

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского
Институт химии

Авторы – составители:
Кожина Л.Ф., Захарова Т.В.,
Макушова Г.Н., Чернозубова Е.В.

Скорость химических реакций.
Химическое равновесие
учебно-методическое пособие

Саратов
2014

УДК [544.4:546](075.8)
ББК 24.54 я73

Авторы – составители: Кожина Л.Ф., Захарова Т.В., Макушова Г.Н.,
Чернозубова Е.В.

Скорость химических реакций. Химическое равновесие: учебно-методическое
пособие. - Саратов: 2014 г.- 58с.

Настоящее пособие составлено коллективом преподавателей кафедры общей и неорганической химии в соответствии с программами химических дисциплин, изучаемых студентами 1 курса по направлению подготовки «Техносферная безопасность», «Химическая технология» Института химии и нехимических факультетов Саратовского университета.

В учебно-методическом пособии приведены: основной теоретический материал решения различных по типу задач; перечень основных понятий и терминов; умений, которые должны приобрести студенты в ходе изучения; варианты тестовых заданий для самоконтроля полученных знаний.

Пособие подготовлено на основе многолетнего опыта лекционно-практической работы преподавателей кафедры со студентами Института химии и нехимических факультетов Саратовского университета.

Цель пособия – помочь студентам освоить материал программы, научить их активно применять теоретический материал как рабочий аппарат, позволяющий решать конкретные задачи.

Учебное пособие предназначено для бакалавров и специалистов, обучающихся на различных факультетах на дневной, вечерней и заочной формах обучения. Оно может оказать реальную помощь в процессе самостоятельной работы по изучению химии. Полученные знания и умения послужат основой для успешного освоения дисциплин «Физическая химия», «Катализ и катализаторы в химической технологии», «Химическая технология топлива и углеродных материалов».

Рекомендуют:

кафедра общей и неорганической химии
Саратовского государственного университета
НМС Института химии СГУ

Рецензент

доцент, к.х.н. кафедры общей и неорганической химии
Института химии СГУ Бурмистрова Н.А.

Введение

Изучение химии занимает важное место в системе подготовки специалистов для различных областей промышленности. Значительное сокращение изучения химии в средних учебных заведениях привело к падению уровня подготовки выпускников школы. Тема «Скорость химических реакций. Химическое равновесие» изучается в школе на качественном уровне, т.е. основное внимание уделено влиянию различных факторов на скорость реакции и смещению равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье. В вариантах ЕГЭ на данную тему предлагаются 2 вопроса, решение расчетных задач не предусмотрено.

Предлагаемое учебно-методическое пособие включает теорию, решения различных типов задач, перечень основных понятий и терминов, умений, которые должны приобрести учащиеся в ходе обучения, тестовые задания для контроля усвоенных знаний. Значительное внимание уделено описанию химических равновесий с применением элементов химической термодинамики и расчетам равновесных концентраций в растворах, степеней превращения в химических реакциях и анализу их зависимости от условий проведения.

Принимая во внимание уровень подготовки выпускников школы по химии и необходимость периода адаптации студентов 1 курса к требованиям вуза, изучаемый материал требует доходчивого объяснения и отработки алгоритма решения различных задач. Рассмотренные в пособии задачи и упражнения достаточно разнообразны, чтобы формировать широкий химический кругозор студентов, но в то же время представлены задачи для отработки навыков проведения типичных для химика расчетов. Задачи последнего типа способствуют закреплению опорных знаний и их проверки, так как их решение заключается в подстановке числового материала в известные формулы и получение результата. Задачи более сложного уровня отмечены звездочкой (*) и требуют более глубокого освоения теоретических основ изучаемой темы.

Предлагаемое пособие предназначено для формирования творческих способностей студентов, реализации развивающего личностно-ориентированного подхода к обучению студентов, развития их мыслительных способностей. Пособие предлагается для индивидуальной работы и развития самостоятельной познавательной работы студентов как в аудитории под руководством преподавателя, так и вне аудиторных занятий.

Самостоятельная работа по изучаемой дисциплине – неотъемлемая часть всей учебной работы студентов. Одним из компонентов контроля знаний студентов являются тестовые проверочные работы и самостоятельные проверочные задания. Домашняя самостоятельная проработка тестовых заданий учит студентов работать с учебником, пособиями и справочными материалами, вырабатывает привычку систематического и последовательного изучения материала. Студенты 1 курса, освоившие в школе форму ЕГЭ по различным предметам, чаще всего считают, что и тестовые задания по изучаемой дисциплине (форма задания с выборочными ответами) имеют только один правильный ответ, и не прорабатывают до конца все предлагаемые ответы. Для устранения возможности интуитивного случайного выбора правильного ответа используется варьирование числа правильных ответов: в одном вопросе может быть только один правильный

ответ, а в другом два или более. Имеются вопросы, где все приведенные ответы являются правильными. Такой подход к выполнению тестовых заданий в большей степени отражает уровень усвоения студентами изученного материала и его подготовленности к зачетам и экзамену.

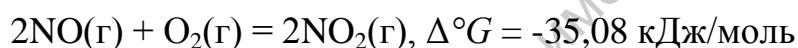
Различная форма подачи вопросов и подробное описание решения задач помогает студентам в изучении учебного материала и является основой для дальнейшего более глубокого освоения дисциплин «Физическая химия», «Катализ и катализаторы в химической технологии», «Химическая технология топлива и углеродных материалов».

Глава 1. Кинетика химических реакций

Как известно, условием принципиальной возможности протекания процесса при постоянных температуре и давлении является величина энергии Гиббса (ΔG). Если $\Delta G < 0$, то самопроизвольное протекание реакции принципиально возможно; если $\Delta G > 0$, то процесс невозможен; если $\Delta G = 0$, то система находится в равновесии. Чем меньше значение энергии Гиббса (чем более отрицательно значение ΔG), тем дальше система от состояния равновесия, тем более она реакционноспособна. Однако, если реакция термодинамически разрешена, она может и не протекать из-за кинетических затруднений.

Например, термодинамический расчет показывает, что водород и хлор при стандартных условиях должны самопроизвольно вступать в реакцию, которая приведет к образованию хлороводорода. Тем не менее, смесь этих газов может храниться в темноте очень долго и никаких признаков химического взаимодействия обнаружить не удастся. Если же эту смесь подвергнуть воздействию ультрафиолетового излучения, реакция произойдет мгновенно и полностью.

Рассмотрим еще один пример. Реакция взаимодействия оксида азота(II) с кислородом протекает мгновенно при комнатной температуре:



В то же время $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\Delta^\circ G = -286,8 \text{ кДж/моль}$ - реакция, характеризующаяся значительно большим уменьшением свободной энергии, в обычных условиях взаимодействие не протекает, но при 700°C или в присутствии катализатора процесс протекает мгновенно. Следовательно, термодинамика не отвечает на вопрос условий и скорости протекания процесса. В этом проявляется ограниченность термодинамического подхода.

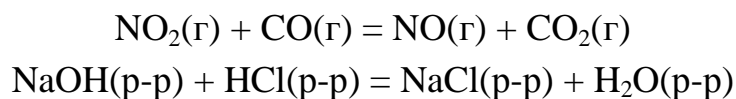
Для полного описания химической реакции и управления процессом необходимо знать закономерности ее протекания во времени, то есть ее скорость и детальный механизм. Скорость и механизм превращений изучает раздел химии – **химическая кинетика**.

Глава 1.1. Основные понятия кинетики химических реакций

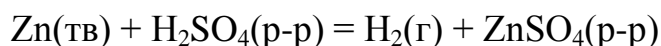
Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы. Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице площади поверхности фазы:

$$v_{\text{гомог}} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau} \quad v_{\text{гетерог}} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau}$$

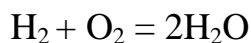
В зависимости от того, в одной или нескольких фазах находятся компоненты реакции, различают кинетику гомогенных и гетерогенных реакций. **Гомогенными реакциями** называются реакции, протекающие в однородной среде (реагирующие вещества находятся в одной фазе). Например, это могут быть реакции между двумя газами, либо реакции, протекающие при сливании растворов:



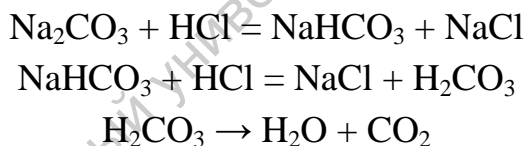
Гетерогенные реакции протекают на поверхности соприкосновения реагирующих веществ (реагирующие вещества находятся в разных фазах). В качестве примера гетерогенной реакции приведен лабораторный метод получения водорода из металлического цинка и разбавленной серной кислоты:



По механизму реакции делятся на простые и сложные. Реакция называется **простой**, если продукт образуется в результате непосредственного взаимодействия молекул реагентов:



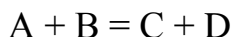
Если конечный продукт получается в результате осуществления двух и более простых реакций с образованием промежуточных продуктов, такая реакция называется **сложной**:



Скорость реакции характеризуется изменением концентрации какого-либо из исходных или конечных продуктов реакции в единицу времени и выражается в $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$ или $\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$ для гомогенных и гетерогенных реакций, соответственно. Одна-

ко, используются и другие единицы измерения: $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$, $\frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$, $\frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{мин}}$.

Рассмотрим реакцию, протекающую по уравнению:



По мере расходования исходных веществ скорость реакции уменьшается (рис.1).

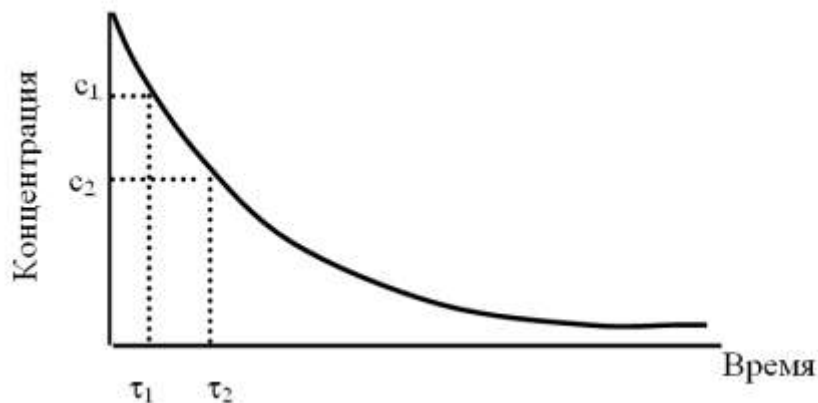


Рис. 1. Изменение концентрации исходного вещества в процессе реакции

Если в момент времени τ_1 и τ_2 концентрации одного из исходных веществ равны c_1 и c_2 , то среднюю скорость $v_{\text{ср}}$ в интервале времени τ_1 и τ_2 можно выразить так:

$$v_{\text{ср}} = \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = - \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

Поскольку $c_2 < c_1$ изменение концентрации берется в этом случае со знаком минус. Концентрации продуктов реакции в ходе реакции будут возрастать $\Delta c > 0$ и тогда выражение для скорости реакции имеет вид:

$$v_{\text{ср}} = \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

В ходе химических процессов концентрации веществ меняются непрерывно. Поэтому важно знать величину скорости реакции в данный момент времени, то есть **истинной скорости**. Последняя выражается первой производной концентрации по времени:

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

В ходе реакции изменяются концентрации всех исходных веществ и продуктов реакции. Если у всех реагентов одинаковые стехиометрические коэффициенты, то изменения их концентраций (по модулю) во времени также одинаковы. Для реакций с различными стехиометрическими коэффициентами скорости изменения концентраций реагентов будут разными. Поэтому в уравнении скорости реакции указывают конкретный реагент (продукт реакции или исходное вещество).

Пример 1. Концентрация хлора в некоторый момент времени в сосуде, в котором протекает реакция взаимодействия с водородом, равна 0,08 моль/л. Через 4 секунды концентрация хлора составила 0,04 моль/л. Чему равна средняя скорость данной реакции в указанный промежуток времени?

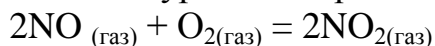
Решение. Запишем уравнение реакции: $\text{Cl}_{2(\text{газ})} + \text{H}_{2(\text{газ})} = 2\text{HCl}_{(\text{газ})}$

Рассчитаем изменение концентрации хлора $\Delta c = 0,08 - 0,04 = 0,04$ моль/л. Тогда средняя скорость реакции будет равна:

$$v_{\text{ср}} = \frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \frac{0,04}{4} = 0,01 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$$

Пример 2. В закрытом сосуде объемом 4 л протекает химическая реакция взаимодействия оксида азота NO с кислородом O₂. Число молей продукта реакции оксида азота NO₂ в некоторый момент времени составляло 0,16 моль. Через 10 секунд число молей оксида NO₂ в сосуде увеличилось до 0,48. Рассчитайте среднюю скорость реакции в указанный промежуток времени.

Решение. Составим уравнение реакции взаимодействия оксида NO с кислородом:



Концентрация оксида NO₂ равна отношению числа молей к объему сосуда, в котором находится вещество:

$$c_1(\text{NO}_2) = 0,16/4 = 0,04 \text{ (моль/л)}.$$

$$c_2(\text{NO}_2) = 0,48/4 \text{ л} = 0,12 \text{ (моль/л)}.$$

$$v_{\text{ср}} = \frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \frac{(0,12 - 0,04)}{10} = \frac{0,08}{10} = 0,008 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$$

Глава 1.2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

К важнейшим факторам, влияющим на скорость реакции, относятся следующие:

- природа реагирующих веществ;
- концентрации реагирующих веществ (давление для газообразных веществ);
- величина поверхности соприкосновения реагирующих веществ (для гетерогенных реакций);
- температура;
- наличие катализатора.

Кроме этого, на скорость реакций влияние оказывают прочие энергетические воздействия: свет, механическое воздействие, радиоактивное излучение и другие факторы, а также стерический фактор. Стерический фактор характеризует необходимость взаимной ориентации реагирующих частиц (рис. 2). Чем сложнее молекулы, тем меньше вероятность их должной ориентации, тем меньше эффективность столкновений.

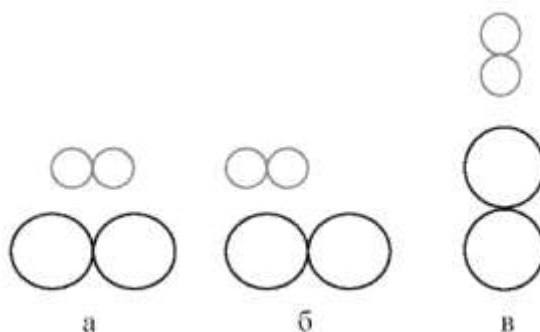


Рис.2. Благоприятная (а) и неблагоприятные (б, в) ориентации молекул A₂ и B₂ при столкновении

Глава 1.2.1. Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ. Энергия активации. Теория эффективных соударений молекул

Для того чтобы совершился элементарный акт химического взаимодействия, реагирующие частицы должны столкнуться друг с другом. Однако не каждое столкновение приводит к химическому взаимодействию. Последнее происходит в том случае, когда частицы приближаются на расстояния, при которых возможно перераспределение электронной плотности и возникновение новых химических связей. Взаимодействующие частицы должны обладать энергией, достаточной для преодоления сил отталкивания, возникающих между их электронными оболочками.

Для того чтобы произошла реакция, т.е. чтобы образовались новые молекулы, необходимо сначала разорвать или ослабить связи между атомами в молекулах исходных веществ. При этом вещества переходят в неустойчивое промежуточное состояние, характеризующееся большим запасом энергии. Это состояние называется **активированным комплексом**. А на это надо затратить определенную энергию.

Энергия, необходимая для перехода вещества в состояние активированного комплекса называется энергией активации данной реакции. Минимальный избыток энергии, который должна иметь частица (или пара частиц), чтобы произошло эффективное соударение, называют энергией активации E_a . Молекулы, обладающие такой энергией, называются активными молекулами.

Неустойчивый активированный комплекс существует очень короткое время ($\sim 10^{-15}$ с), он распадается с образованием продуктов реакции. Рассмотрим энергетическую схему, называемую энергетическим профилем реакции (рис. 3).

При химическом превращении переход системы из энергетического состояния исходных веществ ($E_{\text{исх}}$) в состояние продуктов реакции ($E_{\text{прод}}$) осуществляется через некоторый энергетический барьер – активированный комплекс (АК).

