

Химическая кинетика. Часть 1.

Содержание лекции: элементы химической кинетики, общие понятия, закон действия масс, правило Вант-Гоффа, теория Аррениуса, гомогенный катализ.

Если химическая термодинамика позволяет установить принципиальную возможность реакции и решить вопрос об установлении равновесия, то она не отвечает на вопрос- как быстро можно достичь равновесия?

В уравнениях равновесной термодинамики нет величин времени, что чем отрицательнее величина Δg , тем быстрее пойдет реакция. Бывает и так, что $\Delta g < 0$, а реакция в этих условиях не идет. Например: при 298К жидкий бензол мог бы принципиально разложиться на водород и графит ($\Delta g < 0 = -28,7$ ккал/моль) однако этого не происходит из-за кинетических затруднений.

Химическая кинетика- наука, изучающая вопросы скорости химических реакций, влияние различных факторов на скорость реакций и механизмы реакций.

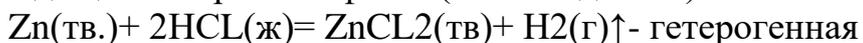
Изучение кинетики процессов дает возможность глубже понять их механизм, без чего нельзя управлять ими.

При рассмотрении вопроса о скорости реакции необходимо различать реакции, протекающие в однородной среде, т.е. между веществами, находящимися в одинаковых фазах (газы, жидкости)- это гомогенные реакции.



Напомню несколько понятий: в химии «фазой» называется часть системы отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком. А системой в химии называется рассматриваемое вещество или совокупность веществ, мысленно обособленная от окружающей среды.

Реакции, протекающие в неоднородной среде, т.е. между веществом, находящимся в разных фазах (тв. и жидкость) называются гетерогенными.



Пока будем рассматривать гомогенные реакции.

Если реакция протекает в гомогенной системе, то она идет во всем объеме этой системы.

Пример: сольем растворы серной кислоты и тиосульфата натрия:



Сера образуется сразу во всех точках системы, об этом свидетельствует одновременное помутнение раствора.

Гомогенные реакции.

1. Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единицу объема системы.

$$U_{\text{гомог.}} = \pm \Delta n / \Delta t \cdot U = \pm dC / dt \text{ (моль/л сек)}$$

но т.к. отношение числа молей (n) вещества к объему U системы представляет собой мольно –объемную концентрацию C данного вещества, т.е.

$n/U = C$, то уравнение перепишем в виде:

$$U_{\text{гомог.}} = \pm dC / dt$$

Знак (+)- для вычисления скорости реакции по накоплению продуктов реакции

Знак (-)- для вычисления скорости реакции по убыли исходных веществ.

Размерность скорости [моль/литр сек]

К важнейшим факторам, влияющим на скорость гомогенных реакций относятся: природа реагирующих веществ, концентрация реагентов, температура реакции и наличие в реакционной среде катализатора.

Рассмотрим эти факторы:

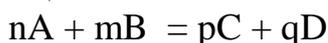
Концентрация.

Необходимым условием химического взаимодействия является столкновение молекул друг с другом. Частицы сближаются друг с другом настолько, что атомы начинают взаимно испытывать действие своих электрических полей. При этом становятся возможны те перегруппировки атомов, в результате которых образуются новые вещества- продукты реакции. Чем чаще молекулы соударяются, тем выше скорость реакции. Число же соударений пропорционально концентрации реагирующих веществ.

В 1867 г. Гульдберг и Вааге открыли закон действия масс.

Он гласит: при постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Для уравнения химической реакции в общем виде для необратимой реакции:

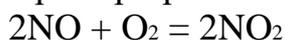


$$U = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m$$

k- константа скорости реакции («удельная скорость»). Физический смысл ее - она показывает чему равна скорость реакции, если концентрация каждого из реагирующих веществ равна единице (1 моль/л).

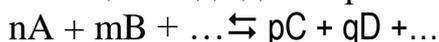
При постоянной температуре $k = \text{const. } k = f(T)$.

Пример приложения закона действия масс. Реакция окисления окиси азота



$$U = k[NO]^2 [O_2]$$

В общем виде для обратимых реакций типа:



Согласно закону действия масс:

$$\text{Скорость прямой реакции: } U_1 = k_1 \cdot c_A^n \cdot c_B^m$$

$$\text{Скорость обратной реакции: } U_2 = k_2 \cdot c_C^p \cdot c_D^q$$

Т.к. при химическом равновесии скорости прямой и обратной реакций равны $U_1=U_2$, то

$$k_1 c_A^n \cdot c_B^m = k_2 \cdot c_C^p \cdot c_D^q \quad \text{или}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C^p \cdot c_D^q}{c_A^n \cdot c_B^m}, \text{ но } k_1 \text{ и } k_2 \text{ для данной реакции при одной и той же температуре}$$

= const,

то и их отношение будет const.

