

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра неорганической химии

546(07)
М218

Е.М. Малютина, О.В. Ракова

**СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

Учебное пособие

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2014

УДК 546.1(075.8)
М218

*Одобрено
учебно-методической комиссией
химического факультета*

*Рецензенты:
Сутягин А.А., Хохлов А. В.*

Малютина, Е.М.

М218 **Скорость химических реакций. Химическое равновесие: учебное пособие / Е.М. Малютина, О.В. Ракова. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014. – 29 с.**

Учебное пособие предназначено для самостоятельной работы студентов первого курса очной формы обучения нехимических специальностей вузов.

Скорость химических процессов и зависимость ее от различных факторов составляет основной предмет исследований химической кинетики. Теоретическое значение химической кинетики позволяет изучить протекание реакций во времени, выявить их особенности, определить промежуточные стадии реакций, рассчитать их скорость, проникнуть в сущность механизма химического взаимодействия.

В учебном пособии рассмотрены примеры решения основных типов задач, приведены задания для самостоятельных работ.

Пособие предназначено для студентов специальностей 150000, 190000, 220000, 27000, 28000.

УДК 546.(075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Химическая кинетика, кинетика химических реакций, учение о химических процессах – о законах их протекания во времени, скоростях и механизмах. С исследованиями кинетики химических реакций связаны важнейшие направления современной химии и химической промышленности: разработка рациональных принципов управления химическими процессами; стимулирование полезных, торможение и подавление нежелательных химических реакций; создание новых и усовершенствование существующих процессов и аппаратов в химической технологии; изучение поведения химических продуктов, материалов и изделий из них в различных условиях применения и эксплуатации.

Многие уравнения, рассматривающие протекание во времени химических реакций, описывают ряд физических процессов (распад радиоактивных ядер, деление ядерного горючего), а также являются количественной характеристикой развития некоторых биохимических, ферментативных, и других биологических процессов.

Химическая кинетика лежит в основе исследования сложных процессов горения газов и взрывчатых веществ, помогает изучению процессов в двигателе внутреннего сгорания. Таким образом, можно говорить об общей кинетике, частным случаем которой является кинетика химических реакций. Эти аналогии весьма удобны для практического использования, но всегда следует иметь в виду принципиальные различия в природе рассматриваемых явлений.

Прикладное значение химической кинетики определяется тем фактом, что для практического использования какой-либо реакции необходимо уметь управлять ею, следовательно, иметь возможность измерять ее скорость в данных условиях и располагать способами изменения этой скорости.

1. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

1.1. Скорость реакций

Скорость реакции является важнейшей количественной характеристикой процесса химического превращения. Она характеризуется количеством вещества, вступившего в реакцию (или образующегося в ходе реакции) в единицу времени и определяется изменением концентрации C данного компонента в единицу времени τ :

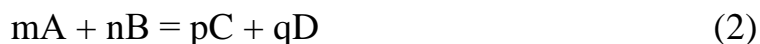
$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \quad (1)$$

Это выражение представляет собой **скорость реакции**.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, наличия посторонних веществ (например, катализаторов) и их концентрации, среды, в которой протекает реакция, и условий протекания реакций: температуры, давления (особенно для реакций с участием газов).

При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени, равной стехиометрическому коэффициенту (**закон действия масс**).

Уравнение, связывающее скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ, называется **кинетическим уравнением реакции**. Так, скорость реакции



выразим

$$v = k C_A^m \cdot C_B^n, \quad (3)$$

где C_A и C_B – молярные концентрации вещества А и В;
 m и n – стехиометрические коэффициенты реакции;
 k – константа скорости реакции.

Только при условии, что стехиометрическое уравнение правильно отражает истинный механизм реакции (рассматриваемая реакция проходит в одну стадию) показатели степени при концентрациях, в кинетическом уравнении равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

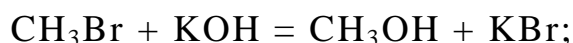
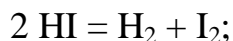
1.2. Молекулярность и порядок реакции

Молекулярностью элементарной химической реакции называется число частиц (молекул, атомов, ионов), принимающих участие в элементарном акте химического превращения. Различают моно-, би- и тримолекулярные реакции.

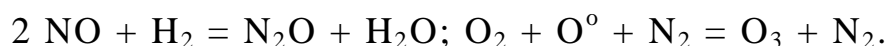
а) мономолекулярные, в которых только один вид молекул реагирующих веществ претерпевает превращение, причем стехиометрический коэффициент в уравнении равен единице, например, процессы распада молекул:



б) бимолекулярные, в которых участвуют две молекулы одного вида или разных видов, например, реакции



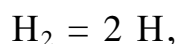
в) тримолекулярные, в которых участвуют три молекулы, например,



Вероятность одновременного соударения многих частиц очень мала, поэтому тримолекулярные реакции редки, а четырехмолекулярные неизвестны.

Сумма показателей степеней при концентрациях в уравнениях вида (3) называется **порядком реакции**. Определение порядка реакции основано на экспериментальном измерении её скорости. Если реакция протекает в одну стадию, то порядок реакции часто совпадает с молекулярностью.

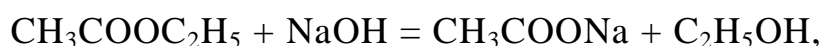
Например, мономолекулярные реакции типа:



$$v = k \cdot C_{\text{H}_2}$$

являются реакциями первого порядка. Показатель степени при концентрации реагирующего вещества в кинетическом уравнении равен единице.

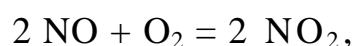
Бимолекулярные реакции типа:



$$v = k C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot C_{\text{NaOH}},$$

являются реакциями второго порядка. Сумма показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении равна двум.

Тримолекулярные реакции типа:



$$v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

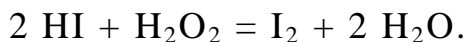
являются реакциями третьего порядка.

Сумма показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении равна трем. Стехиометрическое уравнение

сложной реакции, т.е. реакции, протекающей в несколько стадий, является суммарной характеристикой всего процесса в целом и не отражает его механизма. Для таких реакций порядок и молекулярность не совпадают.

Чаще всего одна из стадий сложной реакции является более медленной. Ее протекание и определяет скорость реакции в целом.

Следующая реакция, в которой участвуют три молекулы, не является элементарной тримолекулярной реакцией



Она протекает в две последовательные стадии:

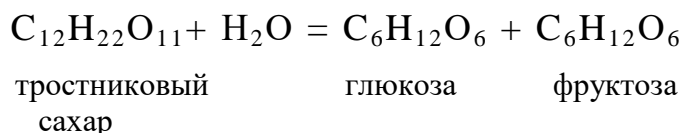
- 1) $\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HIO} + \text{H}_2\text{O}$ медленная стадия реакции;
- 2) $\text{HIO} + \text{HI} = \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ быстрая стадия реакции.

Скорость медленной стадии можно измерить, скорость второй стадии так велика, что она не поддается экспериментальному определению.

