъй като съществува проста и еднозначна връзка между тях, която се дава със закона на **Бойл-Мариот**:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Тъй като отношението (n/V) по дефиниция представлява концентрация C (брой молове за единица обем), то законът се трансформира във вида:

$$p = (n/V) \cdot R \cdot T \quad \text{или} \quad p = C \cdot R \cdot T$$

Очевидно при постоянна температура ($T = \text{const}$) връзката между налягането и концентрацията е еднозначна, което ще рече, че на една стойност на концентрацията отговаря една, единствена стойност на налягането и обратно.

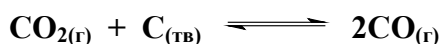
Например за равновесната реакция в газова хомогенна система:



равновесната константа може да се представи по два начина:

$$\text{чрез концентрации: } K_c = \frac{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} \cdot C_{H_2O}} \quad ; \quad \text{чрез налягане: } K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad ;$$

При хетерогенни равновесия, когато участват химически чисти твърди и течни вещества, техните концентрации или налягането им се приема за единица и не участват в израза за равновесната константа. Например ако над нагрят до висока температура кокс се прекара въглероден диоксид, то се установява хетерогенно равновесие:



Равновесната константа се дава с израза:

$$K_c = \frac{C_{\text{CO}}^2}{C_{\text{CO}_2}} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}, \quad \text{т.е. концентрацията } C_{\text{C(тв)}} \text{ (респективно}$$

налягането $p_{\text{C(тв)}}$) на твърдата фаза се приема за единица.

Ако утайка от сребърен хлорид се залее с вода, то се установява хетерогенно равновесие с участие на твърда и течна фаза:



При това положение се приема, че концентрацията на твърдата фаза е единица C_{AgCl} и за равновесната константа се получава израз, който съдържа само произведението от равновесните концентрации на йоните, които изграждат утайката:

$$K_s = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-}$$

Тази константа се нарича произведение на разтворимост, бележи се с индекс K_s (от solubility = разтворимост) и е количествена мярка за разтворимостта на малкоразтворимите съединения (утайките).

По аналогичен начин се получава известният израз за равновесната концентрация на равновесния процес в чистата вода:



В случая концентрацията на водните молекули се приема за единица, а получената константа се нарича **константа на автопротолиза на водата** или **йонно произведение на водата** и представлява произведението от концентрациите на хидрониевите и хидроксилните йони, които се намират в чистата вода или пък най-общо във водни разтвори:

$$K_w = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} \quad (\text{индексът } w \text{ от water = вода)}$$

ВЛИЯНИЕ НА ВЪНШНИ ФАКТОРИ ВЪРХУ ХИМИЧНОТО РАВНОВЕСИЕ

А. ВЛИЯНИЕ НА КОНЦЕНТРАЦИЯТА

Участието на концентрационни членове в израза за равновесната константа логично поставя въпроса дали промените в концентрациите на участващите вещества влияят върху химичното равновесие?

Нека за целта се извърши следният експеримент:

Смесват се определени количества от водни разтвори на железен трихлорид и калиев тиоцианат (наричан тривиално роданид). Получава се хомогенна равновесна система, която има интензивно червен цвят, който се дължи на полученото съединение - железен(III) тиоцианат $\text{Fe}(\text{SCN})_3$:



Полученият цветен разтвор се разделя в четири епруветки. В епруветка 1 се поставя допълнително FeCl_3 , в епруветка 2 - KSCN , в епруветка 3 - KCl , а епруветка 4 служи за сравнение - там е фиксирано изходното състояние на системата. Установява се, че в сравнение с епруветка 4, цветовете на разтворите в епруветка 1 и 2 са станали по-интензивни, а този в 3 е избледнял.

Качествено обяснение на получения резултат може да се даде с помощта на принципа на Льо-Шателие-Браун. Нека за простота се разгледа епруветка 1, като направените разсъждения по принцип са валидни и за останалите епруветки.

В епруветка 1 се извършва външна намеса, която се изразява в увеличаване концентрацията на едно от изходните вещества - FeCl_3 . Съгласно принципа, в системата спонтанно трябва да протече такъв процес, който да намали (да консумира) тази повишена концентрация. Този процес е правата реакция, което води до изтегляне на равновесието надясно, по посока на получаване на нови количества от цветния комплекс и респективно углъбяване цвета на разтвора.

Количествено обяснение на експерименталния резултат може да се даде с помощта на равновесната константа:

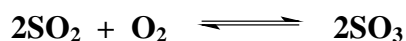
$$K_c = \frac{C_{\text{Fe}(\text{SCN})_3} \cdot C_{\text{KCl}}^3}{C_{\text{FeCl}_3} \cdot C_{\text{KSCN}}^3}$$

Увеличаването на концентрацията на желязния трихлорид води до увеличаване на знаменателя. Това е недопустимо, тъй като константата трябва да остане постоянна за дадена температура. Затова в системата протича правата реакция, при която се увеличават концентрациите на веществата намиращи се в числителя на константата, така че тя да запази постоянната си стойност. Ако се познава числената стойност на константата (тя обикновено се взема от таблични данни) и се определят по някакъв начин равновесните концентрации на участващите вещества (това става или експериментално или по изчислителен път), то може точно да се изчисли степента на изместване на химичното равновесие.

