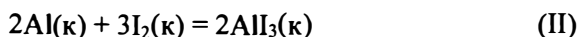
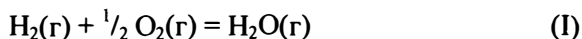


Химическая кинетика и равновесие

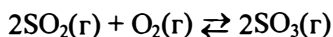
Кинетика — учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Критерием принципиальной осуществимости реакций является неравенство $\Delta G_p, T < 0$. Но это неравенство не является полной гарантией фактического течения процесса в данных условиях, не является достаточным для оценки

кинетических возможностей реакции. Так, $\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = -228,59$ кДж/моль, а $\Delta G_{298}^0 \text{Al}_3(\text{к}) = -313,8$ кДж/моль и, следовательно, при $T = 298$ К и $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па возможны реакции, идущие по уравнениям:



Однако эти реакции при стандартных условиях идут только в присутствии катализатора (платина для первой и вода для второй). Катализатор как бы снимает кинетический «тормоз» и проявляется термодинамическая природа вещества. Скорость химических реакций зависит от многих факторов, основные из которых — 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



если объем газовой смеси уменьшится в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = c$. Согласно закону действующих масс, скорости прямой и обратной реакций до изменения объема равны

$$v_{\text{пр}} = K a^2 b, v_{\text{обр}} = K_1 c^2.$$

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 $v'_{\text{пр}}$ прямой и обратной реакций:

$$v'_{\text{пр}} = K(3a)^2(3b) = 27K a^2 b; v_{\text{обр}} = K_1(3c)^2 = 9K_1 c^2.$$

Отсюда

$$\frac{v'_{\text{пр}}}{v_{\text{пр}}} = \frac{27K a^2 b}{K a^2 b} = 27; \frac{v_{\text{обр}}}{v_{\text{обр}}} = \frac{9K_1 c^2}{K_1 c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной — только в девять раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3 .

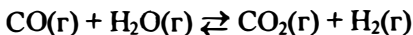
Пример 2. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70°C , если температурный коэффициент реакции равен 2.

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

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; v_{T_2} = v_{T_1} 2^{\frac{70 - 30}{10}} = v_{T_1} 2^4 = 16v_{T_1}.$$

Следовательно, скорость реакции v_{T_2} при 70°C больше скорости реакции v_{T_1} при 30°C в 16 раз.

Пример 3. Константа равновесия гомогенной системы



при 850°C 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 постоянно и называется константой равновесия данной системы:

$$v_{\text{пр}} = K_1[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]; v_{\text{обр}} = K_2[\text{CO}_2][\text{H}_2];$$

$$K_p = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

В условии задачи даны исходные концентрации, тогда как в выражение K_p входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрация $[CO_2]_p = x$ 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 (моль/л):

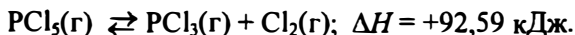
$$[CO_2]_p = [H_2]_p = x; [CO]_p = (3 - x); [H_2O]_p = (2 - x).$$

Зная константу равновесия, находим значение x , а затем исходные концентрации всех веществ:

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

Таким образом, искомые равновесные концентрации: $[CO_2]_p = 1,2$ моль/л; $[H_2]_p = 1,2$ моль/л; $[CO]_p = 3 - 1,2 = 1,8$ моль/л; $[H_2O]_p = 2 - 1,2 = 0,8$ 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) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

121. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям:
а) $S(к) + O_2 = SO_2(г)$; б) $2SO_2(г) + O_2 = 2SO_3(г)$.

Как изменится скорость этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в четыре раза?

122. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. Как изменится скорость прямой реакции — образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в три раза?

123. Реакция идет по уравнению $N_2 + O_2 = 2NO$. Концентрации исходных веществ до начала реакции были $[N_2] = 0,049$ моль/л, $[O_2] = 0,01$ моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ, когда $[NO] = 0,005$ моль/л. *Ответ:* $[N_2] = 0,0465$ моль/л; $[O_2] = 0,0075$ моль/л.

124. Реакция идет по уравнению $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$. Концентрации участвующих в ней веществ (моль/л): $[N_2] = 0,80$; $[H_2] = 1,5$; $[NH_3] = 0,10$. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда $[N_2] = 0,5$ моль/л. *Ответ:* $[NH_3] = 0,70$ моль/л; $[H_2] = 0,60$ моль/л.

125. Реакция идет по уравнению $H_2 + I_2 = 2HI$. Константа скорости этой реакции при некоторой температуре равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ (моль/л): $[H_2] = 0,04$; $[I_2] = 0,05$. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость при $[H_2] = 0,03$ 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° С? Температурный коэффициент скорости реакции 3.

127. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60° С, если температурный коэффициент скорости данной реакции 2?

128. В гомогенной системе $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ равновесные концентрации реагирующих веществ (моль/л): $[CO] = 0,2$; $[Cl_2] = 0,3$; $[COCl_2] = 1,2$. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации Cl_2 и CO . *Ответ:* $K = 20$; $[Cl_2]_{исх} = 1,5$ моль/л; $[CO]_{исх} = 1,4$ моль/л.

129. В гомогенной системе $A + 2B \rightleftharpoons C$ равновесные концентрации реагирующих газов (моль/л): $[A] = 0,06$; $[B] = 0,12$; $[C] = 0,216$. Вычислите константу равновесия системы и исходные

концентрации веществ А и В. *Ответ:* $K = 250$; $[A]_{\text{исх}} = 0,276$ моль/л; $[B]_{\text{исх}} = 0,552$ моль/л.

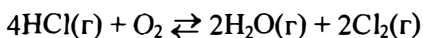
130. В гомогенной газовой системе $A + B \rightleftharpoons C + D$ равновесие установилось при концентрациях (моль/л): $[B] = 0,05$ и $[C] = 0,02$. Константа равновесия системы равна $0,04$. Вычислите исходные концентрации веществ А и В. *Ответ:* $[A]_{\text{исх}} = 0,22$ моль/л; $[B]_{\text{исх}} = 0,07$ моль/л.

131. Константа скорости реакции разложения N_2O , протекающей по уравнению $2N_2O = 2N_2 + O_2$, равна $5 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация N_2O равна $6,0$ моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда разложится 50% N_2O . *Ответ:* $1,8 \cdot 10^{-2}$; $4,5 \cdot 10^{-3}$.

132. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$. Как изменится скорость прямой реакции — образования CO , если концентрацию CO_2 уменьшить в четыре раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход CO ?

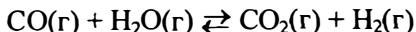
133. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $C + H_2O(g) \rightleftharpoons CO + H_2$. Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции — образования водяных паров?

134. Равновесие гомогенной системы



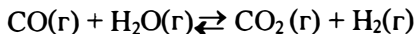
установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[H_2O]_p = 0,14$; $[Cl_2]_p = 0,14$; $[HCl]_p = 0,20$; $[O_2]_p = 0,32$. Вычислите исходные концентрации хлороводорода и кислорода. *Ответ:* $[HCl]_{\text{исх}} = 0,48$ моль/л; $[O_2]_{\text{исх}} = 0,39$ моль/л.

135. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы



если равновесие концентрации реагирующих веществ (моль/л): $[CO]_p = 0,004$; $[H_2O]_p = 0,064$; $[CO_2]_p = 0,016$; $[H_2]_p = 0,016$. Чему равны исходные концентрации воды и CO ? *Ответ:* $K = 1$; $[H_2O]_{\text{исх}} = 0,08$ моль/л; $[CO]_{\text{исх}} = 0,02$ моль/л.

136. Константа равновесия гомогенной системы



при некоторой температуре равна 1 . Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные

концентрации равны (моль/л): $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 0,10$; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 0,40$.
Ответ: $[\text{CO}_2]_{\text{р}} = [\text{H}_2]_{\text{р}} = 0,08$; $[\text{CO}]_{\text{р}} = 0,02$; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = 0,32$.

137. Константа равновесия гомогенной системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ при некоторой температуре равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрации азота. *Ответ:* $[\text{N}_2]_{\text{р}} = 8$ моль/л; $[\text{N}_2]_{\text{исх}} = 8,04$ моль/л.

138. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[\text{NO}]_{\text{р}} = 0,2$; $[\text{O}_2]_{\text{р}} = 0,1$; $[\text{NO}_2]_{\text{р}} = 0,1$ моль. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию NO и O₂. *Ответ:* $K = 2,5$; $[\text{NO}]_{\text{исх}} = 0,3$ моль/л; $[\text{O}_2]_{\text{исх}} = 0,15$ моль/л.

139. Почему при изменении давления смещается равновесие системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ и не смещается равновесие системы $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$? Ответ мотивируйте на основании расчета скорости прямой и обратной реакций в этих системах до и после изменения давления. Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

140. Исходные концентрации $[\text{NO}]_{\text{исх}}$ и $[\text{Cl}_2]_{\text{исх}}$ в гомогенной системе $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOCl}$ составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировано 20% NO. *Ответ:* 0,416.