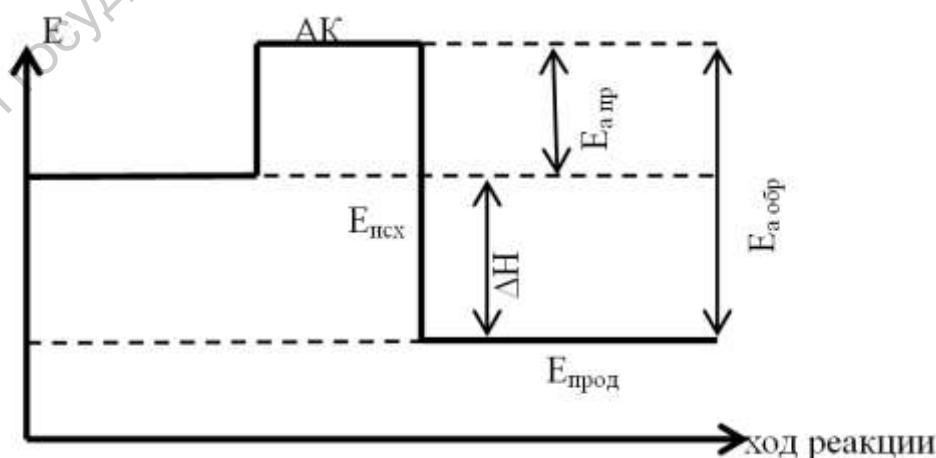
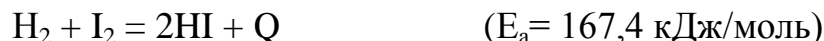


Рис. 3. Энергетическая схема

Активированный комплекс возникает в качестве промежуточного состояния в ходе как прямой, так и обратной реакции. Энергетически он отличается от исходных веществ на величину энергии активации прямой реакции ($E_{a \text{ пр}}$), а от конечных – на энергию активации обратной реакции ($E_{a \text{ обр}}$). Видно, что разность энергий активации прямой и обратной реакций равна тепловому эффекту реакции:

$$\Delta H = E_{a \text{ обр}} - E_{a \text{ пр}}$$

Рассмотрим, как протекает реакция взаимодействия водорода и йода:



Процесс образования иодоводорода обратим:



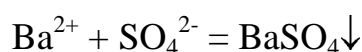
Энергия активации для эндотермической реакции $2\text{HI} = \text{I}_2 + \text{H}_2 - Q$ больше E_a для экзотермической реакции $\text{I}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HI} + Q$ на величину теплового эффекта реакции ($\Delta H = 186,2 - 167,4 = 18,8 \text{ кДж/моль}$). Образование иодоводорода и обратная реакция разрушение иодоводорода происходит через промежуточное состояние – образование активированного комплекса.

Активные молекулы H_2 и I_2 при столкновении объединяются в промежуточный активированный комплекс, в котором ослаблены старые связи и образуются новые:



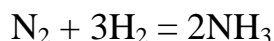
В результате энергия активации (168 кДж/моль) оказывается меньше, чем энергия, необходимая для полного разрыва связей в исходных молекулах (571 кДж/моль). Поэтому путь реакции через образование активированного комплекса энергетически более выгоден, чем путь через полный разрыв связей вступающих в реакцию молекул. Величина энергии активации и является тем фактором, посредством которого сказывается *влияние природы* реагирующих веществ на скорость реакции. Чем меньше энергия активации, тем больше скорость данной реакции и наоборот.

Итак, величина энергии активации зависит от природы реагирующих веществ. Энергия активации очень мала для ионных реакций в растворах (меньше 40 кДж/моль), сводящихся обычно к взаимодействию противоположно заряженных ионов, система не преодолевает энергетического барьера. Такие реакции протекают практически мгновенно, например:



Напротив, для реакций между веществами с прочной неполярной ковалентной связью энергия активации очень велика (больше 120 кДж/моль). Это означает, что лишь ничтожная часть столкновений между взаимодействующими части-

цами приводит к реакции. Поэтому скорость таких реакций очень мала. Примером реакции, имеющей высокую энергию активации, следовательно, очень малую скорость, является реакция синтеза аммиака:



Наконец, для реакций между веществами с полярной ковалентной связью энергия активации имеет промежуточное значение (40-120 кДж/моль). Эти реакции протекают с соизмеримой скоростью. Примером такой реакции является взаимодействие газообразных аммиака и хлороводорода:



Из этого можно сделать вывод, что многие принципиально возможные реакции практически не идут, так как высока энергия активации процесса.

Глава 1.2.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Для того чтобы между частицами исходных веществ произошло химическое взаимодействие, необходимо их столкновение (соударение) друг с другом. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений молекул реагирующих веществ. Число соударений, в свою очередь, тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается законом действия масс, который открыт опытным путем норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге в 1867 году и является основным законом химической кинетики.

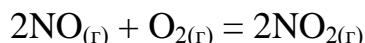
Закон действия масс – скорость химической реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению мольных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам.

Математическое выражение этого закона для реакции, протекающей в общем виде, согласно схеме вида $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$ можно записать так:

$$v = k[\text{A}]^a [\text{B}]^b,$$

где v – скорость реакции, $[\text{A}]$ и $[\text{B}]$ – мольные концентрации веществ А и В (моль/л), a и b – соответствующие стехиометрические коэффициенты уравнения реакции, k – константа скорости реакции.

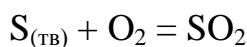
Так, для гомогенной реакции взаимодействия оксида азота (II) с кислородом:



согласно закону действия масс выражение для скорости реакции будет равно:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

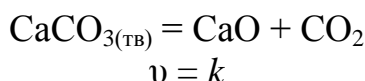
В случае гетерогенных реакций в уравнение закона действия масс входят только концентрации тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазах. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно представляет собой постоянную величину и поэтому входит в константу скорости. Например, для реакции горения серы:



выражение для закона действия масс записывается так:

$$v = k \cdot \text{const}[O_2] = k'[O_2]$$

Для реакции разложения карбоната кальция:



Величина константы скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализаторов, но не зависит от концентрации веществ и давления.

Константа скорости реакции равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ равных 1 моль/л или когда произведение концентраций реагирующих веществ равно 1. В этом состоит физический смысл константы скорости.

Пример 3. При каких концентрациях (моль/л) водорода и кислорода скорость прямой реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ численно равна константе скорости:

- а) 0,5 и 2 б) 0,25 и 4 в) 0,5 и 4 г) 1 и 1

Решение. Запишем выражение закона действия масс для указанной реакции:

$v = k[H_2]^2[O_2]$. Очевидно, что константа скорости реакции равна скорости реакции ($v = k$) при концентрациях реагирующих веществ равных 1 моль/л или когда произведение концентраций реагирующих веществ равно 1. Рассчитаем произведение $[H_2]^2[O_2]$ для каждого случая. Оно должно быть равно 1.

а) $v = [H_2]^2[O_2] = 0,5^2 \cdot 2 = 0,25 \cdot 2 = 0,5$

б) $v = [H_2]^2[O_2] = 0,25^2 \cdot 4 = 0,0625 \cdot 4 = 0,25$

в) $v = [H_2]^2[O_2] = 0,5^2 \cdot 4 = 0,25 \cdot 4 = 1$

г) $v = [H_2]^2[O_2] = 1^2 \cdot 1 = 1$

Ответ: (в) и (г).

Вернемся к выражению для скорости химической реакции $aA + bB = cC + dD$:

$$v = k[A]^a [B]^b$$

Данное выражение зависимости скорости реакции от концентрации исходных веществ называется кинетическим уравнением реакции.

Показатель степени при концентрации данного вещества в кинетическом уравнении называют порядком реакции по веществу. Сумма показателей степеней в кинетическом уравнении химической реакции ($a + b$) представляет собой общий или суммарный порядок реакции.

Например, уравнение $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ имеет второй порядок по NO, первый порядок по O₂ и общий третий порядок. Порядок элементарных (простых) реакций не бывает больше трех.

Для простых реакций порядок реакции - целочисленная величина, совпадающая с молекулярностью реакции.

Молекулярностью реакции называется число частиц, принимающих участие в простой реакции или в отдельной стадии сложной реакции.

В соответствии с приведенным определением различают реакции:

- мономолекулярные, в которых только один вид молекул участвует в превращении, причем стехиометрический коэффициент в уравнении равен единице, например, запись $A \rightarrow C$ означает, что молекула вещества A превращается в молекулу вещества C;

- бимолекулярные, в которых участвуют два различных вида молекул или две молекулы одного вида (стехиометрический коэффициент во втором случае равен двум), например, $A + B \rightarrow C$ или $2A \rightarrow C$;

- тримолекулярные, в которых участвуют три молекулы одного или разного видов, например, $A + B + D \rightarrow C$ или $2A + B \rightarrow C$ или $3A \rightarrow C$.

Реакции более высокой молекулярности маловероятны, т.к. вероятность столкновения четырех молекул близка к нулю.

Если же реакция является сложной, можно говорить лишь о молекулярности отдельных стадий, представление о молекулярности полной реакции не имеет смысла. Скорость сложной реакции всегда определяется скоростью самой медленной стадии. Поэтому медленную стадию называют лимитирующей стадией. Порядок реакции в этом случае не совпадает с молекулярностью, его невозможно определить по стехиометрическому уравнению реакции и он может быть найден только экспериментально. Разница между порядком реакции и стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции объясняются сложным механизмом химического взаимодействия. Порядок реакции сложных реакций может быть величиной как целой, так и дробной.

Пример 4. Охарактеризуйте элементарную стадию $\text{H}_2 = 2\text{H}^*$

Решение. Данная стадия реакции является мономолекулярной. Порядок данной элементарной стадии равен 1. Кинетическое уравнение имеет вид:
 $v = k[\text{H}_2]$.

Пример 5. Выберите утверждения, **правильно** описывающие одну из элементарных стадий распада озонового слоя $2\text{Cl}^* + \text{O}_2 = \text{Cl}_2\text{O}_2$:

- а) кинетическое уравнение имеет вид $v = k[\text{Cl}^*]^2$
- б) данная стадия реакции является тримолекулярной
- в) порядок элементарной стадии по кислороду равен 2
- г) порядок данной элементарной стадии по Cl* равен 2

Решение. Скорость химической реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению мольных концентраций реагирующих веществ,

возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам. Следовательно, кинетическое уравнение имеет вид: $v = k[Cl^{\bullet}]^2[O_2]$. Молекулярностью называется число частиц, принимающих участие в простой реакции или в отдельной стадии сложной реакции. Поэтому, для данной элементарной стадии молекулярность равна 3, т.е. данная стадия является тримолекулярной.

Порядок реакции – это сумма показателей степени при концентрациях в кинетическом уравнении реакции, порядок элементарной стадии по хлору равен 1, а по Cl^{\bullet} равен 2.

Ответ: утверждения, **правильно** описывающие одну из элементарных стадий распада озонового слоя $2Cl^{\bullet} + O_2 = Cl_2O_2$: (б) и (г).

Пример 6. Начальную скорость реакции $A + B = C$ измеряли при нескольких исходных концентрациях реагентов А и В, и в результате получили следующие данные:

Номер опыта	c_A , моль/л	c_B , моль/л	Начальная скорость, моль/л·с
1	0,1	0,1	$4,0 \cdot 10^{-5}$
2	0,1	0,2	$4,0 \cdot 10^{-5}$
3	0,2	0,1	$16,0 \cdot 10^{-5}$

По этим данным определите:

- кинетическое уравнение реакции;
- значение константы скорости реакции;
- скорость реакции при концентрации веществ $A = 0,05$ моль/л и концентрации вещества $B = 0,1$ моль/л.

Решение. а) как видно из данных таблицы, концентрация реагента В не влияет на скорость реакции, следовательно реакция имеет нулевой порядок по реагенту В. При увеличении концентрации реагента А скорость реакции возросла в 4 раза ($16,0 \cdot 10^{-5} / 4,0 \cdot 10^{-5} = 4$). Это означает, что порядок реакции по реагенту А имеет второй порядок и скорость реакции пропорциональна c_A^2 .

Кинетическое уравнение исследуемой реакции имеет вид: $v = k[A]^2[B]^0 = k[A]^2$

б) из полученного уравнения скорости химической реакции следует, что константа скорости реакции равна

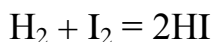
$$k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{4,0 \cdot 10^{-5}}{0,1^2} = 4,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

в) используя уравнение скорости реакции $v = k[A]^2$, значение константы скорости реакции $k = 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с и значение концентрации вещества $[A] = 0,05$ моль/л рассчитаем скорость химической реакции:

$$v = k[A]^2 = 4,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05^2 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Пример 7. В сосуде объемом 5 л находятся 10 г H_2 и 254 г I_2 . Рассчитайте концентрацию этих веществ через 3 с, если средняя скорость реакции равна 0,04 моль/л·с.

Решение. Запишем уравнение реакции взаимодействия водорода и йода:



Рассчитаем количества вещества водорода и йода:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{m}{M} = \frac{10}{2} = 5 \text{ моль}; \quad n_{\text{I}_2} = \frac{m}{M} = \frac{254}{254} = 1 \text{ моль}$$

Тогда молярные концентрации водорода и йода будут равны:

$$[\text{H}_2] = \frac{n}{V} = \frac{5}{5} = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}; \quad [\text{I}_2] = \frac{n}{V} = \frac{1}{5} = 0,2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

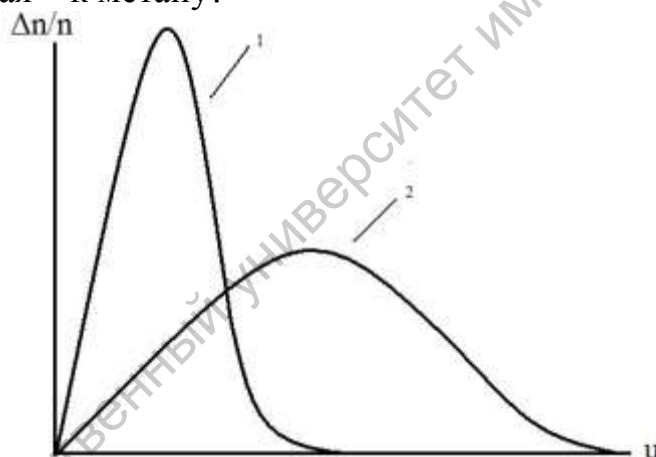
$v_{\text{ср}} = \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$, тогда изменение концентрации водорода и йода в ходе реакции согласно условию задачи составило:

$$\Delta c = v_{\text{ср}} \cdot \Delta \tau = 0,04 \cdot 3 = 0,12 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Концентрации водорода и йода через 3 с соответственно равны:

$$[\text{H}_2] = 1 - 0,12 = 0,88 \text{ моль/л}; \quad [\text{I}_2] = 0,2 - 0,12 = 0,08 \text{ моль/л.}$$

***Пример 8.** На рисунке представлено распределение молекул для двух газов – гелия и метана – при одной и той же температуре. Укажите, какая кривая (1,2) относится к гелию, а какая – к метану?



Решение. Известно, что скорость движения молекул газа u связана с их массой m следующим соотношением:

$$RT = \frac{1}{3} N_A m u^2, \text{ где } N_A \text{ – число Авогадро; } R \text{ – универсальная газовая постоянная, } T \text{ – температура. Отсюда: } u = \frac{\sqrt{3RT}}{\sqrt{N_A \cdot m}}$$

Из формулы видно, что скорость движения молекул u обратно пропорционально массе молекул газа m ($u^2 \sim 1/m$). Поскольку масса молекулы прямо пропорциональна ее молярной массе ($m \sim M$), следовательно, $u^2 \sim 1/M$.

$$M(\text{He}) = 4 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{CH}_4) = 16 \text{ г/моль}$$

Молярная масса гелия меньше молярной массы метана, следовательно, скорость движения его молекул выше.

Ответ: кривая 1 относится к метану, а кривая 2 – к гелию.

Пример 9. Напишите выражение закона действия масс для уравнения реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ и определите, как изменяется скорость реакции при увеличении:

- а) концентрации оксида серы (IV) в 3 раза;
- б) концентрации кислорода в 2 раза.

Решение. Запишем выражение для скорости реакции $v = k[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$

а) после увеличения концентрации оксида серы (IV) в 3 раза выражение для скорости реакции примет следующий вид: $v_1 = k[3\text{SO}_2]^2[\text{O}_2] = 9k[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$. Сравнивая выражения v и v_1 находим, что скорость реакции возрастает в 9 раз;

б) При увеличении концентрации кислорода в 2 раза выражение для скорости реакции примет вид: $v_2 = k[\text{SO}_2]^2[2\text{O}_2] = 2k[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$. Сравнивая выражения v и v_2 , находим, что скорость реакции возрастает в 2 раза.

Пример 10. В сосуде находилась смесь трех газообразных веществ с концентрациями: $[\text{A}] = 1$ моль/л; $[\text{B}] = 2$ моль/л; $[\text{C}] = 0,01$ моль/л. Через некоторое время установилось равновесие:



Рассчитайте концентрации всех веществ в момент равновесия, если при этом концентрация вещества А уменьшилась на 50%.

