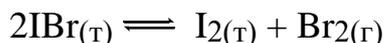


Практическое занятие №3

Примеры решения задач

Пример 1. Чистый IBr вводится в сосуд с постоянным объемом при 298 К до тех пор, пока его парциальное давление (прежде чем начнется реакция) достигнет 0,5 атм. После достижения равновесия в реакции



при 298 К парциальное давление брома будет равно 0,17 атм. Определите константу равновесия K_P .

Решение. Из уравнения реакции следует, что при равновесии давление станет равным $0,5 - 2x$, где $x = 0,17$ атм. Следовательно, равновесное давление IBr равно 0,16 атм.

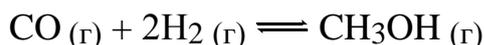
$$K_P = \frac{P_{\text{Br}_2}}{P_{\text{IBr}}^2} = \frac{0,17}{0,16^2} = 6,64 \text{ атм} = 6,55 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}.$$

Пример 2. Для реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ при 673 К константа равновесия K_c равна 0,507. Определите константу равновесия K_P .

Решение. Константу равновесия рассчитаем по формуле (3.3), $\Delta n = -2$.

$$K_P = 0,507(8,314 \cdot 673)^2 = 15,86 \cdot 10^6.$$

Пример 3. Рассчитайте константу равновесия для реакции



при 500 К, используя стандартные значения энергии Гиббса.

Решение. Изменение энергии Гиббса реакции рассчитываем по формуле (2.19). Стандартные значения энергии Гиббса выписаны из справочника [4] и приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1.

Стандартные значения энергии Гиббса некоторых веществ

Вещество	CO _(г)	H ₂ _(г)	CH ₃ OH _(г)
ΔG_{298}^0 , кДж/моль	-155,4	0	-134,2

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta G_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta G_{298}^0(\text{CO}) - 2\Delta G_{298}^0(\text{H}_2) =$$

$$= -134,2 + 155,41 = 21,21 \text{ кДж.}$$

Константа реакции при температуре 500 К рассчитывается по формуле (4.10):

$$K_p = \exp\left(-\frac{21210}{8,31 \cdot 500}\right) = 6,09 \cdot 10^{-3}.$$

Пример 4. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при 693 К равна 50. Определите в каком направлении пойдет реакция при этой температуре, если исходная смесь имеет состав (табл. 4.2):

Таблица 4.2

Состав исходной смеси

Вещество	Концентрация, моль/л		
	H_2	2,0	1,5
I_2	5,0	0,25	2,0
HI	10,0	5,0	10,0

Решение. Вычислим значение энергии Гиббса по уравнению Вант-Гоффа (4.6) и установим знак этой величины.

Для этого рассчитаем $\frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}}$ и сопоставим эту величину с константой

равновесия K_c .

1) $\frac{10^2}{2 \cdot 5} = 10 < 50$, $\Delta G < 0$, т.е. самопроизвольное протекание реакции в прямом

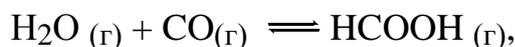
направлении возможно;

2) $\frac{5^2}{1,5 \cdot 0,25} = 66,7 > 50$, $\Delta G > 0$, т.е. самопроизвольное протекание реакции в

прямом направлении невозможно;

3) $\frac{10^2}{1 \cdot 2} = 50$, $\Delta G = 0$, т.е. система находится в состоянии равновесия.

Пример 5. Вычислите константу равновесия по методу Темкина-Шварцмана для реакции:



протекающей при температуре 498 К в газовой фазе.

Решение.

