

Лекция 3

Кинетическое описание химического равновесия.
Активность. Термодинамический вывод константы
равновесия. Смещение химического равновесия.
Принцип Ле Шателье: термодинамическое и
кинетическое обоснование. Фазовые равновесия.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Обратимые реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ (простая)

Принцип независимости: Если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них подчиняется основному закону химической кинетики и протекает независимо от других реакций.

$$r_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}} \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

$$r_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

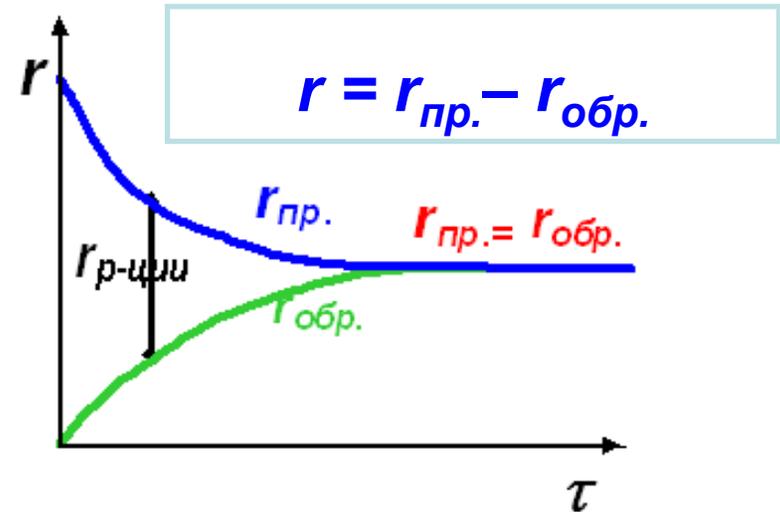
Равновесие (динамическое) $r_{\text{пр.}} = r_{\text{обр.}}$

$$k_{\text{пр.}} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_{\text{обр.}} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

$k_{\text{пр.}}, k_{\text{обр.}}$ — const (при определенной t°)

$$\frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K$$

(ЗДМ) отношение концентраций продуктов в степенях их стехиометрических коэффициентов, к концентрациям исходных веществ, в степенях их стехиометрических коэффициентов, величина постоянная (**K РАВНОВЕСИЯ**)



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Обратимые реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ (сложная)

Принцип независимости: Если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них подчиняется основному закону химической кинетики и протекает независимо от других реакций.

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{константа равновесия}$$

$$1 \text{ стадия} \quad r_{np.1} = r_{обр.1} \quad K_1$$

$$2 \text{ стадия} \quad r_{np.2} = r_{обр.2} \quad K_2$$

.....

$$n \text{ стадия} \quad r_{np.n} = r_{обр.n} \quad K_n$$

$$K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K$$

ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА В НЕСТАНДАРТНОМ СОСТОЯНИИ

$$\Delta_f G = \Delta_f G^\circ + RT \ln a$$

Стандартное состояние вещества (газ, жидкость, твердое) – состояние данного вещества в чистом виде при заданной температуре и давлении 1 атм

Стандартное состояние растворенного вещества – 1М идеаль- ный раствор при заданной температуре и давлении 1 атм

Вещество	Стандартное состояние	Активность	$\Delta_f G$
Чистая жидкость, чистое твердое вещество	Чистая жидкость, чистое твердое вещество	$a = 1$	$\Delta_f G = \Delta_f G^\circ$
Газ	Газ, $p = 1$ атм	$a = \frac{\bar{p}(\text{атм})}{1 \text{ атм}} = \bar{p}$	$\Delta_f G = \Delta_f G^\circ + RT \ln p$
Растворенное вещество	Идеальный 1 М раствор	$a = \frac{c(\text{моль})}{1 \text{ моль}} = c$	$\Delta_f G = \Delta_f G^\circ + RT \ln c$
Чистый растворитель	Чистый растворитель	$a = 1$	$\Delta_f G = \Delta_f G^\circ$

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГИББСА РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ВЕЩЕСТВ В НЕСТАНДАРТНОМ СОСТОЯНИИ



