



# Скорость реакции и химическое равновесие

Преподаватель: к.т.н., доцент Петровичева Елена  
Александровна

**Скорость химической реакции** — изменение количества одного из реагирующих веществ за единицу времени в единице реакционного пространства

$$v = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

$C_1$  и  $C_2$ - начальная и конечная концентрации;

$t_1$  и  $t_2$  - начальное и конечное время;

$v$ - скорость химической реакции;





# *Факторы, влияющие на скорость химической реакции*

На то, насколько быстро будет происходить химическое взаимодействие, могут повлиять следующие факторы:

- концентрация веществ;
- природа реагентов;
- температура;
- присутствие катализатора;
- площадь поверхности соприкосновения реагентов;
- давление (для реакций в газовой среде).

*Таким образом, изменяя определённые условия протекания химического процесса, можно повлиять на то, насколько быстро будет протекать процесс.*

# Концентрация реагентов

В процессе химического взаимодействия частицы реагирующих веществ сталкиваются друг с другом. Количество таких совпадений пропорционально числу частиц веществ в объёме реагирующей смеси, а значит и пропорционально молярным концентрациям реагентов.

**Закон действующих масс** описывает зависимость скорости реакции от молярных концентраций веществ, вступающих во взаимодействие.

Для элементарной реакции ( $A + B \rightarrow \dots$ ) данный закон выражается формулой:

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B$$

где  $k$  — константа скорости;  $c_A$  и  $c_B$  — молярные концентрации реагентов,  $A$  и  $B$ .





## Природа реагентов

Так как в процессе взаимодействия разрушаются химические связи реагирующих веществ и образуются новые связи продуктов реакции, то большую роль будет играть характер связей, участвующих в реакции соединений и строение молекул реагирующих веществ.

## Площадь поверхности соприкосновения реагентов

Такая характеристика, как площадь поверхности соприкосновения твёрдых реагентов, на протекание реакции влияет, порой, довольно значительно. Измельчение твёрдого вещества позволяет увеличить площадь поверхности соприкосновения реагентов, а значит и ускорить протекание процесса. Площадь соприкосновения растворимых веществ легко увеличивается растворением вещества.

# Температура реакции

При увеличении температуры энергия сталкивающихся частиц возрастёт, очевидно, что с ростом температуры и сам химический процесс будет ускоряться. Наглядным примером того, как увеличение температуры влияет на процесс взаимодействия веществ, можно считать приведённые в таблице данные.

Таблица 1. Влияние изменения температуры на скорость образования воды ( $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$ )

Температура, °С	Время
18	230 млрд лет
118	230 млн лет
218	230 тыс лет
318	230 лет
418	81 день
518	2 ч
618	7 с

Для количественного описания того, как температура может влиять на скорость взаимодействия веществ используют правило Вант-Гоффа. Правило Вант-Гоффа состоит в том, что при повышении температуры на 10 градусов, происходит ускорение в 2–4 раза.

Математическая формула, описывающая правило Вант-Гоффа, выглядит следующим образом:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \text{ где } \gamma \text{ — температурный коэффициент скорости химической реакции}$$

## Действие катализатора

Катализатором называют вещество, способное ускорять процесс, но не входящее в состав его продуктов. Катализ (ускорение протекания химического превращения) разделяют на · гомогенный, · гетерогенный. Если реагенты и катализатор находятся в одинаковых агрегатных состояниях, то катализ называют гомогенным, если в различных, то гетерогенным. Механизмы действия катализаторов разнообразны и достаточно сложны. Кроме того, стоит отметить, что для катализаторов характерна избирательность действия. То есть один и тот же катализатор, ускоряя одну реакцию, может никак не изменять скорость другой.

## Протекание реакции с катализатором



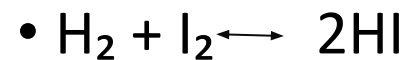
## Давление

Если в превращении участвуют газообразные вещества, то на скорость протекания процесса будет влиять изменение давления в системе. Это происходит потому, что для газообразных реагентов изменение давления приводит к изменению концентрации.

# Обратимые и необратимые процессы

- *Обратимые химические реакции*- реакции, одновременно протекающие в прямом и обратном направлениях в одних и тех условиях.

- Например:



- *Необратимые химические реакции*- реакции, протекающие в одном направлении до полного превращения реагирующих веществ в продукты реакции.