Решение. Концентрация вещества А, вступившего в реакцию (израсходованного в ходе реакции) $[\text{A}]_{\text{вст}} = 0,5 \cdot [\text{A}]_{\text{исх}} = 0,5 \cdot 1 = 0,5$ моль/л, тогда $[\text{A}]_{\text{равн}} = [\text{A}]_{\text{исх}} - [\text{A}]_{\text{вст}} = 1 - 0,5 = 0,5$ моль/л.

Согласно уравнению реакции концентрация вещества В, вступившего в реакцию $[\text{B}]_{\text{вст}} = 0,5/3 = 0,167$ моль/л, значит $[\text{B}]_{\text{равн}} = [\text{B}]_{\text{исх}} - [\text{B}]_{\text{вст}} = 2 - 0,167 = 1,833$ моль/л.

Концентрация вещества С, образовавшегося в ходе реакции равна $[\text{C}]_{\text{обр}} = 0,167 \cdot 2 = 0,334$ моль/л, тогда $[\text{C}]_{\text{равн}} = [\text{C}]_{\text{обр}} + [\text{C}]_{\text{исх}} = 0,334 + 0,01 = 0,344$ моль/л.

Глава 1.2.3. Зависимость скорости реакции от давления с участием газообразных веществ

Изменение давления равносильно изменению концентрации частиц в единице объема. Таким образом, увеличение давления в системе приводит к увеличению концентрации каждого из исходных газообразных веществ во столько же раз и, следовательно, возрастанию скорости реакции. Уменьшение давления вызывает обратный эффект.

Пример 11. Напишите выражение закона действия масс для уравнения реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ и определите, как изменяется скорость реакции при уменьшении объема реакционного сосуда в 3 раза (реакция протекает в закрытом сосуде).

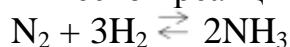
Решение. Запишем выражение для скорости реакции $v = k[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$

Вследствие уменьшения объема реакционного сосуда концентрации каждого из реагирующих веществ возрастает в 3 раза. Следовательно,

$v_1 = k[3\text{SO}_2]^2[3\text{O}_2] = 27k[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$. Сравнивая выражение v и v_1 , находим, что скорость реакции возрастает в 27 раз.

Пример 12. Во сколько раз нужно увеличить давление, чтобы скорость реакции образования аммиака из простых веществ возросла в 10000 раз?

Решение. Запишем уравнение химической реакции:



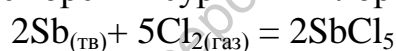
Выражение для скорости реакции имеет вид: $v = k[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$. Увеличение давления в системе приводит к увеличению концентрации каждого из исходных газообразных веществ во столько же раз. Пусть концентрация азота увеличивается в x раз и концентрация водорода тоже в x раз. Тогда кинетическое уравнение принимает вид: $v_1 = k[x\text{N}_2][x\text{H}_2]^3$. По условию задачи, скорость реакции увеличилась в 10000 раз. Следовательно:

$$\frac{v_1}{v} = \frac{k[x\text{N}_2][x\text{H}_2]^3}{k[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = x^4 = 10000$$

Тогда $x = \sqrt[4]{10000} = 10$, т.е. давление в системе необходимо увеличить в 10 раз.

Пример 13. Как изменится скорость реакции сжигания сурьмы в атмосфере хлора при увеличении давления в три раза?

Решение. Запишем уравнение горения сурьмы в хлоре:



Данная реакция является гетерогенной, скорость реакции зависит только от концентрации хлора: $v = k[\text{Cl}_2]^5$. При повышении давления газообразных веществ их концентрация увеличивается, в данном случае, концентрация хлора увеличивается в 3 раза.

Тогда скорости реакций равны соответственно $v = k[\text{Cl}_2]^5$ и $v_1 = k[3\text{Cl}_2]^5$. Найдем отношение скоростей реакций:

$$\frac{v_1}{v} = \frac{k[3\text{Cl}_2]^5}{k[\text{Cl}_2]^5} = 3^5 = 243$$

Следовательно, при повышении давления в 3 раза скорость реакции увеличивается в 243 раза.

Глава 1.2.4. Зависимость скорости гетерогенных химических реакций от поверхности соприкосновения реагирующих веществ

Приведенная выше зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ справедлива для газов и реакций, протекающих в растворах. Она не распространяется на реакции с участием твердых веществ, так как в этих случаях взаимодействие молекул происходит не во всем объеме реагирующих веществ, а лишь на поверхности, от размера которой также зависит скорость реакции. Поэтому реакции в гетерогенных системах протекают значительно сложнее.

Таким образом скорость гетерогенной реакции зависит главным образом от площади поверхности соприкосновения между реагирующими фазами. Всякое увеличение поверхности приводит и к увеличению скорости реакции. Например, растворение металлов в кислотах протекает намного быстрее, если брать металлы в виде порошков.

Рассмотрим лабораторный метод получения водорода из металлического цинка и разбавленной серной кислоты:

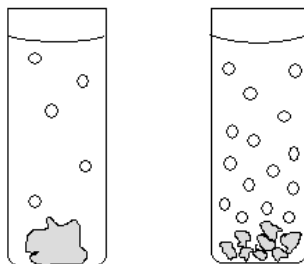
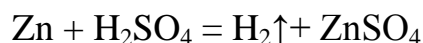


Рис. 4. Разная скорость реакции в опытах с одной крупной или несколькими мелкими гранулами цинка в серной кислоте.

Цинк в виде гранул (кусочки металла неправильной формы и разной величины) помещают в разбавленный раствор серной кислоты и собирают выделяющийся газообразный водород. В пробирке с одной крупной гранулой реакция идет заметно медленнее (рис.4). При одинаковой массе цинка в пробирках количество выделившегося водорода в обоих опытах будет одинаковым, но в пробирке с мелкими гранулами реакция закончится быстрее. Причина в том, что реакция между цинком и раствором серной кислоты идет только на поверхности контакта гранул с раствором (граница раздела фаз), а общая поверхность у нескольких мелких гранул *больше*, чем у одной крупной гранулы той же массы. Цинк в виде порошка для этой реакции использовать просто опасно – реакция начинает идти настолько быстро, что смесь выплескивается из пробирки.

Как было отмечено в предыдущей главе, для такой гетерогенной реакции уже нельзя записать кинетическое уравнение вида:

$$v = k[\text{Zn}][\text{H}_2\text{SO}_4]$$

Один из членов этого уравнения – «молярная концентрация цинка» - не имеет смысла, поскольку цинк находится в твердой фазе. Из опыта мы видим, что на скорость гетерогенной реакции влияет степень раздробленности твердого вещества. В принципе, этот фактор может учитываться (чисто экспериментально) константой скорости реакции – тогда для реакций с одной крупной или несколькими мелкими гранулами численные значения k будут разными, а кинетическое уравнение реакции в общем случае примет вид:

$$v = k[\text{H}_2\text{SO}_4]$$

Но и такое уравнение не сможет достаточно хорошо описывать скорость нашей реакции. Во-первых, в ходе реакции гранулы постепенно уменьшаются в размерах, площадь их поверхности меняется и константа скорости реакции k уже

не может учитывать это изменение. Если использовать гранулы из очень чистого цинка, то к ним «прилипает» образующийся водород (как это ни удивительно) и площадь контакта реагентов меняется непредсказуемо. Во-вторых, на поверхности раздела фаз концентрация серной кислоты совсем не такая, как в верхних слоях раствора. В зоне реакции активно образуется раствор соли $ZnSO_4$, который вытесняет раствор серной кислоты с поверхности гранул.

Итак, мы видим, что в общем случае скорость гетерогенной реакции зависит от:

- а) скорости подвода реагентов к границе раздела фаз;
- б) скорости реакции на поверхности раздела фаз, которая зависит от площади этой поверхности;
- в) скорости отвода продуктов реакции от границы раздела фаз.

Стадии (а) и (в) называются диффузионными, а стадия (б) – кинетической. Лимитирующей является самая медленная стадия – именно она определяет скорость реакции в целом.

Универсального выражения для скорости гетерогенных реакций не существует, поскольку каждая из стадий (а-в) при определенных условиях может быть лимитирующей. Но в некоторых случаях, когда диффузионные стадии заведомо не являются лимитирующими из-за активного перемешивания реагентов, а площадь поверхности раздела фаз меняется медленно, можно экспериментально получить кинетические уравнения типа, удовлетворительно описывающие протекание гетерогенных реакций. Это имеет важное значение для химического производства, где большинство используемых реакций – гетерогенные.

Глава 1.2.5. Зависимость скорости реакции от температуры

Закон действующих масс остается справедливым при любой температуре. Однако константа скорости, как правило, увеличивается с ростом температуры, а, следовательно, увеличивается и скорость реакции. Расчеты показывают, что при повышении температуры в арифметической прогрессии скорость химической реакции возрастает в геометрической прогрессии. Казалось бы, естественно предположить, что такое увеличение скорости – результат возрастания числа соударений между молекулами. Однако кинетическая теория показывает, что увеличение числа столкновений с ростом температуры, совсем незначительно и не может обеспечить действительно наблюдающегося возрастания скорости. В 1889 году шведский ученый Аррениус на основании экспериментов предложил уравнение, выражающее зависимость константы скорости от энергии активации и температуры:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

или в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT,$$

где k – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный множитель, учитывающий число соударений в секунду в единице объема и стерический фактор

вероятности столкновения реагирующих частиц, E_a – энергия активации реакции (Дж/моль), R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$), T – абсолютная температура (К), e – основание натуральных логарифмов ($e = 2,7$).

Это уравнение показывает, что при постоянной температуре константа скорости определяется энергией активации. Чем выше значение энергии активации, тем меньше в реакционной смеси активных молекул, тем меньше число эффективных соударений и тем, следовательно, ниже константа скорости и сама скорость химической реакции. С повышением температуры возрастает число активных молекул, увеличивается константа скорости и сама скорость реакции.

В XIX веке голландский физикохимик Вант-Гофф опытным путем обнаружил, что:

при повышении температуры на каждые 10°C скорость гомогенной реакции увеличивается в 2-4 раза – это правило Вант-Гоффа. Оно имеет следующее математическое выражение:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{(t_2 - t_1) / 10},$$

где v_{t_2} – скорость реакции после повышения температуры до t_2 ;

v_{t_1} – начальная скорость реакции при температуре t_1 ;

γ – температурный коэффициент скорости реакции – число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры системы на 10°C .

Правило Вант-Гоффа эмпирическое, применимо для реакций, которые протекают с соизмеримой скоростью, т.е. не очень быстро и не очень медленно и справедливо только для тех реакций, энергия активации которых находится в пределах $50 - 100 \text{ кДж/моль}$.

Возрастание скорости реакции с увеличением температуры соблюдается для простых реакций. Однако в настоящее время хорошо известны химические превращения, скорость которых падает с увеличением температуры. В качестве примера можно назвать реакцию взаимодействия оксида азота (II) с бромом. Такой тип температурной зависимости скорости называется аномальным.

Для того, чтобы представить себе, насколько сильным является влияние температуры на скорость химической реакции, рассмотрим несколько примеров. Однако, следует помнить, что для увеличения скорости реакции повышение температуры не всегда применимо, так как исходные вещества могут разлагаться, испаряться растворители или сами вещества и т.д.

Пример 14. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 20 до 60°C .

Решение. Обозначим скорость реакции при 20 и 60°C соответственно через v_1 и v_2 .

$\Delta t = 60 - 20 = 40^\circ\text{C}$, тогда в соответствии с правилом Вант-Гоффа, скорость реакции увеличивается в 16 раз:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} = 2^4 = 16$$

Пример 15. При повышении температуры от 20 до 60°C скорость некоторой реакции увеличилась в 81 раз. Определите температурный коэффициент скорости данной реакции.

Решение. Обозначим скорость реакции при 20 и 60°C соответственно через v_1 и v_2 . $\Delta t = 60 - 20 = 40^\circ\text{C}$, тогда в соответствии с правилом Вант-Гоффа, скорость реакции увеличивается в 81 раз:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} = \gamma^4 = 81, \quad \gamma = \sqrt[4]{81} = 3$$

Следовательно, температурный коэффициент реакции равен 3.

Пример 16. При 10°C некоторая реакция протекает за 8 мин (480 сек), а при 60°C - за 15 сек. Определите температурный коэффициент реакции.

Решение. Запишем математическое выражение правила Вант-Гоффа, учитывая, что скорость реакции обратно пропорциональна времени ($v \sim 1/\tau$):

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}, \quad \frac{480}{15} = \gamma^5 = 32, \quad \gamma = \sqrt[5]{32} = 2$$

Следовательно, температурный коэффициент реакции равен 2.

Пример 17. При температуре 20°C реакция протекает за 20 минут (1200 сек), температурный коэффициент равен 2). Определите время реакции при 70°C (сек).

Решение. Запишем математическое выражение правила Вант-Гоффа и подставим в него известные величины:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}, \quad \frac{1200}{\tau_2} = 2^5 = 32, \quad \tau_2 = \frac{1200}{32} = 37,5 \text{ сек}$$

***Пример 18.** Скорость химической реакции возросла в 2 раза при повышении температуры на 10°C. Вычислите энергию активации процесса при 300 К.

Решение. Запишем уравнение Аррениуса, отражающее зависимость константы скорости реакции от энергии активации и преобразуем его:

$$k_1 = e^{-\frac{E_a}{RT_1}}, \quad k_2 = e^{-\frac{E_a}{RT_2}}, \quad \frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right), \quad E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

Подставим числовые значения необходимых величин в последнее уравнение и получим:

$$E_a = \frac{8,31 \cdot 290 \cdot 300}{300 - 290} \ln 2 = \frac{722290}{10} \cdot 0,693 = 50101,82 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 50,10 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

***Пример 19.** Константа скорости некоторой реакции при 20°C равна $3 \cdot 10^{-2}$, а при 50°C – $4 \cdot 10^{-1}$ (усл. единицы). Определите энергию активации и рассчитайте константу скорости при 30 °C.

Решение. Запишем уравнение для расчета энергии активации и подставим в него известные данные:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{8,31 \cdot 323 \cdot 293}{323 - 293} \ln\left(\frac{4 \cdot 10^{-1}}{3 \cdot 10^{-2}}\right) = \frac{786450,10}{30} \cdot 2,59 =$$
$$= 67903,86 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 67,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

С помощью уравнения Аррениуса рассчитаем константу скорости:

$$k_3 = e^{-\frac{E_a}{RT_3}} = 4 \cdot 10^{-1} \cdot e^{-\frac{67903,86(303-283)}{8,31 \cdot 323 \cdot 303}} = 7,6 \cdot 10^{-2}$$

Глава 1.2.6. Влияние катализатора на скорость химической реакции

Одним из наиболее распространенных в химической практике методов ускорения химических реакций является применение катализаторов.

Катализаторы – вещества, изменяющие скорость реакции за счет участия в промежуточном химическом взаимодействии с компонентами реакции, но восстанавливающие после каждого цикла промежуточного взаимодействия свой химический состав.

Сущность катализа состоит в замкнутой последовательности реакций, в которой расходуются реагенты, выделяются продукты и регенерируется исходная форма катализатора.

Катализаторы влияют на скорость только термодинамически разрешенных химических реакций.

Если химическая реакция термодинамически не разрешена, т.е. не протекает ни при каких условиях (значениях величин энтальпии, энтропии и энергии Гиббса), то и катализатор не влияет на возможность ее протекания.