$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \underbrace{c\Delta_f G_C}_{c(\Delta_f G^\circ_C + RT \ln a_C)} + \underbrace{d\Delta_f G_D}_{d(\Delta_f G^\circ_D + RT \ln a_D)} - \underbrace{a\Delta_f G_A}_{a(\Delta_f G^\circ_A + RT \ln a_A)} - \underbrace{b\Delta_f G_B}_{b(\Delta_f G^\circ_B + RT \ln a_B)} \\ &= \{c\Delta_f G^\circ_C + d\Delta_f G^\circ_D - a\Delta_f G^\circ_A - b\Delta_f G^\circ_B\} + \{cRT \ln a_C + dRT \ln a_D - aRT \ln a_A - bRT \ln a_B\} \\ &= \Delta_r G^\circ + RT(c \cdot \ln a_C + d \cdot \ln a_D - a \cdot \ln a_A - b \cdot \ln a_B)\end{aligned}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА РЕАКЦИИ $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta_r G_{пр.} = \Delta_r G^\circ_{пр.} + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

(1) $a_C, a_D = 0$

$$RT \ln 0 = -\infty \quad \Delta_r G_{пр.} = -\infty$$

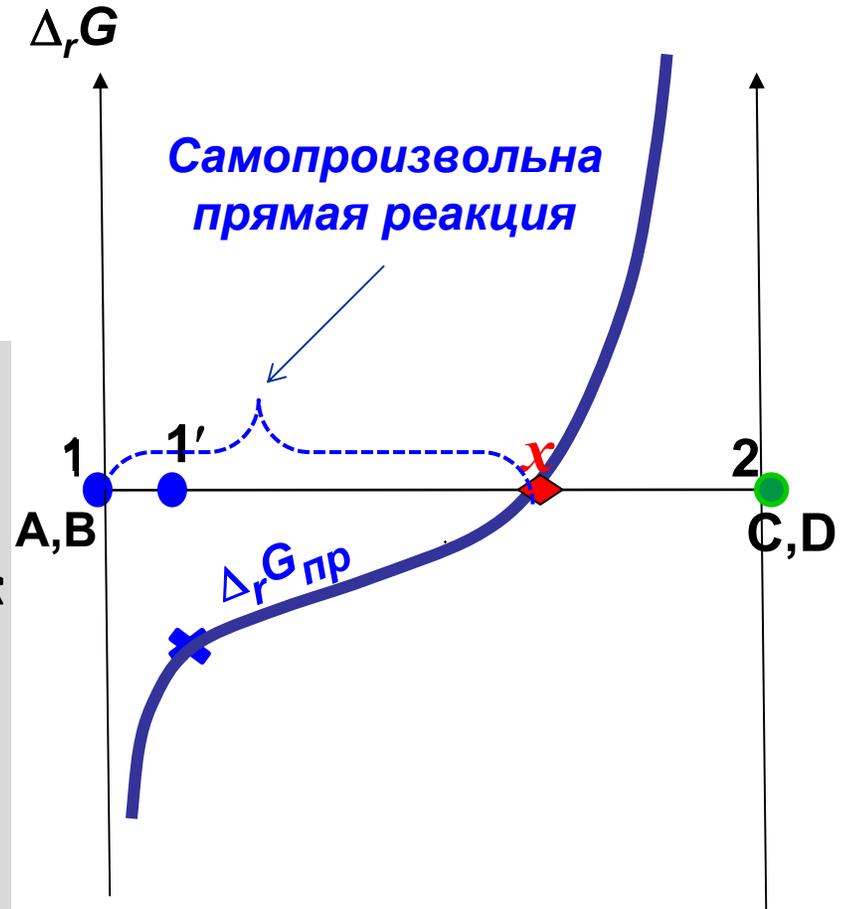
(1') $a_C, a_D \neq 0$

$$\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = 10^{-10} \quad RT \ln 10^{-10} = -57 \text{ кДж}$$

$$a_C, a_D \uparrow \quad RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \uparrow$$

$$\Delta_r G_{пр.} \uparrow$$

$$G_{пр.}(x) = 0$$



ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА РЕАКЦИИ $cC + dD \rightleftharpoons aA + bB$