Обозначим $\frac{k_1}{k_2} = K_p$, получим:

$$K_p = \frac{c_C^p \cdot c_D^q}{c_A^n \cdot c_B^m},$$

и если учесть, что равновесные концентрации при помощи квадратных скобок.

$$K_p = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^n \cdot [B]^m}$$

Физический смысл K_p - константа равновесия заключается в том, что она показывает во сколько раз k скорости прямой реакции больше k скорости обратной реакции, если концентрации каждого из реагирующих веществ равны единице (1 моль/л).

Связь константы равновесия с изменением стандартного изобарно-изотермического потенциала.

$$\Delta G^\circ_{298} = -RT \ln K_p$$

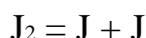
Чем отрицательнее ΔG°_{298} , тем больше значение K_p , тем сильнее реакция смещена вправо в сторону образования продуктов реакции.

Классификация химических реакций (по кинетическим особенностям).

Химические реакции классифицируются по признаку молекулярности и по порядку реакции.

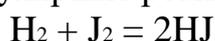
Молекулярность реакции, которая описывается лимитирующей стадией, определяется числом молекул, одновременно взаимодействующих в элементарном акте химического превращения.

1. Мономолекулярные реакции. Как правило это реакции разложения или перегруппировок:



Кинетическое уравнение: $U = kC$

2. Бимолекулярные реакции.



В общем виде их кинетическое уравнение: $U = k \cdot c_1 \cdot c_2$ или $U = k \cdot c_1^2$

3. Тримолекулярные (встречающиеся очень редко, т.к. мала вероятность одновременного соударения трех молекул).



Кинетическое уравнение: $U = k \cdot c_1 c_2 c_3$

или $U = k \cdot c_1^2 \cdot c_2$ или $U = k \cdot c_1^3$

Для математического обсчета химических реакций необходимо понятие порядка реакции.

Порядком реакции называют сумму показателей степеней концентраций в уравнениях закона действия масс (в кинетических уравнениях).

Реакции первого порядка описываются уравнением :

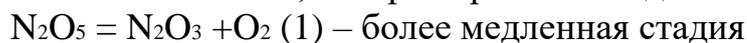
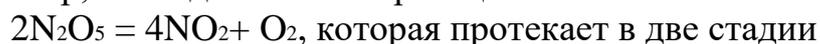
$$U = k \cdot c,$$

второго порядка: $U = k \cdot c_1 c_2$ или $U = k \cdot c^2$,

третьего порядка: $U = k \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3$ или $U = k \cdot c^3$ или $U = k \cdot c_1 \cdot c_2^2$ и т.д.

Нужно помнить, что закон действия масс непосредственно справедлив только для простых реакций. В случае сложных реакций он приложим отдельно к каждой из последовательных или параллельных стадий. И в целом скорость реакции будет определяться скоростью самой медленной стадии.

* * Например, последовательная реакция



Первая стадия более медленная, а поэтому вся реакция разложения N_2O_5 является реакцией первого порядка, т.к. первая из стадий тоже реакция первого порядка.

* * Необходимо еще помнить, что по виду уравнения порядок реакции определять нельзя, порядок определяется только на основании экспериментальных данных.



Судя по уравнению порядок реакции д.б. равен $(2+5+3)=10$. Опытное изучение кинетики показало, что для этой реакции ее порядок равен единице. Здесь наиболее медленная стадия – стадия диссоциации перекиси водорода.

2. Температура. Зависимость скорости гомогенных реакций от температуры.

Температура- это второй фактор, определяющий скорость реакции. Повышение температуры обычно сильно повышает скорость реакции
Правило Вант - Гоффа. Вант – Гофф нашел, что: «при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза».

Математически это записывается так:

$$U_{t_2} = U_{t_1} \cdot \gamma^{10} \quad \text{или} \quad K_{t_2} = K_{t_1} \cdot \gamma^{10}$$

U_{t1} и U_{t2} - скорости реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах.

γ - температурный коэффициент скорости реакции, т.е. это величина, показывающая во сколько раз увеличилась константа скорости реакции при увеличении температуры на 10 градусов.

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \quad \gamma \text{ обычно} = 2-4$$

3. Природа веществ.

Теория активации Аррениуса.

Молекулярно – кинетическая теория газов и жидкостей дает возможность посчитать число соударений между молекулами веществ. Оказалось в результате вычислений, что число соударений между молекулами уже при комнатной температуре столь велико, что любая реакция должна протекать мгновенно со скоростью взрыва. На деле же этого не наблюдается, по-видимому, столкновение молекул – необходимое условие, но не достаточное для элементарного акта химического взаимодействия.

Основные положения теории Аррениуса.

