

Тема 4

Химический
процесс на уровне
химической
реакции

Тема 4 (4.1 - 4.2)

- Химическое превращение
- Стехиометрическое уравнение
- Термодинамический анализ химических превращений:
- 📁 *Направленность реакции и химическое равновесие*
- 📁 *Изменение равновесного превращения*

Целью исследований
химического процесса на
уровне химической
реакции является
построение кинетической
модели — зависимости
скорости реакции от
условий ее протекания

Химическое превращение

- ◆ Химической реакцией считается любое изменение вещества, при котором образуются или разрываются связи между атомами.

Химическое превращение

В газовой фазе при обычных условиях молекулы занимают лишь менее 1 % объема фазы

В этих условиях каждая молекула испытывает в секунду около 10^9 двойных столкновений. Число тройных столкновений не превышает 10^5 в секунду.

Одновременное столкновение большого числа молекул существенно ниже.

Поэтому реакции в основном состоят из бимолекулярных стадий.

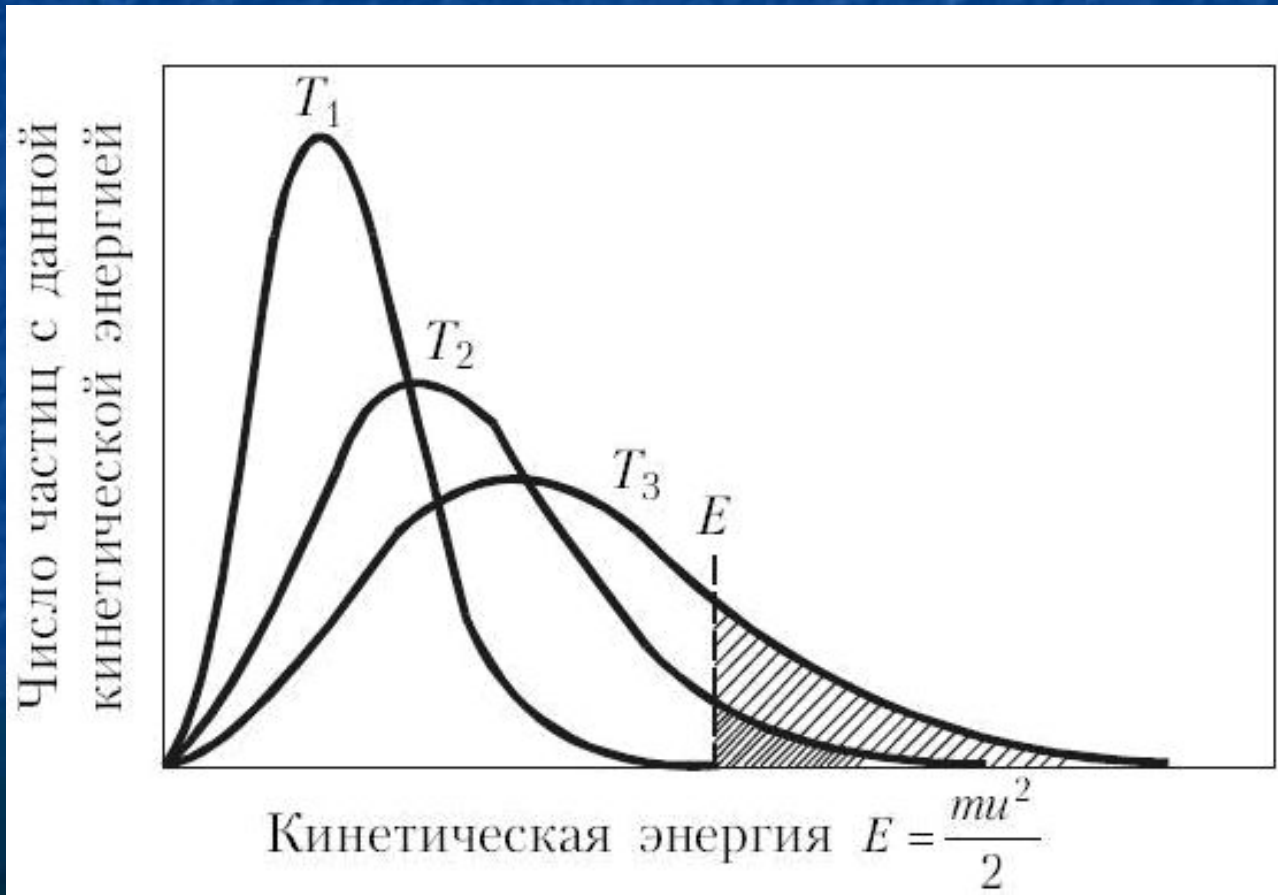
Химическое превращение

Вероятность возникновения реакции при столкновении зависит от кинетической энергии соударяющихся молекул.