- Например:





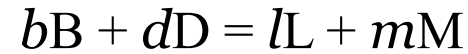
# Химическое равновесие в гомогенных системах



При равенстве энтальпийного и энтропийного факторов  $\Delta H = T\Delta S$   $\Delta G = 0$ , что является термодинамическим условием химического равновесия. Химическое равновесие имеет динамический характер. Скорость реакции (число частиц образующихся в единицу времени в единице объема) в прямом направлении равна скорости реакции в обратном направлении. В этот момент концентрации исходных веществ и продуктов реакции не изменяются во времени и называются равновесными концентрациями. Они обозначаются символом вещества в квадратных скобках.

## 1. Константа химического равновесия

При равновесии химической реакции:

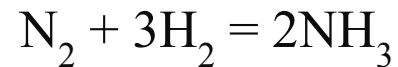


,

где  $p_{p,L}$ ,  $p_{p,M}$ ,  $p_{p,D}$ ,  $p_{p,B}$  – равновесные парциальные давления веществ, а  $[L]$ ,  $[M]$ ,  $[D]$ ,  $[B]$  – равновесные концентрации веществ;  $l$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $b$  - показатели степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

Эти уравнения являются математическими выражениями закона действующих масс, открытого норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге в 1867 г.:  
*отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при  $T = \text{const}$  является величиной постоянной.*

Например, для реакции синтеза аммиака:



закон действующих масс имеет вид:

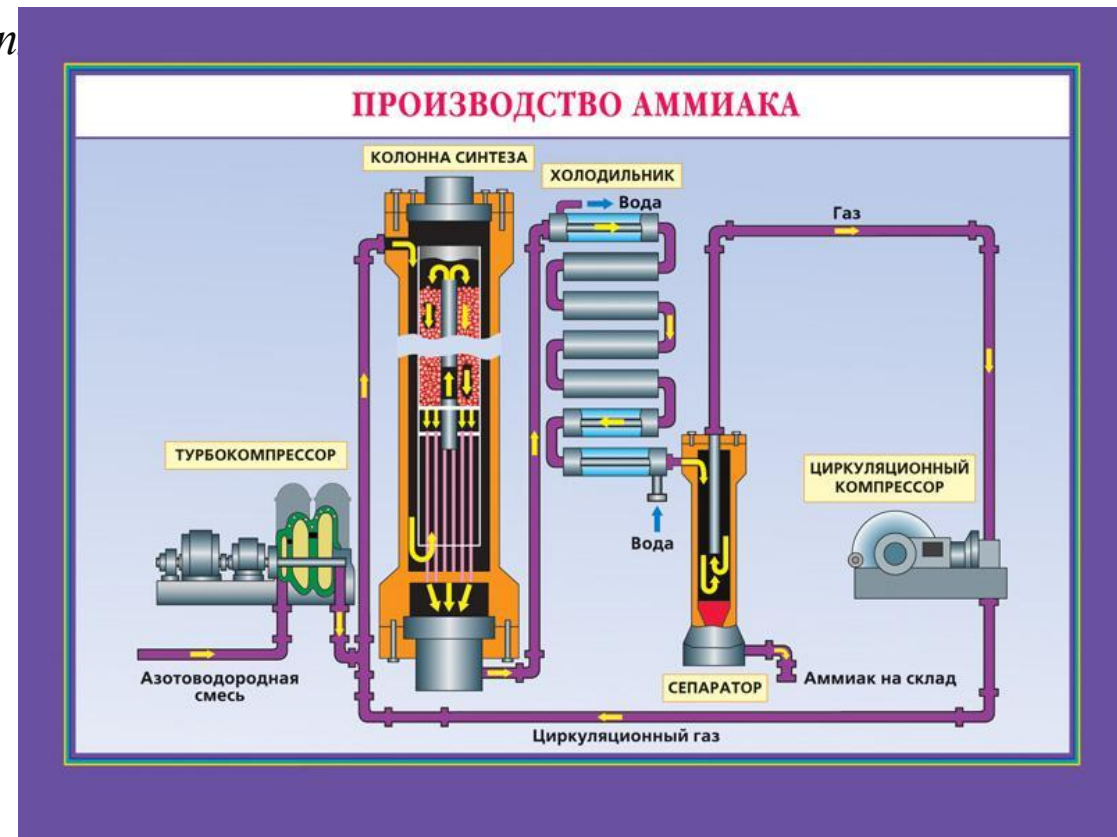
$$K_c = [\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2][\text{H}_2]^3$$

Подставляя выражение константы в уравнения, получаем

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c = -2,3RT \lg K_p,$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -2,3RT \lg K_c.$$

Расчет величины  $\Delta G^0$  химической реакции, можно определить константу химического равновесия. Используя закон действующих масс, можно рассчитать равновесные концентрации реагирующих веществ.