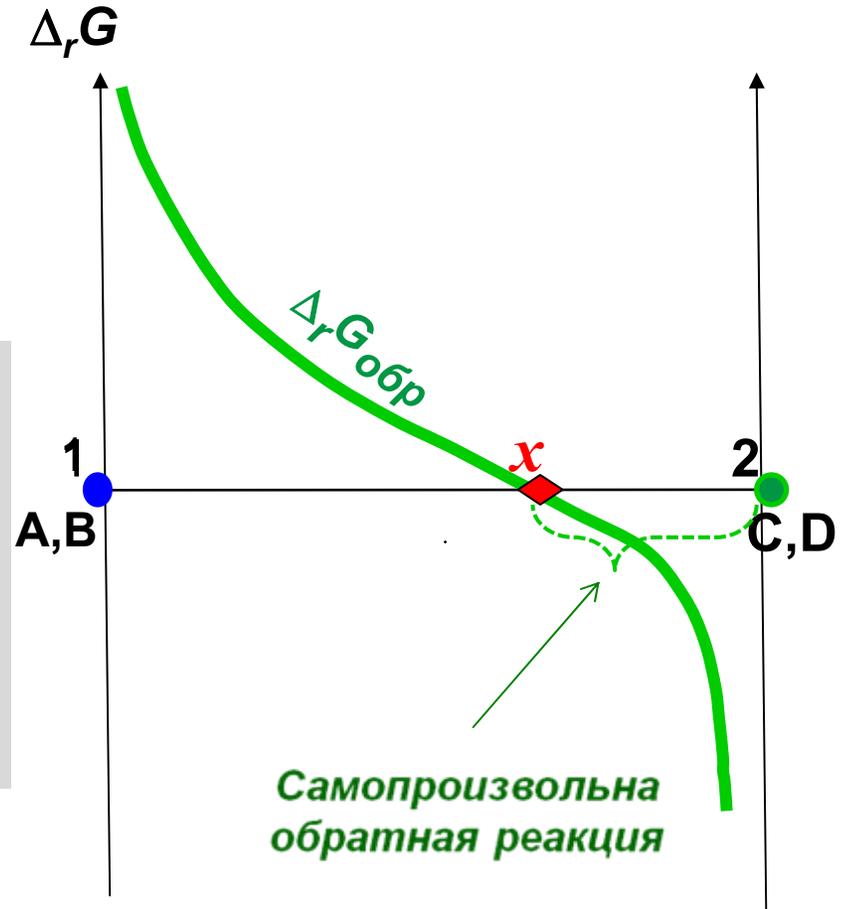
$$\Delta_r G_{\text{обр.}} = \Delta_r G^\circ_{\text{обр.}} + RT \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d}$$

