

Тема 1.5. Химические реакции.

Классификация реакций

Химические реакции - явления, при которых происходит разрыв одних и образование других химических связей. При этом из одних химических веществ получаются другие вещества (или другое вещество).

По изменению состава веществ реакции делятся на

1. Реакции, при которых не происходит изменение состава веществ

а) аллотропные превращения: $C(\text{графит}) \rightleftharpoons C(\text{алмаз})$; $O_2 \rightleftharpoons O_3$ и др.

б) реакции изомеризация: $NH_4OCN \rightleftharpoons (NH_2)_2CO$; $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ и др.

2. Реакции, при которых происходит изменение состава веществ - все остальные реакции.

а) реакции соединения: $S + O_2 = SO_2$; $CaO + CO_2 = CaCO_3$; $C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$ и т. п.

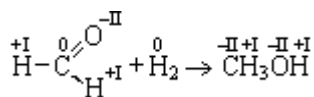
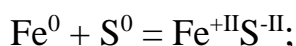
п.

б) реакции разложения: $2HgO = 2Hg + O_2$; $MgCO_3 = MgO + CO_2$; $C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$ и т. п.

в) реакции замещения: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$; $CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$; $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$ и др.

г) реакции обмена: $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$; $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$; $HCOOH + CH_3OH = HCOOCH_3 + H_2O$; и другие, более сложные, реакции.

По изменению степени окисления реакции делятся на реакции, протекающие с изменением степени окисления (окислительно-восстановительные реакции, ОВР):



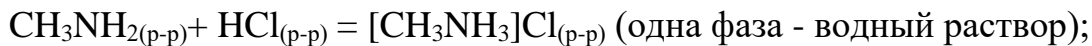
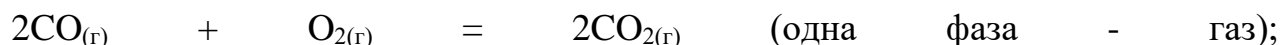
и реакции, протекающие без изменения степени окисления.

По изменению внутренней энергии (по тепловому эффекту реакции) реакции делятся на экзотермические: $2Mg + O_2 = 2MgO + Q$; $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + Q$ (тепло выделяется); эндотермические: $CaCO_3 = CaO + CO_2 - Q$; $C_8H_{18} \rightarrow C_4H_{10} + C_4H_8 - Q$. (тепло поглощается).

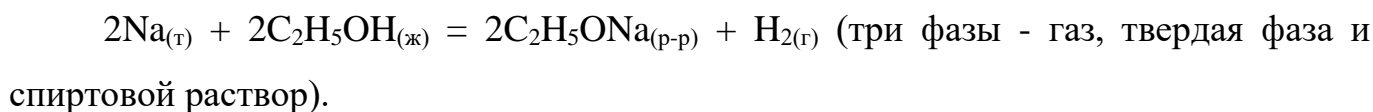
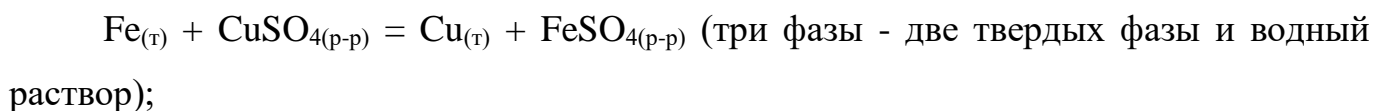
По направлению протекания реакции делятся на необратимые: $AgNO_3 + NaCl = AgCl \downarrow + NaNO_3$; $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$ (протекают в одном направлении)

обратимые: $K_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons KHSO_3 + KOH$; $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$ (протекают в двух направлениях)

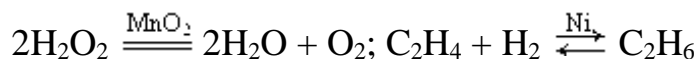
По числу фаз в реагирующей смеси различают гомофазные ("гомогенные") реакции:



гетерофазные ("гетерогенные") реакции:

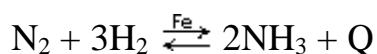


По участию в реакции катализатора выделяют каталитические реакции:



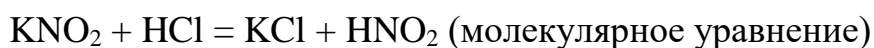
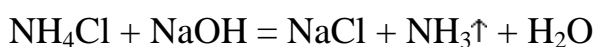
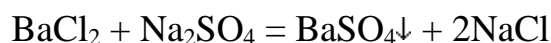
Есть и другие классификационные признаки: скорость, механизм и т. д.

