

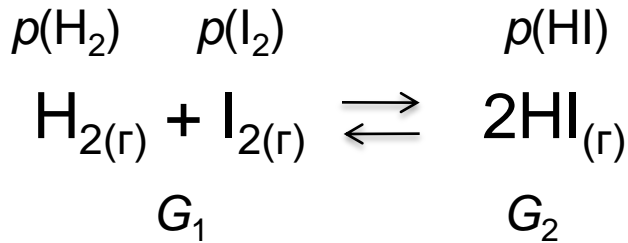
## **Лекция 3.**

Химическое равновесие.

Понятие о кинетике химических реакций.

**Равновесное состояние** – это такое состояние системы, при котором:

- а) её интенсивные параметры не изменяются во времени ( $p$ ,  $T$ ,  $C$ );
- б) в ней отсутствуют потоки вещества или энергии.



параметры -  $T$ ,  $p(\text{H}_2)$ ,  $p(\text{I}_2)$ ,  $p(\text{HI})$   
( парциальные давления,  
 $p_{\text{общ.}} = p(\text{H}_2) + p(\text{I}_2) + p(\text{HI})$  )

$\Delta G < 0$  – идет слева направо  $\longrightarrow$

$\Delta G > 0$  – идет справа налево  $\longleftarrow$

$\Delta G = 0$  – равновесие

Величина  $\Delta G$  соответствует работе, которую может совершить система.

1-ый Закон Термодинамики:

$$\Delta U = Q - A_{\text{расш}} + A \quad (\text{или} \quad dU = dQ - dA_{\text{расш}} + dA)$$

**Разница в знаках механической работы (с минусом) и немеханической (с плюсом):**

По определению: В механике – работа положительна, если система совершает работу НАД окружающей средой (рост объема);

В термодинамике – работа положительна, если работа совершается над системой (при этом растет внутренняя энергия системы)

2-ой Закон Термодинамики:

$$\Delta S = Q/T \quad \text{или} \quad Q = T\Delta S \quad (\text{или} \quad dQ = TdS)$$

Объединенный 1-ый и 2-ой закон термодинамики:

$$\begin{aligned} \Delta U &= T\Delta S - p\Delta V + A \\ (dU &= TdS - pdV + dA) \\ A &= \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta G \end{aligned}$$

Химическая реакция – химическая работа  $A_{\text{хим}} = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta G$

# Концепция обобщенных сил и координат

$A$  = сила (или что производит работу)    что меняется в процессе (координата)

## Механическая работа

перемещение груза: сила  $F$ , координата  $x$ ;  $A_{\text{мех}} = F\Delta x$

расширение газа: сила – давление  $p$ ; координата – объем  $V$ ;  $A_{\text{расш}} = p\Delta V$

## Электрическая работа

сила – разность потенциалов  $U = \varphi_2 - \varphi_1$ ; координата – заряд ( $e$ );  $A_{\text{эл}} = (\varphi_2 - \varphi_1)\Delta e$

## Теплота ( $Q$ )

Сила – температура  $T$ ; координата – энтропия  $S$ ;  $Q = T\Delta S$

**Химическая работа: Что это?**

# Химическая работа и химический потенциал

Химическая работа возникает там, где есть процесс изменения количества вещества в ходе процесса.

## А) Химическая реакция

$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$  – количество продуктов ( $\text{H}_2\text{O}$ ) растет, реагентов падает – идет химическая работа.

## Б) Перенос массы вещества

Растворение соли  $\text{NaCl}_{(\text{тв})} = \text{NaCl}_{(\text{р-р})}$ ;

Кипение  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$

**Вопрос:** Что меняется в ходе совершения химической работы (что является координатой)?

**Ответ:** Количество вещества ( $\Delta n$ )

Работа = Сила × изменение координаты

Химическая работа = СИЛА × изменение количества молей вещества ( $\Delta n$ )