(2) $a_A, a_B = 0$

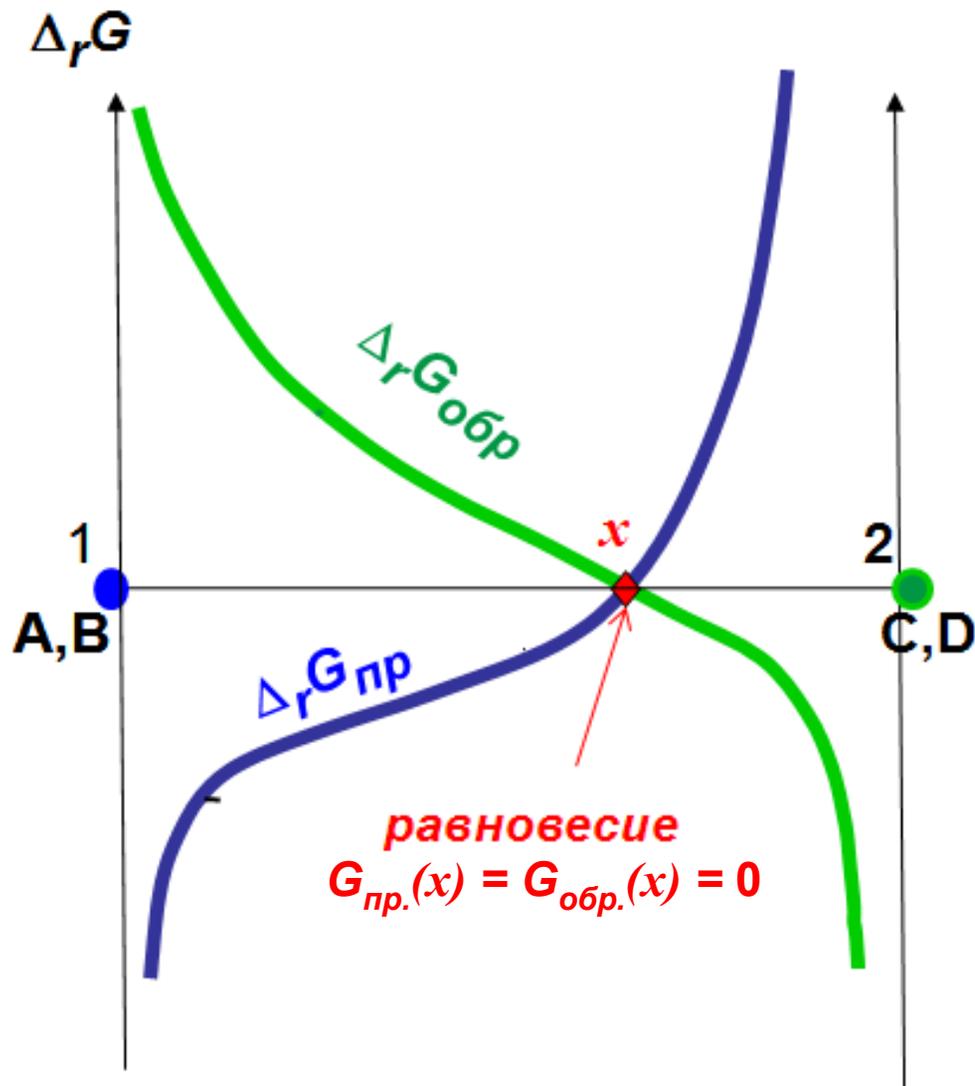
$$RT \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} = -\infty \quad \Delta_r G_{\text{обр.}} = -\infty$$

$\underline{a_A, a_B}$ ↑ $\Delta_r G_{\text{обр.}}$ ↑

$G_{\text{обр.}}(x) = 0$



ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ РЕАКЦИЙ



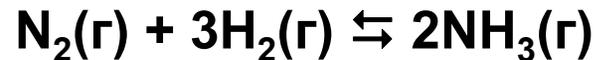
$$a_{A(x)}, a_{B(x)}, a_{C(x)}, a_{D(x)}$$

равновесные активности веществ A, B, C, D

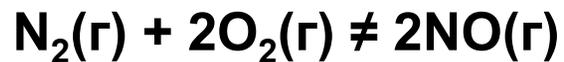
СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ



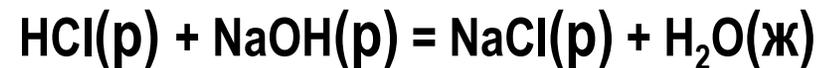
[A], [B], [C], [D] – измеримы
ОБРАТИМАЯ РЕАКЦИЯ



[C], [D] – нельзя измерить
РЕАКЦИЯ НЕ ИДЕТ



[A], [B] – нельзя измерить
РЕАКЦИЯ НЕОБРАТИМА



необратимость \rightleftharpoons обратимость



КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Равновесие: $\Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$K = \frac{\prod a_{(prod.)}^i}{\prod a_{(исх.в-в)}^j}$$

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ – отношение произведения активностей продуктов реакции к произведению активностей исходных веществ в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Равновесие: $\Delta_r G = 0$

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{\prod c_{(прод.)}^i}{\prod c_{(исх.в-в)}^j}$$



$$K = \frac{\prod a_{(прод.)}^i}{\prod a_{(исх.в-в)}^j}$$

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ – отношение произведения активностей продуктов реакции к произведению активностей исходных веществ в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

$K > 1$ ($\Delta_r G^\circ < 0$) — равновесие смещено в сторону продуктов реакции

