

ФГБОУ ВПО «Марийский государственный университет»
Институт медицины и естественных наук
Специальность: 020265.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

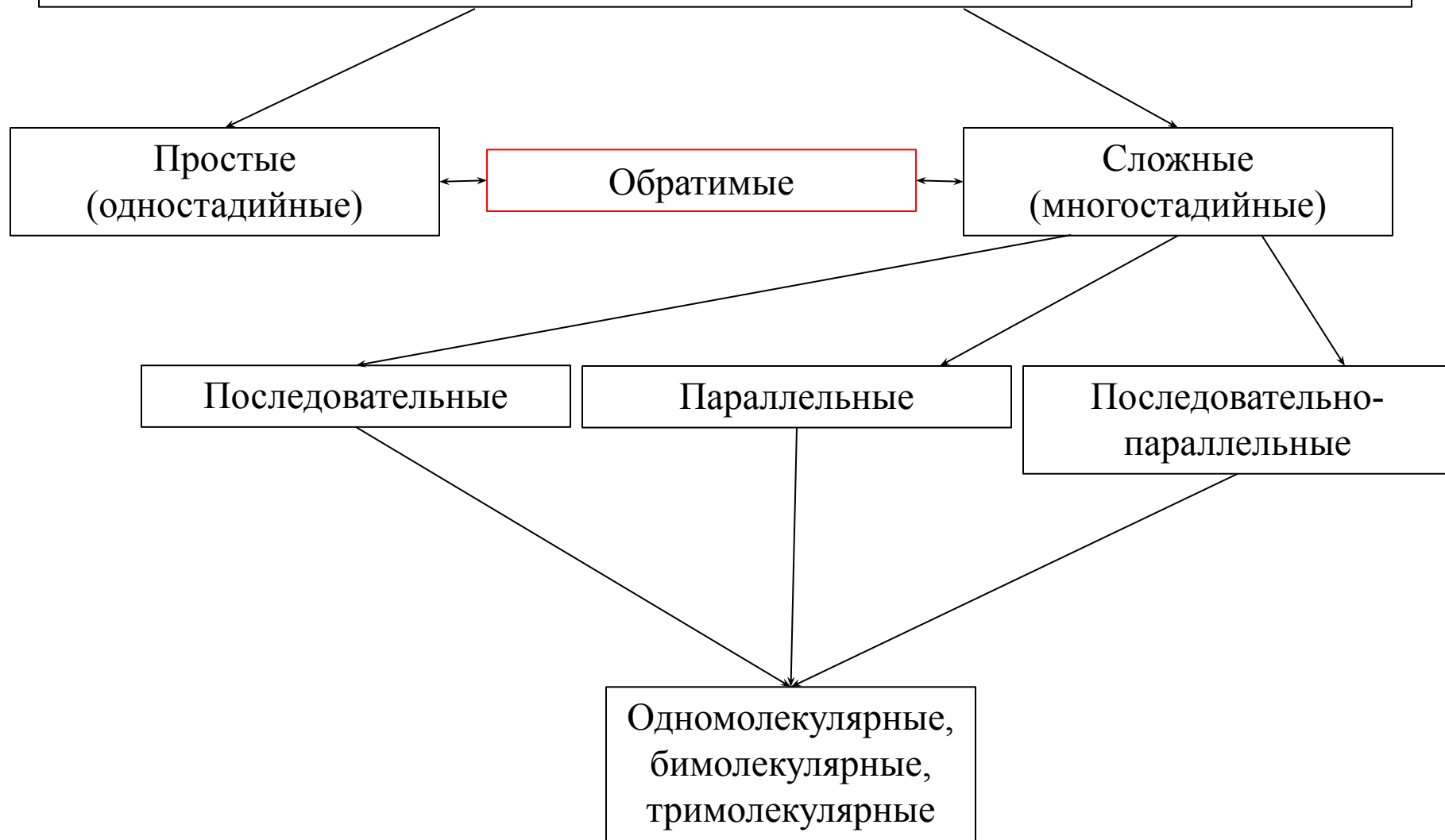
Химическая кинетика. Кинетика обратимых реакций

Выполнила: студентка группы ФД-41
Чемякова Юлия.