## 2. Влияние температуры на константу равновесия

Из вышеприведенного уравнения следует

$$\ln K_c = -\Delta G^0/RT.$$

Энергия Гиббса процесса имеет значение  $\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$ . Тогда

$$\ln K_c = -\Delta H^0/(RT) + \Delta S^0/R.$$

Если  $\Delta H$  и  $\Delta S$  не зависят от температуры, то производная константы равновесия по температуре будет равна:

$$d(\ln K_c)/dT = \Delta H^0/(RT^2).$$

Это изобара равновесия. Она показывает, что константа равновесия экзотермической реакции уменьшается, а эндотермической реакции возрастает с повышением температуры. С увеличением абсолютного значения энтальпии реакции и уменьшением температуры чувствительность константы равновесия ( $d(\ln K_c)/dT$ ) к изменению температуры повышается.



### 3. Принцип Ле Шателье

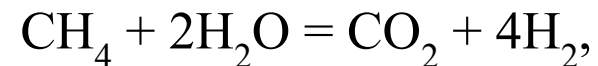
При изменении равновесных концентраций исходных веществ и продуктов реакции путем воздействия на систему происходит смещение химического равновесия. Если увеличиваются равновесные концентрации продуктов реакции, то говорят о смещении равновесия вправо. Если при внешнем воздействии увеличиваются концентрации исходных веществ, то говорят о смещении равновесия влево.

Характер смещения равновесия можно прогнозировать, применяя принцип французского ученого Ле Шателье:

*если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет внешнее воздействие.*

Принцип Ле Шателье следует из закона действующих масс. Если система находится при постоянной температуре, то константа равновесия при внешних воздействиях остается постоянной. Поэтому любое изменение равновесных концентраций веществ должно приводить к такому изменению равновесных концентраций других веществ, чтобы соблюдалось постоянство константы равновесия.

Рассмотрим процесс конверсии метана:



Константа равновесия этого процесса имеет вид:

$$K_c = [\text{CO}_2] [\text{H}_2]^4 / [\text{CH}_4] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$



# Способы смещения химического равновесия

## Влияние давления

Влияние давления определяется знаком изменения объема  $\Delta V$  (или знаком разности числа молей газообразных веществ): для реакций, протекающих с увеличением числа молей ( $\Delta n > 0$ ) увеличение давления не благоприятно. Смещению равновесия реакции вправо способствует снижение давления. Для реакций с уменьшением числа молей ( $\Delta n < 0$ ), целесообразно повышению давления ( $p$ ).

## Влияние инертного газа

Введение инертного газа в систему подобна эффекту уменьшения общего давления ( $p$ ):

- если реакция протекает с уменьшением числа молей ( $\Delta n < 0$ ), разбавление смещает равновесие реакции в сторону исходных веществ.
- если с увеличением числа молей ( $\Delta n > 0$ ), равновесие смещается вправо

## Влияние концентрации

В соответствии с принципом Ле-Шателье: введение избытка исходных веществ вызовет смещение в том направлении, чтобы уменьшить его концентрацию, т.е. вправо; и введение избытка продукта сместит равновесие влево. Увеличивая концентрацию одного из реагентов (более дешевого), можно повысить степень превращения другого (дорогостоящего).

## Влияние температуры

Важное значение имеет тепловой эффект реакции

- повышение температуры процесса всегда благоприятствует накоплению веществ, образующихся в данной реакции с поглощением теплоты, т.е. усиливает эндотермическое направление процесса ( $\Delta H > 0$ )
- понижение температуры усиливает экзотермическое направление ( $\Delta H < 0$ ). При изменении температуры процесса равновесие смещается в направлении, для которого изменение энтропии имеет тот же знак, что и изменение температуры  $\Delta T$ .



# Ионное произведение воды

Вода является слабым амфолитом ( может быть донором и акцептором ), слабо диссоциирует.