Необходимые для решения задачи данные возьмем из справочника [4] (табл. 4.3):

Таблица 4.3

Теплоты образования, энтропия и теплоемкости веществ

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$C_P^0 = f(T)$, Дж/(моль·К)			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
H ₂ O(г)	-241,81	188,72	30,0	10,71	–	0,33
CO(г)	-110,53	197,55	28,41	4,1	–	-0,46
HCOOH(г)	-378,8	248,77	19,4	112,8	-47,5	–

$$M_0 = 0,1133; M_1 = 0,0407 \cdot 10^3; M_2 = 0,014 \cdot 10^6; M_{-2} = 0,0916 \cdot 10^{-5}.$$

Для реакции находим $\Delta_r H_{298}^0 = -26,46$ кДж/моль; $\Delta_r S^0 = -137,5$

Дж/(моль·К);

$\Delta a = -39,01$; $\Delta b = 97,99 \cdot 10^3$; $\Delta c = -47,5 \cdot 10^6$; $\Delta c' = 0,13 \cdot 10^5$. Рассчитаем ΔG и K_P по формулам (4.10, 4.11):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= -26460 - 498 \cdot (-137,5) - 498 \cdot (-39,01 \cdot 0,1133 + \\ &+ 97,99 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0407 \cdot 10^3 - 47,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,014 \cdot 10^6 + 0,13 \cdot 10^5 \cdot 0,0916 \cdot 10^{-5}) = \\ &= 4255 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

$$\ln K_P = -\frac{4255}{8,31 \cdot 498} = -10,278$$

$$K_P = e^{-10,278} = 3,44 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 6. Константа химического равновесия реакции



при 1773 К равна 1,49. Определите константу химического равновесия этой реакции при 2273 К.

Решение. Вычислим тепловой эффект реакции по справочным данным [4], (табл. 4.4):

Таблица 4.4

Теплоты образования веществ

Вещество	C ₂ H ₂ (г)	H ₂ (г)	CH ₄ (г)
----------	-----------------------------------	--------------------	---------------------

ΔH_{298}^0 , кДж/моль	226,75	0	- 74,85
----------------------------------	--------	---	---------

$$\Delta_r H_{298}^0 = 226,75 - 2 \cdot (-74,85) = 376,45 \text{ кДж.}$$

Константу равновесия рассчитаем по формуле (3.9):

$$\ln K_P = \frac{376450(2273 - 1773)}{8,31 \cdot 1773 \cdot 2273} + \ln 1,49 = 6,02.$$

$$K_P = e^{6,02} = 409,5.$$

Пример 7. Для реакции



при 523 К и $P = 1,8 \cdot 10^5$ Па константа равновесия $K_P = 1,8 \cdot 10^5$ Па. Получите выражение для степени диссоциации PCl_5 . Какая часть этого вещества продиссоциирует при указанных условиях?

Решение. В расчете будем исходить из 1 моля PCl_5 , при диссоциации которого в равновесии будет находиться α молей PCl_3 и α молей Cl_2 и $(1 - \alpha)$ молей PCl_5 , где α – степень диссоциации (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Данные для расчета

Реакция	PCl_5	=	PCl_3	+	Cl_2
Число молей в начале реакции	1		0		0
Число молей в равновесной смеси	$1 - \alpha$		α		α
Общее число молей при равновесии	$\sum n_i = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$				
Мольная доля при равновесии	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$		$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$		$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$
Равновесное парциальное давление	$\frac{1 - \alpha \cdot P}{1 + \alpha}$		$\frac{\alpha \cdot P}{1 + \alpha}$		$\frac{\alpha \cdot P}{1 + \alpha}$

Константу равновесия рассчитаем по формуле (4.2):

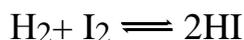
$$K_P = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\frac{\alpha \cdot P}{1+\alpha} \cdot \frac{\alpha \cdot P}{1+\alpha}}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P} = \frac{\alpha^2 \cdot P}{1-\alpha^2},$$

откуда получим

$$\alpha^2 = \frac{K_P}{K_P + P} = \frac{1,8 \cdot 10^5}{3,6 \cdot 10^5} = 0,5 \quad \text{и} \quad \alpha = 0,71, \quad \text{т.е. при указанных условиях}$$

продиссоциировано 71 % хлорида фосфора (V).