$K < 1$ ($\Delta_r G^\circ > 0$) — равновесие смещено в сторону исходных веществ

УСЛОВИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

1. Состояние равновесия может быть достигнуто только в закрытой системе как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции
2. В состоянии равновесия $\Delta_r G_{пр.} = \Delta_r G_{обр.} = 0$
3. В состоянии равновесия $r_{пр.} = r_{обр.}$
4. При изменении внешних условий (*температуры, давления, активностей участников*) состояние равновесия изменяется (*смещается*)

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

Смещение химического равновесия это изменение относительных количеств участников реакции (реагентов и продуктов), вызванное действием внешних условий

1. Изменение концентраций реагентов или продуктов реакции (изменение давления или объема)
2. Изменение температуры
3. Участие в реакции катализатора

Принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, смещающее это равновесие, то данное равновесие смещается в сторону, ослабляющее это воздействие, до тех пор, пока нарастающее в системе противодействие не станет равным оказываемому действию.

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

Термодинамическое обоснование принципа Ле Шателье

$$K = \frac{\prod a_{(прод.)}^i}{\prod a_{(исх.в-в)}^j} \qquad K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

1 Изменение *исходных* активностей (концентраций) реагентов и продуктов реакции

Не изменяет *константу равновесия* реакции K

$\Delta_r G^\circ$ – не зависит от исходных $a(C)$ реагентов и прод. реакции, поэтому от $a(C)$ не зависит константа равновесия K

Изменяет *равновесные $a(C)$* реагентов и прод. реакции

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

Термодинамическое обоснование принципа Ле Шателье

$$K = \frac{\prod a_{(прод.)}^i}{\prod a_{(исх.в-в)}^j} \qquad K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

2 Изменение температуры реакции T

Изменяет константу равновесия реакции K

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

$$K = e^{\frac{-\Delta H^\circ}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}$$

$\Delta_r H^\circ < 0 \quad K \downarrow$ $\Delta_r H^\circ > 0 \quad K \uparrow$

Изменяет равновесные $a(C)$ реагентов и прод. реакции

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

Термодинамическое обоснование принципа Ле Шателье

$$K = \frac{\prod a_{(прод.)}^i}{\prod a_{(исх.в-в)}^j} \qquad K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

3 Участие в реакции катализатора

Не изменяет *константу равновесия* реакции K

$\Delta_r G^\circ$ – не зависит от механизма процесса, поэтому от механизма реакции не зависит и константа равновесия K

Не изменяет *равновесные* $a(C)$ реагентов и продуктов реакции

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

Кинетическое обоснование принципа Ле Шателье

$$K = \frac{\prod c_{(прод.)}^i}{\prod c_{(исх. в-в)}^j} \quad K = \frac{k_{пр.}}{k_{обр.}} \quad \ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

1

Изменение *исходных* концентраций реагентов и продуктов реакции

Не изменяет *константу равновесия* реакции K

$k_{пр.}$ и $k_{обр.}$ реакций не зависят от исходных C реагентов и прод. реакции, поэтому от C не зависит константа равновесия K

Изменяет *равновесные* C реагентов и прод. реакции

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

Кинетическое обоснование принципа Ле Шателье

$$K = \frac{\prod c_{(прод.)}^i}{\prod c_{(исх. в-в)}^j} \quad K = \frac{k_{пр.}}{k_{обр.}} \quad \ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

2 Изменение температуры реакции T

**Изменяет константу
равновесия реакции K**

$k_{пр.}$ и $k_{обр.}$ реакций увеличиваются с ростом температуры и уменьшаются с понижением температуры неодинаково