Реакции, протекающие под действием катализаторов, называются каталитическими. Действие катализатора в большинстве случаев сводится к снижению энергии активации реакции. В присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии и эти стадии энергетически более выгодны. При этом возникают свои активированные комплексы, причем для их образования требуется меньше энергии, чем для образования активированных комплексов, возникающих без катализатора. Таким образом, энергия активации реакции понижается. Независимо от типа катализатора и химизма процесса, катализатор никак не меняет стехиометрическое уравнение реакции. Энергетическая схема реакции в отсутствие и в присутствии катализатора выглядит следующим образом (рис. 5):

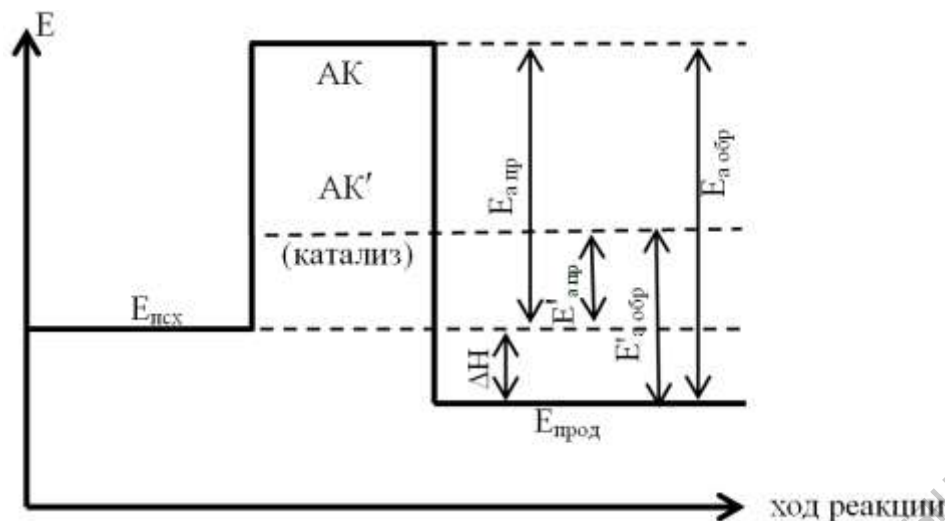


Рис. 5. Энергетическая схема реакции

Образование нового активированного комплекса АК' в присутствии катализатора значительно снижает энергию активации: $E'_{a,пр} < E_{a,пр}$. Катализатор не оказывает влияния на энергию Гиббса всей реакции в целом. Энергия Гиббса суммарной реакции одинакова для реакций как в отсутствие, так и в присутствии катализатора, то есть термодинамически невыгодные реакции нельзя сделать выгодными путем добавлением катализатора. Однако, катализатор ускоряет реакцию за счет того, что становится возможным другой путь реакции с меньшей энергией Гиббса активации. Профиль энергии Гиббса катализируемой реакции не содержит высоких пиков и глубоких ям (рис. 6).

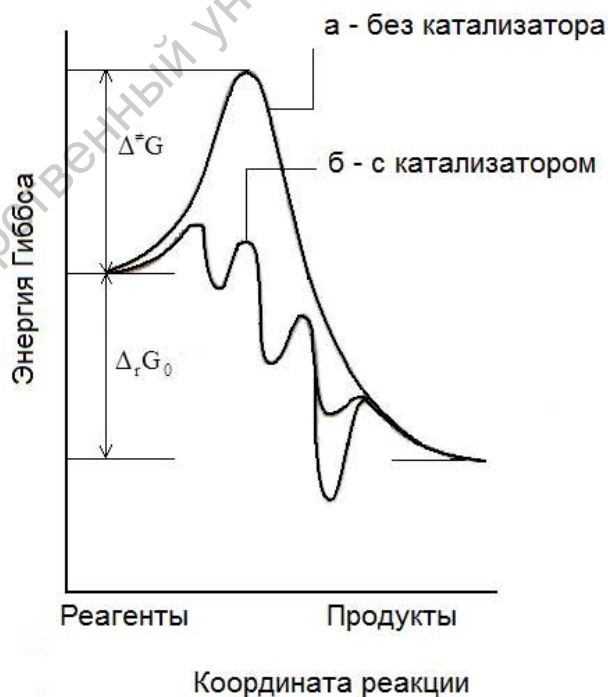


Рис. 6. Схематическое представление энергетики каталитического цикла

Пример 20. В каких из указанных ниже случаев имеет место каталитическая реакция?

- а) скорость реакции взаимодействия водорода с бромом увеличивается при нагревании;
- б) интенсивность реакции горения угля возрастает после его измельчения;
- в) скорость реакции разложения пероксида водорода увеличивается при внесении в раствор диоксида марганца;
- г) скорость реакции горения фосфора повышается при внесении его в атмосферу чистого кислорода.

Решение. а) увеличение скорости реакции взаимодействия водорода с бромом при нагревании – это влияние температуры на скорость реакции (по правилу Вант-Гоффа);
б) увеличение интенсивности реакции горения угля после его измельчения отражает влияние степени дисперсности вещества на скорость гетерогенных реакций;
в) скорость реакции разложения пероксида водорода увеличивается при внесении в раствор диоксида марганца (является катализатором);
г) повышение скорости реакции горения фосфора при внесении его в атмосферу чистого кислорода $4P + 5O_2 = P_4O_{10}$ (скорость химической реакции $v = k[O_2]^5$ зависит от концентрации кислорода) отражает влияние концентрации вещества на скорость реакции. Это обусловлено тем, что в воздухе содержится лишь 21% кислорода (в отличие от чистого 100%-ого кислорода).

Ответ: (в)

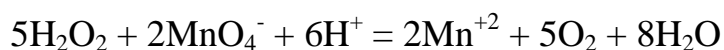
Различают **гомогенный, гетерогенный и ферментативный катализ**. В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе, катализатор находится в молекулярно-дисперсном состоянии. Можно выделить две группы гомогенных катализаторов:

- кислотно-основные катализаторы, представляющие собой минеральные кислоты (например, серная, фосфорная и др. кислоты) или растворимые основания (щелочи, амины и др). Такие катализаторы являются эффективными в реакциях кислотно-основного типа, промежуточными стадиями которых являются переносы электронных пар и образование ионов (электрофилов и нуклеофилов);

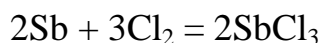
- окислительно-восстановительные катализаторы, представляющие собой ионы или комплексы переходных металлов. Такие катализаторы эффективны в реакциях с изменением степеней окисления атомов (промежуточные стадии сопровождаются переносом электронов и образованием свободных радикалов).

Гомогенные катализаторы проявляют активность в мягких условиях – при низких температурах и давлении. Комплексы переходных металлов, используемые в качестве катализаторов, отличаются высокой селективностью. С практической точки зрения гомогенный катализ более привлекателен, поскольку селективность его нередко очень высока. Гомогенные катализаторы предпочитают использовать для сильно экзотермических реакций, потому что тепло легче отвести от раствора, чем от твердой подложки гетерогенного катализатора.

Одним из видов гомогенного катализа является автокатализ. В этом случае катализатором является один из продуктов реакции. Например, окисление пероксида водорода перманганат-ионами:



протекает медленно, но ионы Mn^{+2} ускоряют эту реакцию. Поэтому скорость реакции увеличивается по мере накопления этих ионов в растворе. Если нужно, чтобы реакция с самого начала протекала быстро, то в реакционную смесь следует ввести некоторое количество соли марганца (II). Горение сурьмы в хлоре:



также является автокаталитической. На начальной стадии реакция идет медленно, но, по мере образования хлорида сурьмы (SbCl_3), являющейся катализатором процесса окисления сурьмы, скорость реакции резко увеличивается.

В случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы. Например, реагирующие вещества находятся в газовой фазе, а катализатор - в твердой фазе. В качестве гетерогенных катализаторов обычно используют высокодисперсные порошки или высокопористые твердые тела. Здесь также можно выделить кислотно-основный тип (например, оксиды алюминия и магния) и окислительно-восстановительный (например, платина, серебро, железо). Примерами таких гетерогенно-каталитических реакций являются окисление SO_2 в SO_3 при производстве серной кислоты (катализатор V_2O_5) и синтез аммиака (катализатор Fe). Все гетерогенные процессы протекают на поверхности раздела фаз и связаны с явлением *адсорбции*, т.е. накоплением молекул вещества на этой поверхности.

Для объяснения механизма гетерогенного катализа используется адсорбционная теория, согласно которой процесс состоит из пяти стадий:

- 1) диффузия молекул реагирующих веществ к поверхности катализатора;
- 2) адсорбция молекул на поверхности катализатора;
- 3) химическая реакция (в результате адсорбции химические связи в молекулах оказываются ослабленными, что облегчает химическое взаимодействие между ними на поверхности);
- 4) десорбция продуктов реакции, т.е. удаление их с поверхности катализатора;
- 5) диффузия молекул продуктов реакции от поверхности.

Поскольку скорость гетерогенных реакций зависит от величины поверхности раздела фаз, гетерогенные катализаторы должны находиться в тонкоизмельченном состоянии.

Еще одна особенность гетерогенного катализа заключается в том, что около поверхности работающего катализатора всегда концентрируются как исходные вещества, так и продукты реакции. Если продукты адсорбируются на катализаторе слишком прочно, то они плохо вытесняются с поверхности и катализатор постепенно теряет активность. В этом случае говорят, что катализатор отравляется продуктами реакции. Однако во многих случаях каталитическими ядами являются даже не продукты реакции, а различные примеси в исходных веществах. Например, для платиновых катализаторов такими каталитическими ядами являются

примеси HCN, H₂S, соединений As, Se, Te. В ряде случаев катализатор специально «отравляют» - то есть частично подавляют его активность дозированным введением каталитических ядов, чтобы заставить реакцию идти в нужном направлении.

Определенный интерес представляют реакции, в которых катализаторами являются ферменты. **Ферменты** – сложные белковые молекулы, которые ускоряют разнообразные химические реакции в биологических системах. Без действия ферментов большинство биохимических реакций протекало бы медленно, что затрудняло бы жизнедеятельность организмов. В свойствах и механизме действия ферментов и неорганических катализаторов есть как сходства, так и отличия. Сходство заключается в следующем:

- как неорганические катализаторы, так и ферменты катализируют только те реакции, которые возможны по термодинамическим условиям;
- не меняют направления реакции и лишь ускоряют ее протекание при прочих равных условиях;
- не входят в состав продуктов реакции.

Отличия ферментов от неорганических катализаторов объясняются в основном их белковой природой и заключаются в следующем:

- высокая активность;
- ферменты термолабильны, т.е. чувствительные к температуре. Скорость ферментативной реакции растет в соответствии с правилом Вант-Гоффа лишь до определенных пределов (40-50°С), а затем резко снижается за счет денатурации белка;
- ферменты отличаются высокой специфичностью или избирательностью действия по типу реакции;
- ферменты не требуют присутствия сильных кислот или щелочей. Для большинства ферментов в живых организмах оптимальное значение pH приблизительно 7.

Различают положительный катализ (ускорение реакций) и отрицательный катализ (замедление реакций). Обычно термин «катализ» относят именно к положительному катализу, а отрицательный называют ингибированием.

Вещества, которые уменьшают скорость реакции, называются ингибиторами.

Например, в качестве ингибитора реакции разложения перекиси водорода используют очень небольшую (1:10000) добавку пирофосфата натрия Na₄P₂O₇. Его роль заключается в связывании следов примесей, которые являются хорошими катализаторами реакции разложения перекиси водорода - соединений Cu, Mn и некоторых других тяжелых металлов.

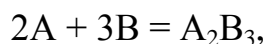
Глава 1.3. Классификация сложных реакций

По кинетическому механизму сложные химические реакции подразделяют на 2 больших класса: последовательные реакции и параллельные (конкурирующие) реакции.

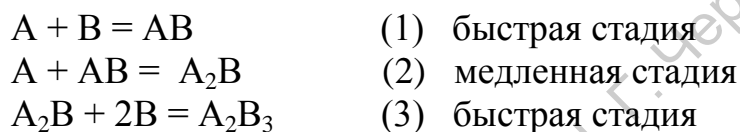
Последовательными называют сложные реакции, в которых продукт первой элементарной стадии вступает в реакцию второй стадии, продукт второй стадии вступает в реакцию третьей стадии и т.д., пока не образуется конечный продукт.

Сложная реакция может протекать в несколько последовательных элементарных стадий. Если одна из них протекает медленнее других, то она определяет скорость реакции в целом.

Рассмотрим в качестве примера реакцию:



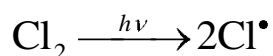
которая может протекать через стадии:



Пусть стадия (2) протекает наиболее медленно (лимитирующая стадия), тогда уравнение скорости суммарной реакции определяется скоростью реакции на стадии (2) и имеет вид: $v = k[A][AB]$, порядок реакции стадии(2) равен 2, меньше суммы стехиометрических коэффициентов в суммарном уравнении реакции. Стадия (1) и (2) являются бимолекулярными, а стадия (3) – тримолекулярной.

Частным случаем последовательных реакций являются **цепные радикальные** реакции. Цепная реакция состоит из трех стадий:

Первая стадия – инициирование, т.е. образование свободных радикалов. Свободные радикалы – осколки молекул, имеющие неспаренные электроны. Образование свободных радикалов происходит в результате воздействия на систему светом, излучением высокой энергии, теплоты и т.д. Свободные радикалы могут зарождаться в результате протекания экзотермических реакций. Стадию возникновения радикалов называют также зарождением цепи. Например, цепная реакция взаимодействия хлора и водорода начинается с образования свободных радикалов хлора при воздействии света на молекулы хлора:



Потребление энергии на стадии инициирования в цепных реакциях невелико, т.к. активируются не все молекулы, а только незначительная часть.

Вторая стадия – рост цепи. Происходит взаимодействие радикалов с молекулами и образуются новые радикалы:



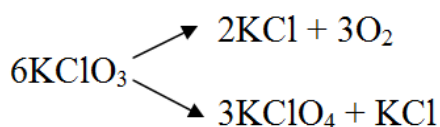
Реакция протекает через цепь последовательных стадий, в которых зарождаются и реагируют свободные радикалы. Свободные радикалы являются реакционноспособными частицами. Энергия активации цепных реакций незначительна, поэтому они протекают быстрее обычных реакций.

Третья стадия – обрыв цепи. В результате взаимодействия радикалов образуются нейтральные молекулы:



Таким образом, цепные реакции протекают через стадии: инициирования, роста и обрыва цепи. Вследствие образования свободных радикалов (активных частиц) цепные реакции протекают обычно с большой скоростью и часто имеют характер взрыва.

Параллельные реакции протекают одновременно в нескольких направлениях. Примером параллельных реакций является разложение бертолетовой соли при умеренном нагревании:



Параллельные реакции особенно часто встречаются в органической химии. Они протекают лишь при условии, что термодинамически возможны оба процесса. Относительные количества получаемых продуктов реакций определяются соотношением их скоростей.

Конкурирующими называют сложные реакции, в которых одно и то же вещество одновременно взаимодействует с одним или несколькими реагентами.

Помимо двух основных классов – последовательных и конкурирующих реакций – встречаются смешанные классы сложных реакций. К смешанным классам можно отнести сопряженные реакции. Этот класс превращений широко распространен в биохимических процессах жизнедеятельности человека.

Сопряженными называют такие две реакции, из которых одна вызывает протекание в системе другой реакции, не осуществимой в отсутствие первой.

То есть одна реакция возбуждает (инициирует) вторую. Такого типа реакции протекают в клетках биологических объектов. Механизм сопряженных реакций изучен недостаточно. Чаще всего он объясняется возникновением активных промежуточных продуктов, участвующих в обоих процессах.

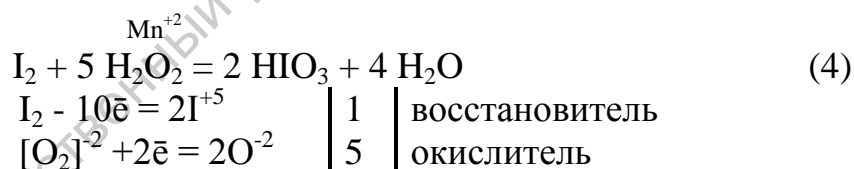
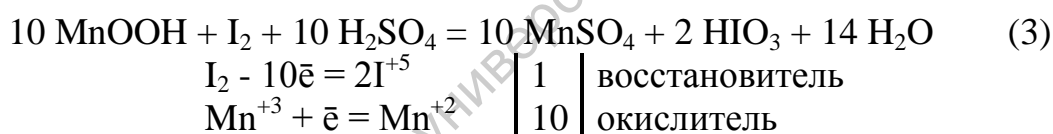
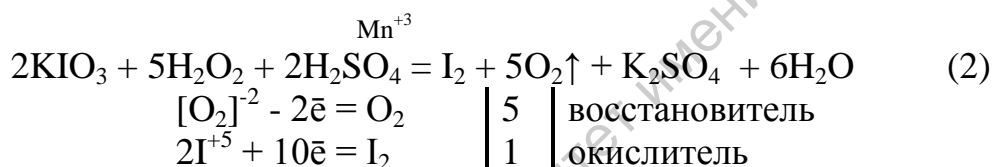
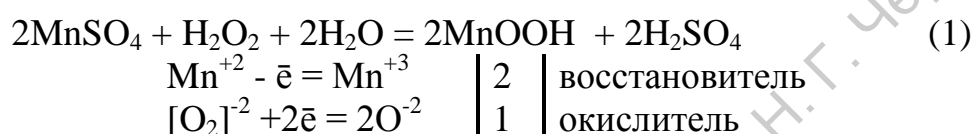
Особый класс сложных реакций представляют фотохимические процессы. К этому классу относятся реакции, происходящие под действием света. Под воздействием квантов света молекулы становятся возбужденными, т.е. активными и вступают в химическое взаимодействие. Под воздействием световой энергии могут протекать реакции, которые при обычных условиях самопроизвольно не идут ($\Delta G > 0$). Фотохимически активным является поглощенный свет. Поэтому видимый свет вызывает фотохимические реакции лишь в окрашенных веществах,

способных поглощать излучение в видимой области спектра. Фотосинтез в природе представляет собой синтез сложных биорганических веществ в организмах в результате поглощения световой энергии. Большинство организмов осуществляет фотосинтез при участии зеленого красителя хлорофилла, содержащегося в листьях растений.