Пример 8. Для реакции



при 718 К и 1 атм константа равновесия равна 45,7. Определить состав равновесной смеси, если исходные вещества взяты в стехиометрическом соотношении.

Решение. Сведем все данные для расчета в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Данные для расчета

Реакция	H_2	+	I_2	=	2HI
Число молей в начале реакции	1		1		2
Число молей в равновесной смеси	$1-x$		$1-x$		$2x$
Общее число молей при равновесии	$\sum n_i = 1-x + 1-x + 2x = 2$				
Мольная доля при равновесии	$\frac{1-x}{2}$		$\frac{1-x}{2}$		x
Равновесное парциальное давление	$\frac{1-x}{2} \cdot P$		$\frac{1-x}{2} \cdot P$		$x \cdot P$

Константу равновесия рассчитаем по формуле (4.2):

$$K_P = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} = \frac{x^2 \cdot P^2}{\frac{1-x}{2} \cdot P \cdot \frac{1-x}{2} \cdot P} = \frac{4x^2}{(x-1)^2} = 45,7,$$

откуда получим: $41,7x^2 - 91,4x + 45,7 = 0$.

Его решение являются два действительных корня, из которых смысл для данных условий имеет только один: $x = 0,772$. Следовательно, в равновесной смеси содержатся 77,2 % HI, 11,4 % H₂, 11,4 % I₂.

Пример 9. Как изменится величина константы равновесия реакции



при повышении температуры от 900 до 1100 К, если константа равновесия при 900 К равна 2,19? В какую сторону сместится равновесие при повышении температуры?

Решение. Для реакции вычислим тепловой эффект при 298 К, используя справочные данные о тепловых эффектах образования [4], (табл. 4.7):

Таблица 4.7

Теплоты образования веществ

Вещество	CO (г)	H ₂ O (г)	H ₂ (г)	CO ₂ (г)
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	- 110,53	- 241,84	0	- 393,51

$$\Delta_r H_{298}^0 = - 393,51 - (241,83 - 110,53) = - 41,16 \text{ кДж.}$$

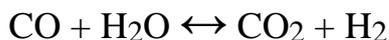
Константу равновесия рассчитаем по формуле (4.9):

$$\ln K_{P, 1000} = \ln 2,19 - \frac{41160 \cdot 200}{8,31 \cdot 900 \cdot 1100} = - 0,216,$$

$K_{P, 1000} = \ln 0,805$. Равновесие реакции смещается в направлении эндотермической реакции, т.е. в сторону продуктов реакции.

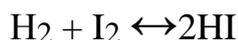
Задачи для самостоятельной работы

1. Константа равновесия реакции



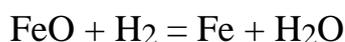
при $T = 800$ К равна 4,12. Смесь, состоящую из 20 % (по массе) CO и 80 % H_2O нагревают до $T = 800$ К. Определите состав смеси при достижении равновесия и выход водорода, если был взят 1 кг водяного пара.

2. Нагревают 1 моль HI до $T = 717$ К. Сколько молей HI при этом разложится если константа равновесия реакции



равна 46,7 при $T = 717$ К?

3. Для реакции



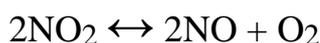
при $T = 1000$ К изменение стандартной энергии Гиббса равно 6832 Дж. В каком направлении пойдет эта реакция при $T = 1000$ К и давлении 3 атм, если смешать 6 молей водорода и 4 моля воды?

4. При $T = 525$ К константа равновесия реакции



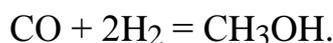
$K_p = 1,780$. Под каким давлением нужно взять эквимолярную смесь хлора и хлорида фосфора (III), чтобы в состоянии равновесия при постоянном объеме давление PCl_5 было бы $5 \cdot 10^4$ Па?

5. При $T = 767$ К и давлении $9,899 \cdot 10^4$ Па оксид азота (IV) диссоциирует на 56,5 % по уравнению



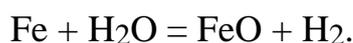
Определить K_p , K_c и давление, при котором NO_2 при заданной температуре продиссоциирует на 80 %.