**Изменяет равновесные C
реагентов и прод. реакции**

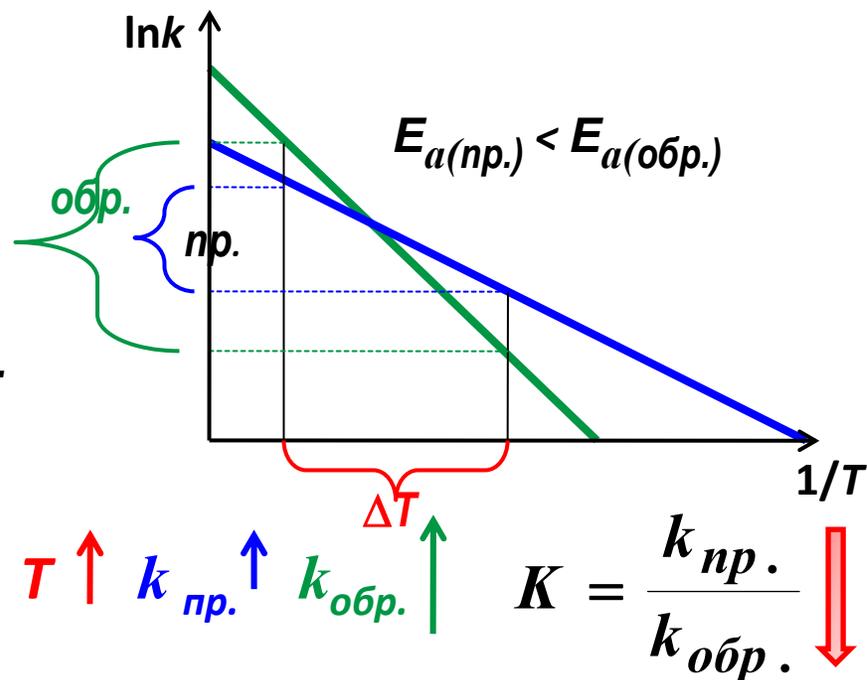
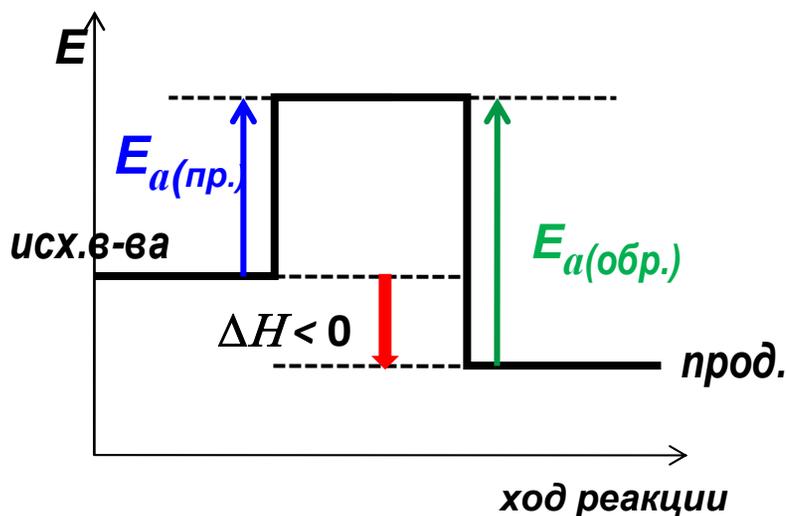
СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

Кинетическое обоснование принципа Ле Шателье

$$K = \frac{\prod c_{(прод.)}^i}{\prod c_{(исх. в-в)}^j} \quad K = \frac{k_{пр.}}{k_{обр.}} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

