

Министерство образования Республики Беларусь

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы

Специальность: Производство продукции и организ. обществ.питания

Группа:СЗС-ППООП-172

Дисциплина:Химия

РЕФЕРА

Т

Тема:Скорость химических реакций. Химическое равновесие.

Проверил: _____

Выполнил: _____

г. Гродно, 2018 г.

Скорость химической реакции и химическое равновесие

Скоростью химической реакции называется изменение концентрации веществ в ходе реакции в единицу времени:

$$V = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

Кинетическое уравнение реакции:

$$V = k \cdot [A] \cdot [B] \text{ – выражение ЗДМ}$$

Для обратимой реакции $A + B \leftrightarrow C + D$ в соответствии с ЗДМ

$$\overset{V}{V} = \overset{V}{k} \cdot [A] \cdot [B] \quad \overset{V}{V} = \overset{V}{k} \cdot [C] \cdot [D]$$

Тогда в момент равновесия
$$K = \frac{\overset{V}{k}}{k} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Концентрационная константа равновесия

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD \quad K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Основные положения теории растворов электролитов.

Процесс электролитической диссоциации изображают химическими уравнениями, например:



Степень электролитической диссоциации

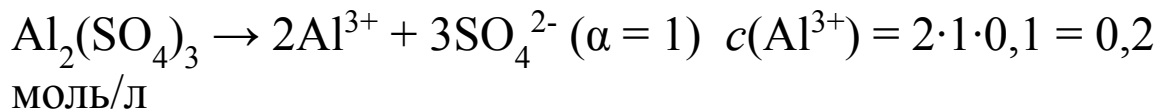
$$\alpha = \frac{C_{\text{дисс}}}{C_{\text{исх}}} \quad \alpha(\%) = \frac{C_{\text{дисс}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%$$

По способности к диссоциации электролиты разделяют на 3 группы:

- 1. сильные электролиты ($\alpha = 1$)***
- 2. слабые электролиты ($\alpha < 1$)***
- 3. электролиты средней силы.***

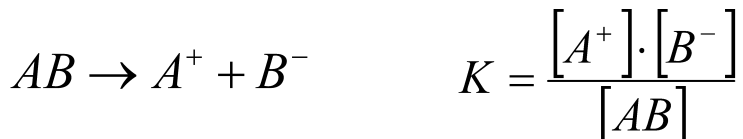
Общая концентрация ионов в растворе c_i

$$c_i = m \cdot \alpha \cdot C$$

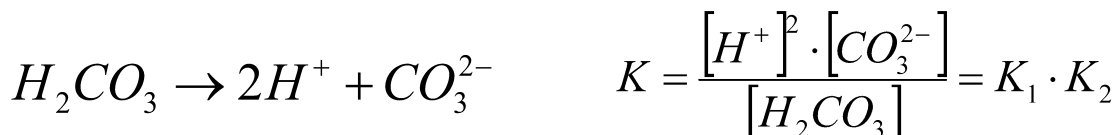
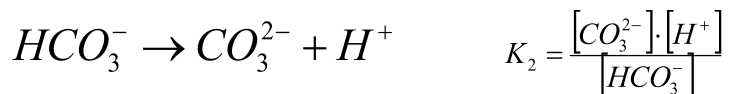
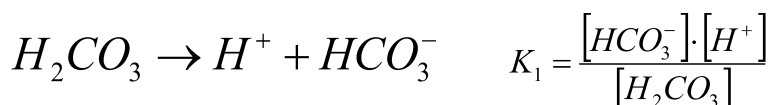
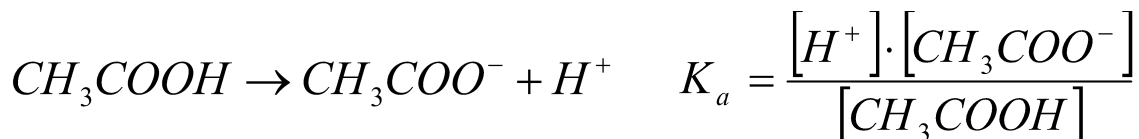