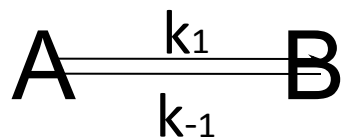
Преподаватель: доц.кафедры химии
Смирнов Александр Константинович

29.12.2017

Химические реакции



Обратимые реакции I порядка

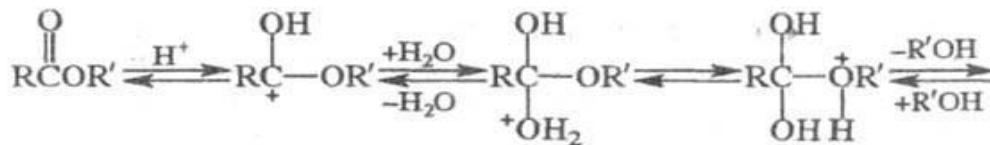
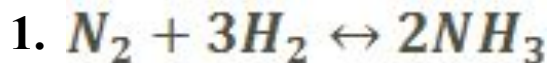


k_1 – константа скорости прямой реакции,

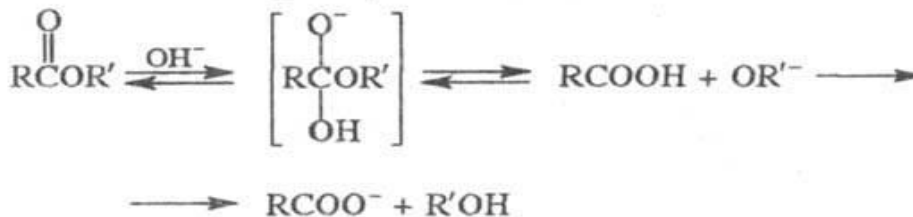
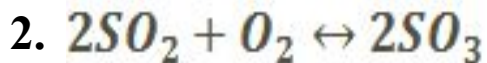
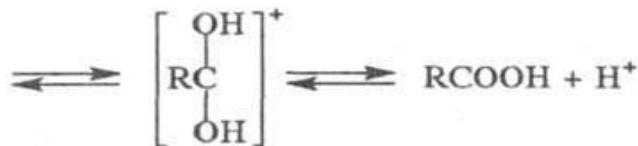
k_{-1} – константа скорости обратной реакции.

Особенность обратимых реакций - по мере накопления продуктов реакции возрастает скорость обратной реакции.

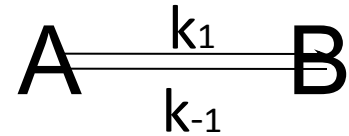
Примеры обратимых реакций:



3



Обратимые реакции I порядка



По закону действующих масс:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \quad (1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (2)$$

Пусть начальные концентрации веществ a и b , и степень превращения x , где

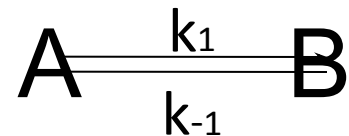
$$x \quad ([A] = a - x, [B] = b + x) \quad (3)$$

Кинетические уравнения:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_{-1} b - (k_1 + k_{-1})x \quad (4)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}(b + x) \quad (5)$$

Обратимые реакции I порядка



Решение кинетического уравнения при $x(t=0)=0$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left(\frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} - x \right) \quad (6) \qquad x_{\infty} = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} \quad (7)$$

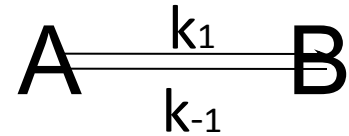
Тогда уравнение (6) можно записать:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(x_{\infty} - x) \quad (8) \quad \longrightarrow \quad \frac{dx}{x_{\infty} - x} = (k_1 + k_{-1})dt \quad (9)$$

Интегрируя (9), получаем:

$$\int \frac{dx}{x_{\infty} - x} = (k_1 + k_{-1}) \int dt \quad (10) \quad \longrightarrow \quad -\ln(x_{\infty} - x) = (k_1 + k_{-1})t - \ln(x_{\infty}) \quad (11)$$

Обратимые реакции I порядка



Решение кинетического уравнения при $x(t=0)=0$

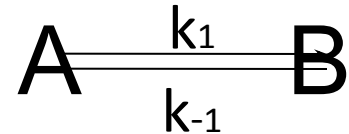
$$x_{\infty} - x = x_{\infty} * \exp(-(k_1 + k_{-1})t) \quad (12) \quad x = x_{\infty} * (1 - \exp(-(k_1 + k_{-1})t)) \quad (13)$$

$$x = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} * (1 - \exp(-(k_1 + k_{-1})t)) \quad (14)$$

$$\text{При } t \rightarrow \infty \quad \exp(-(k_1 + k_{-1})t) \rightarrow 0 \quad (15) \quad x \rightarrow \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} = x_{\infty} \quad (16)$$

$$\text{Следовательно: } [A]_{\infty} = a - x_{\infty} \quad (17) \quad [B]_{\infty} = b + x_{\infty} \quad (18)$$