1) По теории Аррениуса результативными в химическом отношении оказываются те

немногие столкновения, в которых участвуют «активные» молекулы, т.е. молекулы,

имеющие избыточное количество энергии по сравнению со средней величиной.

Наименьшее избыточное количество энергии молекулы по сравнению со средней величиной при данной температуре, достаточное для активного соударения – называется энергией активации (E_a кДж/моль, ккал/моль).

2) Резкое возрастание скорости реакции и правило Вант – Гоффа могут быть объяснены

резким возрастанием числа активных молекул при нагревании.

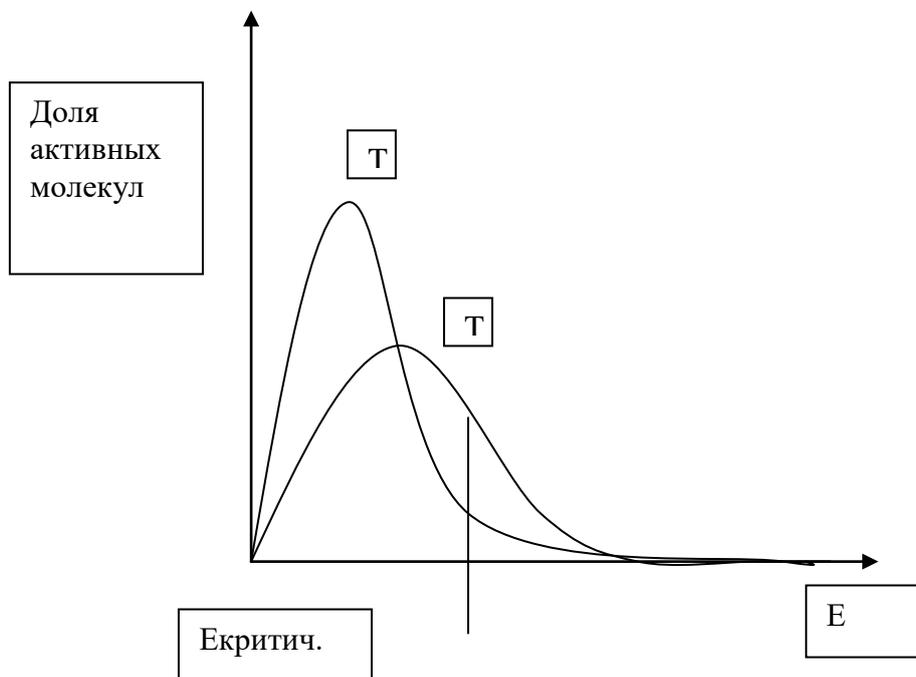
3) Чем больше E_a , тем медленнее при данной температуре идет реакция. Величина E_a зависит от природы реагирующих веществ.

По Аррениусу константа скорости реакции выражается уравнением:

$$K = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

где A - предэкспоненциальный множитель, const.

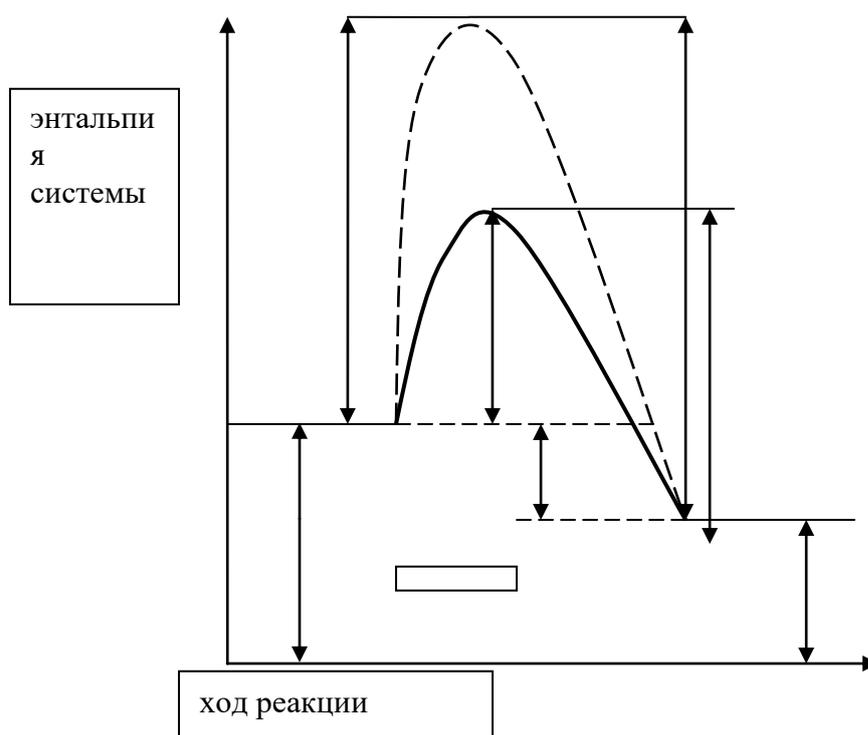


(Реакционноспособные те молекулы, у которых кинетическая энергия не меньше некоторого запаса $E_{кр}$, отвечающего энергии активации.)