$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 3 \cdot 1 \cdot 0,1 = 0,3 \text{ МОЛЬ/Л}$$

Константа диссоциации слабого электролита



Константа равновесия, отвечающая диссоциации слабого электролита, называется константой диссоциации



Закон разбавления Оствальда

$$K = \frac{(c \cdot \alpha)^2}{c \cdot (1 - \alpha)} \quad K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c$$

$$\alpha \leq 1 \quad K = \alpha^2 \cdot c \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$$

При разбавлении степень диссоциации увеличивается

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i$$

a_i – активность данного иона

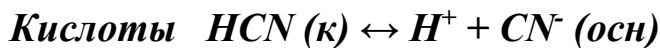
γ_i – коэффициент активности иона ($\gamma_i \leq 1$)

Ионная сила раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

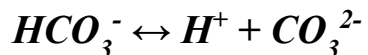
Кисотно-основные равновесия в водных растворах

- В соответствие с протолитической теорией Бренстеда и Лоури все частицы, способные при ионизации **отщеплять протон**, называются **кислотами**, все частицы, способные **присоединять протон** – **основаниями**.



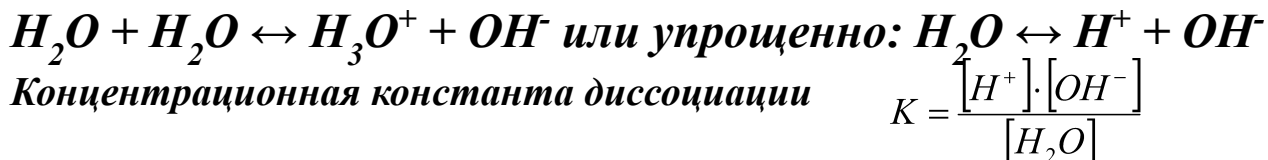
Такие кислоты и основания, находящиеся в кислотно-основном равновесии, называются **сопряженными**, то есть HCN и CN^- – сопряженные кислота и основание, аммиак и ион аммония – сопряженные основание и кислота.

Амфолит (амфотерное вещество)



Кисотно-основные равновесия в водных растворах

согласно современным представлениям в воде осуществляется протолитическое равновесие – автопротолиз воды:



При температуре 298 К (25°С) значение $K = 1,6 \cdot 10^{-16}$, а молярная концентрация воды в чистой воде

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{V} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot V} = \frac{1000\text{г}}{18\text{г/моль} \cdot 1\text{л}} = 55,55 \text{ моль/л}$$

$$K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Величина K_w называется константа автопротолиза воды или ионное произведение воды. При повышении температуры степень ионизации воды увеличивается и значение константы автопротолиза растет.

Кисотно-основные равновесия в водных растворах

$$-\lg K_w = -\lg[\text{H}^+] + -\lg[\text{OH}^-] \quad pK_w = p\text{H} + p\text{OH} = 14$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \quad p\text{H} = 7, \text{ нейтральная среда}$$

$$[\text{H}^+] \gg 10^{-7} \quad p\text{H} < 7, \text{ кислая среда}$$

$$[\text{H}^+] \ll 10^{-7} \quad p\text{H} > 7, \text{ щелочная среда}$$

Для контроля за кислотностью среды при проведении химических реакций используют кислотно-основные индикаторы

Каждый индикатор характеризуется интервалом перехода окраски (ИПО), который зависит от природы индикатора, и представляет собой область рН, в которой происходит изменение окраски индикатора.