Обратимые реакции I порядка



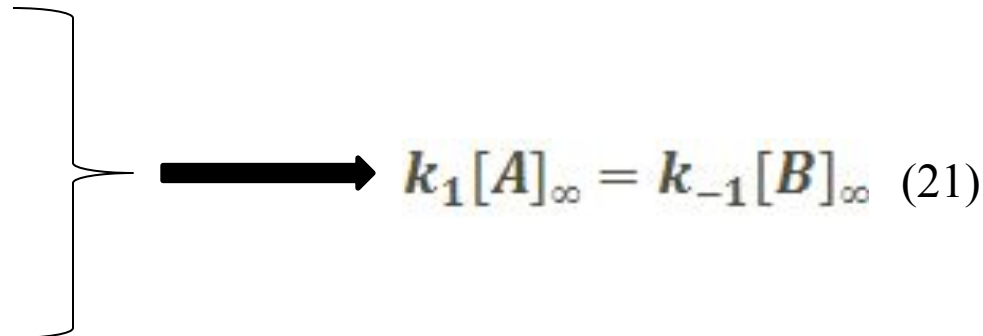
Постулат о термодинамическом равновесии - любая система при отсутствии внешних воздействий с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия, и самопроизвольно выйти из него не может.

Значения концентраций $[A]_{\infty}$ и $[B]_{\infty}$ есть концентрации в состоянии термодинамического равновесия.

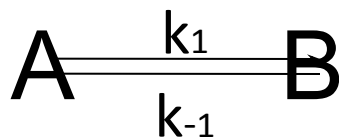
Термодинамическое равновесие, которое устанавливается за счет протекания химических реакций, называют химическим равновесием.

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 \quad (19)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \quad (20)$$


$$k_1[A]_{\infty} = k_{-1}[B]_{\infty} \quad (21)$$

Обратимые реакции I порядка



Константа равновесия:

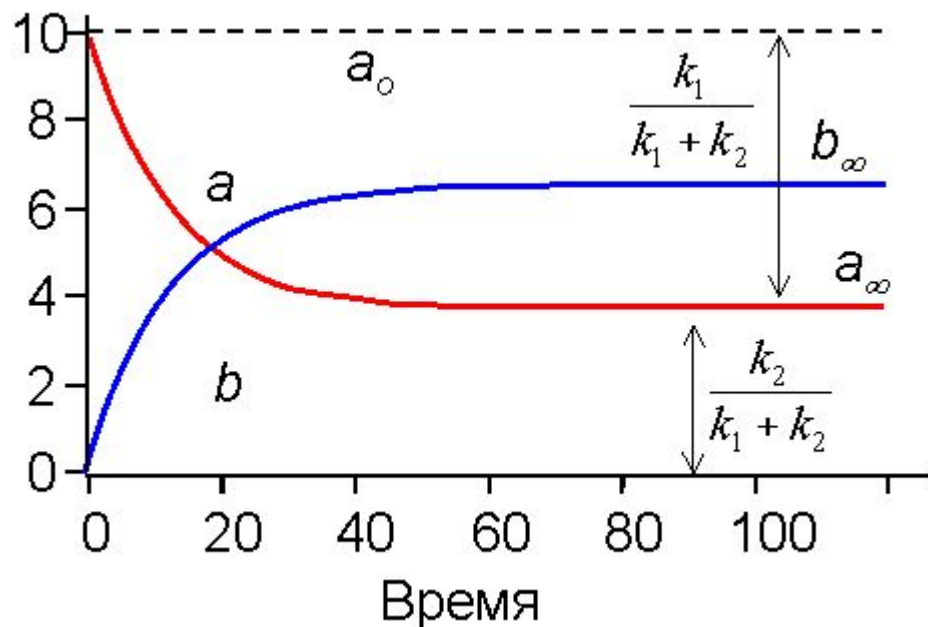
$$K = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}} \quad (22)$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (23)$$

График зависимости концентраций участников обратимой реакции I порядка от времени

Степень превращения будет равен:

$$x_{\infty} = \frac{K_{a-b}}{K + 1} \quad (24)$$



Спасибо за внимание!