Колебательные реакции – это периодически повторяющиеся во времени реакции без внешнего периодического воздействия.

Такие реакции характеризуются изменением цвета реакционной смеси при протекании процесса.

В качестве примера рассмотрим реакцию Бриггса - Раушера. Реакция является многокомпонентной, но можно выделить 4 ярко выраженные стадии:



Для пероксида водорода характерно проявление окислительно-восстановительной двойственности, протекание того или иного процесса зависит от наличия катализаторов, среди которых оксиды (MnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3), щелочи (KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$) в присутствии примесей, а так же ионы других металлов. В частности, ион марганца Mn^{+3} , образовавшийся в результате первой реакции (образование раствора желтого цвета), является стимулятором окислительной способности пероксида водорода, то есть MnOOH - катализатор для реакции (2). По реакции (2) идет образование свободного йода, который, взаимодействуя с крахмалом, окрашивает раствор в синий цвет. В уравнении реакции (3) MnOOH выступает как окислитель йода, происходит обесцвечивание раствора, образующийся при этом ион марганца Mn^{+2} является катализатором проявления окислительных свойств пероксида водорода в реакции (4), где также происходит обесцвечивание йода. В результате реакций (1) и (2) получают исходные реагенты для реакций (1) и (2). Цикл повторяется, цвет раствора снова меняется (бесцветный - желтый - синий) под действием катализаторов, образующихся на опреде-

ленных стадиях колебательной реакции и расходующихся в качестве реагентов на последующих стадиях химического процесса.

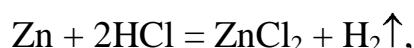
При протекании колебательных реакций не устанавливается химического равновесия. Скорости последовательных реакций постоянно изменяются: в начале каждой реакции скорость велика, а затем она уменьшается. Иногда, последующая реакция накладывается на предыдущую, и в этом случае реакции становятся параллельными, идущими одновременно.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

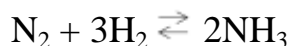
Глава 2. Химическое равновесие. Принцип Ле Шателье

Все химические реакции можно разделить на две группы: необратимые и обратимые реакции. Необратимые реакции протекают до конца - до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Необратимыми являются реакции, в результате которых образуется газ, осадок, слабый электролит (H_2O) или происходит выделение большого количества теплоты. Обратимые реакции протекают не до конца: при обратимой реакции ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Таким образом, обратимая реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Поэтому в таких реакциях вместо знака равенства ставят знак обратимости \rightleftharpoons .

Примером необратимой реакции может служить растворение цинка в соляной кислоте:



а примером обратимой реакции – синтез аммиака:



Рассмотрим обратимую реакцию в общем виде.



Обозначим скорость прямой реакции через v_1 , а обратной через v_2 , согласно закону действия масс:

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b \quad \text{и} \quad v_2 = k_2[C]^c[D]^d$$

При взаимодействии исходных веществ скорость прямой реакции велика, а скорость обратной реакции равна нулю. По мере протекания реакции исходные вещества расходуются и их концентрации снижаются. В результате этого уменьшается скорость прямой реакции, одновременно появляются продукты реакции и их концентрация возрастает. Вследствие этого начинает идти обратная реакция, причем ее скорость постепенно увеличивается.

Когда скорости прямой и обратной реакции становятся одинаковыми, наступает химическое равновесие.

Состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называют химическим равновесием.

При этом концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции остаются без изменения. Их называют равновесными концентрациями.

Если $v_1 = v_2$, то $k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$, то $K_{\text{равн}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ – величина постоянная. Эта величина называется константой химического равновесия.

Константа равновесия показывает во сколько раз константа скорости прямой реакции больше константы скорости обратной реакции, в этом состоит физический смысл этой величины.

Полученное выражение количественно описывает состояние равновесия и представляет собой математическое выражения **закона действующих масс для равновесных систем**. При $K_{\text{равн}} \gg 1$, концентрации продуктов реакции преобладают над концентрациями исходных веществ, равновесие смещено в сторону продуктов реакции и выход продуктов реакции большой. Если $K_{\text{равн}} \ll 1$, то выход продуктов реакции мал, концентрации исходных веществ преобладают над концентрациями продуктов реакции, равновесие смещено в сторону исходных веществ.

Константа химического равновесия не зависит от концентраций веществ и давления (равновесные концентрации могут быть различны, но они связаны между собой так, что всегда отношение их произведений есть величина постоянная) и от присутствия катализатора, но зависит от температуры и от природы реагирующих веществ.

Система будет находиться в состоянии равновесия до тех пор, пока внешние условия сохраняются неизменными. На состояние химического равновесия оказывает влияние концентрация веществ, температура, а для газообразных веществ – давление. При изменении одного из этих параметров равновесие нарушается, и концентрация всех реагирующих веществ изменяется до тех пор, пока не установится новое равновесие, но уже при иных значениях равновесных концентраций. Подобный переход системы от одного состояния равновесия к другому называется смещением химического равновесия. Смещение химического равновесия при изменении внешних условий подчиняется **принципу Ле Шателье**:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении того процесса, протекание которого уменьшает эффект произведенного воздействия, а именно:

- повышение концентрации реагирующих веществ смещает равновесие вправо;
- повышение концентрации продуктов реакции смещает равновесие влево;
- повышение температуры благоприятствует эндотермической реакции;
- понижение температуры благоприятствует экзотермической реакции;
- повышение давления смещает равновесие в сторону образования меньшего числа молекул газа;
- понижение давления – в сторону образования большего числа молекул газа.

В качестве примера рассмотрим реакцию синтеза аммиака:



Влияние концентрации веществ. Увеличение концентрации исходных веществ вызывает смещение равновесия вправо, вследствие увеличения скорости прямой реакции по сравнению с обратной, а увеличение концентрации продуктов

реакции – влево, вследствие увеличения скорости обратной реакции по сравнению с прямой. Так, увеличение концентрации H_2 или N_2 смещает равновесие в сторону образования NH_3 , а увеличение концентрации NH_3 смещает равновесие в сторону образования H_2 и N_2 .

Влияние температуры. Согласно принципу Ле Шателье повышение температуры вызывает смещение равновесия в направлении эндотермического процесса, а понижение температуры – в сторону экзотермического процесса. Так, в рассмотренном выше примере повышение температуры приводит к смещению равновесия влево, то есть в сторону обратной реакции, повышения концентрации исходных веществ H_2 и N_2 . Повышение температуры больше сказывается на скорости тех реакций, которые имеют большую энергию активации, а значит, эндотермических.

Влияние давления на состояние химического равновесия справедливо для реакций с участием газовой фазы (протекающих с изменением объема системы) при не очень высоких давлениях. В этих условиях изменение числа моль газообразного компонента эквивалентно изменению объема газовой смеси, что следует из уравнения Клапейрона-Менделеева. Поэтому при повышении давления равновесие реакции смещается в сторону уменьшения объема, занимаемого системой. В рассматриваемой системе повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону образования NH_3 , а понижение давления – в противоположную сторону.

Изменение давления практически не сказывается на объеме жидких и твердых веществ, т.е. не изменяет их концентрацию. Следовательно, состояние химического равновесия реакций, в которых не участвуют газы, не зависит от давления.

Пример 21. Укажите факторы, которые способствуют смещению равновесия в системе $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + H_{2(г)} + Q$ вправо, в сторону продуктов реакции.

Решение. В соответствии с принципом Ле Шателье смещению равновесия в сторону продуктов реакции способствуют:

- а) увеличение концентрации исходных веществ CO и H_2O
- б) уменьшение концентрации продуктов реакции – отвод из сферы реакции CO_2 и H_2
- в) уменьшение температуры, т.к. реакция экзотермическая

Реакция протекает без изменения объемов газообразных веществ, следовательно, изменение давления в системе не оказывает влияния на смещение равновесия. Катализатор так же не влияет на смещение равновесия.

Пример 22. В какой системе при одновременном повышении температуры и понижении давления химическое равновесие сместится вправо:

- а) $H_{2(г)} + S_{(г)} \rightleftharpoons H_2S_{(г)} + Q$
- б) $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2SO_{3(г)} + Q$
- в) $2NH_{3(г)} \rightleftharpoons N_{2(г)} + 3H_{2(г)} - Q$
- г) $2HCl_{(г)} \rightleftharpoons H_{2(г)} + Cl_{2(г)} - Q$

Решение. В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры равновесие смещается вправо в системах (в) и (г). Изменение давления не влияет на смещение равновесия в системе (г), т.к. не происходит

изменение объемов газообразных веществ. Следовательно, правильный ответ: одновременное повышение температуры и понижение давления приводит к смещению равновесия вправо в системе (в).

Пример 23. Установите соответствие между характером обратимой реакции и условиями смещения равновесия в сторону продуктов.

Характер реакции	Условия
А) экзотермическая, без изменения объема системы	1) охлаждение и повышение давления
Б) эндотермическая, с увеличением объема системы	2) выведение продуктов из сферы реакции
В) экзотермическая, с уменьшением объема системы	3) охлаждение и повышение концентрации одного из реагентов
Г) не сопровождается тепловым эффектом, без изменения объема системы	4) охлаждение и понижение давления

Решение. Запишем реакции А, Б, В и Г в виде схем.

А) экзотермическая, без изменения объема системы: $A + B \rightleftharpoons 2C + Q$, все вещества газообразны. Следовательно, изменение давления не влияет на смещение равновесия. Реакция экзотермическая, понижение температуры способствует смещению равновесия в сторону продуктов. А - 3, т.е. охлаждение и повышение концентрации одного из реагентов (исходных веществ).

Б) эндотермическая, с увеличением объема системы: $A + B \rightleftharpoons 3C - Q$, все вещества газообразны. Для смещения равновесия в сторону продуктов реакции необходимо повышение температуры и уменьшение давления: в условиях задачи эти факторы не отражены. Следовательно, необходимо вывести продукты реакции из сферы реакции, т.е. уменьшить концентрацию продуктов. Б - 2.

В) экзотермическая, с уменьшением объема системы: $A + B \rightleftharpoons C + Q$, все вещества газообразны. Для смещения равновесия в сторону продуктов необходимо понижение температуры и повышение давления. В - 1.

Г) не сопровождается тепловым эффектом, без изменения объема системы: $A \rightleftharpoons B$. Изменение давления не влияет на смещение равновесия. Аналогично изменение температуры не влияет на смещение равновесия. Для смещения равновесия вправо необходимо вывести продукт из сферы реакции. Г - 2.

Пример 24. В какую сторону сместится химическое равновесие системы $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$, если повысить температуру на $20^\circ C$? Температурные коэффициенты прямой и обратной реакций соответственно равны 2 и 3.

Решение. В соответствии с правилом Вант-Гоффа:

$$v_{t_2} / v_{t_1} = \gamma^2 = 2^2 = 4.$$

При повышении температуры скорость обратной реакции увеличивается: $v_{t_2} / v_{t_1} = \gamma^2 = 3^2 = 9$. Следовательно, при повышении температуры

увеличиваются скорости обеих реакций, но скорость обратной реакции больше скорости прямой реакции, поэтому химическое равновесие смещено в сторону обратной реакции.

Пример 25. В каком направлении сместится химическое равновесие системы $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$, если концентрации всех веществ увеличить в 4 раза?

Решение. Запишем кинетическое уравнение для прямой (v_1) и обратной реакций (v_2):

$$v_1 = k_1[\text{NO}_2]^2, \quad v_2 = k_2[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

При увеличении концентрации всех веществ в 4 раза, скорость прямой реакции (v_1^1) и скорость обратной реакции (v_2^1) будут равны:

$$v_1^1 = k_1[4\text{NO}_2]^2 = 16 k_1[\text{NO}_2]^2 \quad \text{и} \quad v_2^1 = k_2[4\text{NO}]^2[4\text{O}_2] = 64 k_2[\text{NO}]^2[\text{O}_2].$$

Скорость прямой реакции увеличивается в 16 раз, а скорость обратной реакции увеличивается в 64 раза, т.е. равновесие смещено в сторону обратной реакции.

Пример 26. Изменением какого фактора можно добиться уменьшения константы равновесия в системе: $3\text{H}_{2(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})} + 92,4 \text{ кДж}$

В какую сторону при этом сместится равновесие системы?

Решение. Константа равновесия этой системы имеет вид:

$K_{\text{равн}} = k_1/k_2 = [\text{NH}_3]^2/[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$. В соответствии с законом сохранения массы веществ, константа равновесия не зависит от концентрации веществ и давления газов. Изменение $K_{\text{равн}}$ может вызвать изменение температуры. Для того, чтобы уменьшить $K_{\text{равн}}$ надо сместить равновесие в системе влево. Такое смещение возможно при повышении температуры в соответствии с принципом Ле Шателье.

Наличие катализатора не влияет на смещение равновесия, так как в равной степени увеличивается скорость прямой и обратной реакции. Используя катализатор, можно уменьшить время установления равновесия, но невозможно его сместить в ту или иную сторону.

Принцип Ле Шателье применим не только к химическим реакциям, но и ко многим другим процессам: к испарению, конденсации, плавлению, кристаллизации и др. Изучение химического равновесия имеет большое значение, как для теоретических исследований, так и для решения практических задач. Определяя положение равновесия для различных температур и давлений можно выбрать наиболее благоприятные условия проведения химического процесса, чтобы достигался максимально возможный выход продукта при наибольшей скорости процесса его образования.

***Пример 27.** Вычислите $K_{\text{равн}}$ при стандартных условиях в следующей системе:



Решение. Для исходных веществ и продукта реакции укажем значения энтальпии и энтропии:

	$\text{PCl}_{5(\text{г})}$	$\text{PCl}_{3(\text{г})}$	$\text{Cl}_{2(\text{г})}$
ΔH° , кДж/моль	- 592	- 279	0
ΔS° , Дж/моль К	324	312	223

$$\Delta_r H^\circ = -279 - (-592) = -279 + 592 = 313 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^\circ = 223 + 312 - 324 = 211 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Вычислим изменение значения свободной энергии Гиббса по формуле

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ:$$

$\Delta_r G^\circ = 313 - 0,298 \cdot 211 = 313 - 62,878 = 250,122 \text{ кДж}$. $\Delta_r G^\circ > 0$, в стандартных условиях данная реакция самопроизвольно не протекает.

Учитывая взаимосвязь энергии Гиббса с константой равновесия ($\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_{\text{равн}}$), можно рассчитать константу равновесия процесса:

$$\ln K_{\text{равн}} = -\Delta_r G^\circ / RT = -250122 / (8,314 \cdot 298) = -101,$$

$$K_{\text{равн}} = 1,37 \cdot 10^{-44}.$$

Значение $K_{\text{равн}}$ указывает на то, что равновесие реакции смещено в сторону обратной реакции и процесс разложения PCl_5 самопроизвольно не протекает в стандартных условиях.

Если $\Delta_r G^\circ > 0$ и имеет достаточно большое числовое значение (больше 40 кДж), то константа равновесия настолько мала ($K_{\text{равн}} \leq 10^{-7}$), что в этом случае реакция из начального состояния практически не пойдет – количество продуктов реакции при равновесии будет за пределами чувствительности большинства аналитических методов. Такие реакции называются практически не идущими. Примером такой реакции является реакция разложения воды: $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Если записать эту реакцию в обратном порядке, $\text{O}_2 + \text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, то величина изменения энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ поменяет знак. Константа равновесия будет очень велика. Такие реакции называются практически необратимыми.

Таким образом, использовать стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^\circ$ в качестве критерия самопроизвольности можно только для реакций двух типов: практически не идущих и практически необратимых. Критерий выглядит так:

- если $\Delta_r G^\circ \geq +40 \text{ кДж}$, то реакция практически не идет;
- если $\Delta_r G^\circ \leq -40 \text{ кДж}$, то реакция практически необратима.

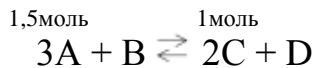
Одним из наиболее сложных типов задач, связанных с химическим равновесием, являются расчеты равновесных или исходных концентраций веществ; констант равновесия суммарных реакций через константы равновесия промежуточных реакций; равновесного выхода продуктов реакций и т.д.

