

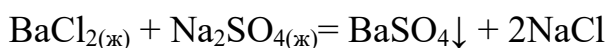
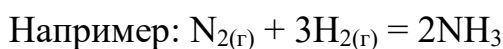
Работа № 7

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Скорость химической реакции показывает изменение количества одного из веществ в реакции в единицу времени.

При расчете скорости реакции необходимо учитывать условия ее протекания, а именно, идет ли реакция в объеме реакционной системы, как в случае *гомогенных реакций* или на границе раздела фаз, в случае *гетерогенных реакций*. Напомним:

Гомогенные реакции – реакции между веществами, находящимися в одинаковых фазовых состояниях, за исключением твердых.



Гетерогенные реакции – реакции между веществами, находящимися в разных агрегатных состояниях.



Расчет скорости для этих типов реакций осуществляют по формулам:

для гомогенной реакции:

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta t}$$

или

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

для гетерогенной реакции:

$$v_{\text{гет}} = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

в этих формулах: Δn – изменение количества одного из веществ в реакции, моль;

Δt – промежуток времени реакции, с;

$\Delta c = \Delta n/V$ – изменение концентрации реагирующего вещества, моль/л;

V – объем реакционной системы, л либо м^3 ;

S – поверхность соприкосновения фаз, м^2 .

Знак «–» в формулах используется в случае, если расчет ведут по концентрациям *исходных* веществ, которые уменьшаются в ходе реакции, а знак «+» в случае, если рассматриваются концентрации *продуктов* реакции, которые увеличиваются в ходе реакции (скорость реакции всегда положительна).

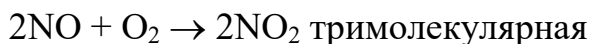
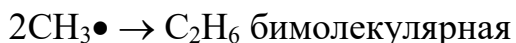
В системе СИ единицами измерения скорости реакции являются: моль·м⁻³·с⁻¹ или моль·л⁻¹·с⁻¹ (для гомогенных реакций) и моль·м⁻²·с⁻¹ (для гетерогенных реакций).

Химические реакции бывают простые и сложные.

Простая реакция – реакция, протекающая в одну стадию, элементарный акт взаимодействия частиц. В элементарной реакции может участвовать либо одна частица (реакция распада), либо две, либо (очень редко) три частицы. Т.е. в простой реакции одновременно могут участвовать не более трех частиц.

Число частиц, участвующих в элементарном акте реакции, называется *молекулярностью*. Реакции бывают мономолекулярными, бимолекулярными и тримолекулярными.

Примеры *простых* реакций:



Сложная реакция включает в себя несколько различных стадий, приводящих к конечным продуктам. Сложные реакции бывают параллельными (одновременно идет несколько реакций) или последовательными (через образование промежуточных продуктов).

Простые реакции встречаются достаточно редко. Чаще реакции бывают сложными, и символизирующие их уравнения отражают лишь конечный итог химических превращений.

Скорость химических реакций зависит от:

- природы реагирующих веществ
- концентрации реагирующих веществ
- давления (в газовых реакциях)
- температуры
- катализатора
- от среды (для реакций в растворе)
- от площади поверхности соприкосновения (для гетерогенных реакций)

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

В 1867 г. К. Гульдбергом и П. Вааге был сформулирован **закон действующих масс (ЗДМ)**:

Скорость простой химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам (коэффициентам в уравнении реакции).

Для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$,

протекающей в одну стадию, математическое выражение ЗДМ примет вид:

$$v = k[A]^a[B]^b$$

здесь k – константа скорости реакции;

$[A]$, $[B]$ – концентрации реагирующих веществ;

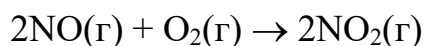
a , b – коэффициенты в уравнении реакции.

Константа скорости k зависит от температуры и природы реагирующих веществ. Физический смысл константы скорости: она равна скорости реакции, если концентрации реагирующих веществ – 1 моль/л.

В том случае, когда одно из реагирующих веществ находится в твердом агрегатном состоянии (т.е. реакция гетерогенная), концентрация этого твердого вещества *не учитывается* в уравнении ЗДМ.

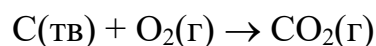
Закон действующих масс для:

гомогенной реакции:



$$v = k[NO]^2[O_2]$$

гетерогенной реакции:



$$v = k[O_2]$$

Подчеркнем, что ЗДМ выполняется только для простых реакций. Для сложных реакций зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ приобретает вид:

$$v = k[A]^m[B]^n$$

где числа m , n – так называемые *порядки* реакции по веществу А и В. Порядок реакции определяют экспериментальным путем.

Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье

Все реакции делятся на практически *необратимые* (протекающие в одном направлении) и *обратимые* (протекающие как в прямом, так и в обратном направлении). Обратимые реакции не идут до конца, в реакционной смеси присутствуют как исходные вещества, так и продукты реакции.

Пределом протекания обратимых реакций при заданных условиях является достижение состояния химического равновесия.

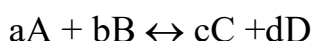
Химическое равновесие – состояние системы реагирующих веществ, при котором скорость прямой и обратной реакций равны. Химическое равновесие является динамическим. Это значит, что в системе идут и прямая, и обратная реакции, но, так как их скорости равны, концентрации исходных веществ и продуктов остаются неизменными. Эти концентрации называются равновесными.

В состоянии равновесия концентрации веществ постоянны при постоянных внешних условиях. Если же внешние условия изменить, то происходит смещение равновесия в сторону прямой или обратной реакции, после чего устанавливается новое равновесие, но уже с другими равновесными концентрациями.

Любое равновесие характеризуется с помощью константы равновесия.

Константа равновесия – отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Для реакции



выражение для константы равновесия будет иметь вид:

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

где [A], [B], [C], [D] – равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции.

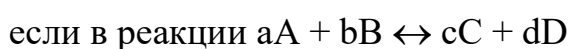
Константа равновесия – мера глубины протекания процесса, показывает степень превращения исходных веществ в продукты. Если в состоянии равновесия преобладают продукты (С и D), константа равновесия больше 1. Если же в системе преобладают исходные вещества, то значение константы меньше 1.

Оценить направление смещения равновесия при изменении внешних условий можно с помощью **принципа Ле-Шателье**.

При изменении внешних условий (температура, концентрация веществ, давление) равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая уменьшает это внешнее воздействие.

Изменение **концентрации** веществ, участвующих в реакции, влияет на состояние равновесия следующим образом. Если к равновесной системе добавить один из ее компонентов (т.е. увеличить его концентрацию), то по принципу Ле-Шателье равновесие сдвинется в сторону уменьшения количества этого компонента. Если уменьшить количества какого-либо участника реакции, то произойдет смещение равновесия в сторону образования этого вещества.

Например,



увеличить концентрацию вещества А, то равновесие сместится в сторону реакции, уменьшающей концентрацию вещества А, т.е. в сторону прямой реакции, вправо. Если увеличить концентрацию продукта реакции

(например, вещества D), равновесия сместится в сторону расходования вещества D, т.е. влево, в сторону обратной реакции.

Таким образом, увеличение концентрации исходных веществ и уменьшение концентраций продуктов смещает равновесие вправо, а уменьшение концентраций исходных веществ и увеличение концентраций продуктов – влево.

Для определения смещения равновесия под влиянием **температуры**, необходимо знать тепловой эффект реакции. Если реакция экзотермическая $aA + bB \leftrightarrow cC + dD + Q$ ($\Delta H < 0$),

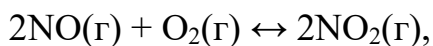
то увеличение температуры сместит равновесие в сторону обратной эндотермической реакции. Уменьшение температуры приведет к смещению равновесия вправо.

Таким образом, если прямая реакция является экзотермической, то при повышении температуры равновесие смещается влево, при понижении – вправо. Если реакция эндотермическая, то смещению вправо способствует повышение температуры, а смещению влево – ее понижение.

Давление влияет на состояние равновесия только в том случае, если в реакции участвуют газообразные вещества и их количество в ходе реакции изменяется. Изменение давления определяют по количеству молей газообразных веществ в левой и правой частях уравнения. Если число молей газообразных веществ больше в продуктах, чем в реагентах, то давление в системе растёт, если меньше – уменьшается. В случае постоянства числа молей газов в реакционной системе изменение давления не скажется на смещении химического равновесия.

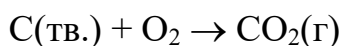
Увеличение давления смещает равновесие в направлении уменьшения общего количества молей газообразных веществ, т.е. в направлении понижения давления. Понижение давления смещает равновесие в сторону увеличения количества газообразных веществ.

Например, реакция:



в которой из 3 молей газов образуется 2 моля, идет с уменьшением давления в прямом направлении (прямая реакция) и с повышением давления в обратном направлении (обратная реакция). Изменение давления в реакционной системе в сторону его повышения сместит равновесие вправо. Если же давление в системе понизить, то равновесие рассматриваемой реакции сместится влево.

Для реакции:



изменение давления не приводит к смещению химического равновесия (число молей газов в правой и левой части уравнения одинаковы).