Элементарная реакция первой стадии бимолекулярна, и скорость всей реакции можно выразить кинетическим уравнением этой медленной стадии реакции:

$$v = k \cdot C_{\text{HI}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

Таким образом, данная реакция второго порядка. Другой причиной расхождения между молекулярностью и порядком реакции может быть значительный избыток одного из реагентов в реакционной смеси. Иногда концентрация этого реагента остается практически постоянной при протекании реакции, а порядок реакции будет меньше, чем определяемый по стехиометрическому уравнению. Так, в реакции инверсии сахара



избыток воды (в сочетании с ее относительно незначительной молекулярной массой) позволяет пренебречь уменьшением ее концентрации, т.е. считать в кинетическом уравнении

$$v = k \cdot C_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const},$$

поэтому бимолекулярная реакция кинетически оказывается реакцией первого порядка.

1.3. Гомогенные и гетерогенные реакции

При изучении различных химических реакций важную роль играет понятие фазы. **Фазой** называется совокупность всех однородных частей системы, обладающих одним и тем же химическим составом,

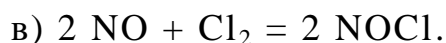
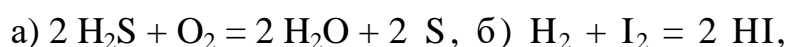
одинаковыми свойствами и отделенных от остальных частей системы поверхностями раздела.

В зависимости от количества фаз в системе различают гомогенные и гетерогенные реакции. **Гомогенные** – реакции, в которых все исходные вещества и продукты взаимодействия находятся в одной и той же фазе, например, газовой или в растворе, причем атомы и молекулы реагентов и продуктов реакции взаимодействуют по всему объему. **Гетерогенные** – реакции, в которых реагенты и продукты реакций (включая катализатор) находятся в различных фазах, а сам процесс химического превращения протекает на границе раздела этих фаз.

В общем случае скорость реакции в гетерогенных процессах пропорциональна поверхности соприкосновения реагирующих веществ. По этой причине порошки быстрее окисляются кислородом, чем массивные куски веществ. Мелкораздробленный мрамор быстрее реагирует с соляной кислотой, чем его крупные куски. Помимо этого значительное влияние на скорость оказывает природа реагирующих веществ и скорость удаления продуктов реакции с поверхности твердого вещества.

1.4. Примеры решения задач

Пример 1. Написать математическое выражение закона действия масс (кинетическое уравнение) применительно к гомогенным реакциям:



Решение: Кинетическое уравнение для реакции а) $\nu = k \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$, б) $\nu = k \cdot C_{\text{I}_2} \cdot C_{\text{H}_2}$, в) $\nu = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Cl}_2}$.

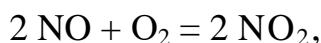
Пример 2. Каков физический смысл константы скорости реакции?

Решение: Константа скорости реакции численно равна скорости данной реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л. Константа скорости реакции характеризуется природой реагирующих веществ, зависит от температуры, но не зависит от концентрации реагирующих веществ. Так, для реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ кинетическое уравнение имеет вид:

$$\nu = k \cdot C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{Cl}_2},$$

следовательно, при $C_{\text{CO}} = C_{\text{Cl}_2} = 1$ моль/л, $k = \nu$

Пример 3. Определить размерность константы скорости для следующей гомогенной реакции



Решение: Кинетическое уравнение имеет вид $\nu = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$;

$$k = \frac{\nu}{C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}} = \frac{\text{моль} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{л}}{\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^2 \cdot \text{моль}} = \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} = \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$$

Пример 4. Записать математическое выражение закона действия масс в применении к реакциям: а) $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, б) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$

Решение: Реакция $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ является гетерогенной и число молей твердого CuO в единице его объема постоянно, поэтому кинетическое уравнение имеет вид:

$$\nu = k \cdot C_{\text{H}_2}$$

Реакция $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ также является гетерогенной, следовательно, кинетическое уравнение имеет вид:

$$\nu = k \cdot C_{\text{O}_2}$$

Пример 5. Средняя скорость реакции $\text{A} + \text{B} = 2\text{C}$ равна 0,004 моль/л·с. Какова будет концентрация веществ А и В через 20 с, если их начальная концентрация 2 и 3 моль/л соответственно?

Решение: Согласно условию задачи, средняя скорость реакции $\text{A} + \text{B} = 2\text{C}$ равна 0,004 моль/л·с. Следовательно, концентрации веществ А и В в течение секунды уменьшаются на 0,004 моль/л. По истечении 20 с они уменьшатся на 0,08 моль/л.

$$C_{(\text{кон})} = C_{(\text{нач})} - 0,08$$

Таким образом, концентрации веществ А и В через 20 с станут равными соответственно 1,02 моль/л ($2 - 0,08$) и 2,92 моль/л ($3 - 0,08$).

Пример 6. Как изменится скорость прямой реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ при увеличении давления газовой смеси в 2 раза?

Решение: Кинетическое уравнение для данной реакции имеет вид

$$\nu = k \cdot C_{\text{H}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

Концентрация любого вещества равна числу молей n в газовой равновесной фазе, деленному на объем системы V :

$$C = \frac{n}{V} \quad (4)$$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона для идеальных газов

$$h = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (5)$$

Комбинируя уравнения (4) и (5), определяем связь между молярной концентрацией и парциальным давлением:

$$C = \frac{P \cdot V}{R \cdot T \cdot V} = \frac{P}{R \cdot T} \quad (6)$$

Если давление газовой смеси по условию задачи увеличивается в 2 раза, то концентрация газовой смеси тоже увеличится в 2 раза, тогда

$$\nu' = k'(2C_{\text{H}_2})^2 \cdot (2C_{\text{O}_2}) = 8 k' \cdot C_{\text{H}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

Таким образом, $\frac{\nu'}{\nu} = 8$

Пример 7. Как изменится скорость прямой реакции $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{O}_3$, если концентрация SO_2 увеличится в 3 раза, а концентрация O_2 уменьшится в 9 раз?

Решение: Кинетическое уравнение для данной реакции имеет вид

$$v = k \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

После изменения концентрации SO_2 и O_2 , $v' = k' \cdot (3C_{\text{SO}_2})^2 \cdot \frac{C_{\text{O}_2}}{9}$.

$v' = v$. Скорость реакции не изменится.

Пример 8. В сосуде емкостью 0,5 л содержится 0,03 моля NO_2 . Вычислить константу скорости бимолекулярной реакции $2 \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$, если скорость ее при данных условиях равна 1,08 моль/л·с.

Решение: Кинетическое уравнение для данной реакции имеет вид $v = k \cdot C_{\text{NO}_2}^2$, следовательно, константа скорости равна

$$k = \frac{v}{C_{\text{NO}_2}^2} = \frac{1,08 \text{ моль} \cdot \text{л}^2}{\text{л} \cdot \text{с} \cdot 0,0036 \text{ моль}^2} = 300 \text{ л/моль} \cdot \text{с} = 300 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Пример 9. Реакция между O_2 и NO протекает по уравнению $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$, константа скорости этой тримолекулярной реакции равна $7 \cdot 10^3 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$. Смешивают 2 л первого газа ($C_{\text{O}_2} = 0,8 \text{ моль/л}$) и 3 л второго ($C_{\text{NO}} = 1 \text{ моль/л}$). Найти начальную скорость реакции и скорость реакции по истечении некоторого времени τ , когда C_{O_2} уменьшится на 0,2 моль/л.