В начальный момент времени в реакционной смеси для системы $\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$ присутствуют исходные вещества А и В (формулы веществ записываются в левой части уравнения), концентрацию которых обозначают $[\text{A}]_{\text{исх}}$ и $[\text{B}]_{\text{исх}}$ (или $[\text{A}]_0$ и $[\text{B}]_0$) и нет веществ, которые из них образуются (С и D), для которых формулы веществ записываются в правой части уравнения. Любая исходная концентрация $[\text{A}]_{\text{исх}} = [\text{A}]_{\text{вст}} + [\text{A}]_{\text{равн}}$. Равновесная концентрация веществ С ($[\text{C}]_{\text{равн}}$) и D ($[\text{D}]_{\text{равн}}$) записываются для этих веществ в правой части уравнения и используются для расчета $[\text{A}]_{\text{вст}}$ и $[\text{B}]_{\text{вст}}$ по уравнению реакции.

Пример 28. В равновесной системе $3\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C} + \text{D}$ концентрация вещества С = 1 моль/л, а концентрация вещества А = 1,5 моль/л. Какова исходная концентрация вещества А?

Решение. По условию задачи указаны равновесные концентрации веществ А и С:

$$[\text{A}]_{\text{равн}} = 1,5 \text{ моль/л и } [\text{C}]_{\text{равн}} = 1 \text{ моль/л}$$



Согласно уравнению реакции на образование 1 моль вещества С необходимо, чтобы в реакцию вступило 1,5 моль вещества А. Следовательно, $[A]_{\text{вст}} = 1,5$ моль/л. Учитывая, что исходная концентрация $[A]_{\text{исх}} = [A]_{\text{вст}} + [A]_{\text{равн}} = 1,5 + 1,5 = 3$ (моль/л).

Пример 29. Исходные концентрации веществ, взаимодействие которых описывается уравнением $2A + B = A_2B$, равны по 4 моль/л. Равновесная концентрация вещества A_2B равна 0,6 моль/л. Рассчитайте равновесную концентрацию вещества А.

Решение. Запишем уравнение реакции: $2A + B \rightleftharpoons A_2B$ и рассчитаем концентрацию вещества А, вступившего в реакцию, $[A]_{\text{вст}} = 0,6 \cdot 2 = 1,2$ моль/л. Тогда $[A]_{\text{равн}} = [A]_{\text{исх}} - [A]_{\text{вст}} = 4 - 1,2 = 2,8$ моль/л.

Пример 30. При проведении обратимой реакции $2SO_{2(\text{газ})} + O_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons 2SO_{3(\text{газ})}$ исходные концентрации SO_2 и O_2 соответственно равны 0,8 и 0,6 моль/л. В состоянии равновесия концентрация продукта реакции SO_3 составила 0,4 моль/л. Рассчитайте константу равновесия для данной реакции.

Решение. Запишем уравнение химической реакции и в правой части уравнения укажем равновесную концентрацию оксида серы SO_3 :

$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$, тогда в левой части уравнения можно определить концентрацию веществ SO_2 и O_2 вступивших в реакцию и израсходованных на образование 0,4 моль/л SO_3 : $[SO_2]_{\text{вст}} = 0,4$ моль/л и $[O_2]_{\text{вст}} = 0,2$ моль/л. Далее рассчитаем равновесные концентрации SO_2 и O_2 : $[SO_2]_{\text{равн}} = [SO_2]_{\text{исх}} - [SO_2]_{\text{вст}} = 0,8 - 0,4 = 0,4$ моль/л; $[O_2]_{\text{равн}} = [O_2]_{\text{исх}} - [O_2]_{\text{вст}} = 0,6 - 0,2 = 0,4$ моль/л.

Подставим рассчитанные значения равновесных концентраций в выражение константы равновесия:

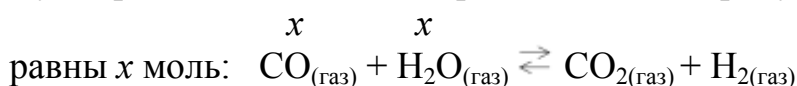
$$K_{\text{равн}} = \frac{SO_3^2}{SO_2^2 \cdot O_2} = \frac{0,4^2}{0,4^2 \cdot 0,4} = 2,5$$

Пример 31. При некоторой температуре константа равновесия реакции $CO_{(\text{газ})} + H_2O_{(\text{газ})} \rightleftharpoons CO_{2(\text{газ})} + H_{2(\text{газ})}$ равна 1. Исходные концентрации составляли: $[CO]_{\text{исх}} = 0,2$ моль/л; $[H_2O]_{\text{исх}} = 0,8$ моль/л. Укажите равновесную концентрацию углекислого газа CO_2 .

Решение. Запишем выражение для константы равновесия реакции:

$$K_{\text{равн}} = \frac{CO_2 \cdot H_2}{CO \cdot H_2O}$$

Пусть равновесные концентрации веществ продуктов реакции CO_2 и H_2



Тогда, согласно уравнению реакции, $[\text{CO}]_{\text{вст}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{вст}} = x$ моль, а равновесные концентрации исходных реагентов:

$$[\text{CO}]_{\text{равн}} = [\text{CO}]_{\text{исх}} - [\text{CO}]_{\text{вст}} = (0,2 - x) \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{равн}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} - [\text{H}_2\text{O}]_{\text{вст}} = (0,8 - x) \text{ моль/л}.$$

Учитывая, что константа равновесия для данной реакции равна 1:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x \cdot x}{(0,2 - x) \cdot (0,8 - x)} = 1$$

$$x^2 = 0,16 - 0,8x - 0,2x + x^2$$

$$x = 0,16$$

Следовательно, равновесная концентрация углекислого газа $[\text{CO}_2]_{\text{равн}} = 0,16$ моль/л.

***Пример 32.** В системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ равновесие установилось при следующих концентрациях веществ: $[\text{H}_2] = 3$ моль/л; $[\text{N}_2] = 2$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 4$ моль/л. Рассчитайте равновесные концентрации после введения в 1 л смеси газов дополнительно 0,5 моль H_2 .

Решение. Исходя из уравнения реакции с 3 моль H_2 реагирует 1 моль N_2 , а с 0,5 моль H_2 — x моль N_2 :

$$x = (1 \cdot 0,5) / 3 = 0,167 \text{ моль}$$

В равновесии находятся 2 моль N_2 , следовательно, водорода прореагирует в 2 раза больше: $2 \cdot x = 0,167 \cdot 2 = 0,33$ моль.

Новая равновесная концентрация H_2 составит:

$$[\text{H}_2]_{\text{к}} = 3 + (0,5 - 0,33) = 3,17 \text{ моль/л}.$$

Если прореагировало 0,33 моль H_2 , то, исходя из уравнения реакции, прореагировало в 3 раза меньше N_2 : $0,33 / 3 = 0,11$ моль. Следовательно, в равновесии останется: $[\text{N}_2]_{\text{к}} = 2 - 0,11 = 1,89$ моль/л.

В результате реакции из 3 моль H_2 образуется 2 моль NH_3 , следовательно из 0,33 моль H_2 образовалось 0,22 моль NH_3 .

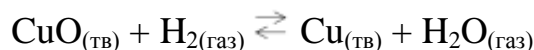
В таком случае равновесная концентрация аммиака составила:

$$[\text{NH}_3]_{\text{к}} = 4 + 0,22 = 4,22 \text{ моль/л}.$$

Таким образом, равновесные концентрации компонентов смеси после введения дополнительно 0,5 моль водорода: $[\text{H}_2]_{\text{к}} = 3,17$ моль/л; $[\text{N}_2]_{\text{к}} = 1,89$ моль/л; $[\text{NH}_3]_{\text{к}} = 4,22$ моль/л.

***Пример 33.** Константа равновесия реакции восстановления оксида меди водородом при некоторой температуре равна 0,5. Рассчитайте равновесные концентрации водорода и воды, если исходные концентрации этих веществ составляли: $[\text{H}_2]_{\text{исх}} = 0,1$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 0,02$ моль/л.

Решение. Запишем уравнение химической реакции:



Концентрации твердых веществ в выражение константы равновесия не включаются, поэтому: $K_{\text{равн}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]}$

Сделаем предположение, что к моменту наступления равновесия в реакцию вступает x моль/л вещества H_2 , т.е. $[\text{H}_2]_{\text{вст}} = x$ моль/л, тогда образуется x моль/л вещества H_2O . Следовательно, равновесные концентрации этих веществ соответственно равны: $[\text{H}_2]_{\text{равн}} = [\text{H}_2]_{\text{исх}} - [\text{H}_2]_{\text{вст}} = (0,1 - x)$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{равн}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} + [\text{H}_2\text{O}]_{\text{обр}} = (0,02 + x)$ моль/л. Подставим эти значения в выражение константы равновесия:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]} = \frac{(0,02 + x)}{(0,1 - x)} = 0,5$$

$$0,02 + x = 0,05 - 0,5x$$

$$x = 0,06$$

Следовательно, $[\text{H}_2]_{\text{равн}} = [\text{H}_2]_{\text{исх}} - [\text{H}_2]_{\text{вст}} = 0,1 - x = 0,1 - 0,06 = 0,04$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{равн}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} + [\text{H}_2\text{O}]_{\text{обр}} = 0,02 + x = 0,02 + 0,06 = 0,08$ моль/л.

Пример 34. В системе $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOCl}$ равновесные концентрации (моль/л) равны: $[\text{NO}]_{\text{равн}} = 0,3$; $[\text{Cl}_2]_{\text{равн}} = 0,2$ и $[\text{NOCl}]_{\text{равн}} = 1,2$. Рассчитайте константу равновесия реакции и исходные концентрации оксида азота (II) и хлора.

Решение. Константа равновесия данной реакции имеет вид:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}$$

Подставляя данные задачи, получаем

$$K_{\text{равн}} = \frac{[1,2]^2}{[0,3]^2[0,2]} = 80$$

Для нахождения исходных концентраций оксида азота (II) и хлора учтем, что, согласно уравнению реакции из 2 моль оксида азота (II) и 1 моль хлора образуется 2 моль хлорида нитрозила. Поскольку по условию задачи в каждом литре системы образовалось 1,2 моль хлорида нитрозила, то при этом было израсходовано 1,2 моль оксида азота (II) и 0,6 моль хлора. Таким образом, исходные концентрации равны:

$$[\text{NO}]_{\text{исх}} = 1,2 + 0,3 = 1,5 \text{ моль/л}, [\text{Cl}_2]_{\text{исх}} = 0,6 + 0,2 = 0,8 \text{ моль/л}.$$

Пример 35. При взаимодействии 4,4 моль водорода с 3,8 моль йода в сосуде вместимостью 1 л образовалось 0,8 моль йодида водорода. Определите константу равновесия.

Решение. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ выражается уравнением:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

где концентрации всех веществ являются равновесными. Для нахождения равновесных концентраций водорода и йода учтем, что согласно

уравнению реакции из 1 моль водорода и 1 моль йода образуется 2 моль иодида водорода. Следовательно, на образование 0,8 моль иодида водорода израсходовалось 0,4 моль йода. Тогда равновесная концентрация водорода будет равна: $[H_2]_{\text{равн}} = 4,4 - 0,4 = 4$ моль/л, а йода $[I_2]_{\text{равн}} = 3,8 - 0,4 = 3,4$ моль/л. Подставим полученные равновесные концентрации в выражение для константы равновесия:

$$K_{\text{равн}} = \frac{0,8^2}{4 \cdot 3,4} = 0,047$$

Связь константы равновесия с изменением энергии Гиббса выражается уравнением: $\Delta_r G = -RT \ln K$, где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль К, T – температура, К. При этом энергия Гиббса выражается в Дж.

Большим отрицательным значениям изменения энергии Гиббса соответствуют большие значения констант равновесия, свидетельствующие о том, что в реакционной смеси больше продуктов реакции, чем реагентов.

Сдвиг равновесия в сторону образования продуктов реакции имеет место, если $\Delta_r G^0 \ll 0$ и $K_{\text{равн}} \gg 1$. Если $\Delta_r G^0 \gg 0$, то $K_{\text{равн}} \ll 1$ и равновесие смещено в сторону исходных веществ.

Уравнение ($\Delta_r G = -RT \ln K$), позволяет определять константу равновесия $K_{\text{равн}}$ по числовому значению $\Delta_r G$ реакции для любой температуры. В свою очередь, по числовому значению $K_{\text{равн}}$ можно рассчитать равновесные концентрации при любых начальных (исходных) концентрациях.

Выражение $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, входящее в уравнение $\Delta_r G = -RT \ln K_c$, и

представляющее собой отношение произведения **равновесных концентраций** для продуктов (числитель) к такому же произведению для исходных веществ (знаменатель), в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, называется *концентрационной константой равновесия* реакции.

Для газовых смесей уравнение, отражающее взаимосвязь между константой равновесия и изменением энергии Гиббса выражается уравнением: $\Delta_r G = -RT \ln K_p$, $K = \frac{[pC]^c [pD]^d}{[pA]^a [pB]^b}$, где p – парциальные давления участников реакции.

Величины K_c и K_p , рассчитанные для одной и той же реакции, численно не равны друг другу, так как относятся к разным стандартным состояниям. Следовательно, и величины, стоящие в левых частях выражений, $(\Delta_r G)_c$ и $(\Delta_r G)_p$, также не равны численно друг другу. Можно пересчитать константу, определенную для одного стандартного состояния к другому стандартному состоянию; для этого в константу вводится числовой множитель:

$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$, где $\Delta v = (v_1' + v_2' + \dots) - (v_1 + v_2 + \dots) =$ *разность стехиометрических коэффициентов продуктов реакции и исходных веществ.*

Величины K_p и K_c не зависят от общего давления в системе или от общего объема системы. Однако равновесные значения концентраций и парциальных давлений могут зависеть от объема системы или общего давления в ней. Это означает, что при изменении объема или давления положение химического

равновесия будет сдвигаться в ту или иную сторону. Направление сдвига легко определить прямым расчетом равновесных концентраций (парциальных давлений) при новых условиях.

***Пример 36.** Составьте выражение для константы равновесия реакции, протекающей при постоянной температуре: $N_{2(газ)} + 3H_{2(газ)} \rightleftharpoons 2NH_{3(газ)}$
Как изменится константа равновесия K_p при уменьшении объема системы в 2 раза?

Решение. Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{[p(NH_3)]^2}{[p(N_2)]^2 [p(H_2)]^3}$$

При уменьшении объема системы в 2 раза все парциальные давления увеличиваются в 2 раза и выражение для K_p^2 примет вид:

$$K_p^2 = \frac{[2p(NH_3)]^2}{[2p(N_2)]^2 [2p(H_2)]^3} = \frac{4[p(NH_3)]^2}{2 \cdot 8[p(N_2)]^2 [p(H_2)]^3}$$
$$K_p^2 = 1/4 K_p = 0,25 K_p$$

Следовательно, при уменьшении объема константа равновесия уменьшилась в 4 раза. Состояние системы при уменьшенном объеме неравновесно, и система стремится перейти к новому состоянию равновесия. Для этого необходимо, чтобы парциальное давление аммиака NH_3 увеличилось, а парциальное давление азота N_2 и H_2 водорода уменьшились. Следовательно, некоторые количества водорода H_2 и азота N_2 прореагируют, образовав дополнительное количество аммиака NH_3 . И равновесие смещается в сторону прямой реакции, вправо.

***Пример 37.** Составьте выражение для константы равновесия реакции, протекающей при постоянной температуре: $2NH_{3(газ)} + 3Cl_{2(газ)} \rightleftharpoons N_{2(газ)} + 6HCl_{(газ)}$
Укажите, во сколько раз изменится значение K_c при следующих внешних воздействиях:

- концентрация HCl уменьшена в 6 раз;
- концентрация Cl_2 увеличена в 3 раза;
- концентрация NH_3 и N_2 увеличены в 3 раза одновременно.

Решение. а) запишем выражение K_c для данного уравнения реакции:

$$K_c^1 = \frac{[N_2][HCl]^6}{[Cl_2]^3 [NH_3]^2}$$

При уменьшении концентрации HCl в 6 раз выражение константы равновесия примет вид: $K_c^2 = \frac{[N_2][1/6HCl]^6}{[Cl_2]^3 [NH_3]^2} = \frac{1/6^6 [N_2][HCl]^6}{[Cl_2]^3 [NH_3]^2} = \frac{1}{36} K_c^1$

Отношение произведений концентраций не равно K_c^1 . При уменьшении концентрации HCl в 6 раз константа равновесия уменьшилась в 36 раз. Система находится в неравновесном состоянии и стремится к новому состоянию равновесия. Для этого необходимо, чтобы концентрация

хлороводорода увеличилась, а концентрация аммиака и хлора уменьшилась, это приведет к смещению равновесия вправо.