Это простая форма записи , которая используется в специальной литературе, или в "быстрых" записях Ион  $[H^+]$ , в водном растворе не существует в свободном состоянии, корректнее будет записать: Однако, чаще используют первый вариант записи для упрощения.

где:

- $[H_3O^+]$ -ион гидроксония(катион)
- $[H^+]$  — концентрация ионов (протонов);
- $[OH^-]$  — концентрация гидроксид-ионов;
- $[H_2O]$  — концентрация воды (в молекулярной форме) в воде;

Концентрация молекул воды, учитывая её малую степень диссоциации, величина практически постоянная и составляет  $(1000 \text{ г/л})/(18 \text{ г/моль}) = 55,56 \text{ моль/л}$ .

При 20 - 25 °С константа диссоциации воды равна  $1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}$ . Так как вода является слабым электролитом ( амфолитом ), можно записать для неё константу диссоциации из , непосредственно - диссоциации воды

Обозначим произведение  $K \cdot [H_2O] = K_b = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л} \cdot 55,56 \text{ моль/л} = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2 = [H^+] \cdot [OH^-]$  (при 25 °С).

Константа  $K_b$ , равная произведению концентраций протонов и гидроксид-ионов, называется ионным произведением воды. Она является постоянной не только для чистой воды, но также и для разбавленных водных растворов веществ. С повышением температуры диссоциация воды увеличивается, следовательно, растёт и  $K_b$ , при понижении температуры — наоборот.

# Водородный и гидроксильный показатели: pH и pOH



**Среда водных растворов** – определяется соотношением концентраций двух ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , которые всегда присутствуют в воде и в водном растворе любого вещества.

1) *нейтральная среда* :

для чистой воды концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов, так как из одного моля воды образуется один моль ионов  $H^+$  и один моль ионов  $OH^-$ . Следовательно, концентрация этих ионов при  $22^\circ C$   $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л.

2) *кислая среда*:

если к чистой воде добавить кислоты, то  $[H^+] > [OH^-]$  и  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л.

3) *щелочная среда*:

если к воде добавить щелочи, то  $[H^+] < [OH^-]$  и  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л.

Чтобы избежать неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов принято выражать через водородный показатель и обозначать символом pH.



**Водородным показателем pH** называют десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ или } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}},$$

где  $[\text{H}^+]$  – концентрация ионов водорода, моль/л.

Понятие «водородный показатель» было введено датским химиком Серенсеном в 1909 г.: буква «р» – начальная буква датского слова *potenz* – математическая степень, буква Н – символ водорода.

С помощью pH реакция растворов характеризуется так: нейтральная  $\text{pH}=7$ , кислая  $\text{pH}<7$ , щелочная  $\text{pH}>7$





Аналогично концентрацию  $\text{OH}^-$ -ионов можно выразить через показатель гидроксид-ионов  $\text{pOH}$ : **гидроксильным показателем  $\text{pOH}$**  называют десятичный логарифм концентрации гидроксильных ионов, взятый с обратным знаком:

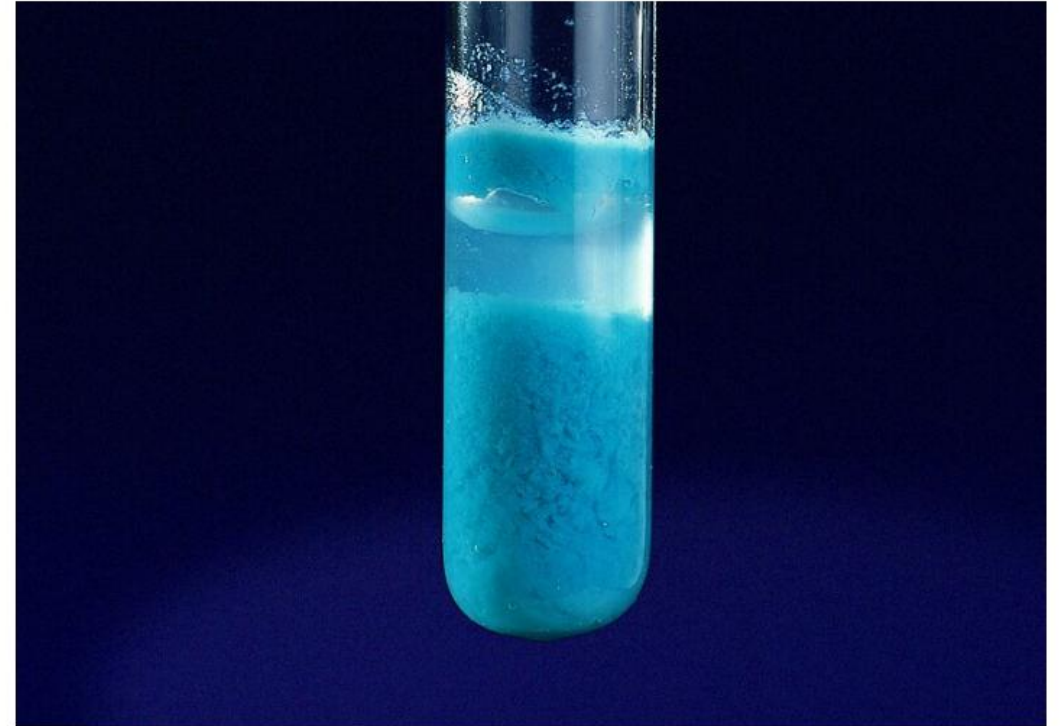
$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \text{ или } [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}},$$

