



**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**



**Навчально-науковий інститут
Хімічних технологій та інженерії**

Фізична хімія

Лекція 4

Оборотні реакції. Електрохімічні реакції.

Харків 2024

ЗМІСТ

- 1. Оборотні хімічні реакції: визначення*
- 2. Принцип Ле-Шательє*
- 3. Кінетика електрохімічних реакцій:
головні визначення*
- 4. Механізм електрохімічних реакцій*
- 5. Методи визначення механізму
електрохімічних реакцій*

Оборотні реакції

- Хімічні реакції зазвичай є двобічними (оборотними), тобто перебігають за даних умов у двох протилежних напрямках.
- Термін «оборотна реакція» слід відрізнити від термодинамічного терміну «оборотний процес», оскільки двобічна реакція є оборотною в термодинамічному сенсі лише в стані хімічної рівноваги.
- Розглянемо елементарну двобічну реакцію:



- Швидкість зменшення концентрації речовини А за прямою реакцією визначається рівнянням

$$V_f = -\frac{dc_A}{dt}$$

Оборотні реакції

- Загальна швидкість оборотної реакції в будь-який момент часу дорівнює різниці швидкостей прямої і зворотної реакцій

$$V = V_f - V_b = k_f C_A C_B - k_b C_D C_E$$

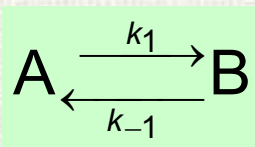
- Закон діючих мас для оборотної хімічної реакції в стані хімічної рівноваги за умови $V_f = V_b$

$$K_p = \frac{[E] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

[A], [B], [D], [E] – рівноважні концентрації речовин.

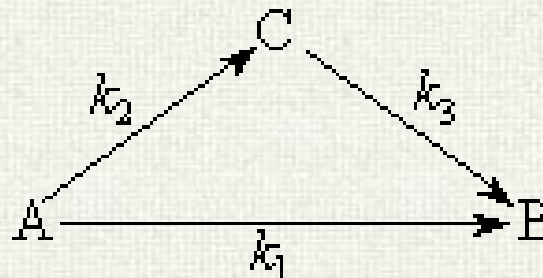
Оборотні реакції

- Розглянемо одностадійну оборотну реакцію :



де k_1 – константа швидкості прямої реакції, k_{-1} – константа швидкості зворотної реакції.

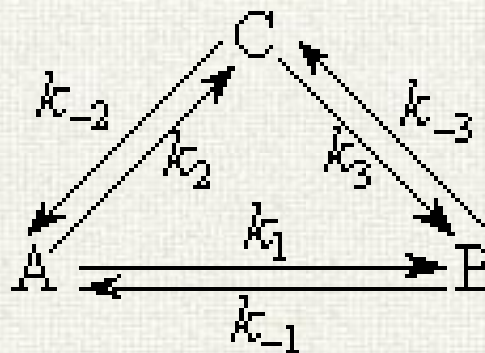
- Припустимо, що А може перетворюватися на В через проміжну стадію утворення С:



- Такий циклічний процес заборонений за принципом детальної рівноваги (мікроскопічної оборотності), за яким для рівноважного хімічного процесу елементарна реакція має перебігати зі швидкістю, яка дорівнює швидкості реакції.

Оборотні реакції

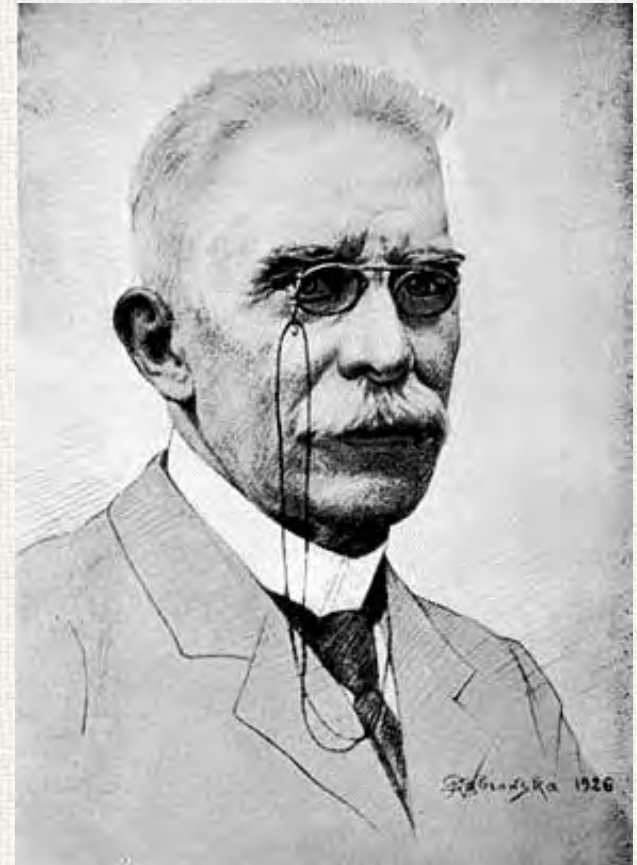
- Таким чином, для оборотної елементарної реакції пряма і зворотна реакції перебігають через перехідний стан за схемою:



- Ці шість констант швидкості не є незалежними, оскільки $k_{-1} \cdot k_2 \cdot k_3 = k_1 \cdot k_{-2} \cdot k_{-3}$.