Решение: $v_{(\text{нач})} = k \cdot C_{\text{O}_2(\text{нач})} \cdot C_{\text{NO}(\text{нач})}^2$,

где $C_{\text{O}_2(\text{нач})}$ и $C_{\text{NO}(\text{нач})}$ – начальные концентрации O_2 и NO .

Общий объем смеси 5 л. В этом объеме содержится:

$$\text{O}_2 = 0,8 \cdot 2 = 1,6 \text{ моль};$$

$$\text{NO} = 1 \cdot 3 = 3 \text{ моль};$$

$$C_{\text{O}_2(\text{нач})} = \frac{1,6 \text{ моль}}{5 \text{ л}} = 0,32 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{NO}(\text{нач})} = \frac{3 \text{ моль}}{5 \text{ л}} = 0,6 \text{ моль/л}$$

$$V_{(\text{нач})} = 7 \cdot 10^3 \cdot 0,32 \cdot 0,6^2 = 806,4 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

После уменьшения C_{O_2} на 0,2 моль/л

$$v(\tau) = k \cdot C_{\text{O}_2(\tau)} \cdot C_{\text{NO}(\tau)}^2$$

Здесь $C_{\text{O}_2(\tau)}$ и $C_{\text{NO}(\tau)}$ – концентрации O_2 и NO по истечении времени τ когда концентрация O_2 уменьшилась на 0,2 моль/л.

Так как по уравнению реакции один моль O_2 взаимодействует с двумя молями NO , то концентрация последнего уменьшится на $(0,2 \cdot 2 = 0,4 \text{ моль/л})$:

$$C_{\text{O}_2(\tau)} = 0,32 - 0,2 = 0,12 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{NO}}(\tau) = 0,6 - 0,2 \cdot 2 = 0,2 \text{ моль/л;}$$

$$v_{(\tau)} = 7 \cdot 10^3 \cdot 0,04 \cdot 0,22 = 11,2 \text{ моль/л} \cdot \text{с.}$$

Пример 10. Как изменится скорость реакции между азотом и водородом $2 \text{ N}_2 + 3 \text{ H}_2 = 2 \text{ NH}_3$ если, не изменяя температуру, уменьшить давление в системе в 2 раза?

Решение: Кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$v = k \cdot C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3$$

Для уменьшения давления в системе в 2 раза объем ее следует увеличить в 2 раза, при этом во столько же раз уменьшится концентрация каждого из участвующих в реакции компонентов (см. пример 6):

$$C'_{\text{N}_2} = \frac{C_{\text{N}_2}}{2} \text{ и } C'_{\text{H}_2} = \frac{C_{\text{H}_2}}{2}$$

Скорость химической реакции при этих условиях будет

$$v' = k' \cdot \frac{C_{\text{N}_2}}{2} \cdot \left[\frac{C_{\text{H}_2}}{2} \right]^3 = \frac{1}{16} k' \cdot C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3,$$

$$\text{Тогда } \frac{v'}{v} = \frac{k' \cdot C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3}{16 \cdot k \cdot C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}} = \frac{1}{16}$$

Следовательно, при уменьшении давления в системе в 2 раза скорость химической реакции уменьшится в 16 раз.

Пример 11. Во сколько раз следует увеличить давление в системе $2 \text{ NO} + \text{Cl}_2 = 2 \text{ NOCl}$, чтобы скорость образования NOCl возросла в 1000 раз.

Решение: Кинетическое уравнение реакции имеет вид $v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Cl}_2}$, при увеличении давления газовой смеси, например, в x раз, концентрация каждого из взятых веществ увеличится также в x раз, тогда

$$v' = k' \cdot [x \cdot C_{\text{NO}}]^2 \cdot [x \cdot C_{\text{Cl}_2}],$$

$$\frac{v'}{v} = \frac{x^3 \cdot k' \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Cl}_2}}{k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Cl}_2}} = x^3$$

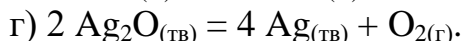
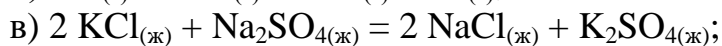
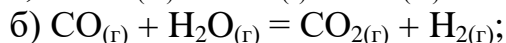
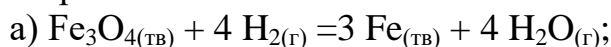
По условию $\frac{v'}{v} = 1000$, следовательно, $x^3 = 1000$, $x = \sqrt[3]{1000} = 10$.

Давление в системе следует увеличить в 10 раз.

1.5. Упражнения и задачи для самостоятельного решения

Вариант 1

1. Укажите, какие из приведенных систем, являются гомогенными и какие гетерогенными?



Напишите математические выражения скоростей этих реакций.

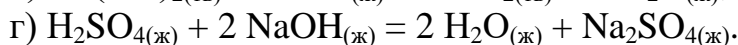
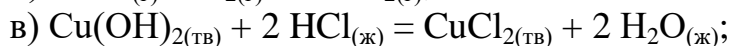
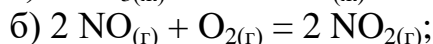
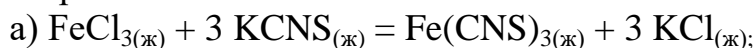
2. При действии соляной кислоты на мрамор выделяется углекислый газ. К гомогенной или гетерогенной относится эта реакция? Напишите уравнение реакции.

3. Вычислить, как и во сколько раз уменьшится скорость реакции $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2 \text{NO}(\text{г})$, при уменьшении давления в 100 раз.

4. В 10 л содержится 4 моль вещества А и 5 моль вещества В. Какова будет концентрация этих веществ через 4 с, если средняя скорость реакции $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ равна 0,05 моль/л·с?

Вариант 2

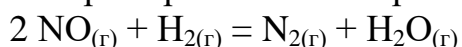
1. Укажите, какие из приведенных систем, являются гомогенными и какие гетерогенными?



Напишите математические выражения скоростей этих реакций.

2. При пропускании газа через раствор образуется твердое вещество. К гетерогенной или гомогенной относится данная реакция?

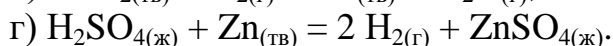
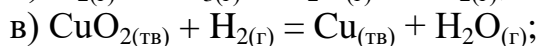
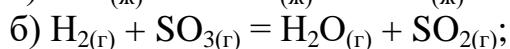
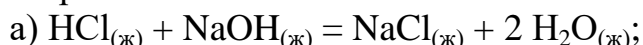
3. Увеличение концентрации, какого газа (оксида азота или водорода) в большей мере отразится на скорости реакции



4. В 10 л содержится 7 моль вещества А и 3 моль вещества В. Какова будет концентрация этих веществ через 20 с, если средняя скорость реакции $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ равна 0,05 моль/л·с?

