Министерство образования Республики Беларусь

Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы

Специальность: Производство продукции и организ. обществ.питания

Группа:С3С-ППООП-172

Дисциплина:Химия

РЕФЕРАТ

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 = к·[A]·[B] – выражение ЗДМ

Для обратимой реакции A + B ↔ C + D в соответствии с ЗДМ

$$\vec{V} = \vec{k}\cdot[A]\cdot[B] \qquad \vec{V} = \vec{k}\cdot[C]\cdot[D]$$

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

Концентрационная константа равновесия

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

Основные положения теории растворов электролитов.

Процесс электролитической диссоциации изображают химическими уравнениями, например:

$$HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$$

Степень электролитической диссоциации

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

По способности к диссоциации электролиты разделяют на 3 группы:

1. сильные электролиты (α = 1)

2. слабые электролиты (α < 1)

3. электролиты средней силы.

Общая концентрация ионов в растворе c_i

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

$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$ ($\alpha = 1$) $c(Al^{3+}) = 2 \cdot 1 \cdot 0{,}1 = 0{,}2$ моль/л

$c(SO_4^{2-}) = 3 \cdot 1 \cdot 0{,}1 = 0{,}3$ моль/л

Константа диссоциации слабого электролита

$$AB \rightarrow A^+ + B^- \qquad K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

Константа равновесия, отвечающая диссоциации слабого электролита, называется константой диссоциации

$$CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+ \qquad K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad K_1 = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+ \qquad K_2 = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HCO_3^-]}$$

$$H_2CO_3 \rightarrow 2H^+ + CO_3^{2-} \qquad K = \frac{[H^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} = K_1 \cdot K_2$$

Закон разбавления Оствальда

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

$$\alpha \le 1 \qquad K = \alpha^2 \cdot c \qquad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$$

При разбавлении степень диссоциации увеличивается

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i$$

a_i ***– активность данного иона***

γ_i ***– коэффициент активности иона*** $(\gamma_i \le 1)$

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

Кислотно-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.***

Кислоты HCN (к) $\leftrightarrow H^+ + CN^-$ (осн)

HS^- (к) $\leftrightarrow H^+ + S^{2-}$ (осн)

Основания CN^- (осн) $+ H^+ \leftrightarrow HCN$ (к)

NH_3 (осн) $+ H^+ \leftrightarrow NH_4^+$ (к)

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)

$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$

$HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3$

Кислотно-основные равновесия в водных растворах

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

$H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ или упрощенно: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$

Концентрационная константа диссоциации $K = \dfrac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]}$

При температуре 298 К (25^0С) значение $K = 1{,}6 \cdot 10^{-16}$ ***, а молярная концентрация воды в чистой воде***

$$[H_2O] = \frac{n(H_2O)}{V} = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)\cdot V} = \frac{1000г}{18г/моль \cdot 1л} = 55{,}55моль/л$$

$$K_W = K\cdot[H_2O] = [H^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$$

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

Кислотно-основные равновесия в водных растворах

$$-\lg K_W = -\lg[H^+] + -\lg[OH^-] \qquad pK_W = pH + pOH = 14$$

$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ ***pH = 7, нейтральная среда***

$[H^+]$ 10^{-7} ***pH < 7, кислая среда***

$[H^+]$ 10^{-7} ***pH > 7, 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 pH, в которой происходит изменение окраски индикатора.

ИПО для некоторых индикаторов

Индикатор	***ИПО***	***Изменение окраски***
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 одноименнных ионов

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

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

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

- ***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.***

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$
$$CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$$

Буферные растворы

- ***Количественной характеристикой способности буферного раствора поддерживать заданную величину pH является буферная емкость, под которой понимают количество молей сильной кислоты или сильного основания, прибавление которого к 1 л буферного раствора изменяет его pH 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 $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$), 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 прогидролизровавшихся частиц $n_{гидр}$ к общему числу исходных ионов $n_{исх}$ и численно выражается в долях единицы или процентах(%):***

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

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. <u>Гидролиз солей, содержащих катион сильного основания и анион слабой одноосновной кислоты (МА)</u>. 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 гидролизуется по уравнению:

$$A^- + H_2O \leftrightarrow HA + OH^- \ (pH > 7)$$

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

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

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

$$BX \rightarrow B^+ + X^-$$

Катион слабого основания гидролизуется по уравнению:

$$B^+ + H_2O \leftrightarrow BOH + H^+ \ (pH < 7)$$

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

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

$$B^+ + A^- + H_2O \leftrightarrow BOH + HA$$

$$CH_3COONH_4 \quad K_a = K_b \qquad pH = pOH = 7$$

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

NH_4CN, NH_4ClO, $AgNO_2$, CH_3COONH_4, $C_6H_5NH_3F$ и др.

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

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:

$A^{2-} + H_2O \leftrightarrow HA^- + OH^-$ (I ступень)

$HA^- + H_2O \leftrightarrow H_2A + OH^-$ (II ступень) pH > 7

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

$$M_nX_m(m) \leftrightarrow nM^{m+} + mX^{n-}(p)$$

$$K_S^o = \frac{a\left(M^{m+}\right)^n \cdot a\left(X^{n-}\right)^m}{a\left(M_nX_m(m)\right)}$$

- термодинамическое произведение растворимости (ПР)

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

$$K_S = \left[M^{m+}\right]^n \cdot \left[X^{n-}\right]^m = \frac{K_S^o}{\gamma_M^n \cdot \gamma_X^m}$$

- 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

$$M_nX_m \leftrightarrow nM^{m+} + mX^{n-}$$

$$\left[M^{m+}\right] = nS$$

$$\left[X^{n-}\right] = mS$$

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

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

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.