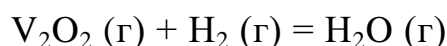


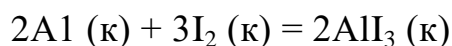
## Практическое занятие № 5

### Химическая кинетика и равновесие

Кинетика - учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Критерием принципиальной осуществимости реакции является неравенство  $\Delta G_{p,T} < 0$ . Но это неравенство не является еще полной гарантией фактического течения процесса в данных условиях, не является достаточным для оценки кинетических возможностей реакции. Так,  $(\Delta G_{298}^0)_{H_2O(l)} = - 228,59$  кДж/моль, а  $(\Delta G_{298}^0)_{Al_3(k)} = - 313,8$  кДж/моль и, следовательно, при  $T = 298$  К и  $p = 1$  атм возможны реакции, идущие по уравнениям:



(1)



(2)

Однако эти реакции при стандартных условиях идут только в присутствии катализатора (платины для первой и воды для второй). Катализатор как бы снимает кинетический «тормоз» и тогда проявляется термодинамическая природа вещества. Скорость химических реакций зависит от многих факторов, основными из которых являются концентрация (давление) реагентов, температура и действие катализатора. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе.

**Пример 1.** Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе  $2SO_2 (г) + O_2(г) \leftrightarrow 2SO_3(г)$ , если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

*Решение.* Обозначим концентрации реагирующих веществ:  $[SO_2] = a$ ,  $[O_2] = b$ ,  $[SO_3] = c$ .

Согласно закону действия масс скорости ( $v$ ) прямой и обратной реакций до изменения объема

$$v_{np} = K a^2 b$$

$$v_{obr} = K_1 c^2$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза:  $[\text{SO}_2] = 3a$ ,  $[\text{O}_2] = 3b$ ,  $[\text{SO}_3] = 3c$ . При новых концентрациях скорости ( $v'$ ) прямой и обратной реакций:

$$v'_{np} = K (3a)^2(3b)$$

$$v'_{обр} = K_1 (3c)^2 = 9K_1 c^2$$

Отсюда

$$\frac{v'_{np}}{v_{np}} = \frac{27Ka^2b}{Ka^2b} = 27$$

$$\frac{v'_{обр}}{v_{обр}} = \frac{9K_1c^2}{K_1c^2} = 9$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной - только в 9 раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования серного ангидрида.

**Пример 2.** Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70 °С, если температурный коэффициент реакции равен 2.

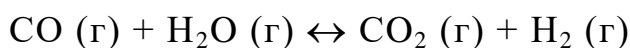
*Решение.* Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле

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

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 2^{\frac{70 - 30}{10}} = v_{t_1} \cdot 2^4 = 16v_{t_1}$$

Следовательно, скорость реакции ( $v_{t_2}$ ), протекающей при температуре 70 °С, увеличилась по сравнению со скоростью реакции ( $v_{t_1}$ ), протекающей при температуре 30 °С, в 16 раз.

**Пример 3.** Константа равновесия гомогенной системы



при 850 °С равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации:  $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 3$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 2$  моль/л.

*Решение.* При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, а отношение констант этих скоростей есть тоже величина постоянная и называется константой, равновесия данной системы:

$$v_{np} = K_1 [\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}];$$

$$v_{обр} = [\text{CO}_2] [\text{H}_2]$$

$$K_{\text{рав}} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

В условии задачи даны исходные концентрации, тогда как в выражение  $K_{\text{рав}}$  входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрации  $[CO_2]_{\text{равн}} = x$  моль/л. Согласно уравнению системы число молей образовавшегося водорода при этом будет также  $x$  моль/л. По столько же молей ( $x$  моль/л)  $CO$  и  $H_2O$  расходуется для образования по  $x$  молей  $CO_2$  и  $H_2$ . Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ будут:

$$[CO_2]_{\text{равн}} = [H_2]_{\text{равн}} = x \text{ моль/л,}$$

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

$$[H_2O]_{\text{равн}} = (2 - x) \text{ моль/л.}$$

Зная константу равновесия, находим значение  $x$ , а затем и исходные концентрации всех веществ.\* -

$$1 = \frac{x^2}{(3-x)(2-x)},$$

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2; \quad 5x = 6, \quad x = 1,2 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

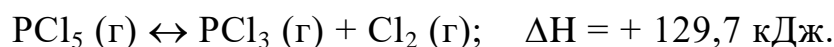
$$[CO_2]_{\text{равн}} = 1,2 \text{ моль/л;}$$

$$[H_2]_{\text{равн}} = 1,2 \text{ моль/л;}$$

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

$$[H_2O]_{\text{равн}} = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль/л.}$$

**Пример 4.** Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



Как надо изменить: а) температуру, б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции - разложения  $PCl_5$ ?

*Решение.* Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле-Шателье: а) так как реакция разложения  $PCl_5$  эндотермическая ( $\Delta H > 0$ ), то для смещения равновесия, в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение  $PCl_5$  ведет к

увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещение равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации  $\text{PCl}_5$ , так и уменьшением концентрации  $\text{PCl}_3$  или  $\text{Cl}_2$ .