↑  
Химический потенциал  $\mu$

$$A_{\text{хим}} = (\mu_2 - \mu_1) \Delta n$$

## Химический потенциал – парциальная мольная энергия Гиббса

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} = G_{\text{мол}}$$

### Зависимость химического потенциала от давления (газ) или концентрации (раствор)

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln \left( \frac{p}{p^{\circ}} \right)$$

$\mu^{\circ}(T)$  – стандартный химический потенциал при давлении (парциальном) газообразного вещества  $p^{\circ} = 1$  атм или концентрации растворенного вещества  $C^{\circ} = 1$  моль/л

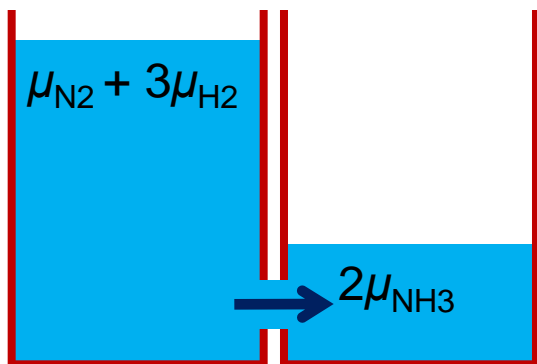
$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln(C/C^{\circ})$$

В общем случае

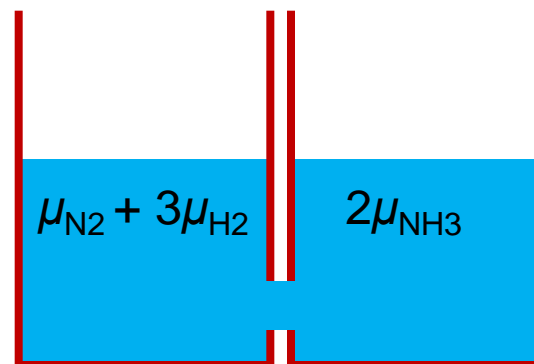
$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln a$$

$a$  – активность вещества;  
идеальный газ:  $a = p$  (атм),  
раствор:  $a = C$  (моль/л), растворитель:  $a = 1$   
твердое или жидкое (чистое) вещество:  $a = 1$

# Зависимость $\Delta G$ от активности взаимодействующих веществ



$$\Delta_r G = 2\mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} < 0$$



равновесие,  $\Delta_r G = 0$ ;  
 $2\mu_{\text{NH}_3} = \mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2}$

$$\Delta_r G = 2\mu_{\text{NH}_3}^0 + 2RT \ln p_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2}^0 - RT \ln p_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2}^0 - 3RT \ln p_{\text{H}_2}$$

$$\Delta_r G = [2\mu_{\text{NH}_3}^0 - \mu_{\text{N}_2}^0 - 3\mu_{\text{H}_2}^0] + [2RT \ln p_{\text{NH}_3} - RT \ln p_{\text{N}_2} - 3RT \ln p_{\text{H}_2}]$$

$$\Delta_r G^0 = 2\mu_{\text{NH}_3}^0 - \mu_{\text{N}_2}^0 - 3\mu_{\text{H}_2}^0$$

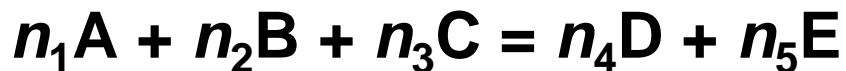
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

Уравнение изотермы химической реакции (Вант-Гоффа)

равновесие,  $\Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \quad \text{или} \quad \Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

# Константа равновесия в общем виде



$$K = \frac{a_D^{n_4} \cdot a_E^{n_5}}{a_A^{n_1} \cdot a_B^{n_2} \cdot a_C^{n_3}}$$

$a$  – активность вещества;  
идеальный газ:  $a = p$  (атм),  
раствор:  $a = C$  (моль/л), растворитель:  $a = 1$   
твердое или жидкое (чистое) вещество:  $a = 1$

Примеры:  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ;  $K = a(\text{CaO})a(\text{CO}_2)/a(\text{CaCO}_3) = p(\text{CO}_2)$

