



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, °C	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



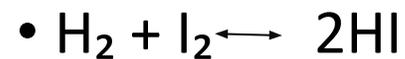
Давление

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:



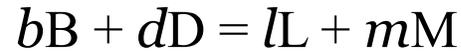
Химическое равновесие в гомогенных системах



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:

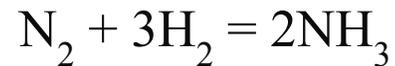


,

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:

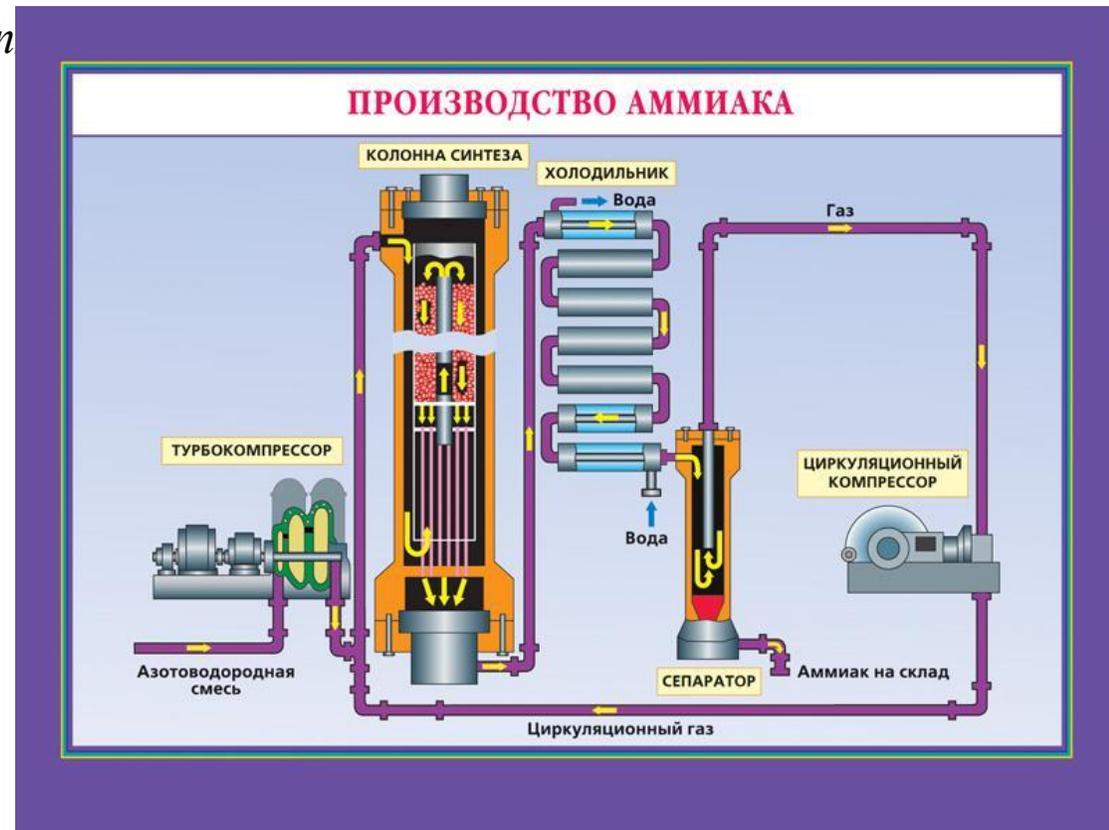
$$K_c = [\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2][\text{H}_2]^3$$

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 ΔG^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 ΔH и ΔS 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

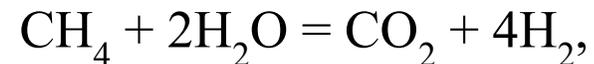
При изменении равновесных концентраций исходных веществ и продуктов реакции путем воздействия на систему происходит смещение химического равновесия. Если увеличиваются равновесные концентрации продуктов реакции, то говорят о смещении равновесия вправо. Если при внешнем воздействии увеличиваются концентрации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

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 ΔT .



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 OH^- -ионов можно выразить через показатель гидроксид-ионов pOH : **гидроксильным показателем 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 pOH реакция растворов характеризуется так:

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

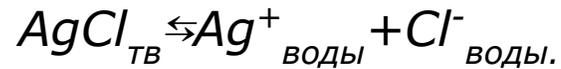
Гидроксид меди (II)





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



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.