2 Изменение температуры реакции T

Экзотермическая реакция

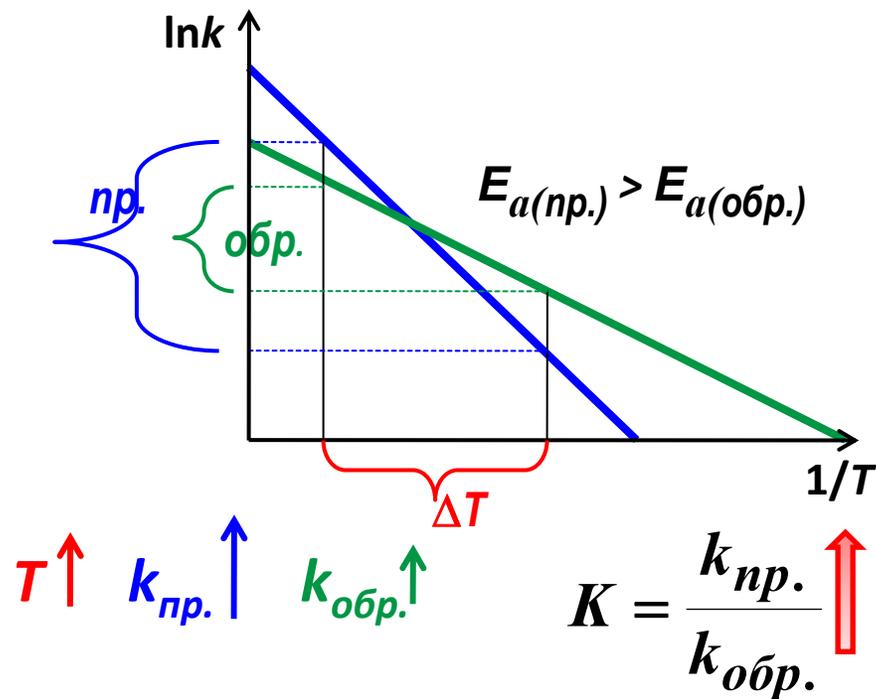
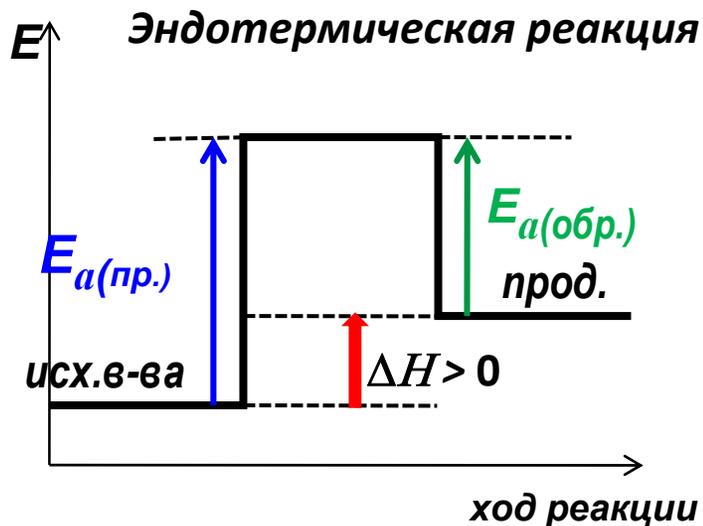


СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

Кинетическое обоснование принципа Ле Шателье

$$K = \frac{\prod c_{(прод.)}^i}{\prod c_{(исх. в-в)}^j} \quad K = \frac{k_{пр.}}{k_{обр.}} \quad \ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

2 Изменение температуры реакции T



СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

Кинетическое обоснование принципа Ле Шателье

$$K = \frac{\prod c_{(прод.)}^i}{\prod c_{(исх. в-в)}^j} \quad K = \frac{k_{пр.}}{k_{обр.}} \quad \ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

3 Участие в реакции катализатора

Не изменяет *константу равновесия* реакции K

В присутствии катализатора $k_{пр.}$ и $k_{обр.}$ реакций увеличиваются одинаково

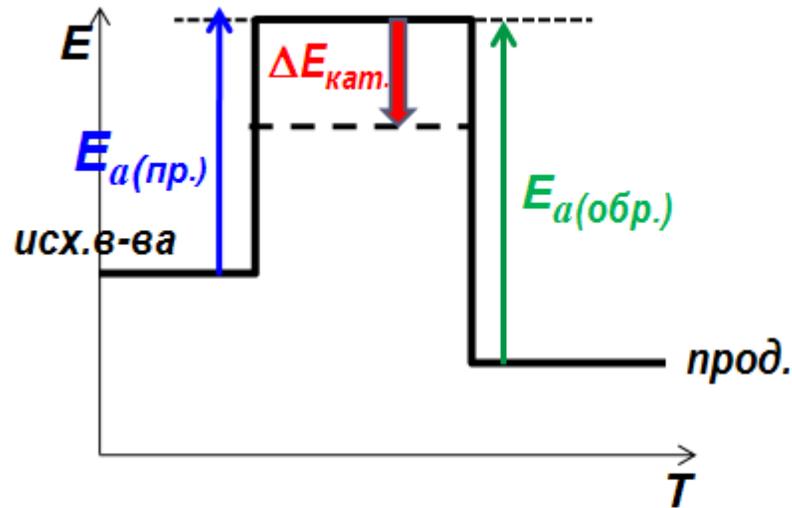
Не изменяет *равновесные С* реагентов и продуктов реакции