$\text{CH}_3\text{COOH}_{(p)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(p)} + \text{H}^+_{(p)}$ ;  $K = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$\Delta_r G^\circ < 0 \Rightarrow \ln K > 0 \Rightarrow K > 1 \Rightarrow$  Равновесие сдвинуто в сторону ПРОДУКТОВ

$\Delta_r G^\circ > 0 \Rightarrow \ln K < 0 \Rightarrow K < 1 \Rightarrow$  Равновесие сдвинуто в сторону РЕАГЕНТОВ

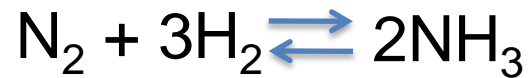
**На  $K$**

влияет: температура, природа взаимодействующих веществ

не влияет: активность веществ ( $p_i$ ,  $C_i$ ), катализатор



Куда пойдет реакция?



$$\Delta_r G = 2\mu_{\text{NH}_3} - 3\mu_{\text{N}_2} - \mu_{\text{H}_2}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

← НЕ равновесные давления!

$\Delta_r G > 0$  - реакция идет в сторону реагентов

$\Delta_r G < 0$  - реакция идет в сторону продуктов

**ПРИМЕР:**  $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{тв})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$ ;  $\Delta_r G^\circ = 3.56$  кДж

Пойдет ли при  $T = 298$  К, если  $p_{\text{H}_2} = 1$  атм;  $p_{\text{HI}} = 0.1$  атм?

$$K_{\text{эф}} = \frac{a_{\text{HI}}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{I}_2}} = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2}}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2}} = 3560 + 8.314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0.1^2}{1} = -7850 < 0 - \text{идет}$$

Если  $\Delta_r G^\circ < 0$ , то всегда ли реакция идет? - НЕТ! Все определяется знаком  $\Delta_r G$ !

Каковы равновесные давления веществ при  $p_0 = 1$  атм ?

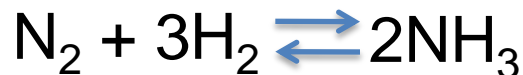
	$\text{H}_2$	$\text{HI}$	Сумма	
Число молей	$1 - \alpha$	$2\alpha$	$1 + \alpha$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Мольная доля	$(1 - \alpha)/(1 + \alpha)$	$2\alpha/(1 + \alpha)$	1	$\ln K = -1.437$
Парциальное давление	$p_0(1 - \alpha)/(1 + \alpha)$	$2 p_0 \alpha/(1 + \alpha)$	$p_0$	$K = 0.2377$
				$\alpha = 0.237$
				$p_{\text{H}_2} = 0.763$ атм
				$p_{\text{HI}} = 0.237$ атм

$$K = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{\left[ \frac{2\alpha}{1+\alpha} p_0 \right]^2}{\left[ \frac{1-\alpha}{1+\alpha} p_0 \right]} = \frac{4\alpha^2 p_0}{1-\alpha^2}$$

# Способы смещения положения равновесия

## Принцип Ле Шателье:

*Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то в результате протекающих в ней процессов положение равновесия смещается в сторону, ослабляющую это воздействие*



**А. Влияние концентраций:** с ростом концентрации реагентов увеличивается концентрация продуктов и наоборот

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

**Б. Влияние давления:** с ростом давления равновесие смещается в сторону уменьшения объема газообразных веществ

Рост давления  Рост выхода NH<sub>3</sub>

**В. Влияние температуры:** с ростом  $T$  равновесие сдвигается в сторону реакции, в которой идет поглощение тепла, т.е. эндотермической реакции