Одну и ту же реакцию по разным признакам можно отнести одновременно к нескольким типам, например, реакция



является экзотермической обратимой гомофазной (формально) каталитической окислительно-восстановительной реакцией соединения.

Реакции обмена, протекающие в растворах, идут до конца, если образуется осадок, газ или малодиссоциированное вещество (в частности, вода)



Скорость химической реакции

Скорость гомофазной реакции - отношение изменения концентрации реагента или продукта реакции ко времени протекания реакции.

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot V}$$

Единица измерения скорости:

$$1 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

Скорость гетерофазной реакции - отношение изменения количества вещества реагента или продукта реакции ко времени протекания реакции и площади соприкосновения реагирующих веществ.

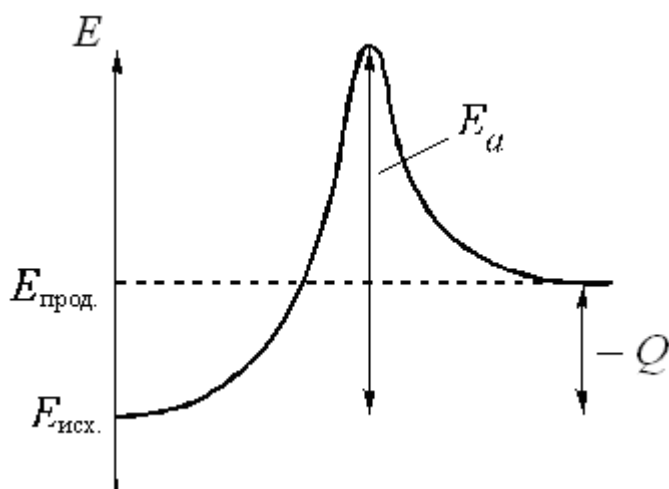
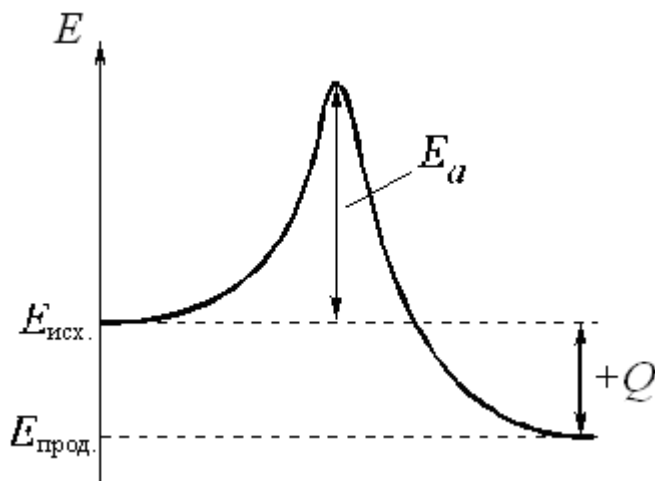
$$v = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot S}$$

Единица измерения скорости:

$$1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{СМ}^2 \cdot \text{С}}$$

Факторы, влияющие на скорость реакции.

1. Природа реагирующих веществ (состав, строение, энергия активации).



Энергия активации (E_a) - избыточная энергия (по сравнению со средней), необходимая для эффективного соударения реагирующих частиц.

Чем меньше энергия активации, тем больше скорость реакции, и, чем больше энергия активации, тем меньше скорость реакции. Например, реакции обмена в водных растворах, приводящие к образованию осадка протекают очень быстро, так как у них очень маленькая энергия активации. Напротив, реакция получения аммиака из водорода и азота при комнатной температуре практически не идет, так как у нее очень большая энергия активации.

2. Температура. При увеличении температуры увеличивается скорость движения молекул и их кинетическая энергия, уменьшается прочность связей, все это приводит к возрастанию числа частиц с энергией, равной энергии активации, и увеличению скорости реакции.

Правило Вант-Гоффа. При увеличении температуры на 10°C скорость реакции возрастает в 2 ... 4 раза.

$$\boxed{\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}} \quad \text{или} \quad V_2 = V_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

3. Концентрации реагентов. Чем больше концентрация реагирующих веществ, тем чаще их частицы соударяются, и тем больше скорость реакции. Для реакции $aA + bB = dD$, протекающей в одну стадию, скорость реакции $v = k \cdot (cA)^a \cdot (cB)^b$. Это выражение называется законом действующих масс для скорости реакции. Постоянная (при постоянной температуре) величина k называется константой скорости реакции. Она равна скорости реакции при единичных концентрациях реагентов.