6. Константа равновесия реакции



при 500 К равна $K_p = 6,1 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте общее давление, необходимое для получения метанола с 90 % выходом, если CO и H_2 взяты в соотношении 1:2.

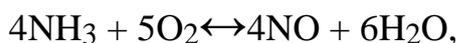
7. Железо и водяной пар прореагируют по уравнению



При $T = 1000$ К и $P = 1,0133 \cdot 10^4$ Па парциальное давление водорода составляет $6,526 \cdot 10^4$ Па. Определите константу равновесия.

8. Вычислите константу равновесия реакции $2\text{C} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ при н.у. Необходимые для решения задачи справочные данные приведены в [4].

9. Составить уравнение зависимости константы равновесия K_p от температуры для реакции окисления аммиака



если известно, что при 1000 К $K_p = 44,351$. Вычислить константу равновесия при $T = 1400$ К.

10. Рассчитайте по методу Темкина-Шварцмана константу равновесия реакции

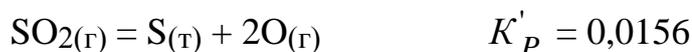


и состав равновесной смеси при температуре 800 К и давлении 101,3 кПа. Для расчета воспользуйтесь данными справочника [4].

11. Рассчитайте константу равновесия реакции $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ при $T = 1000$ К.

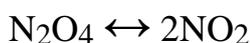
12. Некоторое количество $\text{SO}_3(\text{г})$ нагрето в закрытом сосуде до $T = 827$ К. В результате термической диссоциации образовались SO_2 и O_2 . Равновесное давление SO_2 составило $4,05 \cdot 10^4$ Па. Вычислить исходное давление SO_3 и общее давление равновесной смеси, если K_p реакции равна 0,539.

13. Вычислите константу равновесия реакции $\text{S}(\text{т}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г})$ при $T = 4000$ К, если известны K_p для реакций



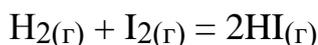
14. Изобразить схематически график зависимости константы равновесия K_p от температуры, если в данном интервале температур тепловой эффект реакции равен нулю.

15. Для реакции



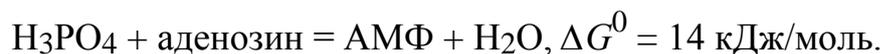
при $T = 328$ К константа равновесия равна $1,38 \cdot 10^5$ Па. Сколько молей N_2O_4 следует поместить в сосуд емкостью 10 л, для того чтобы при равновесии концентрация NO_2 в нем была 0,1 моль/л?

16. Константа равновесия реакции при $T = 298$ К равна $K_p = 2$.



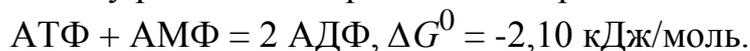
Определите направление протекания реакции, если известны равновесные концентрации участвующих в реакции веществ: $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,01$ моль/л, $[\text{HI}] = 1$ моль/л.

17. Для реакции:

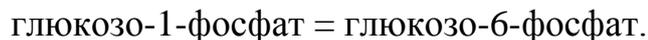


В каком направлении реакция идет самопроизвольно при стандартных условиях? Рассчитайте константу равновесия.

18. Сделайте заключение о практической обратимости реакции при 298 К, рассчитав константу равновесия при 310 К для реакции

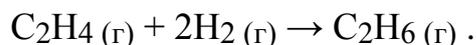


19. В печени протекает ферментативный обратимый процесс:



При 310 К равновесная концентрация глюкозо-1-фосфат равна 0,001 моль/л, а глюкозо-6-фосфата – 0,02 моль/л.. Рассчитайте константу равновесия.

20. Константа равновесия реакции



при некоторой температуре равна 10 кПа^{-1} . В каком направлении протекает реакция при следующих парциальных давления веществ: этилен – 1 кПа, водород – 2 кПа, этан – 3 кПа?