Вариант 3

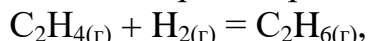
1. Укажите, какие из приведенных систем, являются гомогенными и какие гетерогенными?



Напишите математические выражения скоростей этих реакций.

2. При пропускании углекислого газа через известковый раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуется осадок CaCO_3 . К гомогенной или гетерогенной относится эта реакция? Напишите уравнение реакции.

3. Во сколько раз возрастет скорость элементарной реакции



если при неизменной температуре повысить а) концентрацию водорода в 3 раза; б) давление в системе в 3 раза.

4. В сосуде объемом 15 л содержится 2 моль вещества А и 1,5 моль вещества В. какова будет концентрация этих веществ через 5 секунд, если средняя скорость реакции $2\text{A} + \text{B} = \text{C}$ равна 0,01 моль/л·с?

2. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

2.1. Правило Вант-Гоффа

Как правило, скорость реакции закономерно повышается с ростом температуры. Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа, при нагревании на каждые 10°C скорость реакции возрастает приблизительно в 2 – 4 раза. Это правило выполняется в случае применения его к небольшим интервалам температур:

$$\frac{k_{t^0+10}}{k_{t^0}} = \gamma,$$

где k_{t^0+10} – константа скорости при $t^0 + 10$;

k_{t^0} – константа скорости той же реакции при температуре t^0 ;

γ – температурный коэффициент, равный 2 ± 4 .

Если известна скорость реакции при t^0 , (ν_{t^0}) и если принять, что при повышении температуры на каждые 10° она возрастает в 2 – 4 раза, то скорость реакции при любой температуре t_2^0 ($\nu_{t_2^0}$) может быть вычислена по формуле

$$\nu_{t_2^0} = \nu_{t_1^0} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (7)$$

Константа скорости химических реакций в широком интервале температур определяется эмпирическим уравнением, предложенным Аррениусом:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (8)$$

где A – постоянная, не зависящая от температуры;

e – основание натурального логарифма; E – энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К.

При исследовании зависимости скорости реакций от температуры вводят понятие **энергии активации** E_a . Энергия активации – это минимальная избыточная энергия, которой должны обладать частицы для протекания реакции.

2.2. Примеры решения задач

Пример 1. Вычислить, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 40 до 200 °С, принимая температурный коэффициент γ равным 2.

Решение:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$
$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 2^{\frac{200 - 40}{10}};$$
$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 2^{16},$$

т.е. скорость реакции увеличится в 65536 раз.

Пример 2. При 150 °С некоторая реакция заканчивается за 19 мин. Принимая γ равным 3, рассчитать, через сколько минут закончилась бы эта реакция при 200 и 80 °С?

Решение:

а) Согласно правилу Вант-Гоффа

$$v_{200} = v_{150} \cdot 3^{\frac{200 - 150}{10}}$$
$$\frac{v_{200}}{v_{150}} = 3^5 = 243$$

С повышением температуры на 50 °С (от 150 до 200 °С) скорость данной реакции увеличится в 243 раза, следовательно, время протекания ее уменьшится в 243 раза и при 200 °С станет равным

$$\tau_{200} = \frac{16 \text{ мин}}{243} = \frac{16 \cdot 60 \text{ с}}{243} = 4 \text{ с}$$

б) Рассчитаем, за какое время закончится реакция при температуре 80 °С.

$$v_{80} = v_{150} \cdot 3^{\frac{80 - 150}{10}};$$
$$\frac{v_{80}}{v_{150}} = 3^{-7} = \frac{1}{2187};$$
$$\tau_{80} = \tau_{150} \frac{1}{2187} = 16 \text{ мин} \cdot 2187 \cong 34992 \text{ мин} \cong 583 \text{ ч} \cong 24 \text{ суток}$$

Пример 3. На сколько градусов нужно повысить температуру газовой смеси, чтобы скорость реакции увеличилась в 729 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен трем.

Решение:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \text{ или } \frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

по условию $\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = 729$ и $\gamma = 3$, поэтому $729 = 3^{\frac{t_2-t_1}{10}}$

$$\frac{t_2-t_1}{10} = 6,$$

$$t_2 - t_1 = 60 \text{ }^\circ\text{C},$$

т.е. для увеличения скорости реакции в 729 раз при температурном коэффициенте 3 нужно повысить температуру на 60 °С.

Пример 4. Почему с увеличением температуры скорость реакции увеличивается?

Решение: Для того, чтобы совершился элементарный акт химического взаимодействия, реагирующие частицы должны столкнуться друг с другом. Однако далеко не каждое столкновение частиц приводит к их химическому взаимодействию. Последнее происходит в том случае, когда частицы приближаются на расстояние, при котором становится возможным перераспределение электронной плотности и возникновение новых химических связей. Следовательно, сталкивающиеся частицы должны обладать энергией, достаточной для преодоления сил отталкивания (энергетического барьера), возникающих между их электронными оболочками и ослабления химических связей в молекулах реагирующих веществ. Такие реакционно-способные частицы называются **активными**, а энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера, – энергией активации.

Константа скорости химических реакций в широком интервале температур определяется эмпирическим уравнением предложенным Аррениусом:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (8)$$

где A – постоянная, не зависит от температуры;

e – основание натуральных логарифмов;

E – энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К.

Пример 5. Для реакции $\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$ протекающей в газовой фазе, найдены следующие константы скорости:

$$T_1 = 586 \text{ K}, k_1 = 1,58 \cdot 10^{10} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с};$$

$$T_2 = 910 \text{ K}, k_2 = 1,85 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с};$$

Определить энергию активации данной реакции.

Решение: Энергию активации можно определить путем измерения константы скорости k при различных температурах T . Логарифмируя уравнение (8) и переходя к десятичным логарифмам получаем

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{2,3 RT} \quad (9)$$

Зависимость k от $1/T$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой равен $-E/2,3 RT$.

Если подставить в уравнение (8) различные значения k_1 , T_1 и соответственно k_2 , T_2 вычитанием, то получим

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3 T} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (10)$$

Из уравнения (10)

$$E = \frac{2,3R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \lg k_2/k_1}{T_2 - T_1};$$

$$\frac{2,3 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} = \frac{4,576 \cdot 910 \cdot 586}{910 - 586} = 7530 \text{ кал/моль}$$

$$E_a = 7530 \cdot \frac{1,85 \cdot 10^{11}}{1,58 \cdot 10^{10}} = 8046 \text{ кал/моль.}$$

2.3. Упражнения и задачи для самостоятельного решения

Вариант 1

1. Скорость некоторой реакции при температуре 100°C равна $1,6$ моль/л·с. Какова будет скорость реакции при температуре 140°C , если температурный коэффициент $\gamma = 3$.

2. Сколько времени потребуется для завершения реакции при температуре 120°C , если при температуре 200°C , она заканчивается за 2 секунды ($\gamma = 4$).

Вариант 2

1. Вычислить температурный коэффициент скорости, если при повышении температуры от 110°C до 160°C скорость реакции возросла в 1024 раза.