# Влияние температуры на константу равновесия

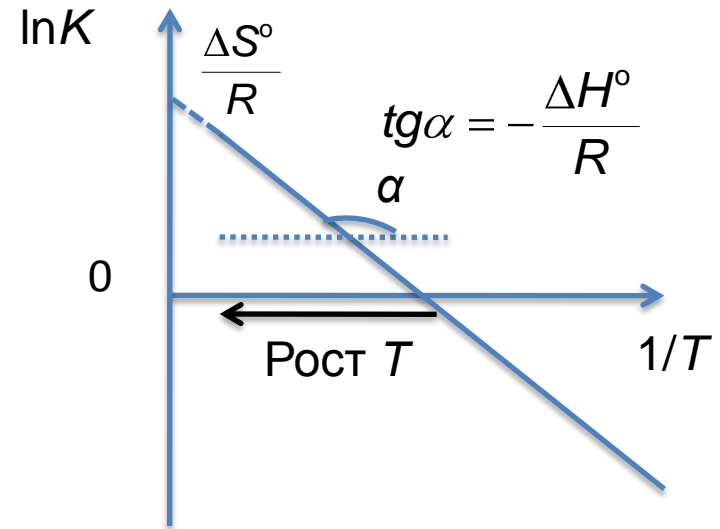
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

$$(y=a+bx, y=\ln K; x=1/T)$$



Если  $\Delta H > 0$  ( $\alpha > 90^\circ$ ,  $\text{tg}\alpha < 0$ ), то  $K$  растет с ростом  $T$   
Если  $\Delta H < 0$  ( $\alpha < 90^\circ$ ,  $\text{tg}\alpha > 0$ ), то  $K$  падает с ростом  $T$

**Расчет энтропии и энтальпии реакции из данных по равновесию:**

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \\ \ln K_2 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \end{array} \right. \longrightarrow \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ = -R \left( \frac{\ln K_2 - \ln K_1}{1/T_2 - 1/T_1} \right) \\ \Delta_r S^\circ = R \left( \frac{T_1 \ln K_1 - T_2 \ln K_2}{T_1 - T_2} \right) \end{array}$$

## Заключение:

1. Химический потенциал выполняет роль силы при химической работе
2. Равновесию при химическом процессе отвечает равенство химических потенциалов продуктов и реагентов
3. Константа равновесия химической реакции зависит только от температуры, причем из ее температурной зависимости можно рассчитать энтропию и энтальпию процесса
4. Способами смещения химического равновесия являются: а) изменение концентрации реагентов и продуктов реакции; б) изменение давления; в) изменение температуры. Направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье.
5. Для того, что определить направление протекания реакции необходимо рассчитать изотерму химической реакции:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$$

Если  $\Delta_r G < 0$ , то в ходе реакции растет концентрация продуктов, если  $\Delta_r G > 0$  - реагентов.

# Кинетика химических реакций

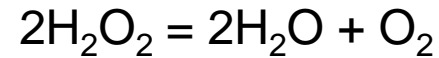
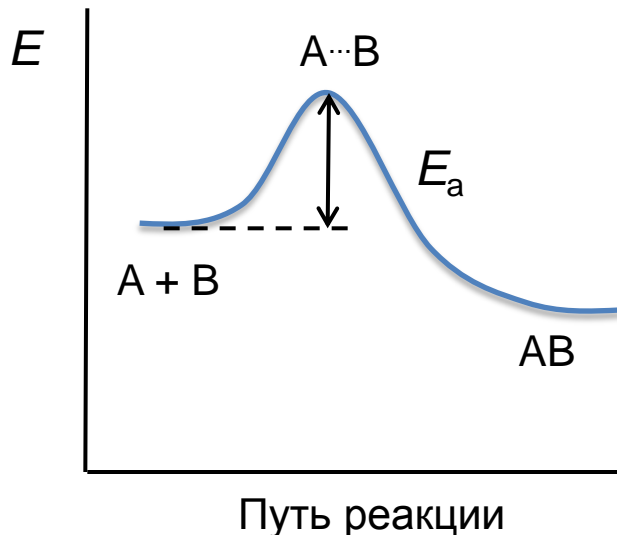
Химическая реакция:

столкновение частиц (атомов, молекул, ионов)

+

наличие достаточного запаса энергии для преодоления отталкивания

Скорость реакции определяется числом соударений (элементарных актов реакции), приводящих к химическому превращению в единице объема в единицу времени.

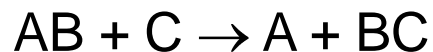


C

средняя скорость  $v = -\Delta C/\Delta t$

мгновенная скорость  $v = -dC/dt$

Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению мольных концентраций реагирующих веществ, возведенных в определенные степени.