4. Наличие катализатора. Катализаторы - вещества, с помощью которых медленная реакция заменяется последовательностью более быстрых реакций с меньшими энергиями активации. Катализаторы вступают в первую реакцию этой последовательности и выделяются в химически неизменном виде в результате последней реакции. Поэтому создается впечатление, что катализаторы увеличивают скорость реакции.

Ингибиторы - вещества, уменьшающие скорость реакции; ингибиторы, в отличие от катализаторов, в ходе реакции расходуются.

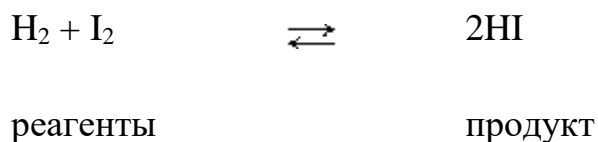
5. Скорость гетерофазных реакций зависит также от состояния поверхности (например, чистая или загрязненная), характера образующихся продуктов (например, растворимы продукты или нет), условий подвода реагентов и отвода продуктов реакции (например, используется перемешивание, или нет).

Если реакция протекает на границе газовой фазы и твердой (или жидкой) фазы, то на скорость реакции не влияют концентрации жидких и твердых веществ, а если на границе жидкой и твердой фазы, то - концентрации твердых веществ.

Обратимые реакции. Химическое равновесие.

Необратимые реакции протекают только в одном направлении.

Обратимые реакции - реакции, которые при одних и тех же условиях протекают как в прямом, так и в обратном направлениях.



Состояние обратимой реакции, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции называется химическим равновесием. Химическое равновесие - равновесие динамическое.

Принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии оказать внешнее воздействие, то равновесие в системе сместится в том направлении, в котором происходит частичная компенсация этого воздействия.

- при увеличении концентрации исходного вещества равновесие смещается в сторону продуктов реакции;
- при увеличении концентрации продуктов реакции - в сторону реагентов (исходных веществ);
- при увеличении давления (если в системе есть газы) - в сторону меньшего объема;
- при уменьшении давления - в сторону большего объема;
- при увеличении температуры - в сторону продуктов эндотермической реакции;
- при уменьшении температуры - в сторону продуктов экзотермической реакции.

Введение катализатора не смещает равновесия, но ускоряет его достижение.

Тепловой эффект реакции.

Тепловой эффект реакции - количество теплоты, выделяющейся, или поглощающейся при протекании реакции с теми количествами вещества реагентов, которые задаются коэффициентами в термохимическом уравнении.



Тепловой эффект возникает прежде всего из-за разницы в энергиях связей в исходных веществах (реагентах) и продуктах реакции (см. вышеприведенный рис.)

Теория электролитической диссоциации

Вещества с ионной или сильно полярной ковалентной связью могут при растворении или плавлении (только ионные вещества) образовывать подвижные ионы, за счет которых эти растворы или расплавы проводят электрический ток. Такие вещества называют электролитами, а процесс образования ионов - электролитической диссоциацией.

Электролитами являются:

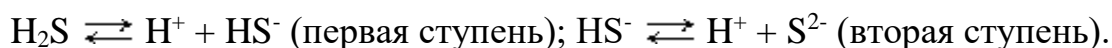
- соли $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
- основания $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
- кислоты $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Сильные электролиты - электролиты, которые в разбавленном растворе полностью (необратимо) диссоциируют.

Слабые электролиты - электролиты, которые в разбавленном растворе диссоциируют частично (обратимо) и незначительно.

Степень диссоциации - отношение числа продиссоциировавших в растворе молекул к числу исходных молекул (молекул, попавших в раствор). Степень диссоциации зависит от концентрации и температуры. С увеличением концентрации степень диссоциации уменьшается, а с увеличением температуры - возрастает.

Некоторые электролиты диссоциируют ступенчато:



Степень диссоциации по второй ступени всегда меньше, чем по первой ступени.

Свойства разбавленных растворов сильных электролитов определяются свойствами ионов, находящихся в этих растворах (молекул в них нет): свойства кислот - свойствами ионов водорода, свойства щелочей - свойствами гидроксидных ионов, свойства солей - свойствами ионов, входящих в состав данной соли.