ИПО для некоторых индикаторов

<i>Индикатор</i>	<i>ИПО</i>	<i>Изменение окраски</i>
Метиловый оранжевый (метилоранж)	3,0 ÷ 4,4	красный – желтый
Метиловый красный (метилрот)	4,2 ÷ 6,2	красный – желтый
Лакмус	6,0 ÷ 8,0	красный – синий
Фенолфталеин	8,0 ÷ 10,0	бесцветный - красный

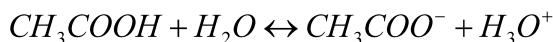
Действие одноименных ионов

- **Степень диссоциации слабого электролита понижается при введении в раствор какого-либо сильного электролита, содержащего одноименный с ним ион.**



$$K = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3] \cdot [H_2O]}$$

- ***Свойства некоторых растворов сохранять практически постоянную концентрацию ионов водорода при добавлении небольших количеств кислоты, щелочи, а также при разбавлении, называют буферным действием, а растворы, которые обладают таким свойством – буферными растворами.***
- ***ацетатный буферный раствор – смесь уксусной кислоты и ацетата натрия, аммонийный буферный раствор – смесь аммиака и хлорида аммония.***



Буферные растворы

- *Количественной характеристикой способности буферного раствора поддерживать заданную величину рН является буферная емкость, под которой понимают количество молей сильной кислоты или сильного основания, прибавление которого к 1 л буферного раствора изменяет его рН на единицу.*

Протолитические равновесия в растворах солей (гидролиз солей).

- *Гидролиз солей* – это взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды (ионами H^+ и OH^- , возникающими при диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$), в результате которого образуются малодиссоциированные соединения (слабые кислоты и слабые основания).
- *Реакция гидролиза процесс обратимый и в растворе устанавливается химическое равновесие между продуктами реакции и исходным соединением, которое характеризуется соответствующей константой равновесия – константой гидролиза K_h .*

Гидролиз солей

- *Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза h , которая равна отношению числа прогидролизовавшихся частиц $n_{\text{гидр}}$ к общему числу исходных ионов $n_{\text{исх}}$ и численно выражается в долях единицы или процентах(%):*

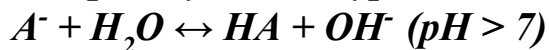
$$h = \frac{\eta_{\text{гидр.}}}{\eta_{\text{исх.}}} \quad h(\%) = \frac{\eta_{\text{гидр.}}}{\eta_{\text{исх.}}} \cdot 100\%$$

Степень гидролиза увеличивается с уменьшением концентрации гидролизующейся соли (разбавлением) и с ростом температуры (нагревание).

Гидролизу в водных растворах подвергаются соли, содержащие катионы слабых оснований и анионы слабых кислот.

1. Гидролиз солей, содержащих катион сильного основания и анион слабой одноосновной кислоты (МА). Такие соли нацело диссоциируют в водном растворе с образованием катиона сильного основания M^+ и аниона слабой кислоты A^- : $MA \rightarrow M^+ + A^-$

Анион слабой кислоты гидролизуеться по уравнению:



$$K = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-] \cdot [H_2O]} \quad K \cdot [H_2O] = K_h = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

$$K_h = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

При этом, чем слабее образующаяся в результате гидролиза кислота (меньше K_a), тем более сильным основанием является анион этой кислоты и тем в большей степени идет гидролиз.

$HCOOK, CH_3COONa, KNO_2, NaF, LiClO, KCN, C_6H_5ONa$

2. Гидролиз солей, содержащих катион слабого однокислотного основания и анион сильной кислоты (ВХ). Такие соли нацело диссоциируют в водном растворе с образованием катиона слабого основания B^+ и аниона сильной кислоты X^- :



Катион слабого основания гидролизуеться по уравнению:



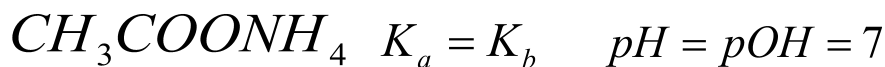
$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

$NH_4Cl, AgNO_3$, соли органических аминов (например, $CH_3NH_3NO_3$, $(C_2H_5)_2NH_2Cl, C_6H_5NH_3Cl$ и др.).

Гидролиз солей

3. Гидролиз солей, содержащих катион слабого однокислотного основания и анион слабой одноосновной кислоты (ВА). Гидролиз такого типа солей происходит с участием обоих ионов, входящих в состав соли:



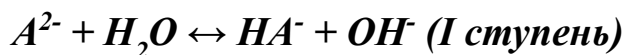


$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$



4. Гидролиз солей, содержащих катион сильного одноосновного основания и анион слабой многоосновной кислоты (M_2A).