Если мы посмотрим на кривую распределения молекул по кинетическим энергиям при двух температурах, то сразу видно как сильно увеличивается число активных молекул при увеличении температуры.

По Аррениусу $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$ - уравнение точнее эмпирического правила Вант – Гоффа.

Рассмотрим изменение энтальпии реагирующей системы.



Система состоит из двух молекул: $A_2 + B_2$. Реакция обратима $A_2 + B_2 = 2AB$. Реакция может идти двумя путями: процесс экзотермический, т.к. энтальпия продуктов реакции меньше энтальпии исходных веществ, обратный процесс эндотермичен.

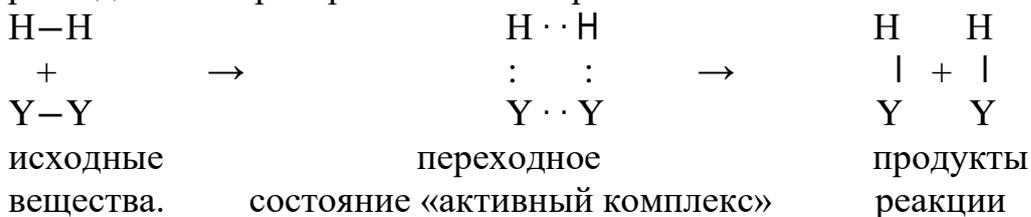
Если бы процесс шел по пунктиру, то потребовалась энергия активации E_1 , равная сумме энергий разрыва связи А-А и В-В. При образовании молекул $2AB$ из атомов должна выделиться энергия E_2 .

Тепловой эффект реакции равен $E_2' - E_1' = Q_p = -\Delta H_{x.p.}$

Если бы реакция шла по пути, намеченной сплошной линией, то и в этом случае тепловой эффект был бы равен $E_2 - E_1 = Q_p = -\Delta H_{x.p.}$

Только реакция в этом случае шла бы быстрее, т.к. $E_1 \ll E_1'$.

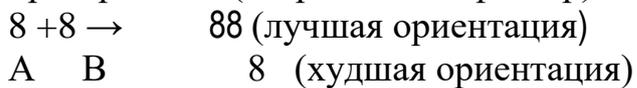
То есть по Аррениусу энергия активации процесса меньше энергии, необходимой для полного разрыва старых связей А-А и В-В. Ученый показал, что реакции начинаются с ослабления связей между атомами в исходных молекулах, образуется неустойчивый «активный комплекс» К с определенным запасом энергии. Он существует короткое время затем распадается с преобразованием старых связей в новые.



Разность энтальпий активного комплекса и исходных веществ и будет энергия активации данной реакции.

Реакции, для которых $E_a > 30-40$ ккал/моль при комнатной температуре практически не идут. (пример: $H_2 + O_2$). $E_a < 15$ ккал – реакции идут быстро.

Однако следует иметь в виду, что возможность протекания той или иной реакции не определяется однозначно величиной E_a . Возможны случаи, когда E_a мала (< 15 ккал/моль), а $K_{c.p.}$ незначительна. Это объясняется тем, что для взаимодействия необходим не только избыток энергии (энтальпийный фактор), но и определенное благоприятное расположение молекул в пространстве (энтропийный фактор).



Катализ. Влияние катализатора на скорость реакции.

Вещества, не расходящиеся в результате реакции, но влияющие на ее скорость, называются катализаторами, а процесс, протекающий с участием этих веществ, называется катализом.

Роль катализа в химической промышленности огромна, практически везде применяются катализаторы. Особую роль катализаторы играют в биосфере. Биологические катализаторы – ферменты.

В организме человека более 30000 ферментов. Уреза, катализатор расщепления мочевины в крови. Целлюлоза. Декстранглюкозидаза. Птиалин

– катализатор разложения крахмала в сахаре. Пепсин – катализатор расщепления белков.