2. При какой температуре реакция осуществится за 128 с, если при температуре 80°C она заканчивается за 4 с. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2 .

Вариант 3

1. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 81 раз при температурном коэффициенте, равном 3 ?

2. Две реакции при 10°C протекает с одинаковой скоростью ($\nu_1 = \nu_2$). Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2 , второй 3 . Как будут относиться скорости реакции ν_1/ν_2 , если реакции проводить при 40°C .

3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Понятие об обратимых реакциях и химическом равновесии

Обратимыми называются такие реакции, которые в одних и тех же условиях могут протекать в двух противоположных направлениях, так как продукты реакций способны взаимодействовать друг с другом, образуя исходные вещества. Например, при одних и тех же условиях может происходить соединение азота с кислородом и разложение оксида азота на азот и кислород $N_2 + O_2 = 2 NO$. Обратная реакция, т.е. $2 NO \rightarrow N_2 + O_2$ может протекать только в том случае, если образующиеся вещества остаются в контакте друг с другом.

Если реакция протекает при неизменном объеме, то концентрации исходных веществ убывают, а образующихся увеличиваются. При обратимой реакции это влечет за собой постепенное убывание скорости прямой и нарастание скорости обратной реакции. В конце концов, должен наступить такой момент, когда скорости обеих реакций станут равными. В этот момент прекратится изменение концентраций участвующих в реакции веществ и наступит **химическое равновесие**. Химическое равновесие является динамическим, подвижным, так как процессы в системе не прекращаются, а протекают во взаимно противоположных направлениях с реальными скоростями, поэтому концентрации всех веществ в состоянии равновесия не изменяются. Эти концентрации называются **равновесными**.

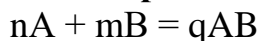
Выделяют три основных признака истинно химического равновесия:

а) При отсутствии внешнего воздействия состав системы сохраняется постоянным долго.

б) К состоянию равновесия система может подойти со стороны как прямой, так и обратной реакций.

в) Всякое, даже очень незначительное внешнее воздействие смещает равновесие в ту или иную сторону, система приходит к новому состоянию равновесия.

Количественной характеристикой химического равновесия является **константа равновесия**. Так, для реакции



$$v_1 = k_1 C_A^n \cdot C_B^m$$

где v_1 и k_1 – скорость и константа скорости прямой реакции,

$$v_2 = k_2 C_{AB}^g,$$

в которой v_2 и k_2 – скорость и константа скорости обратной реакции.

В момент равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции $v_1 = v_2$.

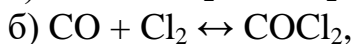
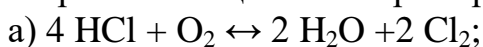
$$\text{Тогда } K_1 [A]^n \cdot [B]^m = K_2 \cdot [AB]^g$$

где $[A]$, $[B]$, $[AB]$ – равновесные концентрации реагирующих веществ.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[AB]^g}{[A]^n \cdot [B]^m} = K_p$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций называется **константой химического равновесия** и обозначается K_p . Константа равновесия, как и константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации веществ, находящихся в равновесии. Константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции.

Константа равновесия в таких гомогенных системах как растворы, обычно выражается через концентрации веществ, а для гомогенных газовых реакций через парциальные давления P соответствующих газообразных веществ. Например, для реакций



протекающих в газовой фазе, константы равновесия могут быть записаны следующим образом:

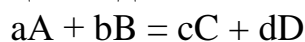
а)
$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{HCl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

б)
$$K_p = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{HCl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

3.2. Связь константы равновесия и энергии Гиббса реакции

Направление преимущественного течения химической реакции, при условии постоянства давления и температуры, определяется величиной и знаком изобарно-изотермического потенциала ΔG . В системах возможны лишь те реакции, для которых $\Delta G < 0$.

Изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции равно разности сумм стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования продуктов реакции и исходных веществ. Для реакции, представленной в общем виде



энергия Гиббса рассчитывается следующим образом:

$$\Delta G_p = (c\Delta G_{298}^0 C + d\Delta G_{298}^0 D) - (a\Delta G_{298}^0 A + b\Delta G_{298}^0 B) \quad (11)$$

По известным ΔH и ΔS реакции величина ΔG определяется из уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Энергия Гиббса ΔG связана с константой химического равновесия следующим выражением:

$$\Delta G = -2,3 RT \lg K_p, \quad (12)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К;

T – абсолютная температура;

K_p – константа равновесия.

Если ΔG реакции известна, можно рассчитать величину константы равновесия. Из уравнения следует: чем больше значение K_p , т.е. чем больше в равновесной смеси продуктов реакции, тем больше отрицательное значение ΔG° .

Если константа равновесия меньше единицы, то ΔG° положительная величина. Чем меньше значение K_p , т.е. чем меньше в равновесной смеси продуктов реакции и меньше исходных веществ, тем больше значение ΔG° . т.е. оно связано со степенью смещения равновесия. Знак ΔG° указывает на направление смещения равновесия (таблица 1).

Таблица 1

Влияние изменения энергии Гиббса ΔG° на константу равновесия

Значение изменения энергии Гиббса ΔG°	$\lg K_p$	K_p	Состояние равновесия системы
$\Delta G < 0$	< 0	< 1	Преобладают исходные вещества
$\Delta G > 0$	> 0	> 1	Преобладают продукты реакции
$\Delta G = 0$	0	1	Концентрации исходных и продуктов реакции равны единице

3.3. Примеры решения задач

Пример 1. Какая связь между константой равновесия, выраженной через концентрации K_c и константой равновесия, выраженной через парциальные давления газов K_p ?

Решение: Связь между K_c и K_p можно проследить на примере реакции синтеза аммиака: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Используя соотношение (8), K_c можно выразить через парциальные давления:

$$K_c = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}$$

или $K_c = K_p (RT)^{\Delta m}$,

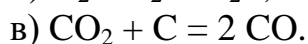
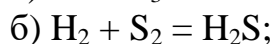
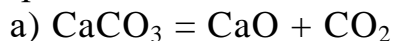
где Δm – разность стехиометрических коэффициентов в правой и левой частях уравнения.

Пример 2. Изменится ли величина константы равновесия при наличии катализатора?

Решение: Катализатор одинаково влияет на скорости прямой и

обратной реакции, увеличивая или уменьшая их в одинаковое число раз. Поэтому при наличии катализатора константа равновесий не изменяется, а изменяется скорость достижения состояния равновесия.

Пример 3. Записать выражение для константы равновесия следующих гетерогенных систем:



Решение: В гетерогенных системах, например, для реакций (а), (б), (в), константы равновесия можно выразить через парциальные давления компонентов

$$\text{а) } K_p = \frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}$$

$$\text{б) } K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{S}}}$$

$$\text{в) } K_c = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{C}}}$$

Компоненты CaO , CaCO_3 , S и C находятся в твердом состоянии, так что парциальные давления равны давлениям их насыщенных паров, которые (при постоянной температуре) постоянны. Поэтому давления паров твердых фаз можно включить в константу, тогда получаем:

$$\text{а) } K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}$$

$$\text{б) } K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\text{в) } K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

Величина константы равновесия является мерой полноты реакции образования конечных продуктов и широко применяется для решения многих практических задач: вычисления состава равновесной смеси или степени диссоциации вещества, определения выхода продукта реакции и т.д.