Реагировать будут только те молекулы, кинетическая энергия которых превышает необходимый минимум, называемый энергией активации реакции E , т.е. $0,5 Mu^2 > E$

Химическое превращение

Влияние температуры на распределение кинетической энергии молекул газообразного кислорода при 100, 273 и 500 К



Химическое превращение

Возможность прохождения реакции между веществами в общем случае зависит:

- ✓ От энергии столкновения
- ✓ От надлежащей взаимной ориентации молекул

Химическое превращение

- ✓ Вероятность того, что столкнувшиеся молекулы будут иметь достаточную для реакции энергию, пропорциональна $e^{-E/RT}$
- ✓ Вероятность их нужной ориентации в момент соударения пропорциональна энтропийному вкладу $e^{\Delta S/R}$
- ✓ Вероятность того, что столкнувшиеся молекулы будут иметь и достаточную энергию и надлежащую ориентацию, пропорциональна произведению этих двух величин.

Стехиометрическое уравнение

Стехиометрические уравнения составляются на основе фундаментальных законов природы:

- закон сохранения массы
- закон сохранения эквивалентов
- закон постоянства состава соединения
- закон кратных отношений
- закон Авогадро
- закон Гей-Люссака.

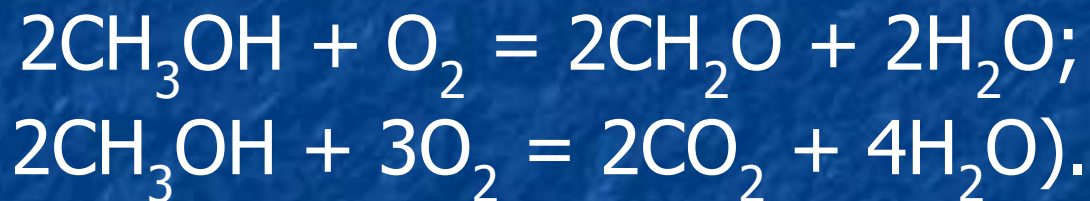
Стехиометрическое уравнение

Простая реакция (реакция окисления диоксида серы):



но сложная по механизму.

Сложная реакция (реакция окисления метанола):



Стехиометрическое уравнение

- Базисная система стехиометрических уравнений, однозначно и полно описывающая баланс процесса, должна содержать число стехиометрически независимых уравнений:
 - 📌 для обменных реакций: $Y = B - (\mathcal{E} - 1)$
 - 📌 для окислительно-восстановительных реакций:

$$Y = B - \mathcal{E}$$

Стехиометрическое уравнение

- *Стехиометрически независимыми считаются уравнения, которые не могут быть получены линейной комбинацией других .*
- При составлении базисной системы стехиометрически независимые уравнения целесообразно использовать в такой форме, чтобы в каждом из них исходным оказалось одно и то же вещество.
- Если исходная реакционная смесь имеет неэквимолярный состав, то состав реагирующей смеси удобно выражать через степень превращения того вещества, которое находится в недостатке (ключевой компонент), т.к. когда ключевой компонент превращается полностью, другие исходные компоненты еще остаются.

Стехиометрическое уравнение

- Концентрация i -го компонента в реагирующей смеси при изменении объема реакционной смеси

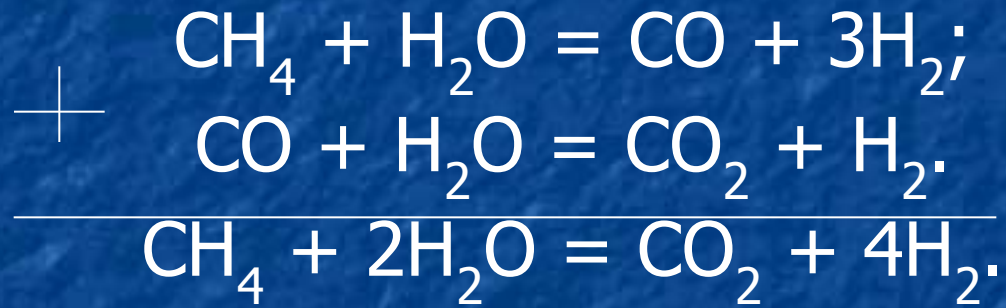
$$C_i = \frac{C_{i0} - \left(\frac{\nu_i}{\nu_A} \right) C_{A0} x_A}{1 - \left(\frac{\Delta \nu}{\nu_A} \right) C_{A0} x_A}$$

- Концентрация i -го компонента в реагирующей смеси при постоянном объеме реакционной смеси