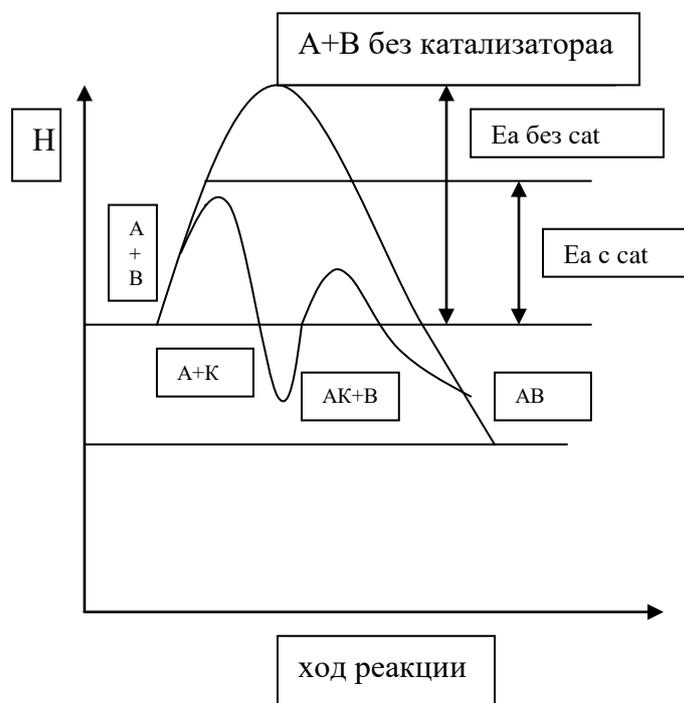
Катализ бывает (также как и химические реакции) гомогенными (когда реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе) и гетерогенными.

Одни катализаторы сильно ускоряют реакцию – положительный катализ, другие замедляют – отрицательный катализ (уменьшение разложение перекиси водорода в присутствии 0,0001 мас. Частей H_2SO_4).

Гомогенный катализ.

Механизм действия катализатора.

Гомогенный катализ. Ускорение реакций в гомогенном катализе объясняется образованием промежуточных соединений.



Если реакция $A+B=AB$ требует энергии активации и идет медленно, то введением cat реакцию можно провести в две стадии (через промежуточное соединение), которые требуют меньшей энергии активации. $A+K=AK$. $AK+B=AB+K$.

Например, в производстве серной кислоты камерным способом катализатором реакции $SO_2 + 0,5O_2 = SO_3$ является NO. Реакция идет в две стадии: $0,5O_2 + NO = NO_2$ и $NO_2 + SO_2 = SO_3 + NO$. NO_2 – промежуточное соединение. Катализатор NO остается в неизменном количестве. Снижение энергии активации даже на незначительную величину резко увеличивает $K_{ск.р-ии}$.

Зададимся вопросом, можно ли, применяя катализатор, сдвинуть равновесие обратимой реакции при данной температуре и увеличить

«выход» продуктов реакции. Оказывается нельзя. Кр. не зависит от присутствия в реакционной среде катализаторов.

В равной мере ускоряя скорость как прямой, так и обратной реакции, катализатор не может увеличить или снизить «выход» реакции. Он может лишь ускорить или замедлить наступление равновесия.

Гетерогенный катализ.

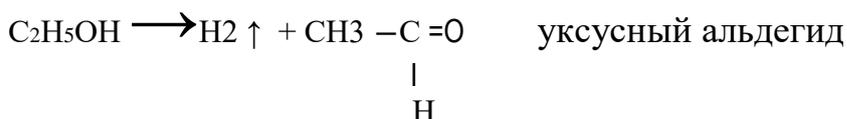
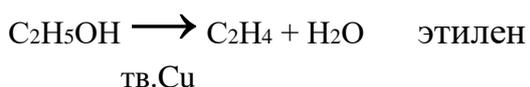
Отличие гетерогенного катализа от гомогенного в том, что при гетерогенном катализе реакции протекают на поверхности катализатора.

Состояние поверхности катализатора, ее структура и степень развития играют большую роль. С.З. Рогинский показал, что активность гетерогенного катализатора тем выше, чем больше его термодинамическая неустойчивость, выражающаяся в высокой раздробленности частиц и в наличии большого числа дефектов кристаллов.

При гетерогенном положительном катализе ускоряющее действие катализатора обусловлено тем, что реагирующие вещества образуют промежуточные поверхностные (за счет адсорбции – поглощения газа или растворенного вещества на поверхности раздела) соединения, что снижает общую энергию активации. Причем образуются адсорбционные соединения на так называемых активных центрах катализаторов. Силовые поля этих центров ослабляют связи между атомами адсорбированных молекул, что и вызывает возрастание их реакционной способности.

Как для гомогенных реакций, так и для гетерогенных катализаторов характерна также специфичность действия, т.е. способность проявлять себя только в определенных условиях: применяя разные катализаторы можно получить различные продукты из одних и тех же веществ:

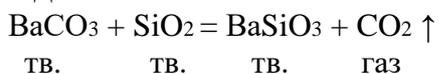
тв. Al_2O_3



Виды реакций. (по механизмам).

Существует еще большой класс реакций, протекающий между твердыми веществами. Их называют топохимическими.