121. Окисление серы и ее диоксида протекают по уравнениям: а)  $\text{S(к)} + \text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г})$ ; б)  $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$ . Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в четыре раза? *Ответ:* увеличатся: а) в 4 раза, б) в 64 раза.

122. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ . Как изменится скорость прямой реакции - образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в 3 раза? *Ответ:* увеличится в 27 раз.

123. Реакция идет по уравнению  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ . Концентрации исходных веществ до начала реакции были:  $[\text{N}_2] = 0,049$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 0,01$  моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда  $[\text{NO}]$  стала равной 0,005 моль/л. *Ответ:*  $[\text{N}_2] = 0,0465$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 0,0075$  моль/л.

124. Реакция идет по уравнению  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ . Концентрации участвующих в ней веществ были:  $[\text{N}_2] = 0,80$  моль/л;  $[\text{H}_2] = 1,5$  моль/л;  $[\text{NH}_3] = 0,10$  моль/л. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда  $[\text{H}_2]$  стала равной 0,50 моль/л. *Ответ:*  $[\text{NH}_3] = 0,70$  моль/л;  $[\text{H}_2] = 0,60$  моль/л.

125. Реакция идет по уравнению  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ . Константа скорости этой реакции при  $508^\circ\text{C}$  равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ были:  $[\text{H}_2] = 0,04$  моль/л;  $[\text{I}_2] = 0,05$  моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и скорость ее, когда  $[\text{H}_2]$  стала равной 0,03 моль/л. *Ответ:*  $3,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,92 \cdot 10^{-4}$ .

126. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от  $120$  до  $80^\circ\text{C}$ . Температурный коэффициент скорости реакции равен трем. *Ответ:* в 81 раз.

127. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60 град, если температурный

коэффициент скорости данной реакции равен двум? *Ответ:* увеличится в 64 раза.

128. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при понижении температуры на 30 град, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен трем? *Ответ:* уменьшится в 27 раз.

129. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$ . Как изменится скорость прямой реакции – образования серного ангидрида, если увеличить концентрацию  $\text{SO}_2$  в 3 раза? *Ответ:* увеличится в 9 раз.

130. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ .

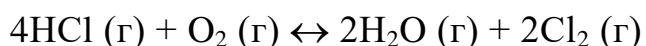
Как следует изменить температуру и давление, чтобы повысить выход водорода? Прямая реакция – образования: водорода эндотермическая.

131. Реакция идет по уравнению  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  (Концентрации исходных веществ были:  $[\text{NO}] = 0,03$  моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,05$  моль/л. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию кислорода до 0,10 моль/л и концентрацию  $\text{NO}$  до 0,06 моль/л. *Ответ:* увеличится в 8 раз.

132. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы:  $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$ . Как изменится скорость прямой реакции – образования  $\text{CO}$ , если концентрацию  $\text{CO}_2$  уменьшить в четыре раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход  $\text{CO}$ ?

133. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ . Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции – образования водяных паров?

134. Равновесие гомогенной системы

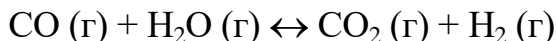


установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ:  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,14$  моль/л;  $[\text{Cl}_2] = 0,14$  моль/л;  $[\text{HCl}] = 0,20$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 0,32$  моль/л. Вычислите исходные концентрации хлористого водорода и кислорода. *Ответ:*  $[\text{HCl}]_{\text{исх}} = 0,48$  моль/л;  $[\text{O}_2]_{\text{исх}} = 0,39$  моль/л.

135. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы  $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ , если равновесные концентрации реагирующих

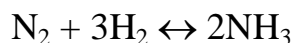
веществ  $[CO] = 0,01$  моль/л;  $[H_2O] = 0,064$  моль/л;  $[CO_2] = 0,016$  моль/л;  $[H_2] = 0,016$  моль/л. *Ответ*;  $K = 1$ .

136. Константа равновесия гомогенной системы



при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации  $[CO] = 0,10$  моль/л;  $[H_2O] = 0,40$  моль/л. *Ответ*:  $[CO_2] = [H_2] = 0,08$  моль/л;  $[CO] = 0,02$  моль/л;  $[H_2O] = 0,32$  моль/л.

137. Константа равновесия гомогенной системы



при температуре  $400^\circ C$  равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 моль/л и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и начальную концентрации азота. *Ответ*: 0,8 моль/л; 0,84 моль/л.

138. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы  $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ:  $[NO] = 0,2$  моль/л;  $[O_2] = 0,1$  моль/л;  $[NO_2] = 0,1$  моль/л. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию NO и  $O_2$ . *Ответ*:  $K = 2,5$ ;  $[NO] = 0,3$  моль/л;  $[O_2] = 0,15$  моль/л.

139. Почему при изменении давления смещается равновесие системы  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$  и не смещается равновесие системы  $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ ? Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

140. Исходные концентрации NO и  $Cl_2$  в гомогенной системе  $2NO + Cl_2 \leftrightarrow 2NOCl$  составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO. *Ответ*: 0,416.