Пример 4. При нагревании диоксида азота NO_2 в закрытом сосуде до некоторой температуры равновесии реакции $2 \text{NO}_2 = 2 \text{NO} + \text{O}_2$ равновесие установилось при следующих концентрациях компонентов:

$$[\text{NO}_2] = 0,06 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NO}] = 0,24 \text{ моль/л};$$

$$[\text{O}_2] = 0,12 \text{ моль/л}.$$

Найти исходную концентрацию NO_2 и K_c этой реакции.

Решение: Из уравнения реакции $2 \text{NO}_2 = 2 \text{NO} + \text{O}_2$ видно, что для образования 2 молей NO_2 потребуется 2 моля NO , следовательно, для

образования 0,24 моля NO потребовалось 0,24 моля NO₂, поэтому исходная концентрация NO₂ составляла 0,24 + 0,06 = 0,3 моль/л. Константа равновесия данной реакция выражается

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$$

Подставляя значения равновесных концентраций [NO₂], [NO], [O₂], получаем

$$K_c = \frac{0,24^2 \cdot 0,12}{0,06^2} = 1,92$$

Пример 5. Константа равновесия реакции H₂S + CO₂ = H₂O + COS при 1000 °С равна 0,1. Найти равновесные концентрации всех компонентов, если начальные концентрации составляют C_{H₂S} = C_{CO₂} = 1 моль/л. Определить процент использования H₂S.

Решение: Пусть к моменту достижения равновесия в реакцию вступило x молей H₂S, тогда, как следует из уравнения реакции, равновесные концентрации равны:

$$[\text{H}_2\text{S}] = (1 - x) \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = x \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}_2] = (1 - x) \text{ моль/л};$$

$$[\text{COS}] = x \text{ моль/л};$$

Выражение для константы равновесия реакции имеет вид

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{COS}]}{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{CO}_2]} = 0,1$$

Подставив значения равновесных концентраций, получим

$$K_c = \frac{x \cdot x}{(1 - x) \cdot (1 - x)} = \frac{x^2}{(1 - x)^2} = 0,1$$

Откуда x = 0,24 моль/л.

Равновесные концентрации:

$$[\text{H}_2\text{S}] = 1 - 0,24 = 0,76 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,24 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}_2] = 1 - 0,24 = 0,76 \text{ моль/л};$$

$$[\text{COS}] = 0,24 \text{ моль/л};$$

Подсчитаем процент использования H₂S = $\frac{0,24 \cdot 100}{1} = 24$.

Пример 6. Изменяются ли равновесные концентрации (предыдущий пример), если исходную концентрацию H₂S оставить по-прежнему равной 1 моль/л, а исходную концентрацию CO₂ увеличить в 10 раз (C_{CO₂} = 10 моль/л)?

Решение: Рассуждая аналогично, получаем равновесные концентрации:

$$[\text{H}_2\text{S}] = (1 - x) \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = x \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}_2] = (10 - x) \text{ моль/л};$$

$$[\text{COS}] = x \text{ моль/л};$$

$$K_c = \frac{x^2}{(1 - x) \cdot (10 - x)} = 0,1$$

Отсюда $x = 0,61$.

Получаем равновесные концентрации:

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0,39 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,61 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}_2] = 9,39 \text{ моль/л};$$

$$[\text{COS}] = 0,61 \text{ моль/л};$$

$$\text{Подсчитаем процент использования } \text{H}_2\text{S} = \frac{0,61 \cdot 100}{1} = 61.$$

Константа равновесия в обоих случаях одна, и та же, но равновесие наступило при различных концентрациях реагирующих веществ и продуктов реакции.

При увеличении концентрации одного из реагирующих веществ происходит смещение равновесия в сторону образования больших количеств продуктов реакции и при этом заметно увеличивается процент использования H_2S .

Пример 7. Вычислить константу равновесия для обратимого процесса, протекающего по уравнению $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$, если в состоянии равновесия

$$[\text{H}_2] = 0,03 \text{ моль/л};$$

$$[\text{O}_2] = 0,012 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,05 \text{ моль/л}.$$

Решение:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,05^2}{0,03^2 \cdot 0,012} = 23,1$$

т.е. константа равновесия для данного процесса равна 23,1.

Пример 8. В замкнутом сосуде емкостью 2 л содержится 4,8 моля пятихлористого фосфора. Вычислить константу равновесия гомогенной системы $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, если при некоторой температуре равновесие установилось, когда диссоциировало 33,3% PCl_5 .

Решение: По условию 4,8 моля PCl_5 занимают объем 2 л, значит,

$$C_{\text{PCl}_5} = \frac{4,8}{2} = 2,4 \text{ моль/л}.$$

При равновесии в диссоциированном состоянии находится 33,3%, или

$$\frac{33,3 \cdot 2,4}{100} = 0,8 \text{ моль/л пентахлорида фосфора}.$$

Концентрация недиссоциированных молекул PCl_5 в момент равновесия

$$[\text{PCl}_5] = 2,4 - 0,8 = 1,6 \text{ моль/л}.$$

Согласно уравнению $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, из каждого моля PCl_5 при диссоциации образуется моль PCl_3 и моль Cl_2 , следовательно, равновесные концентрации PCl_3 и Cl_2 будут:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,8 \text{ моль/л}$$

Константа химического равновесия для рассматриваемой системы при данной температуре

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,8 \cdot 0,8}{1,6} = 0,4$$

Пример 9. Константа равновесия гомогенной системы

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$; при температуре 850 °С равна 1. Вычислить концентрации всех веществ в состоянии равновесия, если начальные концентрации $[\text{CO}] = 3$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 2$ моль/л.

Решение: Пусть при установившемся химическом равновесии $[\text{CO}_2] = x$ моль/л. Согласно уравнению реакции $[\text{H}_2]$ также равна x моль/л. Столько же (x моль/л) CO и H_2O израсходуется для образования x молей CO_2 и H_2 . Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ будут

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = x \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}] = (3 - x) \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = (2 - x) \text{ моль/л}.$$

Константа химического равновесия для рассматриваемой системы

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Подстановка в это уравнение известных величин дает

$$1 = \frac{x^2}{(3-x) \cdot (2-x)}, \text{ откуда } x = 1,2 \text{ моль/л}.$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

$$[\text{CO}_2] = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}] = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2] = 1,2 \text{ моль/л}.$$

Пример 10. Рассчитать константу равновесия реакции (K_p) реакции синтеза метана: $\text{C}_{(\text{тв})} + 2 \text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$, осуществляемого при 1300 °С, если известны величины ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 веществ:

Вещество	$\text{C}_{(\text{тв})}$	$\text{H}_{2(\text{г})}$	$\text{CH}_{4(\text{г})}$
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	0	0	-74,95
S_{298}^0 , Дж/моль·К	5,7	130,5	186,45