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

Кинетическое обоснование принципа Ле Шателье

$$K = \frac{\prod c_{(прод.)}^i}{\prod c_{(исх. в-ва)}^j} \quad K = \frac{k_{пр.}}{k_{обр.}} \quad \ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

3 Участие в реакции катализатора



$k_{пр.}, k_{обр.}$ ↑ в $e^{\frac{\Delta E_a}{RT}}$ раз $K = \frac{k_{пр.}}{k_{обр.}}$

ВНЕШНЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

Изменение $a(C)$

Изменяет равновесные $a(C)$

Не изменяет K

Изменение T

Изменяет равновесные $a(C)$

Изменяет K

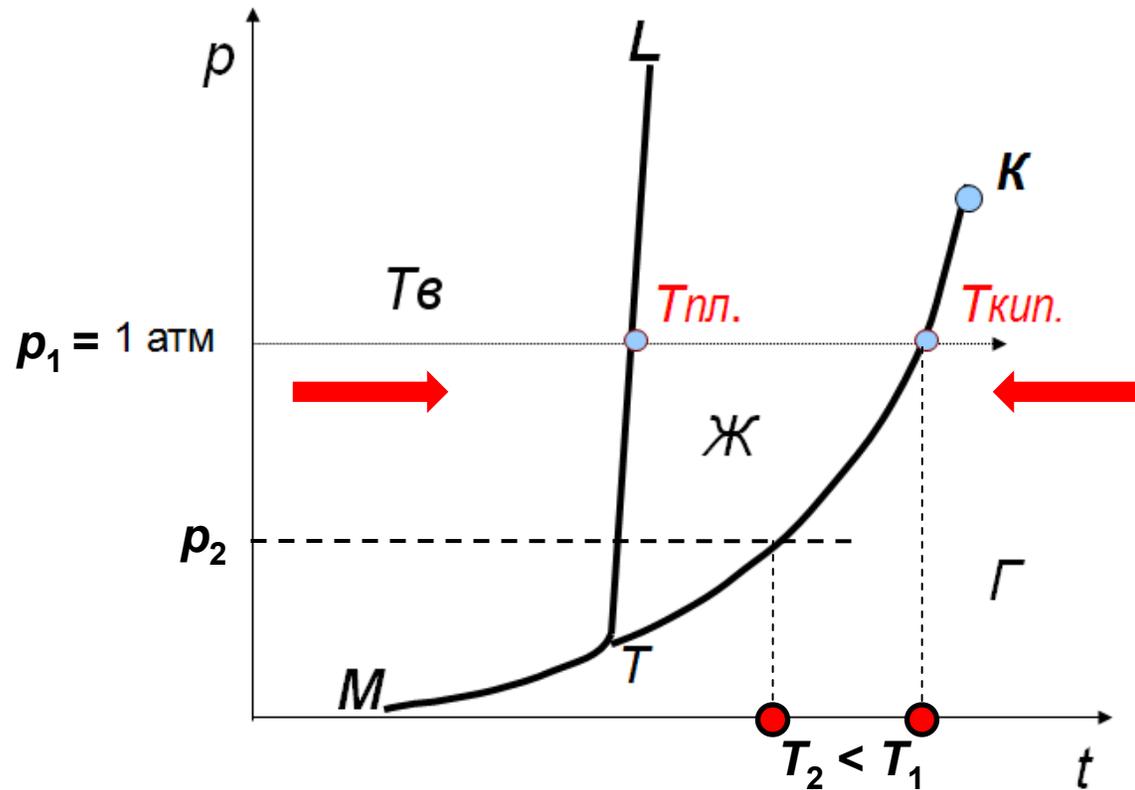
Катализатор
(ускоряет достижение равновесия)

Не изменяет равновесные $a(C)$

Не изменяет K

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Диаграмма состояния иода (схема)



1. Может быть достигнуто только в закрытой системе и одинаково при одинаковых внешних условиях.
2. В состоянии равновесия $\Delta_r G_{пр.} = \Delta_r G_{обр.} = 0$, $r_{пр.} = r_{обр.}$
3. При изменении внешних условий (температуры, давления) состояние равновесия изменяется (смещается)