



ОБРАТÍМЫЕ И НЕОБРАТÍМЫЕ РЕА́КЦИИ

Авторы: Е. Т. Денисов

ОБРАТÍМЫЕ И НЕОБРАТÍМЫЕ РЕА́КЦИИ, типы реакций в химич. кинетике. Реакции, протекающие при заданных условиях одновременно как в прямом, так и обратном направлении, называют обратимыми.

Обратимые реакции приводят систему в состояние *химического равновесия*, в котором скорости в двух противоположных направлениях равны. Если скоростью обратного процесса можно пренебречь по сравнению со скоростью прямого процесса, реакцию называют необратимой.

Простейшая обратимая реакция – превращение типа $A \rightleftharpoons Z$. Кинетич. характеристики этого процесса: константы скорости прямой (k_1) и обратной (k_{-1}) реакции, энергии активации (E_1 и E_{-1}) и время релаксации $\tau = (k_1 + k_{-1})^{-1}$ – время, за которое система приближается к состоянию равновесия в e раз ($e = 2,718$ – основание натуральных логарифмов). Кинетика обратимой реакции описывается уравнениями: $[A] = [A]_{\infty} + ([A]_0 - [A]_{\infty})e^{-t/\tau}$; $[Z] = [Z]_{\infty} (1 - e^{-t/\tau})$. Если $t = 0$, $[A] = [A]_0$, если же $t \rightarrow \infty$, $[A] \rightarrow [A]_{\infty}$ и $[Z] \rightarrow [Z]_{\infty}$, т. е. система стремится к равновесию. Константа равновесия $K = k_1/k_{-1} = [Z]_{\infty}/[A]_{\infty}$. Состояние равновесия характеризуется следующими термодинамич. величинами: энтальпией равновесия ΔH , энтропией равновесия ΔS и энергией Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Константа равновесия K связана с энергией Гиббса соотношением: $\Delta G = -RT \ln K$. Напр., реакция образования иодоводорода $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ характеризуется следующими значениями: $\Delta H = -9,4$ кДж/моль, $\Delta S = 260,7$ Дж/(моль·К), $\Delta G(298\text{ K}) = -64,3$ кДж/моль. К обратимым реакциям типа $A \rightleftharpoons Z$ относятся: цис-транс-изомеризация олефинов, напр. $\text{cis-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \rightleftharpoons \text{trans-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$; енолизация кетонов, напр. $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C(OH)=CHCOOC}_2\text{H}_5$; изомеризация свободных радикалов, напр. $\text{CH}_3\text{C}^{\bullet}\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{C}^{\bullet}(\text{CH}_3)_2$; изомеризация ионов, напр. $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHNH}^+\text{H}_3\text{COO}^-$. Примерами обратимых реакций типа $A + B \rightleftharpoons Y + Z$ служат диссоциация карбоновых кислот ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$) и катализируемая кислотами этерификация ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$).

К необратимым относятся реакции, в результате которых образуются стабильные конечные продукты. Кинетика необратимой реакции $A \rightarrow Z$ описывается уравнениями: $[A] = [A]_0 e^{-kt}$, $[Z] = [A]_0 (1 - e^{-kt})$. Если $t \rightarrow \infty$, $[A] \rightarrow 0$ (не к конечному значению, как для обратимой реакции) и $[Z] \rightarrow [A]_0$. Необратимые реакции со стабильным конечным продуктом можно рассматривать как обратимые с $K \gg 1$ и $\Delta G < -200$ кДж/моль, поскольку $K \geq \exp(200000/RT)$. Следует иметь в виду, что K зависит от темп-ры и может уменьшаться с её ростом. Напр., реакция образования бромоводорода $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$ характеризуется следующими значениями: $\Delta H = -130,5$ кДж/моль и $\Delta S = 21,2$ Дж/(моль·К), $K = 8 \cdot 10^{16}$ при 300 К (реакция практически необратима) и $K = 2 \cdot 10^4$ при 1000 К (реакцию можно рассматривать как обратимую). Реакции, в которых продукты превращения вступают в последующие быстрые реакции, в силу чего равновесие становится невозможным, также относятся к необратимым.

Литература

Лит.: Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика. М., 2000.

Loading [MathJax]/jax/element/mml/optable/Arrows.js