Решение: Рассчитываем ΔH^0 реакции, используя уравнение (11)

$$\Delta H_p^0 = \Delta H_{298}^0(\text{CH}_{4(\text{г})}) - \Delta H_{298}^0(\text{H}_{2(\text{г})}) - \Delta H_{298}^0(\text{C}_{(\text{тв})}) = -74,95 - 0 = -74,95 \text{ кДж}.$$

Рассчитываем ΔS^0 реакции,

$$\begin{aligned} \Delta S_p^0 &= S_{298}^0(\text{CH}_{4(\text{г})}) - 2S_{298}^0(\text{H}_{2(\text{г})}) - S_{298}^0(\text{C}_{(\text{тв})}) = (186,45 - 5,69 - 261,52) = \\ &= -80,76 \text{ Дж/К} = -0,8076 \text{ кДж/К}. \end{aligned}$$

Рассчитываем ΔG^0 этой реакции при $T = 1573 \text{ K}$ ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$).

$$\Delta G_{1573}^0 = -74,95 - (1300 + 273) \cdot (-0,08076) = 52,085 \text{ кДж.}$$

По уравнению (12) определяем K_p

$$\lg K_p = \frac{-\Delta G_p^0}{2,3 \cdot RT} = \frac{-52,085}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1573} = -1,73$$

Тогда $K_p = 10^{-1,73} = 1,8 \cdot 10^{-2}$

Итак, $K_p < 1$, значит, в равновесной смеси преобладают исходные вещества.

3.4. Упражнения и задачи для самостоятельного решения

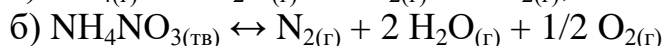
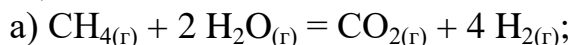
Вариант 1

1. Рассчитайте константу равновесия реакции

$\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$, если известно, что ΔG^0 этой реакции равна $-28,9 \text{ кДж}$ и $T = 298 \text{ K}$.

Концентрация, каких веществ (исходных или продуктов реакции) будет преобладать в равновесной смеси?

2. Напишите выражения для констант равновесия K_c и K_p следующих реакций:



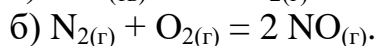
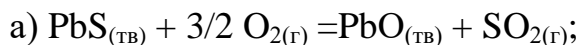
3. В сосуде объемом 4 л первоначально содержалось 4 моля CO и 8 молей H_2 . При некоторой температуре установилось равновесие $\text{CO}_{(г)} + 3 \text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$, при этом образовалось 2 моля CH_4 . Найти равновесные концентрации всех реагентов (моль/л) и величину K_c .

Вариант 2

1. При детонации (взрыве) NH_3NO_3 происходит реакция

$\text{NH}_3\text{NO}_{3(тв)} \rightarrow \text{N}_{2(г)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(г)} + 1/2 \text{O}_{2(г)}$ для которой $K_p = 10^{56}$ в стандартных условиях, а $\Delta H^0_{\text{(реакции)}} = -118,5 \text{ кДж}$. Рассчитать $\Delta G^0_{\text{(реакции)}}$ и $\Delta S^0_{\text{(реакции)}}$.

2. Напишите выражения для констант равновесия K_c и K_p следующих реакций:



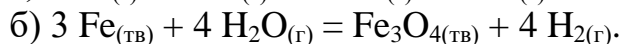
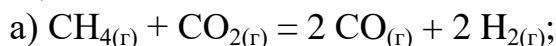
3. Равновесие реакции $\text{N}_{2(г)} + 3 \text{H}_{2(г)} = 2 \text{NH}_{3(г)}$ установилось при следующих концентрациях $[\text{N}_2] = 0,5 \text{ моль/л}$; $[\text{H}_2] = 0,1 \text{ моль/л}$; и $[\text{NH}_3] = 1,6 \text{ моль/л}$. Определите исходные концентрации азота и водорода.

Вариант 3

1. Рассчитать константу равновесия реакции

$\text{H}_{2(г)} + \text{SO}_{3(г)} = \text{SO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$, если известно, что ΔG^0 этой реакции равно -159 кДж и $T = 298 \text{ K}$. Концентрация каких веществ (исходных или продуктов реакции) будет преобладать в равновесной смеси?

2. Напишите выражения для констант равновесия K_c и K_p следующих реакций:



3. В сосуде объемом 15 л содержалось 3,15 моль COCl_2 . При какой-то температуре в системе $\text{COCl}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$, установилось равновесие; при этом количество COCl_2 уменьшилось в 3 раза. Вычислить равновесные концентрации веществ и константу равновесия.

4. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

4.1. Принцип Ле-Шателье – Брауна

Химическое равновесие сохраняется до тех пор, пока остаются неизменными условия, в которых система находится. Изменение условий вызывает нарушение равновесия и установление нового равновесного состояния. Переход системы из одного равновесного состояния в другое, отличающееся от первого концентрациями участвующих в реакции веществ и скоростями прямой и обратной реакции, называется сдвигом (смещением) химического равновесия. Нарушение химического равновесия вызывается:

изменением концентраций реагирующих веществ и продуктов реакций;

изменением давления (для систем, содержащих газы);

изменением температуры.

Направление смещения равновесия в зависимости от изменения концентрации, температуры или давления в общем виде определяется **принципом Ле-Шателье – Брауна**, который формулируется так: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается извне какое-либо воздействие (изменяются концентрации веществ, температура или давление), в ней возникают процессы, противодействующие этому воздействию.

4.2. Примеры решения задач

Пример 1. В каком направлении сместится химическое равновесие реакции $2 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{Q}$ в следующих случаях:

а) При увеличении концентрации азота?

Решение: При увеличении концентрации N_2 равновесие сместится в сторону образования NH_3 (аммиака), так как увеличение концентрации одного из компонентов системы приводит к сдвигу равновесия в сторону его израсходования.

Изменится ли при этом величина константы равновесия? Константа равновесия не зависит от концентрации реагирующих веществ. Изменение концентрации одного из реагирующих веществ одновременно повлечет за собой изменение концентрации продуктов реакции, причем это изменение произойдет таким образом, что величина константы равновесия останется

без изменения.

б) При повышении или понижении температуры?

Решение: При повышении температуры равновесие в системе сместится в сторону обратной реакции (разложения аммиака), т.е. влево, так как повышение температуры благоприятствует протеканию процесса, идущего с поглощением тепла (эндотермического), а понижение температуры смещает равновесие в сторону процесса, протекающего с выделением тепла (экзотермического).

в) При увеличении давления?

Решение: Увеличение давления в системе повлечет за собой смещение равновесия в сторону образования продукта реакции (аммиака), т.е. вправо, так как прямая реакция протекает с уменьшением числа молекул в газовой смеси, и следовательно, с уменьшением давления при сохранении того же объема.

Пример 2. Как влияет на диссоциацию карбонатов и оксидов уменьшение давления?

Решение: Так как процессы, подобные $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ и $2 \text{Ag}_2\text{O} \leftrightarrow 4 \text{Ag} + \text{O}_{2(\text{r})}$ протекают с увеличением объема (образование газов), то понижение давления является фактором благоприятным. Равновесие в таких системах сместится в сторону разложения CaCO_3 и Ag_2O , т.е. вправо.