Это такого рода гетерогенные реакции, когда в химической стадии процесса твердое вещество с одной кристаллической структурой исчезает и образуется другое твердое вещество с другой кристаллической решеткой. Эти процессы очень сложны. К ним относятся все полиморфные превращения, рекристаллизация, образование веществ переменного состава и т.д.



Свободные радикалы и цепные реакции.

Свободные радикалы – это частицы, содержащие неспаренные электроны. Их можно представить как осколки молекул.

•OH – от H₂O; •NH₂ – от NH₃;

•CH₃ – от CH₄; •SH – от H₂S;

Наличие неспаренного электрона обуславливает высокую реакционную способность радикала.

В химических реакциях радикал приобретает недостающий электрон. Энергия активации радикальных реакций мала (0-9 кДж/моль). Обычно они протекают по цепному механизму (открыл их академик Н.Н Семенов).

Cl₂ + hν → Cl• + Cl• - начало реакции

Cl• + H₂ → HCl + H• рост

H• + Cl₂ → HCl + Cl• реакции

.....

Cl• + Cl• → Cl₂ – обрыв цепи.

Химическая кинетика. Часть 2.

Содержание лекции: сдвиг химического равновесия. Принцип Ле – Шателье. Кинетика гетерогенных реакций. Правило фаз Гиббса- Коновалова. Гетерогенный катализ. Топохимические реакции.

В применении к химическому равновесию принцип Ле- Шателье гласит: «если на систему, находящуюся в равновесии, оказывают воздействие извне путем изменением какого-либо условия, определяющего положение равновесия, то равновесие смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет эффект внешнего воздействия».

Система противодействует внешнему воздействию и переходит в новое состояние равновесия, отвечающее уже другим условиям. Это связано с тем, что внешнее воздействие по-разному влияет на скорость прямого и обратного процессов.

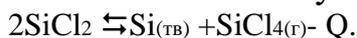
В соответствии с принципом Ле-Шателье рассмотрим, как влияют изменения t, P, C на положение равновесия.

1) Повышение температуры.

При повышении температуры равновесие смещается в ту сторону эндотермического процесса, это способствует накоплению тех веществ, которые образуются с ΔH>0/

С понижением температуры равновесие смещается в сторону экзотермического процесса, для которого ΔH<0. Как видно, направление смещения равновесия определяется знаком ΔH. Чем больше ΔH, тем значительнее влияние температуры.

* * Для практики влияние температуры имеет большое значение. Например, при получении чистого кремния для полупроводников «субхлоридным способом» используется эндотермическая реакция.



При повышении температуры до 800-1000°C равновесие сдвигается вправо и образуется чистый кремний.

Равновесие реакции:



при повышении температуры сдвигается влево, при понижении – вправо.

2) Повышение давления.

Повышение давления благоприятствует образованию веществ, занимающих в данных условиях меньший объем. Понижение давления действует в противоположном направлении.

В той же равновесной системе



Не изменяя температуры, уменьшим в 2 раза объем системы. При этом равновесие нарушится и изменится соотношение между скоростями прямой и обратной реакций.

До увеличения давления концентрации газов имели равновесные значения $[\text{H}_2]_{\text{равн.}}$, $[\text{N}_2]_{\text{равн.}}$, $[\text{NH}_3]_{\text{равн.}}$, а скорости прямой и обратной реакции определяются уравнениями:

$$U_1 = k_1 [\text{N}_2] [\text{H}_2]^3.$$

$$U_2 = k_2 [\text{NH}_3]^2.$$

В первый момент после сжатия концентрации газов будут иметь значения:

$$2[\text{H}_2]_{\text{равн.}}, 2[\text{N}_2]_{\text{равн.}}, 2[\text{NH}_3]_{\text{равн.}}$$

При этом скорости прямой и обратной реакции будут следующими:

$$U_1' = k_1 2[\text{N}_2] (2[\text{H}_2])^3 = 16 k_1 [\text{N}_2] [\text{H}_2]^3 = 16 U_1$$

$$U_2' = k_2 (2[\text{NH}_3])^2 = 4 k_2 [\text{NH}_3]^2 = 4 U_2$$

Т.о. в результате увеличения давления вдвое скорость прямой реакции увеличилась в 16 раз, а обратной только в 4 раза.

* * При увеличении давления путем сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газа, т.е. в сторону понижения объема.

Пример: $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Y}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HY}$ (изменение давления в этой системе не вызывает смещения равновесия).

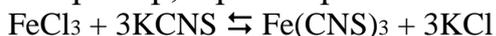
* В конденсированных системах с увеличением давления объема практически не изменяются, поэтому не наблюдается смещения равновесия.

3) Влияние изменения концентрации реагирующих веществ.