Соли M_2A нацело диссоциируют в водном растворе с образованием катиона сильного основания M^+ и аниона слабой двухосновной кислоты A^{2-} , который гидролизуется ступенчато по уравнениям:



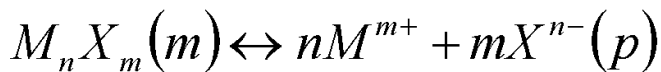
Гидролиз солей

$$K_{h1} = \frac{[HA^-] \cdot [OH^-]}{[A^{2-}]} = \frac{[HA^-] \cdot [OH^-]}{[A^{2-}]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$K_{h2} = \frac{[H_2A] \cdot [OH^-]}{[HA^-]} = \frac{[H_2A] \cdot [OH^-]}{[HA^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

Так как $K_{a1} > K_{a2}$, то $K_{h1} > K_{h2}$
 $Na_2S, K_2CO_3, Na_2SO_3, Na_2C_2O_4$
 $K_3PO_4, Na_3AsO_4, Na_3SbO_3$

Произведение растворимости



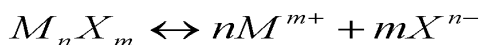
$$K_S^o = \frac{a(M^{m+})^n \cdot a(X^{n-})^m}{a(M_n X_m (m))} \quad \text{- термодинамическое произведение растворимости (ПР)}$$

$$K_S^o = a(M^{m+})^n \cdot a(X^{n-})^m = \gamma_M^n \cdot [M^{m+}]^n \cdot \gamma_X^m \cdot [X^{n-}]^m = \gamma_M^n \cdot \gamma_X^m \cdot K_S$$

$$K_S = [M^{m+}]^n \cdot [X^{n-}]^m = \frac{K_S^o}{\gamma_M^n \cdot \gamma_X^m} \quad \text{- концентрационное произведение растворимости (ПР)}$$

Правило произведения растворимости: произведение активностей ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, в насыщенном растворе малорастворимого электролита есть величина постоянная для данного растворителя, температуры, давления.

Произведение растворимости



$$[M^{m+}] = nS$$

$$[X^{n-}] = mS$$

$$K_S = [M^{m+}]^n \cdot [X^{n-}]^m = (nS)^n \cdot (mS)^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{m+n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{n^n \cdot m^m}}$$

Растворимость зависит

- 1. от природы малорастворимого соединения,***
- 2. природы растворителя,***
- 3. температуры,***
- 4. давления,***
- 5. присутствия в растворе других электролитов (как имеющих, так и не имеющих одноименные ионы с данным малорастворимым соединением),***
- 6. а также различных веществ, вступающих с ионами осадка в реакции нейтрализации, комплексообразования и другие химические реакции.***

Произведение растворимости

Произведение растворимости является одной из основных характеристик малорастворимых электролитов и по значению ПР:

- 1. можно рассчитать условия осаждения;***
- 2. определить растворимость данного осадка в данных условиях;***
- 3. выяснить какой осадок будет выпадать первым.***

Из всего сказанного вытекают два следствия:

I. а) Если произведение концентрации ионов (ИП) меньше величины произведения растворимости (ПР), то раствор ненасыщен относительно данного труднорастворимого соединения и осадок не образуется;

б) если произведение концентрации ионов (ИП) равно произведению растворимости (ПР), то раствор насыщен относительно данного труднорастворимого соединения; в растворе наступает подвижное равновесие и осадок не выпадает;

в) Если произведение концентрации ионов (ИП) больше произведения растворимости (ПР), то раствор пересыщен относительно данного труднорастворимого соединения и осадок образуется. Осадок выделяется до тех пор, пока не будет достигнута величина ПР.

II. Из двух труднорастворимых соединений в первую очередь выпадет в осадок тот, чье произведение растворимости (ПР) будет наименьшим.