Пример 3. В какую сторону сместится равновесие при повышении температуры в реакциях:

а) $\text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{H}^\circ - 431 \text{ кДж}$;

б) $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + 282 \text{ кДж}$.

Решение: Реакции разложения веществ обычно протекают с поглощением тепла, а реакции синтеза – с выделением тепла. Поэтому, в соответствии с принципом Ле-Шателье-Брауна, равновесие реакции (а) при повышении температуры смещается вправо (в сторону эндотермической реакции). Нагревание вызывает увеличение в равновесной смеси концентрации атомарного водорода. Равновесие реакции (б) при повышении температуры смещаются влево, так как обратная реакция эндотермическая.

Пример 4. Как повлияет а) понижение давления; б) повышение температуры на равновесие следующих реакций:

1) $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 280 \text{ кДж}$.

Решение: а) Понижение давления повлечет за собой смещение равновесия влево, т.е. в сторону образования CO и O_2 , так как обратная реакция протекает с увеличением объема газовой смеси.

б) При повышении температуры равновесие реакции сместится влево, в сторону эндотермического процесса.

2) $2 \text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{N}_2\text{O}_2 - 164 \text{ кДж}$,

а) Так как в левой части уравнения реакции число молекул газовой смеси больше, то понижение давления сместит равновесие в сторону образования большего количества молекул, т.е. влево.

б) Повышение температуры сместит равновесие вправо, т.е. в сторону эндотермического процесса.

Пример 5. В каком направлении сместится равновесие гомогенной системы $4 \text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}_2$ при уменьшении концентрации хлористого водорода?

Решение: Согласно принципу Ле-Шателье-Брауна, смещение равновесия должно произойти в направлении противодействия произведенному изменению. Следовательно, при уменьшении концентрации HCl равновесие данной системы сместится в сторону обратной реакции – образования хлористого водорода.

Пример 6. В каком направлении сместится равновесие гетерогенной системы $2 \text{CO}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{C}_{(тв)}$ при понижении давления?

Решение: Согласно принципу Ле-Шателье-Брауна, уменьшение давления смещает равновесие системы в сторону увеличения давления, т.е. в сторону образования большего числа газообразных веществ. В данной гетерогенной системе из двух газообразных молекул оксида углерода CO образуется одна газообразная молекула диоксида углерода CO_2 . Следовательно, при повышении давления равновесие системы сместится в сторону образования CO . Углерод – твердое вещество, концентрация его паров мала и практически не влияет на давление в системе.

Пример 7. Как надо изменить а) температуру; б) давление; в) концентрации в гомогенной системе $\text{PCl}_5 \leftrightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 - 129,7 \text{ кДж}$ чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – разложения PCl_5 ?

Решение: а) Так как реакция разложения PCl_5 является эндотермическим процессом, то, для смещения равновесия в сторону прямой реакции необходимо повысить температуру.

б) Так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к образованию большего числа молекул газообразных веществ, то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление.

в) Смещение равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентраций PCl_3 или Cl_2 .

4.3. Упражнения и задачи для самостоятельного решения

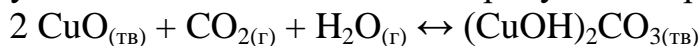
Вариант 1

1. В какую сторону сместится равновесие обратимой реакции $2 \text{FeCO}_{3(тв)} \leftrightarrow 2 \text{FeO}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$, $\Delta H = 83,8 \text{ кДж}$ если:

а) повысить температуру, б) понизить температуру.

2. Как следует изменить давление (повысить или понизить), чтобы

получить максимальный выход продукта в обратимой реакции:



3. Как надо изменить (температуру, давление, концентрацию веществ), чтобы сместить равновесие обратимой реакции

$4 \text{HNO}_{3(\text{ж})} \leftrightarrow 4 \text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} - Q$ в сторону увеличения концентрации исходного вещества.

Вариант 2

1. В какую сторону сместится равновесие обратимой реакции

$\text{PbS}_{(\text{тв})} + 3/2 \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{PbO}_{(\text{тв})} + \text{SO}_{2(\text{г})} + 476,4 \text{ кДж}$ при повышении температуры?

2. Как следует изменить давление (повысить или понизить), чтобы сместить равновесие в реакции $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + 4 \text{H}_{2(\text{г})}$ в направлении получения продукта реакции?

3. Как надо изменить а) температуру, б) давление, в) концентрацию веществ в реакции $\text{PCl}_{5(\text{г})} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} - 129,7 \text{ кДж}$, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции?

Вариант 3

1. В какую сторону сместится равновесие обратимой реакции $2 \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + 2 \text{HCl}_{(\text{г})} \leftrightarrow 2 \text{CuCl}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} - 1100 \text{ кДж}$ при понижении температуры?

2. Как следует изменить давление (повысить или понизить), чтобы сместить равновесие обратимой реакции

$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})} + 5/2 \text{S}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 3 \text{FeS}_{(\text{тв})} + 2 \text{SO}_{2(\text{г})}$ в сторону образования исходных веществ?

3. Как надо изменить (температуру, давление, концентрацию веществ), чтобы сместить равновесие обратимой реакции

$\text{N}_{2(\text{г})} + 3 \text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2 \text{NH}_{3(\text{г})} + 92 \text{ кДж}$ чтобы получить максимальный выход аммиака?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для хим.-технол. специальностей вузов / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 742 с.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. пособ. для вузов / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2009. – 746 с.
3. Коровин, Н.В. Общая химия: учеб. для вузов / Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 556 с.
4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М.: «ИНТЕГРАЛ-ПРЕСС», 2008. – 240 с.
5. Гольбрайх, З.Е. Сборник задач и упражнений по химии / З.Е. Гольбрайх. – М.: Высшая школа, 1997. – 383 с.
6. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 2000. – 588 с.
7. Романцева, Л.М. Сборник задач и упражнений по общей химии / Л.М. Романцева. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Зависимость скорости химической реакций от концентрации	
1.1. Скорость реакции.....	4
1.2. Молекулярность и порядок реакции.....	4
1.3. Гомогенные и гетерогенные реакция.....	6
1.4. Примеры решения задач.....	7
1.5. Упражнения и задачи для самостоятельного решения.....	11
2. Зависимость скорости химической реакции от температуры	
2.1. Правило Вант-Гоффа.....	12
2.2. Примеры решения задач.....	13
2.3. Упражнения и задачи для самостоятельного решения.....	15
3. Химическое равновесие	
3.1. Понятие об обратимых реакциях и химическом равновесии.....	16
3.2. Связь константы равновесия и энергии Гиббса реакции.....	17
3.3. Примеры решения задач.....	18
3.4. Упражнения и задачи для самостоятельного решения.....	23
4. Смещение химического равновесия	
4.1. Принцип Ле-Шателье – Брауна.....	24
4.2. Примеры решения задач.....	24
4.3. Упражнения и задачи для самостоятельного решения.....	27
Библиографический список	28