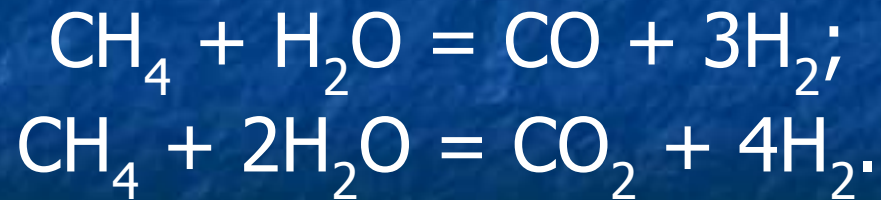
$$C_i = C_{i0} - \frac{\nu_i}{\nu_A} C_{A0} x_A$$

Химическое превращение

Пример: конверсия метана



Базисные (стехиометрически независимые)
уравнения для расчета процесса



Химическое превращение

Пример: конверсия метана

Концентрации компонентов (в мольных долях)

$$C_m = \frac{C_{m0}(1-x)}{1+2C_{m0}x} \quad C_{вп} = \frac{C_{вп0} - C_{m0}(x_1 + 2x)}{1+2C_{m0}x}$$

$$C_v = \frac{C_{m0}(3x_1 + 4x_2)}{1+2C_{m0}x}$$

$$C_{оу} = \frac{C_{m0}x_1}{1+2C_{m0}x}$$

$$C_{ду} = \frac{C_{m0}x_2}{1+2C_{m0}x}$$

Направленность реакции

$\Delta G_{p,T} < 0$ - реакция возможна

$\Delta G_{p,T} > 0$ - реакция не
возможна

$\Delta G_{p,T} = 0$ - система находится
в термодинамическом
равновесии

Направленность реакции

Изменение химического состава реагирующей смеси приводит к изменению ее энтальпии (теплосодержания) ΔH_T

При отсутствии справочных данных тепловой эффект реакции рассчитывается через энтальпии образования или сгорания веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H_T = \sum \nu_i (\Delta H_T)_{обр.}$$

Направленность реакции

- ❖ Если $[(\Delta H_T)_{обр}]_{прод} < [(\Delta H_T)_{обр}]_{исх}$, то выделяется теплота (теплота реакции)
 $q_p \sim -\Delta H_T$ – реакция экзотермическая.
- ❖ Если $[(\Delta H_T)_{обр}]_{прод} > [(\Delta H_T)_{обр}]_{исх}$, то теплосодержание смеси увеличивается, теплота поглощается, тепловой эффект реакции $q_p \sim \Delta H_T$ – реакция эндотермическая.

Направленность реакции

- Тепловой эффект реакции

$$q_p = \Delta H_T \frac{\Delta N_i}{\nu_i}$$

- В справочной литературе тепловой эффект реакции обычно относят к 1 молю или 1 кг превращенного вещества.
- Если тепловой эффект реакции указан непосредственно в уравнении реакции, то для приведения теплового эффекта к 1 молю вещества необходимо учесть стехиометрический коэффициент.

Химическое равновесие

- Изотерма химической реакции (уравнение Вант-Гоффа)

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + R \cdot T \cdot \ln \prod_i C_i^{\nu_i}$$

- В условиях равновесия

$$\prod_i (C_i^{\nu_i})_{\text{равн.}} = \left(\frac{C_R^{\nu_R} C_S^{\nu_S}}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}} \right)_{\text{равн.}} = K_{p,c}$$

$$\prod_i (p_i^{\nu_i})_{\text{равн.}} = \left(\frac{p_R^{\nu_R} p_S^{\nu_S}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} \right)_{\text{равн.}} = K_{p,p}$$

Химическое равновесие

- Изотерма химической реакции при равновесии

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S$$

- Тогда

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H_T^0}{RT} \quad \text{или} \quad \ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$$

Химическое равновесие

- Для *идеальных* газовых смесей и жидкостей K_p зависит:
 - от природы реагентов и температуры и не зависит от давления.
- Для *реальных* газовых смесей при высоком давлении:
 - с повышением константа равновесия уменьшается.

Химическое равновесие

- Например:

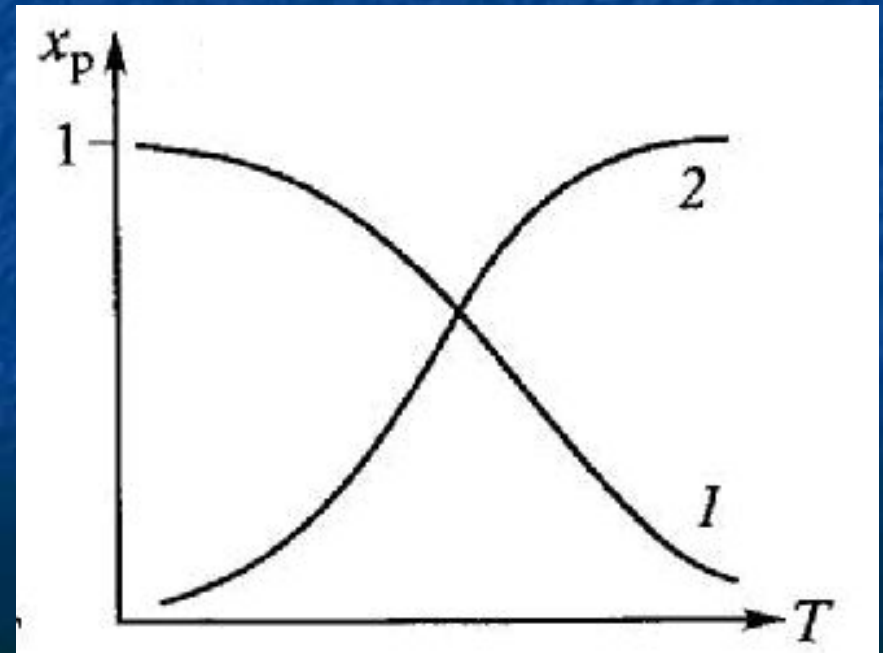
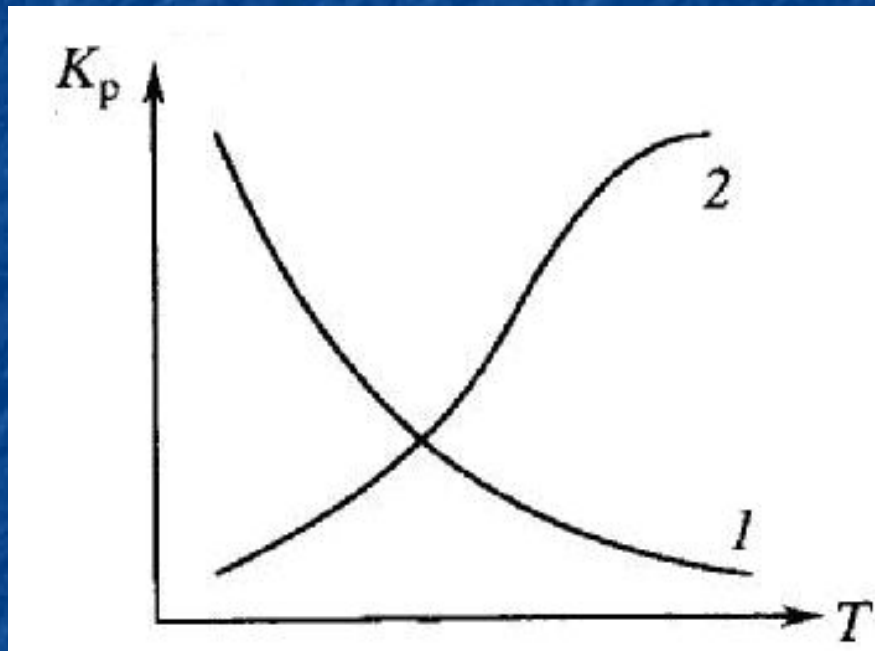
при синтезе аммиака при 450 °С по реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ при увеличении давления с 10,1 до 101,0 МПа константа равновесия уменьшается с 0,988 до 0,443.

Изменение равновесного превращения

- Изменения химического равновесия достигают, изменяя внешние условия процесса.
- Направленность влияния способов управления определяется принципом **Ле-Шателье**:
- Если воздействовать на систему, находящуюся в химическом равновесии, то состояние системы изменится таким образом, что ослабляется следствие этого воздействия.

Изменение равновесного превращения

■ Изменение температуры



Изменение равновесного превращения

Изменение давления

- При увеличении давления в газовой системе происходит уменьшение объема системы и увеличение числа молей в единице объема.
- Такому воздействию должно противостоять действие, приводящее к снижению числа молей в системе, т.е. должна усиливаться реакция, протекающая с уменьшением числа молей и объема системы

Изменение равновесного превращения

Разбавление реакционной смеси инертным веществом

- Эффект от разбавления инертным веществом равнозначен уменьшению давления

Изменение равновесного превращения

Избыток и удаление компонентов

- Равновесие в реагирующей смеси представлено равенством

$$K_p = \pi^{\Delta\nu} \left(\frac{C_R^{v_R} C_S^{v_S}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}} \right)$$

- Вещество B взято в избытке.
- Тогда в равновесной смеси концентрация C_B будет существенно выше и для выполнения указанного равенства, при постоянном K_p , концентрация исходного компонента (C_A) в равновесной смеси резко уменьшится, т.е. возрастет степень превращения компонента A .