Фактът, че химичното равновесие се измества в една или друга посока чрез промяна на концентрациите, се използва широко в химичната практика. Възможни са две принципни схеми:

1. Да се увеличава концентрацията на някое от изходните вещества (обикновено по-евтиното и по-достъпното).
2. Да се извежда от системата по някакъв начин някой от продуктите.

Пример за първата принципна схема може да се даде с окислението на серния диоксид до серен триоксид, представляващ основен етап в производството на сярна киселина:



Тук кислородът се поддържа в излишък, което благоприятства изтеглянето на равновесието към важния продукт на реакцията SO_3 .

Пример за втората принципна схема може да се илюстрира с амонячната синтеза - вж. по-горе. Амонякът лесно се втечнява и се извежда от системата, което измества равновесието надясно и увеличава равновесния добив.

Също така при производството на CaO - **негасена вар** по схемата:



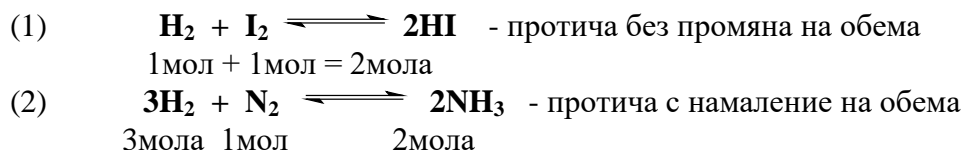
отделящият се газ $\text{CO}_{2(\text{г})}$ се отстранява чрез вентилация на пещите, което благоприятства разлагането на карбоната. Тук благоприятен фактор е и високата температура, защото правата реакция е ендотермична.

Б. ВЛИЯНИЕ НА НАЛЯГАНЕТО.

Налягането влияе само върху такива равновесни системи, в които участва газова фаза. Съгласно принципа на подвижното равновесие, ако налягането се увеличи, то равновесната система трябва да се противопостави на това външно въздействие, като спонтанно намали собствения си обем.

Следователно налягането трябва да влияе само в тези случаи, когато равновесната реакция протича с промяна на общия обем на системата - по-просто казано с промяна на общия брой на молекулите на изходните вещества в сравнение с този на продуктите.

Нека за илюстрация се разгледат две равновесни реакции:



Съгласно принципа за подвижното равновесие, промяната на налягането не влияе на реакция (1). Това може да се докаже с израза за константата:

$$K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}}$$

Нека налягането се увеличи два пъти - от p да стане $2p$. Тогава:

$$K_{2p} = \frac{(2p_{\text{HI}})^2}{2p_{\text{H}_2} \cdot 2p_{\text{I}_2}} = \frac{4 \cdot p_{\text{HI}}^2}{4 \cdot p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}} = K_p$$

При равновесната реакция (2) увеличаването на налягането, съгласно принципа на подвижното равновесие, ще измести равновесието към намаление общия обем на системата - в случая надясно, от общо 4 мола на изходните вещества към общо 2 мола на продукта. Този качествен извод също може да се докаже количествено с помощта на равновесната константа:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}}$$

Нека налягането се увеличи два пъти - от p да стане $2p$. Тогава:

$$K_{2p} = \frac{(2p_{\text{NH}_3})^2}{(2p_{\text{H}_2})^3 \cdot 2p_{\text{N}_2}} = \frac{4 \cdot p_{\text{NH}_3}^2}{8 \cdot p_{\text{H}_2}^3 \cdot 2p_{\text{N}_2}} = \frac{1}{4} \cdot K_p$$

Този резултат е недопустим, тъй като при постоянна температура равновесната константа не зависи от концентрациите (респективно от налягането). Следователно в системата спонтанно трябва да протече процес на образуване на амоняк, за сметка на азотоводородната смес, за да се увеличи налягането на амоняка - респективно числителя на израза, така че стойността на равновесната константа да се запази постоянна. Тези разсъждения показват, че повишеното налягане е благоприятен фактор при амонячната синтеза и това действително се използва в химичната технология, където този синтез се провежда при налягане около **300 atm**.

В. ВЛИЯНИЕ НА ТЕМПЕРАТУРАТА.

Температурата влияе върху такива равновесни процеси, които протичат с измерим топлинен ефект - т.е. различен от нула.

Съгласно принципа на Льо-Шателие-Браун, повишаването на температурата трябва да благоприятства тази реакция, при която системата сама понижава своята температура - това е ендотермичната реакция. Обратно, при понижаване на температурата ще се благоприятства екзотермичната реакция. Така например при получаването на негасена вар по уравнението:



увеличаването на температурата благоприятства правата реакция, тъй като тя е ендотермична. Следователно високата температура е благоприятен фактор при това производство.

При амонячната синтеза:



Високата температура е неблагоприятен фактор, тъй като правата реакция е екзотермична. На практика обаче това производство се води при сравнително висока температура - около **500°C**, защото при ниски температури скоростта на процеса е малка. Фактически в случая се търсят оптимални условия за получаване на максимален добив и се прави компромис с фактора температура, който е неблагоприятен по отношение на равновесния процес, но от друга страна благоприятства по-високата скорост на реакцията.