В соответствии с принципом Ле-Шателье увеличение концентрации одного из веществ вызывает сдвиг равновесия в сторону реакции, которая уменьшает концентрацию этого вещества. При чем: степень смещения равновесия определяется величиной стехиометрических коэффициентов.

Сдвиг равновесия легко наблюдать при изменении концентрации какого-либо вещества в системе, если в ней есть вещество, имеющее окраску.

Например, в растворе с системой



Роданид железа

красный цвет.

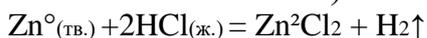
Прибавление KCl и $Fe(CNS)_3$ вызывает сдвиг равновесия влево, что заметно по уменьшению окраски. Прибавление $FeCl_3$ и $KCNS$ приводит к образованию новых порций $Fe(CNS)_3$, что увеличивает интенсивность окраски. Следует помнить, что изменение концентрации KCl и $KCNS$ вызывает более значительный сдвиг равновесия, чем изменение концентрации $FeCl_3$ и $Fe(CNS)_3$, т.к. стехиометрические коэффициенты в уравнении для KCl и $KCNS$ втрое больше, чем для $FeCl_3$ и $Fe(CNS)_3$.

В практической деятельности смещение равновесия вправо путем изменения концентрации можно осуществить:

- а) удалением продуктов из зоны реакции
- б) связыванием продуктов реакции в малодиссоциирующие вещества, труднорастворимые или летучие вещества.

Кинетика гетерогенных процессов.

Гетерогенными называют реакции между веществами, находящимися в различных контактирующих фазах (травление металлов и полупроводников, окисление металлов).



Эти реакции протекают на границе раздела фаз.

Гетерогенные реакции имеют специфические свойства:

Во-первых. Скорость гетерогенной химической реакции обычно определяют как количество вещества, реагирующего на единице поверхности за единицу времени.

$U_{гетерог} = \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t}$; Где $\Delta n = n_2 - n_1$ - изменение числа молей реагирующих веществ.

При одинаковой массе реагентов, скорость гетерогенной реакции тем больше, чем больше поверхность реагентов (или чем сильнее раздроблено вещество).

Во-вторых. Гетерогенные реакции протекают в несколько стадий. Первая – сначала переносятся реагирующие вещества к поверхности раздела фаз. Вторая стадия – сама химическая реакция, третья – отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Общая скорость реакции определяется скоростью самой медленной стадии.

Если процессы переноса вещества достаточно быстры, по сравнению со скоростью химической стадии, тогда говорят, что реакция протекает в кинетической области. Для управления химическими процессами, важно знать в какой области протекает реакция. Для процесса, протекающего в кинетической характерны:

1. Высокий температурный коэффициент $\gamma = 2-4$ (не меньше 2!).
2. Перемешивание и снижение вязкости растворителя не влияет на скорость процесса.

Скорость гетерогенной реакции, протекающей в кинетической области, рассчитывают по уравнениям химической кинетики.

Если медленны стадии отвода подвода вещества к поверхности раздела фаз, то реакция проходит в диффузионной области. Критериями протекания реакции в этой области, являются:

1. Резкое изменение скорости реакции при перемешивании раствора и снижении вязкости растворителя.
2. Довольно низкая величина температурного коэффициента скорости реакции ($\gamma = 1,4-1,6$), т.к. величина энергии активации ниже, чем для самой реакции.

Если реакция идет в диффузионном режиме, то ее количественные характеристики рассчитываются по закону диффузии Фика.

$$\Delta m = D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} \cdot S \cdot \Delta t, \text{ где}$$

Δm – масса вещества, перенесенная диффузией.

D – коэффициент диффузии.

$\Delta c/\Delta x$ – градиент концентрации по направлению x .

S – площадь сечения потока диффузии.

t – время.

Механизм диффузионных процессов в твердых телах различен: это м.б. диффузия атомов по междуузлиям кристаллической решетки, по вакансиям в структурах Шоттки, по протяженным дефектам монокристаллов (по дислокациям) и т.д. Скорость диффузии зависит от концентрации дефектов в кристалле и от их вида.

Связано это с тем, что поскольку вещества, находящиеся в твердой фазе, реагируют только с поверхности, то их концентрация считается постоянной и входит в константу скорости реакции.

Термическая диссоциация.



Если бы реакция была гомогенной, то

$$K_p = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

Но т.к. реакция гетерогенная, CaO и CaCO_3 находятся в твердом виде, то их $[\text{CaO}]$ и $[\text{CaCO}_3]$ есть величины постоянные.

Объединяя их с постоянной K_p , получим

$$\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = \text{const}; \quad k'_p = [\text{CO}_2], \text{ где } k'_p - \text{ константа равновесия гетерогенной}$$

реакции.