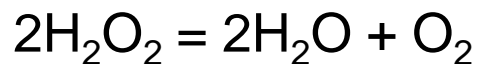


$$v = k [C]^n [AB]^m$$

$n$  и  $m$  зависят от механизма реакции

$n + m$  – порядок реакции (0, 1, 2, редко превышает 2)

$n$  – порядок реакции по одному компоненту



$$v = k [H_2O_2]^1$$

Химическая реакция обычно состоит из нескольких элементарных стадий. Скорость реакции в целом определяется скоростью самой медленной стадии – *лимитирующей* стадии.

Суммарное число частиц, участвующих в элементарной стадии – *молекулярность* реакции.

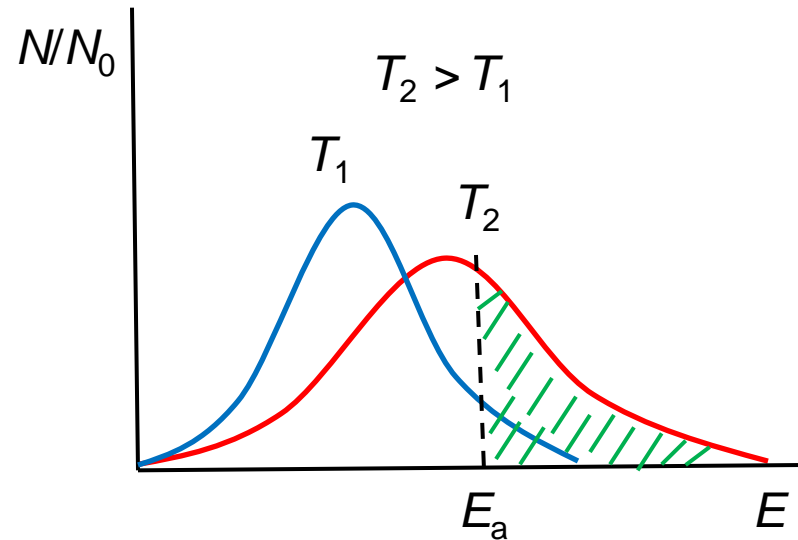
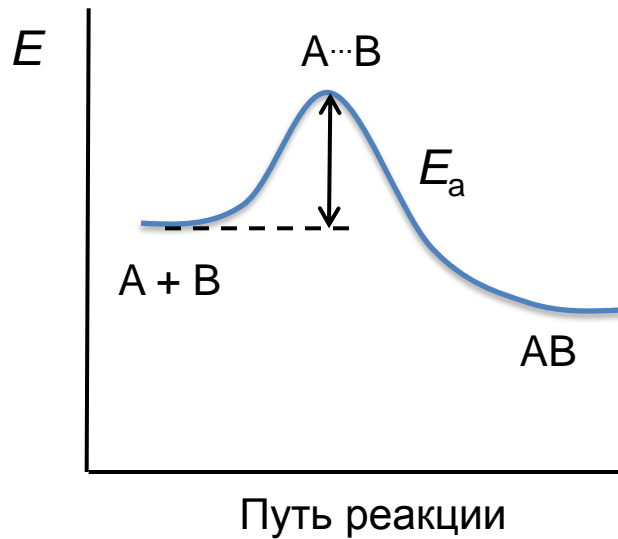
# Кинетическое уравнение

$$v = -dC/dt = kC^n$$

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Зависимость $C(t)$	Координаты линейаризации ( $y = bx + a$ )
0	$-dC/dt = k$	$C = C_0 - kt$	$y = C; x = t$
1	$-dC/dt = kC$	$C = C_0 e^{-kt}$	$y = \ln C; x = t$
2	$-dC/dt = kC^2$	$1/C - 1/C_0 = kt$	$y = 1/C; x = t$



# Зависимость скорости реакции от температуры



Уравнение Аррениуса

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$$

$$y = \ln k; x = 1/T; y = bx + a$$

Катализ – уменьшение  $E_a$  в результате изменения пути реакции