Remember : Принцип Ле-Шательє

- Система буде знаходитись в стані рівноваги доки зовнішні умови залишаються сталими.
- Якщо на систему, що знаходиться у стані рівноваги, здійснюється зовнішній вплив (змінюється тиск, концентрація, температура), то він сприяє перебігу тієї з двох протилежних реакцій, яка послаблює цей вплив.



Рівновага...



Принцип Ле-Шательє : зсув рівноваги

- **Тиск.** Підвищення тиску (для газів) зсуває рівновагу в бік реакції, що сприяє зменшенню об'єму (тобто до утворення меншої кількості молекул).
- **Температура.** Зростання температури зсуває стан рівноваги в бік ендотермічної реакції (тобто в бік реакції, що перебігає з поглинанням теплоти)
- Підвищення **концентрації** вихідних речовин (реактантів) і видалення продуктів із зони реакції зсуває рівновагу в напрямку прямої реакції.
- **Каталізатори** не впливають на положення (місцезнаходження) рівноваги у фазовому просторі реакції.

Кінетика електрохімічних реакцій

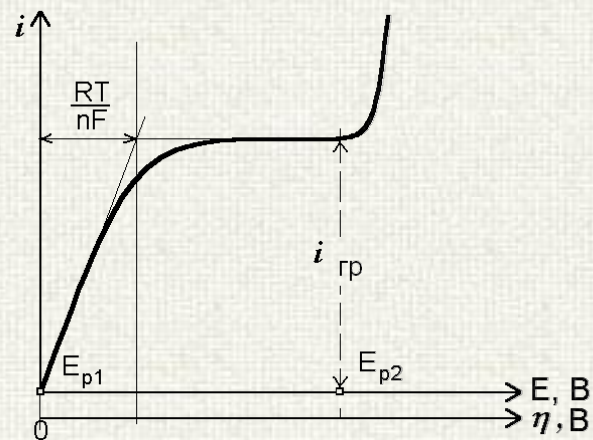
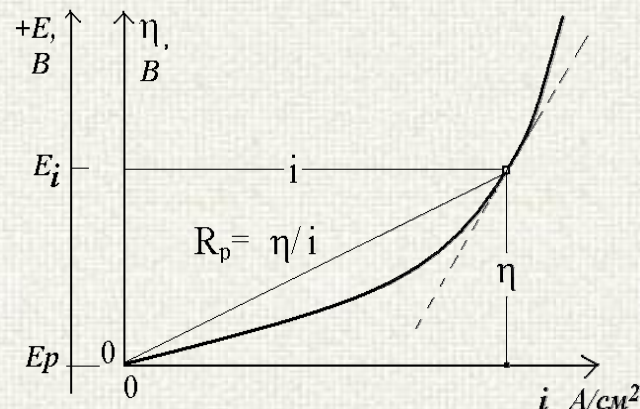
Короткий вступ

Хімічні і електрохімічні реакції: відмінності

- $v_A A + v_B B \pm ze \dots \leftrightarrow v_C C + v_D D + \dots$
- Електрохімічні реакції можуть перебігати як відповідно до термодинамічної імовірності ($\Delta G < 0$, ХДЕЕ), так і в протилежному напрямку ($\Delta G > 0$, EXP).
- Швидкість реакції вимірюється густиною струму і може бути визначена миттєво з будь-якою точністю.
- Електрохімічні реакції за своєю природою є гетерогенними.
- Швидкість електрохімічної реакції залежить від потенціалу електрода.

Кінетична діаграма електрохімічної реакції

- **Поляризаційна залежність** – графічна залежність швидкості електрохімічної реакції (струм I або густина струму j , $\log j$) від рушійної сили процесу (потенціал електрода E , зсув потенціалу від рівноваги ΔE , перенапряга реакції η)
- або обернена до вищенаведеної графічна залежність ($E-I$, $E-j$, $\eta-\lg j$...)



Стадії електрохімічних реакцій: визначення

Виділяють **чотири головних стадії** електродних реакцій:

- **Транспортування (дифузійна)** вихідних реагентів до електрода або відведення продуктів реакції;
- **Хімічна** стадія, що перебігає без окисно-відновних перетворень (без переносу заряду);
- **Електрохімічна** – саме електродна реакція з переносом заряду та зміною ступеня окиснення речовини;
- **Фазова** – утворення продуктів реакції, що супроводжується фазовими переходами (р-т, р-г, т-р, т-г, г-р, т1-т2,...)

PS. Інколи до числа елементарних стадій відносять і **адсорбційну**.