Для каждой температуры своя константа равновесия. Следовательно, равновесная концентрация $[\text{CO}_2]$ при данной температуре является величиной постоянной, не зависящей от количеств твердых веществ CaCO_3 и CaO , т.е. $p_{\text{CO}_2} = f(T)$.

Найдено, что при 827°C давление CO_2 равно 769 мм.рт.ст. При этой температуре начинается интенсивное разложение CaCO_3 .

Правило фаз Гиббса.

Вообще говоря, выбор параметров, определяющих равновесие любой гетерогенной системы, определяется правилом фаз Гиббса- Коновалова.

На его основе систематизируются гетерогенные системы, оно лежит в основе физико- химического анализа, созданного в СССР Н.С. Курнаковым.

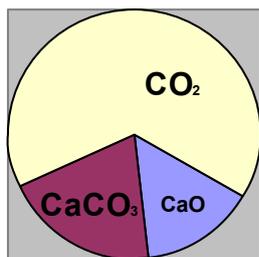
Согласно правилу:

«Число степеней свободы (С) в равновесной гетерогенной системе равно числу независимых компонентов (К), плюс 2, минус число фаз (Ф)»

$C=K+2-F$, где

С- число степеней свободы, т.е. число термодинамических параметров (Р,Т, состав), которое можно изменять без изменения числа сосуществующих фаз, т.е. без того, чтобы одна из фаз оказалась термодинамически неустойчивой.

К- число компонентов – число индивидуальных веществ, входящих в систему за вычетом числа химических уравнений, связывающих эти вещества.

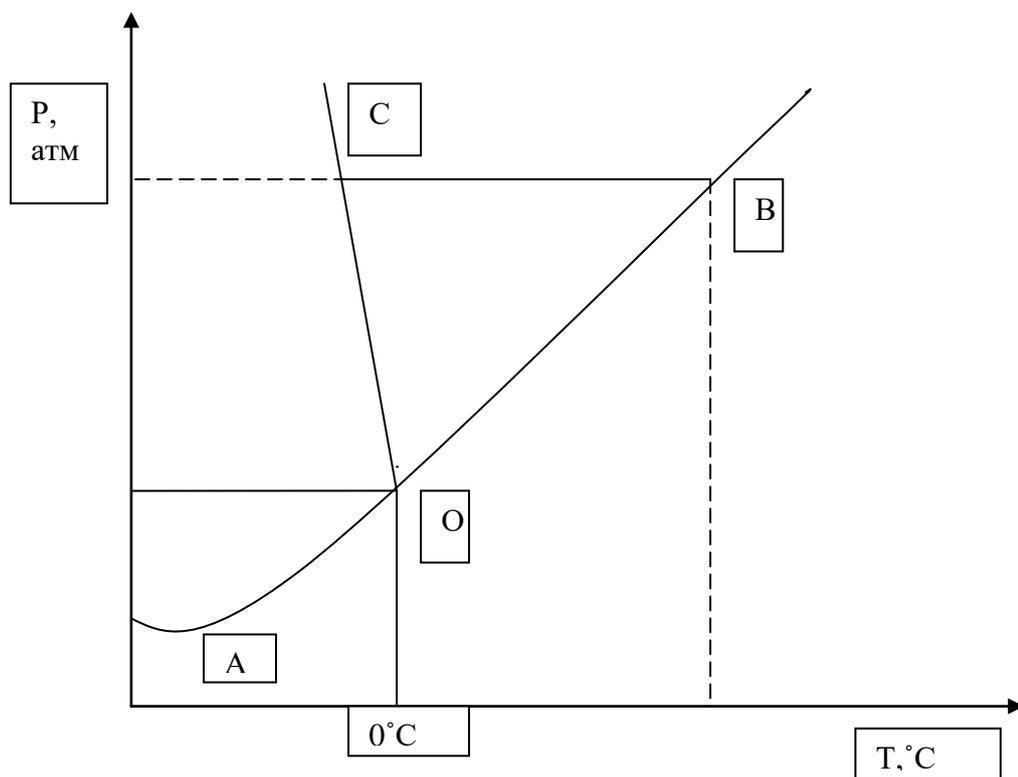


В рассмотренной системе: $K= 3-1$ (молекул 3, но между ними 1 реакция)=2.

$C=2+2-3=1$ – моновариантная система, т.е. можно менять только один параметр – температуру. Каждой температуре отвечает определенное давление и постоянный состав фаз.

Бывают: нонвариантные(инвариантные) системы, когда $C=0$, бивариантные, когда $C=2$.

Пример: Фазовая диаграмма воды.



* Число компонентов во всех случаях $k=1$, т.к. только одно вещество вода. Для любой точки на линиях OA, OB и OC $s=1+2-2=1$ (моновариантность). В тройной точке O, когда три фазы: $s=1+2-3=0$ (инвариантность).