где  $[\text{OH}^-]$  – концентрация гидроксид-ионов, моль/л.

С помощью  $\text{pOH}$  реакция растворов характеризуется так:

нейтральная  $\text{pOH}=7$ , кислая  $\text{pOH}>7$ , щелочная  $\text{pOH}<7$

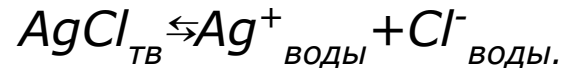
## Гидроксид меди (II)





**Произведение растворимости** – величина, количественно характеризующая способность электролита растворяться в насыщенном растворе при данной температуре и произведение концентраций ионов есть величина постоянная.

Растворение твердого вещества в воде останавливается тогда, когда образуется насыщенный раствор, т.е. устанавливается равновесие между твердым веществом и частицами того же вещества, находящимися в растворе. Например, в насыщенном растворе хлорида серебра наблюдается равновесие:



И константа равновесия может быть записана следующим образом:

$$K = [Ag^+] \cdot [Cl^-].$$

А не так:

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]}.$$

Скорости 2х противоположных направленных процессов – растворения и кристаллизации – пропорциональны площади поверхности твердого вещества. При достижении равновесия площади поверхности взаимно сокращаются. Поэтому именно эти концентрации записываются в выражении для константы равновесия.

Поэтому произведение растворимости ПР будет выглядеть так:

$$ПР_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-].$$

# Произведения растворимости некоторых соединений

Соединения	ПР	Соединения	ПР
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	CaCO <sub>3</sub>	$5,0 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	SrCO <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-9}$
AgI	$1,0 \cdot 10^{-16}$	HgS	$\sim 10^{-52}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-20}$	CuS	$3,2 \cdot 10^{-38}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-17}$	Cu <sub>2</sub> S	$2,0 \cdot 10^{-48}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$5,0 \cdot 10^{-33}$	CuCl	$3,2 \cdot 10^{-7}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,5 \cdot 10^{-9}$	CuBr	$5,9 \cdot 10^{-9}$
CaSO <sub>4</sub>	$2,4 \cdot 10^{-5}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
PbSO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-8}$	BaCrO <sub>4</sub>	$8,5 \cdot 10^{-11}$
SrSO <sub>4</sub>	$7,6 \cdot 10^{-7}$	PbCrO <sub>4</sub>	$2,0 \cdot 10^{-16}$



Произведение растворимости для данного соединения можно определить по результатам измерения его растворимости и наоборот.

Рассмотрим пример расчета: необходимо вычислить растворимость  $AgCl$ . Обозначим искомую растворимость хлорида серебра через  $s$ , тогда равновесные концентрации также будут равны  $s$ :

$$[Ag^+] = [Cl^-] = [AgCl] = s.$$

Тогда:

$$IP = s \cdot s = s^2.$$

$$s^2 = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 / \text{л}^2; s = 1,30 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / \text{л},$$

или  $s = 1,30 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / \text{л} \cdot 143,5 \text{ г} = 1,86 \cdot 10^{-4} \text{ г} / \text{л}.$

Значение **IP** – произведение равновесных концентраций ионов.