б) выражение K_c для исходного уравнения реакции имеет вид:

$$K_c^1 = \frac{[N_2][HCl]^6}{[Cl_2]^3[NH_3]^2}$$

При увеличении концентрации хлора Cl_2 в 3 раза выражение константы равновесия K_c примет вид:

$$K_c^3 = \frac{[N_2][HCl]^6}{[3Cl_2]^3[NH_3]^2} = \frac{1/3^6 [N_2][HCl]^6}{[Cl_2]^3[NH_3]^2} = \frac{1}{27} K_c^1$$

Отношение произведений концентраций не равно K_c^1 . При увеличении концентрации хлора Cl_2 в 3 раза константа равновесия уменьшилась в 27 раз. Состояние системы при увеличении концентрации хлора неравновесно, и система реагирует таким образом, чтобы условия равновесия снова стало выполняться. Для этого необходимо, чтобы концентрации азота и хлороводорода увеличились, а концентрации хлора и аммиака уменьшились. Это вызывает смещение равновесия вправо, в сторону прямой реакции.

в) выражение K_c для исходного уравнения реакции имеет вид:

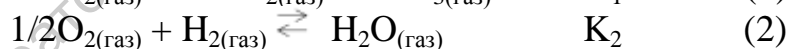
$$K_c^1 = \frac{[N_2][HCl]^6}{[Cl_2]^3[NH_3]^2}$$

При одновременном увеличении концентрации в 3 раза NH_3 и N_2 выражение константы равновесия имеет вид:

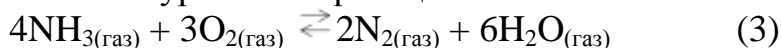
$$K_c^4 = \frac{[3N_2][HCl]^6}{[3Cl_2]^3[3NH_3]^2} = \frac{3[N_2][HCl]^6}{3^2[Cl_2]^3[NH_3]^2} = \frac{1}{3} K_c^1$$

Отношение произведений концентраций не равно K_c^1 . При увеличении концентрации азота и аммиака в 3 раза константа равновесия уменьшилась в 3 раза. Скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции, равновесие смещается в сторону прямой реакции, вправо.

***Пример 38.** Определите константу равновесия реакции некаталитического окисления аммиака кислородом, используя константы реакций образования аммиака и воды из простых веществ:



Решение. Запишем уравнение реакции окисления аммиака:



или в расчете на 1 моль NH_3 :



Учитывая взаимосвязь энергии Гиббса с константой равновесия, можно записать, что для реакции (4) $\Delta_r G^0 = -RT \ln K_{равн}$. Для реакции (4) $\Delta G^0(N_2) = 0$ и $\Delta G^0(O_2) = 0$. Тогда $\Delta_r G^0 = 3/2 \Delta G^0(H_2O) - \Delta G^0(NH_3) = -RT \ln K_{равн}$.

Для реакции (1) $\Delta_r G^0 = \Delta G^0(\text{NH}_3) = -RT \ln K_1$.

Для реакции (2) $\Delta_r G^0 = \Delta G^0(\text{H}_2\text{O}) = -RT \ln K_2$.

Полученные выражения для $\Delta G^0(\text{NH}_3)$ и $\Delta G^0(\text{H}_2\text{O})$ используем для определения энергии Гиббса реакции (4):

$$\Delta_r G^0 = 3/2 \Delta G^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^0(\text{NH}_3) = 3/2(-RT \ln K_2) - (-RT \ln K_1) = -RT \ln K_4.$$

Умножив полученное уравнение на величину $-1/RT$, получим:

$$\ln K_4 = 3/2 \ln K_2 - \ln K_1$$

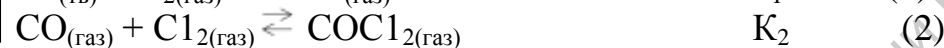
Отсюда $\ln K_4 = \ln K_2^{3/2} - \ln K_1$ или $\ln K_4 = \ln(K_2^{3/2} / K_1)$.

$$\text{Следовательно, } K_4 = \frac{K_2^{3/2}}{K_1} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$$

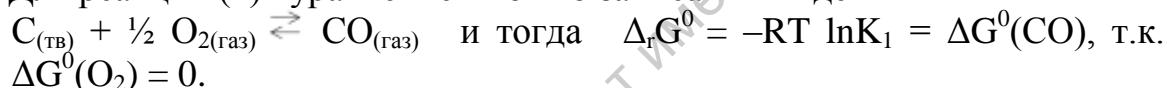
*** Пример 39.** Выразите константу равновесия реакции



через константы равновесия следующих реакций:



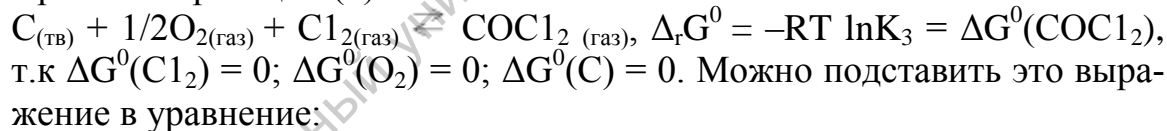
Решение. Для реакции (1) уравнение можно записать в виде



Для реакции (2) $\Delta_r G^0 = -RT \ln K_2 = \Delta G^0(\text{COCl}_2) - \Delta G^0(\text{CO})$, т.к. $\Delta G^0(\text{Cl}_2) = 0$.

Тогда, $-RT \ln K_2 = \Delta G^0(\text{COCl}_2) - (RT \ln K_1)$

Уравнение реакции (3) можно записать:



$$-RT \ln K_2 = \Delta G^0(\text{COCl}_2) - (-RT \ln K_1) \quad \text{и получить:}$$

$$-RT \ln K_2 = -RT \ln K_3 + RT \ln K_1$$

Отсюда $RT \ln K_3 = RT \ln K_2 + RT \ln K_1$. Следовательно, $\ln K_3 = \ln K_2 + \ln K_1$ или $\ln K_3 = \ln(K_2 \cdot K_1)$, тогда $K_3 = K_2 \cdot K_1$.

*** Пример 40.** Определите степень диссоциации (т.е. равновесный выход продуктов) SO_2Cl_2 при температуре 500°C и давлении $P = 1 \text{ атм}$, если зависимость константы равновесия реакции разложения сульфурилхлорида $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ описывается уравнением $\lg K = 17,0 - 8500/T$.

Решение. Пусть исходное число молей SO_2Cl_2 равно 1 моль, тогда в соответствии с уравнением реакции в момент равновесия образуется x моль продуктов реакции, равновесное число молей исходного вещества будет равно $(1-x)$.

Рассчитаем мольные доли и парциальное давление каждого газообразного вещества и составим таблицу:

	SO ₂ Cl ₂	SO ₂	Cl ₂	Сумма молей
Исходное число молей	1	0	0	1
Равновесное число молей	1-x	x	x	1+x
Молярная доля	(1-x)/(1+x)	x/(1+x)	x/(1+x)	1
Парциальное давление	P _{общ} (1-x)/(1+x)	P _{общ} x/(1+x)	P _{общ} x/(1+x)	

Константа равновесия, выраженная через давление в системе имеет вид:

$$K_p = \frac{P_{SO_2} \cdot P_{Cl_2}}{P_{SO_2Cl_2}}$$

Подставив в это выражение значения парциальных давлений получим: $K_p = P_{общ} x^2 / (1-x^2)$, т.к. $P_{общ} = 1$, то $K_p = x^2 / (1-x^2)$.

По условию задачи $\lg K = 17,0 - 8500/T = 17 - 8500/500 = 17 - 17 = 0$. Отсюда $K = 1$. Следовательно, $1 = x^2 / (1-x^2)$. Решением этого уравнения является $x = 0,707$; степень диссоциации SO₂Cl₂ равна 70,7%; равновесный выход продуктов реакции SO₂ и Cl₂ так же равен 70,7%.

***Пример 41.** При какой температуре общее давление в системе, соответствующей разложению нитрата меди (II) равно 1 атм?

Решение. Запишем уравнение реакции разложения нитрата меди в расчете на 1 моль исходного вещества: $Cu(NO_3)_{2(тв)} \rightleftharpoons CuO_{(тв)} + 2NO_{2(газ)} + 0,5O_{2(газ)}$
Общее давление в системе равно сумме парциальных давлений газообразных веществ NO₂ и O₂: $p(NO_2) + p(O_2) = 1 \text{ атм}$.

По уравнению реакции с учетом стехиометрических коэффициентов $p(NO_2) = 4p(O_2)$, поэтому, $p(O_2) = 0,2 \text{ атм}$; а $p(NO_2) = 0,8 \text{ атм}$.

$$\text{Тогда } K_p = \frac{[p(NO_2)]^2}{[p(O_2)]^{0,5}} = \frac{0,8^2}{0,2^{0,5}} = 0,2862$$

Как известно, $\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p$. А $\Delta_r G^0$ можно рассчитать, используя табличные данные $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$. Воспользуемся табличными данными:

	Cu(NO ₃) _{2(тв)}	CuO _(тв)	NO _{2(газ)}	O _{2(газ)}
ΔH^0 , кДж/моль	-340,0	-162,0	34,2	0
ΔS^0 , Дж/моль К	191,0	43,0	240,0	205,0

$$\Delta_r H = \Delta H^0(CuO) + 2 \Delta H^0(NO_2) - \Delta H^0(Cu(NO_3)_2) = -162,0 + 2 \cdot 34,2 - (-340,0) = -162,0 + 68,4 + 340,0 = 246,4 \text{ кДж}$$

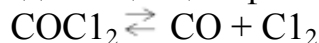
$$\Delta_r S = \Delta S^0(CuO) + 2\Delta S^0(NO_2) + 0,5\Delta S^0(O_2) - \Delta S^0(Cu(NO_3)_2) = 43,0 + (240,0) + 0,5(205) - 191,0 = 434,5 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H - T\Delta_r S = -RT \ln K_p$$

$$\text{Отсюда } T = \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S - R \ln K_p} = \frac{246,4 \cdot 10^3}{434,5 - 8,314 \ln K_p} = 554 \text{ K} = 281^\circ \text{ C}$$

***Пример 42.** Рассчитайте K_p и K_c реакции диссоциации фосгена COCl_2 на оксид углерода CO и хлор Cl_2 при 823 K и $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$, если степень диссоциации равна 77% .

Решение. Запишем уравнение диссоциации фосгена:



Пусть исходное число молей COCl_2 равно 1 моль, тогда в соответствии с уравнением реакции в момент равновесия образуется x моль продуктов реакции, равновесное число молей исходного вещества будет равно $(1-x)$.

Рассчитаем мольные доли и парциальное давление каждого газообразного вещества и составим таблицу:

	COCl_2	CO	Cl_2	
Исходное число молей	1	0	0	1
Равновесное число молей	$1-x$	x	x	$1+x$
Мольная доля	$(1-x)/(1+x)$	$x/(1+x)$	$x/(1+x)$	1
Парциальное давление	$P_{\text{общ}}(1-x)/(1+x)$	$P_{\text{общ}}x/(1+x)$	$P_{\text{общ}}x/(1+x)$	

В общем виде константа равновесия K_p имеет вид:

$$K_p = \frac{[p(\text{CO})][p(\text{Cl}_2)]}{[p(\text{COCl}_2)]}$$

Подставим в это выражение значения парциальных давлений компонентов смеси:

$$K_p = \frac{p^2 x^2 (1+x)}{(1+x)^2 p (1-x)} = \frac{p x^2}{1-x^2}$$

Так как давление по условию задачи соответствует $101,33 \text{ кПа} = 1 \text{ атм}$, а степень диссоциации равна $x = 0,77$, то:

$$K_p = \frac{0,77^2}{1-0,77^2} = 1,456$$

Учитывая, что $K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$, тогда $K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$, а $\Delta v = 2 - 1 = 1$, то $K_c = 1,456 \cdot (8,3143 \cdot 823)^{-1} = 21,56$.

Решение задач различного типа требует от студентов знания наиболее часто применяемых формул:

$v_{\text{cp}} = \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$	$v = k[A]^a [B]^b$	$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$
$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$	$v = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau}$	$v = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau}$
$[A]_{\text{равн}} = [A]_{\text{исх}} - [A]_{\text{вст}}$	$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$	$\Delta_r G^0 = - RT \ln K$
$\Delta_r G^0 = \Delta_r H - T \Delta_r S$	$T = \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S - R \ln K_p}$	$\ln K_{\text{равн}} = - \Delta_r G^0 / RT$ $= (- \Delta_r H / RT) + (\Delta_r S / R)$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скорость химической реакции зависит от ряда факторов:

- концентрации реагирующих веществ (давления для реакций с участием газов);
- природы реагирующих веществ (энергии активации);
- температуры;
- присутствия катализатора;
- взаимной ориентации молекул, если они являются сложными по составу
- площади соприкосновения реагирующих веществ.

Чтобы при столкновении молекул произошло химическое взаимодействие, сталкивающиеся молекулы должны обладать определенным избытком энергии (энергией активации).

Между скоростью химической реакции и концентрациями реагентов устанавливается количественное соотношение, которое называют основным законом химической кинетики или законом действия масс.

Увеличить число активных молекул можно двумя путями:

- повышением температуры
- снижением энергии активации.

Уменьшение величины энергии активации достигается применением катализатора. Все перечисленные факторы, кроме первого, находят отражение в величине константы скорости, которая может быть определена экспериментально, или рассчитана по уравнению Аррениуса. Константа скорости реакции отражает влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции.

Сложная реакция может протекать в несколько последовательных элементарных стадий. Если одна из них протекает медленнее других, то она определяет скорость реакции в целом.

Динамическое равновесие – состояние, в котором прямая и обратная реакции протекают с одинаковой скоростью. Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях равных стехиометрическим коэффициентам химической реакции, называется константой равновесия. Константа равновесия зависит от температуры, но на нее не влияют ни изменения относительных концентраций реагирующих веществ, ни давление в реакционной системе, ни наличие в ней катализатора. При этом необходимо помнить, что катализатор в равной степени увеличивает скорости прямой и обратной реакции. Таким образом, с помощью катализатора можно ускорить момент установления равновесия, но невозможно его сместить в какую-либо сторону. В гетерогенных равновесиях, когда кроме веществ в газовой фазе в реакции участвуют вещества и в других фазах, концентрации твердых веществ или жидкостей не входят в выражение для константы равновесия, также как в выражение закона действующих масс.

Большее значение константы равновесия указывает на то, что в равновесной смеси находится больше продуктов реакции, чем исходных веществ. Меньшая величина константы равновесия означает, что равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ. По известным значениям константы равновесия можно вычислять равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции. Взаимосвязь константы равновесия с величиной энергии Гиббса выражается уравнением:

$G = - RT \ln K$. Чем больше величина константы равновесия, тем более отрицательна величина энергии Гиббса.

Смещение химического равновесия при изменении внешних условий подчиняется принципу Ле Шателье. Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении того процесса, протекание которого уменьшает эффект произведенного воздействия, а именно:

- повышение концентрации реагирующих веществ смещает равновесие вправо;
- повышение концентрации продуктов реакции смещает равновесие влево;
- повышение температуры благоприятствует эндотермической реакции;
- понижение температуры благоприятствует экзотермической реакции;
- повышение давления смещает равновесие в сторону образования меньшего числа молекул газа;
- понижение давления – в сторону образования большего числа молекул газа.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ

СКОРОСТЬ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ - количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.

СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ - количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице площади поверхности фазы

ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС – скорость химической реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению мольных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам.

КОНСТАНТА СКОРОСТИ (k) – скорость реакции при концентрации реагирующих веществ равных 1 моль/л или когда произведение концентраций реагирующих веществ равно 1.

ПОРЯДОК РЕАКЦИИ – сумма показателей степени при концентрациях в кинетическом уравнении реакции.

МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ – число частиц, принимающих участие в простой реакции или в отдельной стадии сложной реакции.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ - энергия, необходимая для перехода вещества в состояние активированного комплекса.

КАТАЛИЗАТОР – вещество, изменяющее скорость реакции за счет участия в промежуточном химическом взаимодействии с компонентами реакции, но восстанавливающее после каждого цикла промежуточного взаимодействия свой химический состав.

ИНГИБИТОР – вещество, которое уменьшает скорость реакции.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ – состояние, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ – отношение констант скоростей прямой и обратной реакции. Равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях равных стехиометрическим коэффициентам химической реакции.

ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ – если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении того процесса, протекание которого уменьшает эффект произведенного воздействия.

Изучив материал по данной теме, студенты должны **уметь**:

- записывать основное кинетическое уравнение для гомогенной и гетерогенной реакции;
- изображать профиль одностадийной (элементарной) реакции; указывать на энергетической диаграмме процесса величину теплового эффекта реакции энергии активации;
- изображать профиль каталитической реакции и указывать на энергетической диаграмме процесса величину энергии активации;
- рассчитывать среднюю скорость химической гомогенной реакции по изменению концентрации исходных веществ за определенный промежуток времени;
- рассчитывать изменение скорости реакции по изменению концентрации реагирующих веществ, общего давления системы, температуры при заданном температурном коэффициенте;
- рассчитывать изменение температуры по изменению скорости реакции при заданном температурном коэффициенте;
- рассчитывать температурный коэффициент по изменению скорости реакции и температуры;
- сравнивать скорости двух реакций с различными температурными коэффициентами при различных температурах;
- рассчитывать энергию активации по экспериментальным данным;
- оценивать смещение равновесия в системе при изменении концентрации реагирующих веществ (давления для реакций с участием газообразных веществ), температуры.

Проверка степени освоения изучаемого материала проводится с использованием перфокарт, содержащих по 5 вопросов с вариантами ответов.

Студенты 1 курса, освоившие в школе форму ЕГЭ по различным предметам, чаще всего считают, что и тестовые задания по изучаемой дисциплине (форма задания с выборочными ответами) имеют только один правильный ответ, и не прорабатывают до конца все предлагаемые ответы. Для устранения возможности интуитивного случайного выбора правильного ответа используется варьирование числа правильных ответов: в одном вопросе может быть только один правильный ответ, а в другом два или более. Такой подход к выполнению тестовых заданий в большей степени отражает уровень усвоения студентами изученного материала и его подготовленности к зачетам и экзамену.

Решение одного из вариантов контрольных проверочных заданий:

1. Каким математическим выражением описывается скорость **гомогенной** химической реакции:

$$1) \nu = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau} \quad 2) \nu = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau} \quad 3) \nu = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

Решение: исходя из определения понятия скорости гомогенной химической реакции (скорость реакции – изменение концентрации (количества) исходных реагентов или продуктов реакции в единицу времени и в единице объема) правильным является ответ: **1 и 3.**

2. Какой отрезок на диаграмме соответствует значению **теплового эффекта** реакции:

- 1) а 2) б 3) в 4) г



Решение: тепловой эффект химической реакции – разность в энергии системы в исходном и конечном состояниях, т.е. отрезок **б** на энергетической диаграмме. Ответ: 2

3. Скорость химической реакции при прочих равных условиях от **энергии активации:**

- 1) не зависит
2) зависит обратно пропорционально
3) зависит прямо пропорционально
4) может иметь любую зависимость

Решение: скорость химической реакции обратно пропорционально зависит от величины энергии активации, чем больше энергия активации, тем меньше скорость химической реакции. Ответ: 2

4. При повышении температуры равновесие процесса: $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ смещается **влево**. Укажите тип этой реакции:

- 1) экзотермическая 2) эндотермическая 3) атермическая

Решение: в соответствии с принципом Ле Шателье повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону эндотермической реакции. Следовательно, ответ **2**.

5. Рассчитайте скорость химической реакции при 50⁰С, если при 10⁰С скорость реакции равна 0,04 моль/сек (температурный коэффициент реакции равен 2):

- 1) 0,016 моль/л с 2) 16 моль/л с 3) 0,64 моль/л с 4) 0,16 моль/л с

Решение: скорость химической реакции с учетом правила Вант - Гоффа описывается уравнением $v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{t_2 - t_1} / 10$, поэтому скорость реакции = $0,04 \cdot 2^4 = 0,64$. Ответ: **3**.

Компоновка различных вариантов проверочных тестовых заданий может быть различной и отличаться от предлагаемых далее. Последующие варианты предлагаются для самоконтроля и самостоятельной работы студентов. Проработав данный материал, вы успешно сможете выполнить предлагаемые задания и подготовиться к зачету и экзамену.

Вариант

1. Каким математическим выражением описывается скорость **гетерогенной** реакции:

- 1) $v = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau}$ 2) $v = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau}$ 3) $v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$

2. **Избыточное** минимальное количество энергии, необходимое для эффективного соударения реагирующих частиц, называется:

- 1) константа скорости 2) энергия активации
3) скорость реакции 4) тепловой эффект реакции

3. Равновесие системы $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - Q$ смещается **вправо** при:

- 1) понижении температуры 2) повышении температуры
3) увеличении давления 4) уменьшении давления

4. При температуре 30⁰С реакция протекает за 15 с, а при 0⁰С за 2 мин. Определите **температурный коэффициент** реакции:

- 1) 2 2) 3 3) 4 4) 5

5. В гомогенной обратимой реакции $4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O + Q$ для смещения равновесия **вправо** необходимо:

- 1) увеличить давление 2) ввести катализатор
3) понизить температуру 4) увеличить концентрацию **NO**

Вариант

1. Укажите, какие из систем являются **гомогенными**:

- 1) $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ 2) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$
3) $Cl_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HCl$ 4) $Cu(OH)_2 \rightleftharpoons CuO + H_2O$

Вариант

1. Факторы, влияющие на скорость **гомогенной** химической реакции:
- 1) катализатор
 - 2) концентрация реагирующих веществ
 - 3) температура
 - 4) природа реагирующих веществ

2. На диаграмме показано взаимодействие веществ А и В, протекающее с экзотермическим эффектом. Присутствие **катализатора** ведет к получению вещества АВ по пути:



- 1) а
- 2) б
- 3) в
- 4) не влияет на ход реакции

3. Равновесие системы $Fe_3O_4 + 4CO \rightleftharpoons 3Fe + 4CO_2 - 47,3 \text{ кДж}$ смещается **вправо** при:

- 1) добавлении CO
- 2) увеличению давления
- 3) введении катализатора
- 4) увеличению температуры

4. Величина **константы равновесия**:

- 1) зависит от природы реагирующих веществ
- 2) зависит от температуры
- 3) зависит от обоих указанных факторов
- 4) не зависит от указанных факторов

5. Во сколько раз нужно увеличить **давление** в гомогенной системе

$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$, чтобы скорость химической реакции увеличилась в 1000 раз?

- 1) 3
- 2) 5
- 3) 10
- 4) 20

Вариант

1. Факторы, влияющие на **скорость** гетерогенной химической реакции:

- 1) природа реагирующих веществ
- 2) температура
- 3) площадь соприкосновения реагирующих веществ
- 4) катализатор

2. Как изменится скорость химической реакции при **разбавлении** газообразных реагирующих веществ инертным газом?

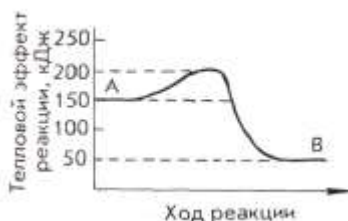
- 1) увеличится
- 2) не изменится
- 3) уменьшится
- 4) не знаю

3. Чему равен **тепловой эффект**

реакции перехода вещества

А в Б?

- 1) - 50
- 2) - 150
- 3) 100
- 4) 200



4. При температуре $60^\circ C$ реакция протекает за 10 сек (температурный коэффициент равен 3). Время реакции будет равно 1.5 минуты при температуре ($^\circ C$):

- 1) 30
- 2) 40
- 3) 70
- 4) 80

5. В системе $3A + B \rightleftharpoons 2C + D$ исходная концентрация вещества $A = 4$ моль/л, вещества $B = 1,5$ моль/л, а равновесная концентрация вещества $C = 2$ моль/л.

Укажите значение **константы равновесия**:

- 1) 2
- 2) 6
- 3) 8
- 4) 10

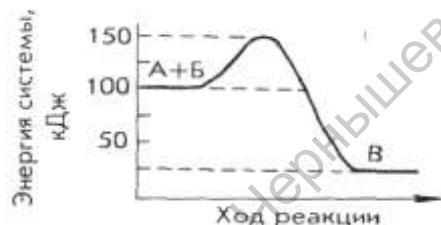
Вариант

1. Математическое выражение правила Вант-Гоффа, описывающее зависимость скорости реакции от температуры:

1) $Q = c \cdot m \cdot \Delta t$ 2) $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{10^{\frac{\Delta t}{10}}}$ 3) $v = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

2. Определите **тепловой эффект** реакции $A + B = B$, используя энергетическую диаграмму:

- 1) 150 2) 75
3) 25 4) 125



3. Температурный коэффициент реакции равен 2. При изменении температуры от -30°C до $+10^{\circ}\text{C}$ скорость реакции:

- 1) увеличится в 8 раз 2) увеличится в 16 раз
3) уменьшится в 8 раз 4) уменьшится в 16 раз

4. В гомогенной системе $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ равновесные концентрации SO_2 , O_2 и SO_3 соответственно равны 0,4; 0,3 и 0,8 моль/л. Рассчитайте **константу равновесия** процесса:

- 1) 6,3 2) 10 3) 13,3 4) 26,7

5. **Природа** реагирующих веществ влияет на:

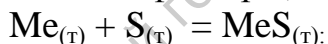
- 1) скорость химической реакции 2) энергию активации
3) тепловой эффект реакции 4) константу равновесия

Вариант

1. Сущность действия **катализатора**:

- 1) увеличение энергии активации
2) снижение энергии активации
3) возрастание теплового эффекта реакции
4) уменьшение теплового эффекта реакции

2. Укажите факторы, которые **не влияют** на скорость реакции



- 1) температура 2) площадь соприкосновения веществ
3) давление 4) объем реакционного сосуда

3. При повышении температуры на 50°C скорость реакции увеличилась в 243 раза. Укажите величину **температурного коэффициента** реакции:

- 1) 2 2) 3 3) 2,5 4) 4

4. В гомогенной системе $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ равновесные концентрации SO_2 , O_2 и SO_3 соответственно равны 0,4; 0,3 и 0,8 моль/л. Укажите **исходные** концентрации SO_2 и O_2 :

- 1) 2 и 0,7 2) 1,2 и 0,7 3) 1,2 и 1,1 4) 0,8 и 1,1

5. **Увеличение** числа активных молекул в реакционной системе обусловлен:

- 1) повышением температуры 2) понижением температуры
3) введением катализатора 4) увеличением концентрации

Вариант

1. Какие факторы влияют на скорость химической реакции, но **не влияют** на смещение химического равновесия:

- 1) концентрация исходных веществ 2) температура
3) природа реагирующих веществ 4) катализатор

2. Для какого процесса повышение давления и понижение температуры в системе приводит к увеличению выхода **продуктов** прямой реакции?

- 1) $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2 + Q$ 2) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$
3) $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI - Q$ 4) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - Q$

3. Химическое равновесие - это состояние системы, при котором:

- 1) реакция прошла до конца, концентрации веществ постоянны
2) реакции продолжают во взаимопротивоположных направлениях, концентрации веществ постоянны
3) реакции протекают во взаимопротивоположных направлениях, концентрации веществ изменяются
4) реакции продолжают во взаимопротивоположных направлениях, концентрации веществ одинаковы

4. При температуре $30^{\circ}C$ реакция протекает за 20 минут (температурный коэффициент равен 2). **Время реакции** при $60^{\circ}C$ равно (мин.):

- 1) 2,5 2) 3,3 3) 120 4) 160

5. Во сколько раз следует увеличить **давление** в системе $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, чтобы скорость химической реакции увеличилась в 10000 раз?

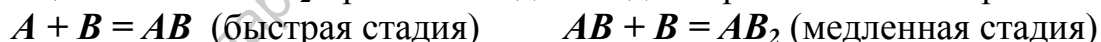
- 1) 5 2) 10 3) 40 4) 50

Вариант

1. Выражение для скорости реакции $CaCO_3 = CaO + CO_2$:

- 1) $v = k[CaCO_3]$ 2) $v = k$ 3) $v = k[CaO][CO_2]$ 4) не знаю

2. Реакция $A + 2B = AB_2$ протекает в две стадии с различными скоростями:



Скорость **суммарной** реакции определяется:

- 1) скоростью быстрой стадии 2) скоростью медленной стадии
3) нет данных для однозначного ответа 4) не знаю

3. При каких концентрациях (моль/л) водорода и кислорода скорость **прямой** реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ численно равна константе скорости:

- 1) 0,5 и 2 2) 0,25 и 4 3) 0,5 и 4 4) 1 и 1

4. Изменение давления **не влияет** на положение равновесия в системе:

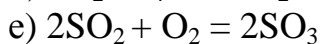
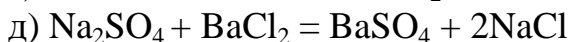
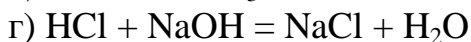
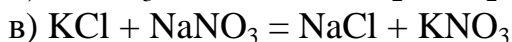
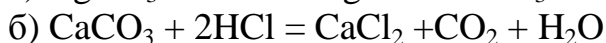
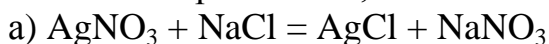
- 1) $Cl_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HCl$ 2) $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$
3) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 4) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$

5. На сколько градусов нужно понизить температуру, при которой протекает реакция, чтобы скорость химической реакции уменьшилась в 81 раз? (температурный коэффициент реакции равен 3)?

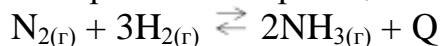
- 1) 27 2) 40 3) 81 4) 56

Задания для самостоятельной работы:

1. Из приведенных ниже уравнений химических превращений отметьте, какие являются обратимыми, какие необратимыми и почему?



2. В какую сторону сместится равновесие реакции:



а) при понижении температуры?

б) при повышении давления?

в) при увеличении концентрации водорода?

3. В каких случаях можно однозначно сказать о смещении равновесия в следующих системах при: а) одновременном увеличении температуры и давления; б) одновременном понижении температуры и увеличении давления:

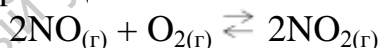


4. Через некоторое время после начала реакции



концентрации веществ составляли (моль/л): $[\text{A}] = 0,03$; $[\text{B}] = 0,01$; $[\text{C}] = 0,008$. Каковы исходные концентрации веществ А и В? Определите константу равновесия данной реакции.

5. Как изменится скорость реакции



если: а) увеличить давление в системе в 5 раз?

б) уменьшить объем системы в 3 раза?

в) повысить концентрацию NO в 2 раза?

6. Две реакции протекают при 25°C с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2, а второй – 3. Определите отношение скоростей этих реакций при 65°C .

7. При взаимодействии 5 моль оксида азота (II) с 3 моль кислорода в сосуде объемом 1 л образовалось 4 моль оксида азота (IV). Определите равновесные концентрации оксида азота (II) и кислорода, рассчитайте константу равновесия процесса.

8. Во сколько раз следует увеличить давление в системе $\text{I}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HI}$, чтобы скорость реакции образования иодоводорода увеличилась в 100 раз?

9. Какая стадия сложной многостадийной реакции называется лимитирующей?

10. Некоторая реакция при температуре 25°C завершается за 2 часа. Через какое время закончится эта реакция при температуре 75°C , если ее температурный коэффициент равен 2?

11. В какую сторону сместится химическое равновесие системы

$AB \rightleftharpoons A + B$. Если повысить температуру на 40°C ? Температурные коэффициенты прямой и обратной реакций соответственно равны 2 и 3.

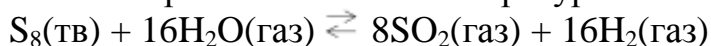
12. В каком направлении сместится химическое равновесие системы $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$, если концентрации всех веществ увеличить в 3 раза?

13. Процесс получения хлора окислением хлороводорода происходит по уравнению реакции: $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$

При взаимодействии 1,0 моль HCl с 0,480 моль O_2 образуется 0,402 моль Cl_2 .

Вычислите K_p , если система находится при постоянном давлении (1 атм) и температуре.

14. Составьте выражение для константы равновесия реакции, протекающей в системе при постоянной температуре:



Укажите, во сколько раз изменится значение K_c при следующих внешних воздействиях:

а) количество вещества серы увеличено в 2 раза

б) количество вещества SO_2 уменьшено в 4 раза

в) количество вещества H_2O и H_2 уменьшено в 16 раз одновременно.

Список литературы

1. Неорганическая химия: в 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студентов высших учебных заведений/ М.Е. Тамм, Ю.Д. Третьяков; - М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 240 с.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб.для вузов./ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др.; Под ред. Ю.А.Ершова. – 2-е изд.,испр. и доп. – М.:Высш.шк., 2000 – 560 с.
3. Н.В. Коровин. Общая химия. – М.:Изд-во «Высшая школа», 1998 – 558 с.
4. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия.Серия «Учебники для вузов. Специальная литература» - СПб.: изд-во «Лань», 2000. – 480 с.
5. Паничев С.А., Юффа А.Я. Химия. Основные понятия и термины / Под ред. Проф.А.Ю. Закгейма. – М.: Химия, 2000.- 544 с.
6. Кожина Л.Ф., Захарова Т.В., Пожаров М.В. Задания для самостоятельной работы по общей и неорганической химии: учебное пособие. Саратов: ООО «Издательский Центр «Наука», 2011. – 102 с.
7. Химия для технических вузов: Учеб.пособие. В 2-х частях /И.К.Гаркушин, Н.И.Лисов, О.В.Лаврентьева, А.В.Немков; 3-изд., перераб. и доп. Самара: СамГТУ, 2003. – 404 с.